

研究论文

金属离子改性活性炭对二氯甲烷 脱附活化能的影响

潘红艳, 李 忠, 夏启斌, 奚红霞, 李 晶, 钱 宇

(华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要: 主要研究了金属离子改性活性炭对二氯甲烷脱附活化能的影响。通过浸渍法分别将 6 种不同金属离子负载在活性炭表面, 采用 ASAP 2010M 测定该系列改性活性炭的孔径分布和比表面积, 利用程序升温脱附技术测定了二氯甲烷在系列改性活性炭上的脱附活化能, 应用软硬酸碱理论分析和讨论了活性炭表面负载不同金属离子对二氯甲烷脱附活化能的影响。结果表明, 二氯甲烷在 Al (III) /SY-6AC、Li (I) /SY-6AC、Mg (II) /SY-6AC、Fe (III) /SY-6AC 和 Ca (II) /SY-6AC 的脱附活化能高于其在原始活性炭上的脱附活化能, 而它在 Ag (I) /SY-6AC 的脱附活化能低于在原始活性炭上的脱附活化能。根据软硬酸碱理论分类, 二氯甲烷属硬碱, 当活性炭表面分别负载了硬酸类金属离子 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} , 则增大了表面局部硬酸度, 提高了对二氯甲烷的吸附能力; Ag^+ 属软酸, 当活性炭表面负载了 Ag^+ , 则降低了活性炭表面局部硬酸度, 从而降低了对二氯甲烷的吸附能力。

关键词: 活性炭; 二氯甲烷; 金属离子; 脱附活化能

中图分类号: TQ 028.15

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 09-2259-07

Effect of metal ions loaded onto activated carbons on desorption activation energy of dichloromethane

PAN Hongyan, LI Zhong, XIA Qibin, XI Hongxia, LI Jing, QIAN Yu

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: This work involves the investigation of the effects of different metal ions loaded on activated carbon (AC) on the activation energy for desorption of dichloromethane. Texture parameters of the modified activated carbons were measured with Micromeritics ASAP 2010M. TPD experiment was conducted to measure the activation energy for dichloromethane desorption. The variation of the desorption activation energy of dichloromethane on activated carbons was discussed with the help of the hard soft acid base (HSAB) principle. The results showed that the desorption activation energy of dichloromethane on Al (III)/SY-6AC, Li (I) /SY-6AC, Mg (II) /SY-6AC, Fe (III) /SY-6AC and Ca (II) /SY-6AC was larger than that on the original AC, however, the activation energy for dichloromethane desorption from Ag (I) /SY-6AC was lower than that on the original AC. In comparison with the original activated carbon, the loading of Al^{3+} , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} or Ca^{2+} enhanced the interaction between dichloromethane and the surfaces of modification activated carbons because Al^{3+} , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} or Ca^{2+} are hard acid and dichloromethane is a hard base, and the loading of Ag^+ weakened the interaction between dichloromethane and the Ag (I) /AC surfaces because Ag^+ is a soft acid.

2006-09-28 收到初稿, 2006-11-07 收到修改稿。

联系人: 李忠。第一作者: 潘红艳 (1983-), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576041, 20536020)。

Received date: 2006-09-28.

Corresponding author: Prof. LI Zhong. E-mail: cezli@scut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576041, 20536020).

Key words: activated carbon; dichloromethane; metal ions; desorption activation energy

引 言

挥发性有机化合物 (VOCs) 对生态环境和人体健康造成了极大的威胁和危害。其中含氯 VOCs (CVOCs) 因生物难降解、化学性质稳定等特点而在一般环境条件下难于自然分解, 据报道每年 CVOCs 在空气中的排放量大约是 1500 万吨, 而且大部分是致癌、致畸和致突变的“三致”污染物^[1]。在烃类化合物中 CVOCs 主要以二氯甲烷和三氯甲烷形式存在, 其中二氯甲烷作为一种亲脂性溶剂, 在橡胶、纺织工业以及去除涂料等工业和民用中应用广泛^[2-3], 导致其在环境中大量排放。因此消除 CVOCs 的污染越来越引起人们的关注。

目前治理 CVOCs 的技术主要有吸附技术^[4]、生物降解^[5]、电化学降解^[6]和催化氧化以及催化燃烧^[7]等。其中吸附法以其操作简便、成本低廉而备受关注, 尤其适合于低浓度有机污染物的处理。在吸附法处理过程中, 吸附剂是核心。活性炭与其他吸附剂 (例如沸石) 相比, 具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积, 尤其适用于吸附相对分子质量在 45~130 之间的低浓度有机物^[8]; 此外, 通过对活性炭进行物理和化学修饰容易改变其表面化学性质、孔径分布、孔容以及比表面积, 从而改变对有机污染物的吸附选择性和吸附容量^[9]。近年来人们力图通过对活性炭进行表面改性^[9-12], 改善活性炭对有机污染物的吸附选择性以至提高其吸附性能。如 Bemnowska 等^[4] 研究不同孔径分布的活性炭对 CVOCs 吸附性能的影响, 结果表明 CVOCs 在 DTO 活性炭上的吸附容量最大, 其原因是 DTO 活性炭的比表面积和中微孔孔容都大于其他活性炭; Przepiórski^[10] 采用氨水改性活性炭, 引入含氮基团, 经氨水改性后的活性炭具有较多的微孔孔容, 从而提高了对苯酚的吸附能力; Ewa 等^[11] 在已负载 Ca^{2+} 的活性炭表面再负载 Fe^{3+} 增加其中孔孔容; Zhang 等^[12] 研究在惰性气氛条件下加热活性炭以增加其微孔孔容, 其孔容和比表面积分别增加了 100.82% 和 75.75%。本文通过浸渍法制备了 6 种金属离子改性的活性炭, 利用程序升温脱附技术测定了二氯甲烷在该系列改性活性炭上的脱附活化能, 并据此评价改性活性炭对二氯甲烷的吸附性能, 应用软硬酸碱理论对脱附活化能差异的原因进

行分析解释, 为研制新型吸附材料提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

二氯甲烷 (分析纯) 由天津化学试剂厂提供; SY-6 活性炭 (简称 SY-6AC) 由辽宁朝阳森源活性炭股份有限公司提供, 粒径为 0.6~1.3 mm。

程序升温脱附实验流程可参考文献 [13], 氮气为载气, 体积流量为 $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 吸附剂的制备

分别称取 10 g 经预处理的活性炭, 然后分别置于 100 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiCl 、 MgCl_2 、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 AgNO_3 的水溶液中, 于室温下浸渍 24 h, 经水洗过滤后, 将活性炭置于真空干燥箱中于 333 K 下干燥 12 h, 即制得负载不同金属离子的改性活性炭, 它们分别标记为 $\text{Al}(\text{III})/\text{SY-6AC}$ 、 $\text{Li}(\text{I})/\text{SY-6AC}$ 、 $\text{Mg}(\text{II})/\text{SY-6AC}$ 、 $\text{Fe}(\text{III})/\text{SY-6AC}$ 、 $\text{Ca}(\text{II})/\text{SY-6AC}$ 和 $\text{Ag}(\text{I})/\text{SY-6AC}$, 原始活性炭记为 SY-6AC。所用试剂均为分析纯。

1.3 脱附活化能的测定

脱附活化能的测定实验可参考文献 [13]。

1.4 活性炭孔径结构的测定

以 N_2 为分析气体, 在 77 K 下使用 ASAP 2010M 快速比表面和孔径分布测定仪 (Micromeritics, USA) 测定系列改性活性炭的比表面积和孔径分布等参数。

2 结果与讨论

2.1 改性活性炭的孔径分布和比表面积

从图 1 中可看出, 所有活性炭的孔径分布曲线

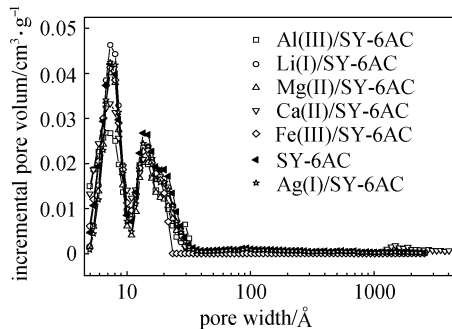


图 1 改性活性炭的 DFT 孔径分布图
Fig. 1 DFT pore size distributions of modified activated carbons ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)

表 1 改性活性炭的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of modified activated carbons

Adsorbent	BET surface area /m ² · g ⁻¹	Total pore volum /cm ³ · g ⁻¹	Average pore width /nm	Mesopore volum /cm ³ · g ⁻¹	Mesopore width /nm	Micropore volum /cm ³ · g ⁻¹	Micropore width /nm
Al(Ⅲ)/SY-6AC	1001.3	0.499	1.995	0.111	2.978	0.335	0.4906
Li(Ⅰ)/SY-6AC	1110	0.533	1.922	0.105	2.74	0.34	0.499
Mg(Ⅱ)/SY-6AC	923.37	0.453	1.964	0.099	2.903	0.289	0.4925
Ca(Ⅱ)/SY-6AC	1145.08	0.553	1.933	0.134	3.124	0.356	0.4961
Fe(Ⅲ)/SY-6AC	1076.86	0.499	1.852	0.055	2.4387	0.357	0.4946
SY-6AC	1187.9	0.594	2.0	0.162	3.018	0.357	0.4969
Ag(Ⅰ)/SY-6AC	1035.9	0.515	1.987	0.133	2.944	0.302	0.499

的形状是十分类似的。根据国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类, 通常把孔径小于 2 nm (即 20Å) 的孔定为微孔, 大于 2 nm 而又小于 50 nm (即 500Å) 的孔为中孔, 大于 50 nm 的孔为大孔。很显然, 本文所制备的各种活性炭主要是以微孔为主, 仅含少量的中孔。

表 1 列出各个活性炭的比表面积和孔结构参数。从表中可看出, 经改性后的活性炭, 其比表面积、总孔容、平均孔径均稍小于原始活性炭原有的参数, 这是由于采用浸渍法在活性炭表面负载金属离子后, 导致孔径变小和可能存在少部分微孔被堵塞, 从而使其表面积、总孔容和平均孔径均稍微变小。

2.2 负载不同金属离子对活性炭脱附活化能的影响

图 2 是 SY-6AC 的 TPD (程序升温脱附) 曲线, 升温速率为 7 K · min⁻¹, 从图上可以看出该曲线很平滑, 没有脱附峰的出现, 表明原始活性炭经预处理后其表面的有机杂质基本脱除。

图 3 表示在不同升温速率下, 二氯甲烷在系列改性活性炭及原始活性炭上的 TPD 曲线, 从图中可以看出每条 TPD 曲线只有一个脱附峰出现, 说明不存在多个不同吸附中心的现象^[13]。吸附质在吸附剂表面形成了物理吸附后, 随着温度升高逐渐脱附而形成脱附峰。在不同升温速率条件下, 可实验测得系列峰温 T_p , 然后根据式 (1)^[14-16] 进行线性回归, 如图 4 所示, 从每条直线的斜率可计算出二氯甲烷在 7 种活性炭上的脱附活化能, 如表 2 所示。

$$\ln\left(\frac{\beta_H}{RT_p^2}\right) = -\frac{E_d}{RT_p} - \ln\left(\frac{E_d}{k_0}\right) \quad (1)$$

式中 E_d 是脱附活化能, kJ · mol⁻¹; R 是气体常

数; β_H 是升温速率, K · min⁻¹; T_p 是出现 TPD 曲线峰值时所对应的温度, K。

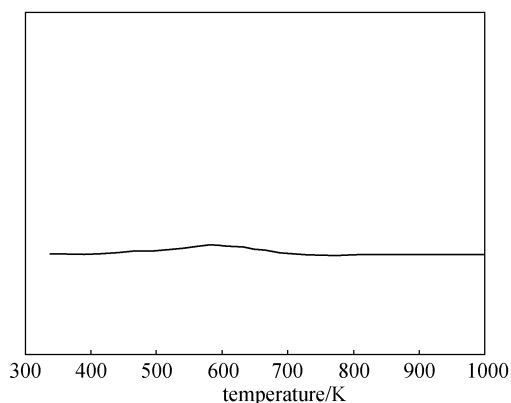


图 2 原始活性炭的 TPD 曲线

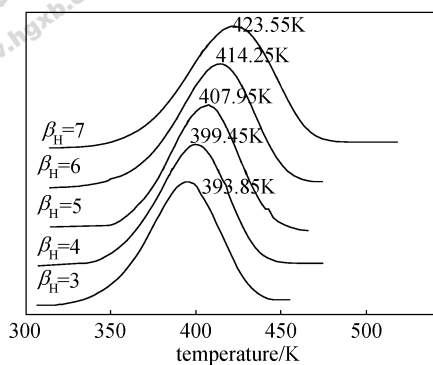
Fig. 2 TPD spectrum of SY-6AC

($\beta_H = 7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, flowrate = 40 ml · min⁻¹)

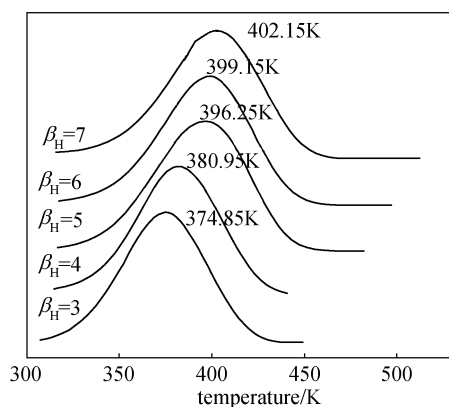
表 2 列出了二氯甲烷在系列通过金属离子改性的活性炭上的脱附活化能。从表中可看出, 其按大小顺序依次为: Al(Ⅲ)/SY-6AC > Li(Ⅰ)/SY-6AC > Mg(Ⅱ)/SY-6AC > Fe(Ⅲ)/SY-6AC > Ca(Ⅱ)/SY-6AC > SY-6AC > Ag(Ⅰ)/SY-6AC。脱附活化能越大, 表明吸附质从吸附剂上脱附所需要的能量就越大, 意味着吸附质被吸附剂吸附得越牢, 因此可以根据脱附活化能的大小来判别不同吸附剂对二氯甲烷吸附能力的强弱, 作为选择吸附剂的一种依据。

2.3 活性炭表面局部酸碱硬度对二氯甲烷脱附活化能的影响

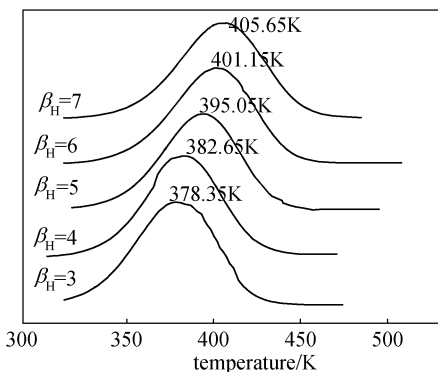
从表 2 已看出, 采用不同的金属盐溶液浸渍活性炭对其进行表面处理后, 二氯甲烷在这些活性炭表面上的脱附活化能产生明显差别, 这主要是活性炭表面化学性质发生了变化, 从而导致它们对二氯



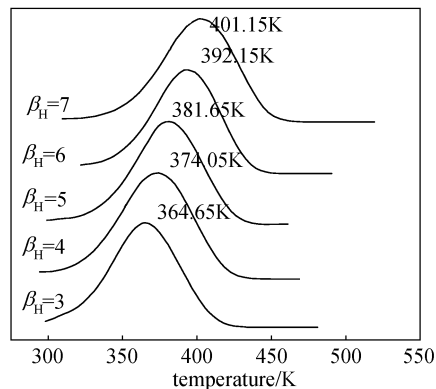
(a) Al (III) /SY-6AC



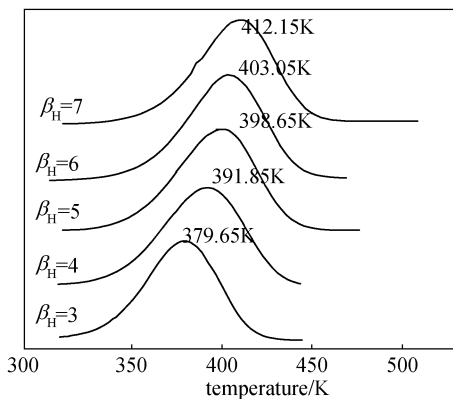
(e) Fe (III) /SY-6AC



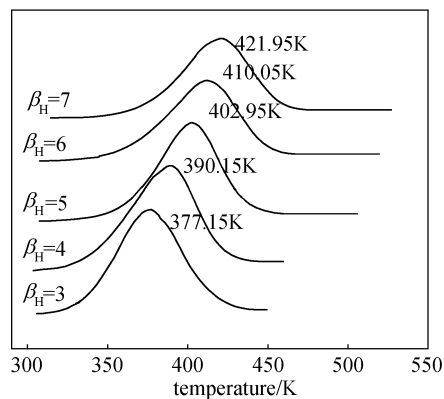
(b) Li (I) /SY-6AC



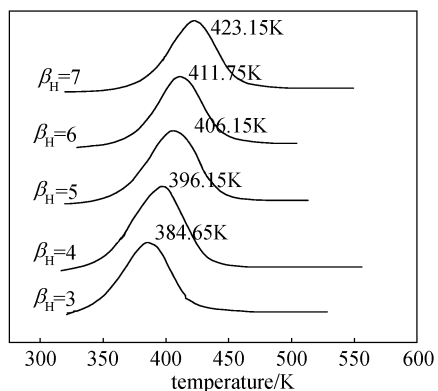
(f) SY-6AC



(c) Mg (II) /SY-6AC



(g) Ag (I) /SY-6AC



(d) Ca (II) /SY-6AC

图 3 在系列活性炭上升温速率对二氯甲烷 TPD 曲线的影响

Fig. 3 Effect of β_H on TPD spectrum for desorption of dichloromethane from modification activated carbons (flowrate=40ml·min⁻¹)

甲烷的吸附能力有差别。本文应用软硬酸碱理论 (HSAB) 解释经不同金属离子改性的活性炭对二氯甲烷吸附能力出现提高或下降的现象, 以期找出某些规律。Pearson 于 1963 年提出的 HSAB 理论已成为现代化学的基础之一^[17-18], 它可具体表述

表 2 二氯甲烷在改性活性炭上的脱附活化能

Table 2 Desorption peak temperatures of dichloromethane at different heating rates and desorption activation energies on activated carbons

Adsorbent	Peak temperature T_p with different heating rate/K					Desorption activation energy E_d /kJ · mol ⁻¹
	3 K · min ⁻¹	4 K · min ⁻¹	5 K · min ⁻¹	6 K · min ⁻¹	7 K · min ⁻¹	
Al(Ⅲ)/SY-6AC	393.85	399.45	407.95	414.25	423.55	32.1
Li(Ⅰ)/SY-6AC	378.35	382.65	395.05	401.15	405.65	29.3
Mg(Ⅱ)/SY-6AC	379.65	391.85	398.65	403.05	412.15	28.7
Ca(Ⅱ)/SY-6AC	384.65	396.15	406.15	411.75	423.15	23.57
Fe(Ⅲ)/SY-6AC	374.85	380.95	396.25	399.15	402.15	27.3
SY-6AC	364.65	374.05	381.65	392.15	401.15	21.7
Ag(Ⅰ)/SY-6AC	377.15	390.15	402.95	412.05	421.95	18.48

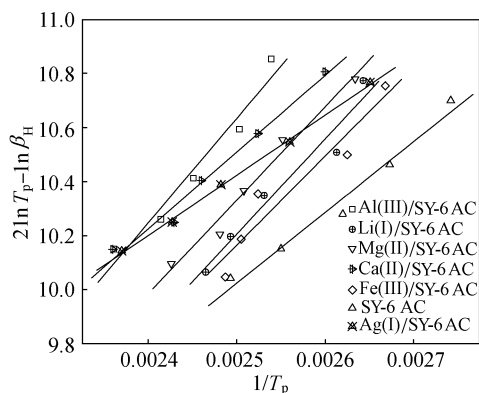


图 4 二氯甲烷在改性活性炭上脱附活化能计算的线性拟合图

Fig. 4 Linear dependence between $\ln(RT_p/\beta_H)$ and $1/T_p$ for TPD of dichloromethane on modified SY-6AC

为“软亲软，硬亲硬，软硬搭配不稳定”，这一基本原则易于理解和直接应用，因此在选择性有机合成和均相催化反应领域里得到广泛应用^[19-20]。

本文采用密度泛函理论^[15]来计算吸附质分子二氯甲烷的绝对硬度，确定其酸碱软硬度和电负性。首先采用 Hyperchem 7.0 分子模拟软件中的 PM3 算法优化二氯甲烷分子的稽核构型，以 3G-21 基组水平计算二氯甲烷分子的最高被占据轨道的能量 E_{HOMO} 和最低空轨道能量 E_{LUMO} ，最后可求出二氯甲烷的绝对硬度和电负性，如表 3 所示。按照 Pearson 酸碱软分类可知，电负性 $\chi > 3$ 为硬碱， $2.8 < \chi < 3$ 为交界碱， $\chi < 2.8$ 为软碱。从计算结果可知，二氯甲烷的电负性 χ 为 3.881，为硬碱。

按照 Pearson 分类， Ag^+ 为软酸， Al^{3+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 却为硬酸^[17-18]。采用密度泛函理论可计算出这些金属离子的电负性和硬度，计算结果如表 4^[17-18] 所示。活性炭表面负载不同的金

表 3 二氯甲烷的 E_{LUMO} 、 E_{HOMO} 、绝对硬度、电负性参数

Table 3 E_{LUMO} , E_{HOMO} , hardness and electronegativity values for dichloromethane

Parameter	Value
E_{HOMO}/eV	-12.154
E_{LUMO}/eV	4.392
hardness	8.273
χ	3.881

表 4 金属离子的酸碱硬度参数

Table 4 Hard, borderline or soft acid, absolutely hardness of metal ions

Metal ion	Pearson's classification	Hardness
Al^{3+}	hard acid	45.8
Li^+	hard acid	35.1
Mg^{2+}	hard acid	32.5
Ca^{2+}	hard acid	19.7
Fe^{3+}	hard acid	13.1
Cu^{2+}	borderline acid	8.3
Ag^+	soft acid	6.9

属离子时，其表面的酸碱性质便发生变化。当属于硬酸的 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 被负载在活性炭表面，将增强活性炭表面的局部硬酸性，由于二氯甲烷是硬碱，根据“硬亲硬”的基本原则，表面负载硬酸金属离子的活性炭对二氯甲烷的吸附能力将增加，表现为二氯甲烷从硬酸金属离子改性活性炭表面脱附的活化能大于其从原始活性炭上脱附的活化能。这与实验结果一致。另一方面，当属于软酸的 Ag^+ 被负载在活性炭表面，将增强表面的局部软酸性，根据“软硬搭配不稳定”的基本原则，表面负载软酸 Ag^+ 的活性炭对二氯甲烷的吸附能力减弱，表现为二氯甲烷从负载 Ag^+ 的活性炭表面脱附的活化能小于从原始活性炭脱附的活化

能。显然,应用软硬酸碱理论(HSAB)的分析与本文实验结果是一致的。

此外,对照表 2 和表 4^[20]可看出,二氯甲烷从负载硬酸金属离子的活性炭上脱附的活化能(E_d)基本上是随着金属离子绝对硬度的增加而增加的,但负载 Ca^{2+} 的活性炭是例外,即 Ca^{2+} 的绝对硬度比 Fe^{3+} 的大,但二氯甲烷从负载 Ca^{2+} 活性炭上脱附的活化能却比负载 Fe^{3+} 活性炭的小。Pearson^[21]也曾指出,软硬酸碱理论(HSAB)仍未能完全用于定量分析和解释酸碱物质间的相互作用,即它仍未能用于解释同属硬酸的物质,仅依据各物质的硬度就能判别其对某一硬碱物质作用强弱,可能还存在其他因素影响酸碱对的相互作用。因此,负载金属离子的绝对硬度对脱附活化能的影响仍有待于进行进一步的深入研究。

3 结 论

二氯甲烷从负载 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 的活性炭上脱附的活化能高于其在原始活性炭上的脱附活化能,根据软硬酸碱理论,这是由于 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 离子属于硬酸物质,当这些属于硬酸的金属离子负载在活性炭表面,增加了活性炭表面局部硬酸度,从而增强了活性炭表面对二氯甲烷的吸附。二氯甲烷从负载 Ag^+ 的活性炭上脱附的活化能小于其在原始活性炭的脱附活化能,这是因为 Ag^+ 属于软酸,当它被负载在活性炭表面,引起活性炭表面局部硬酸度的减弱,导致活性炭表面对二氯甲烷的吸附力减弱,使脱附较为容易。应用软硬酸碱理论能较好地解释负载不同硬酸和软酸金属离子的活性炭对二氯甲烷吸附能力的差异,对于指导活性炭表面改性有一定指导意义。

References

- [1] Rathbun R E. Transport behavior and fate of volatile organic compounds in streams. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2000, **30** (2): 129-295
- [2] Leea J W, Junga H J, Kwaka D H. Adsorption of dichloromethane from water onto a hydrophobic polymer resin XAD-1600. *Water Research*, 2005, **39** (4): 617-629
- [3] Fechner G, Du Chesne Ortman A, Kohler H. Fatal intoxication due to excessive dichloromethane. *Forensic Science International*, 2001, **122** (1, 15): 69-72
- [4] Anna Bemnowska, Robert Pelech, Eugeniusz Milchert. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **265** (2, 15): 276-282
- [5] Krausova V I, Robb F T, Gonzalez J M. Bacterial degradation of dichloromethane in cultures and natural environments. *Journal of Microbiological Methods*, 2003, **54** (3): 419-422
- [6] Noriyuki Sonoyama, Kohichi Ezaki, Tadayoshi Sakata. Continuous electrochemical decomposition of dichloromethane in aqueous solution using various column electrodes. *Advances in Environmental Research*, 2001, **6** (1): 1-8
- [7] Lorena Intriago, Eva Diaz, Salvador Ordonez, Aurelio Vega. Combustion of trichloroethylene and dichloromethane over protonic zeolites: influence of adsorption properties on the catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **91** (1/2/3): 161-169
- [8] Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon*, 2005, **43** (8): 1758-1767
- [9] Adib F, Bagreev A, Bandosz T J. Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **214** (2): 407-415
- [10] Przepiórski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135** (1/2/3): 453-456
- [11] Ewa Lorenc-Grabowska, Grażyna Gryglewicz, Stanislaw Gryglewicz. Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **76** (1/2/3): 193-201
- [12] Zhang Tengyan, Walawender W P, Fan L T. Increasing the microporosities of activated carbons. *Separation and Purification Technology*, 2005, **44** (3): 247-249
- [13] Pan Hongyan (潘红艳), Li Zhong (李忠), Xia Qibin (夏启斌), Xi Hongxia (奚红霞). Estimation of activation energy for desorption of phenol on activated carbon by TPD technique. *Journal of South China University of Technology* (华南理工大学学报), 2006, **34** (12): 72-77
- [14] Yang Xiyao (杨锡尧). Research methods about solid catalyzer (analyze technology of temperature programmed desorption). *Petrochemical Technology* (石油化工), 2002, **31** (1): 63-73
- [15] Xia Q B, Li Z, Xi H X, Xu K F. Activation energy for dibenzofuran desorption from $\text{Fe}^{3+}/\text{T}_1\text{O}_2$ and $\text{Ce}^{3+}/\text{T}_1\text{O}_2$ photocatalysts coated onto glass fibres. *Adsorption Science & Technology*, 2005, **23** (5): 357-366
- [16] Li Xiang (李湘), Li Zhong (李忠), Luo Ling'ai (罗灵爱). New TPD model for activation energy estimation.

- Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*
(化工学报), 2006, **57** (2): 258-262
- [17] Parr R G, Pearson R G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**: 7512-7516
- [18] Pearson R G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85** (22): 3533-3539
- [19] Woodward S. HSAB matching and mismatching in selective catalysis and synthesis. *Tetrahedron*, 2002, **58**: 1017-1050
- [20] Ahmad Alfarraa, Elzbieta Frackowiak. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Applied Surface Science*, 2004, **228** (1/2/3/4): 84-92
- [21] Pearson R G. The HSAB principle—more quantitative aspects. *Inorganica Chimica*, 1995, **240**: 93298

《化工学报》 赞助单位

四川大学化工学院

浙江大学化学工程与生物工程学系

大连理工大学化工学院

浙江工业大学化工学院

湘潭大学化工学院

上海化工研究院

上海交通大学化学化工学院

华南理工大学化工学院

武汉工程大学