

# PAN基活性炭纤维的表面及其孔隙结构解析\*

刘振宇\*\*, 郑经堂, 王茂章, 张碧江

(中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001)

**摘要:** 通过氮吸附等温线、X射线光电子能谱以及扫描电子显微镜(SEM)对聚丙烯腈(PAN-Polyacrylonitrile)-基活性炭纤维(ACF-Activated Carbon Fiber)的表面和孔隙结构进行了分析,结果表明吸附测量可以提供有关碳质吸附剂的孔结构复杂性;通过XPS对PAN基ACF的表面官能团的种类及含量进行了表征,由SEM对PAN基ACF的表面以及断面的孔隙结构进行了直接观察,提供了有关孔隙结构的直接证据。

**关键词:** 活性炭纤维; 吸附等温线; 孔径分布; 微结构

**中图分类号:** TQ424.1<sup>9</sup>

**文献标识码:** A

## 1 引言

碳质吸附剂被广泛应用于净化和分离领域,其由 $sp^2$ 杂化碳原子形成的无定型石墨微晶层片组成,其微晶间隙和层间可构成不同类型的孔隙结构。碳质吸附剂的吸附性能依赖于其特殊的表面和孔隙结构特性,也正是这些特殊的表面和孔隙结构,使得碳质吸附剂具有高的比表面积和吸附容量,这当然应归功于其中存在大量的微孔<sup>[1]</sup>。聚丙烯腈 PAN (Polyacrylonitrile)-基活性炭纤维(ACF-Activated Carbon Fiber)是一种呈现出狭缝型微孔的代表性微孔材料,在结构中含有氮,这些特点不仅使其具有高吸附容量而且使其适合作为吸附剂、催化剂和催化剂载体等<sup>[2]</sup>。

ACF具有纤细的直径(这使得扩散限制历程减少,由此允许较快的吸附、脱附速度),孔径分布集中,在低相对压或低浓度下与传统的颗粒/粒状活性炭相比具有更高的吸附容量等优越性。ACF的微结构是在活化过程中发展起来的,通常是在水蒸气或二氧化碳气氛下通过所谓的物理活化或用KOH、ZnCl<sub>2</sub>等作为活化剂的化学活化法部分气化而成,其微结构受活化程度以及炭化活化条件等因素所影响。ACF的吸附性能为其本身的微结构所决定,因此对ACF的微结构诸如比表面积、微孔容、孔径分布等进行考察非常必要。

本文对不同活化程度的PAN基ACF进行了详细的氮吸附研究以测定其比表面积、微孔比表面积、微孔容和孔径分布。样品的比表面积是由标准的BET方法进行计算<sup>[3]</sup>;微孔容和外表面积由 $t$ -法获得<sup>[4,5]</sup>;孔径分布则应用基于在多孔固体上的吸附氮分子模型的密度函数理论(DFT-Density Functional Theory)<sup>[6-9]</sup>正则化方法来进行计算;应用X射线光电子能谱

\* 国家自然科学基金资助项目(No.59672025)。

\*\* 通讯联系人, Tel: 0351-4073142, Fax: 0351-4041153, Email: zyryu@ms.xicc.ac.cn

收稿日期: 1999-09-27; 修回日期: 2000-02-22。

(XPS)对 ACF 的表面官能团的种类及含量进行了分析;应用扫描电子显微镜(SEM)对纤维表面以及其断面进行了成像,获得了有关孔隙微结构的直接证据。通过对上述数据的分析进一步对有关 PAN 基 ACF 的微结构发展过程进行了研究。

## 2 实验部分

### 2.1 PAN 基 ACF 样品

具有不同比表面积的 PAN-ACFs 实验样品是通过本研究所连续炭化活化装置控制不同的活化程度在水蒸气、CO<sub>2</sub> 以及 N<sub>2</sub> 混合气氛条件下而获得。

### 2.2 吸附设备和分析仪器

样品的比表面积和孔结构参数在美国 Micromeritics ASAP 2000 自动吸附仪上进行,采用容量法在 77.4 K 下以氮(99.99%)为吸附介质,在相对压力为 10<sup>-6</sup> ~ 1 测定其吸附等温线。在吸附测量之前所有样品在 300℃ 下进行 2 h 脱气(degassed)处理;通过 XPS 对 PAN-ACFs 样品的表面结构进行了分析;采用 Arny 1910 场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microcopy)对 PAN-ACFs 表面和断面的孔隙结构进行了观察。

## 3 结果和讨论

### 3.1 吸附等温线

表 1 所示为不同活化程度的 PAN-ACFs 的 BET 比表面积、外表面积、微孔容以及总孔容等结构参数。ACF 具有发达的微孔结构,因此具有较高的比表面积。目前人们常用 BET 比表面积来表征多孔固体,但建立在吸附剂表面的多层吸附理论模型用于具有大量微孔的碳质吸附剂已不太适合。BET 比表面积只是一个“等效比表面积”的概念,微孔的真正表面积实际上是很难测定的,它和实验条件、测量方法以及解释说明方法等都密切相关<sup>[9]</sup>。但是由于其用于表征多孔固体的传统性,BET 比表面积仍经常作为一个主要参数,但它并不能直接作为吸附性能的量度。按照 Gurvitch 规律<sup>[9]</sup>,即一定量的吸附剂对不同的吸附质的饱和吸附量当换算为液体体积时在百分之几的范围内是一致的,故表征吸附性能的主要指标应是微孔容积,而不是比表面积。Kasaoka 等在液相中以不同染料作为分子探针对酚醛基 ACF (Kynol) 中的微孔和中孔进行了考察<sup>[10]</sup>,研究表明具有较高比表面积 ACF 样品对较大直径的染料分子的吸附更为有效,这是由于在高比表面积 ACF 样品中含有临界尺寸更大的孔隙之故。从表 1 可以看出,正如所预料的一样,PAN-ACFs 随着活化程度的提高其微孔容积和平均孔径增加,这预

表 1 PAN-ACFs 样品的孔结构参数

Table 1 Porous structure parameters of the samples

Samples	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{ex}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}/\text{mL g}^{-1}$	$V_{\text{t}}/\text{mL g}^{-1}$
PAN-ACF0	33	27	0.002	0.02
PAN-ACF1	749	119	0.264	0.34
PAN-ACF2	1265	783	0.22	0.85
PAN-ACF3	1241	887	0.17	1.10

$S_{\text{BET}}$ : standard specific surface area;  $S_{\text{ex}}$ : external surface area;  $V_{\text{mic}}$ : micropore volume;  $V_{\text{t}}$ : total pore volume at relative pressure 0.95.

示着孔隙扩宽和孔隙形成是同步发生的,或者说孔隙的形成可以在很宽的活化范围内发生然后再把较小的孔隙拓宽,形成较大的孔隙<sup>[12]</sup>。

图 1 为 PAN-ACFs 在 77.4 K 下 N<sub>2</sub> 的吸附等温线, PAN-ACF0 和 PAN-ACF3 的吸附等温线都呈 II 型(按照 IUPAC 分类),对于 PAN-ACF0 由于其活化程度相当的低以致基本上可以看作无孔表面,所以其吸附等温线实际上类似非孔表面上的多层吸附,其比表面积非常之小故而吸附量与其它样品相比相当低;对于 PAN-ACF3 其活化程度最高,结构中存在一些诸如中孔和大孔这样一些较大的孔隙,当相对压力  $P/P_0$  接近于 1(亦即饱和状态)时,由于大孔

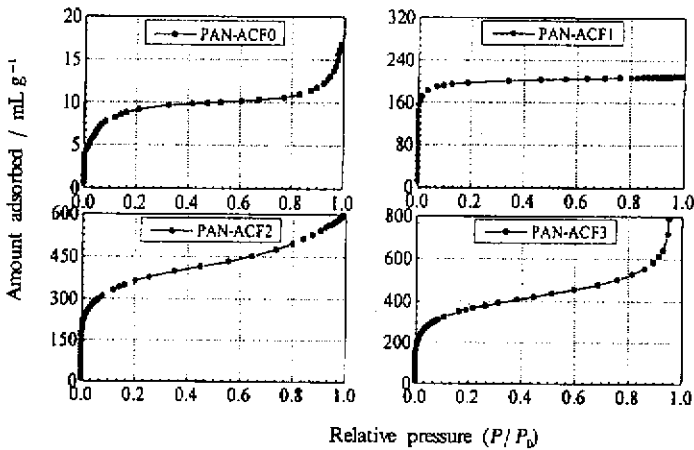


图 1 不同比表面积的 PAN-ACFs 样品在 77.4 K 下的吸附等温线

Fig. 1 Nitrogen adsorption isotherms at 77.4 K for the PAN-ACFs with the different degrees of activation

的容积充填而使得吸附量迅速增大<sup>[12]</sup>,所有这些特征表明由于 PAN-ACF3 的活化程度较高,纤维中含有一定量的中孔和大孔,从而导致在高相对压力下由毛细凝聚而发生大孔容积的充填。有关这一点在后文谈到的孔径分布部分可以明显看到, PAN-ACF1 的吸附等温线表现为 I 型,表明其以微孔为主,吸附平衡在很低的相对压力就基本完成(小于 0.1),更进一步表明其结构中极微孔(Ultramicropore)的存在。

PAN-ACF2 的吸附等温线呈现为 IV 型,由于该吸附等温线中不包含脱附分支,所以看不到滞后回线。在微孔充填完成以后由于中孔的毛细凝聚而引起中孔的充填,故其吸附容量随着相对分压的增加而提高,由此我们可以认为 PAN-ACF2 为中孔型的。图 2 为不同比表面积的 PAN-ACFs 以对数形式为横坐标的吸附等温线,以便可以清楚地分析 ACF 在低压或低浓度下(如 10<sup>-1</sup>、10<sup>-4</sup> μmol/L 级)的吸附,当相对压力为 10<sup>-4</sup> 左右时, PAN-ACF 即

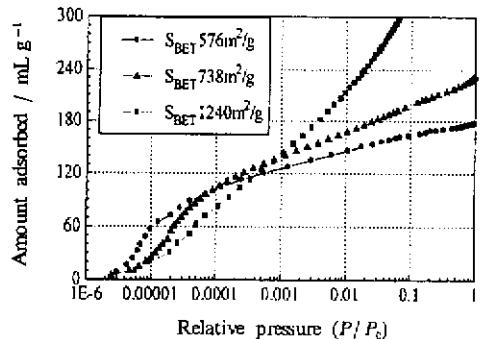


图 2 不同比表面积 PAN-ACFs 样品以对数坐标形式的吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption isotherms in logarithmic scale for PAN-ACFs with different  $S_{BET}$

具有相当的吸附量,所有这些都意味着 ACF 中微孔的存在。由图中可以得到对于较小比表面积的样品其在低分压下的吸附量反而大于比表面积较大的样品,这表明所研究的 PAN-ACFs 样品的微孔存在很大的差异,较小比表面积的样品中极微孔的含量大于较大比表面积的样品而且随着活化程度的提高其孔结构有所发展,同时亦为用于低浓度物质脱除的吸附剂设计,提供了有价值的信息。

### 3.2 由 Dubinin-Radushkevich 方程解析的多段吸附过程

为了更加详细的了解吸附过程,由 Dubinin-Radushkevich<sup>[10, 13]</sup> 方程:

$$W = W_0 \exp[-(A/\beta E_0)^2]$$

对各样品的氮吸附等温线进行了解析,其中  $W$  是在  $P/P_0$  下的吸附量;  $W_0$  为微孔容积;  $A$  为吸附势,  $A = RT \ln(P/P_0)$ ;  $\beta$  为与吸附质有关的吸附亲和系数;  $E_0$  为特征吸附能。

碳质吸附剂的孔结构应当与其孔充填过程或吸附过程(诸如 Kaneko 等提出的微孔多段充填过程<sup>[14-16]</sup> 密切相关。按照 Kaneko 的研究结果,样品的 Dubinin-Radushkevich 线由三段和四段不同斜率的直线组成,其转折点对应分压  $P/P_0$  为 0.0004, 0.05 和 0.3 的位置, L 段表示氮分子填充在双层尺寸的微孔中(约 2 个分子直径 0.7 nm 左右),相对分压为 0.001 到 0.004,该初级过程与吸附质以及吸附剂之间改善的相互作用有关; M 段为在较宽微孔如超微孔(Supermicropores 大约 5 个分子直径大小的孔隙)壁上的单层吸附,相对分压在 0.04 到 0.05 的范围; H 段为在超微孔中发生的多层吸附即协同过程,这与吸附质-吸附质之间的相互作用以及熵效应有关<sup>[7]</sup>; S 段为发生在中孔以及外表面的吸附。

图 3 为对 PAN-ACFs 样品所进行的 Dubinin-Radushkevich 方程解析,从中可以看出,除 PAN-ACF0 外其它样品的 Dubinin-Radushkevich 线在低于  $10^{-4}$  的相对分压都表现出负偏离(向下偏离)的 L' 段,这是由于本研究的实验相对分压更低的缘故,而与 Kaneko 的结果表现出有所不同(其最低相对分压为  $10^{-3}$ )。L' 段可以被认为是由于极微孔的存在,从而导致活性扩散(Activated Diffusion)或分子筛效应的缘故<sup>[7, 10]</sup>。样品 PAN-ACF0 的

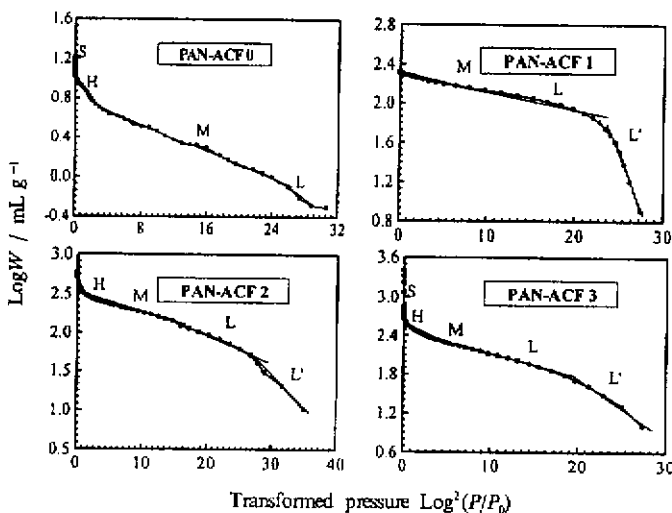


图 3 PAN-ACFs 样品的 Dubinin-Radushkevich 图

Fig. 3 Dubinin-Radushkevich plots of the PAN-ACFs

Dubinin-Radushkevich 线由不同斜率的 S、H、M 和 L 四段直线组成,这意味着在很低的活化程度时仅有相当少的较大孔隙(如中孔或大孔)生成而几乎没有微孔;样品 PAN-ACF1 的 Dubinin-Radushkevich 线由不同斜率的 M、L 和 L' 三段直线组成,显示在较低的活化程度时只有相当量的微孔生成而没有较大孔隙;样品 PAN-ACF2 的 Dubinin-Radushkevich 线由不同斜率的 H、M、L 和 L' 四段直线组成,由此看来在中等活化程度时不仅有相当量的微孔而且有一些较大孔隙中孔生成;样品 PAN-ACF3 的 Dubinin-Radushkevich 线由不同斜率的 S、H、M、L 和 L' 五段直线组成,表明在较高的活化程度时有相当量的较大孔隙如大孔生成。

### 3.3 PAN基 ACF 的表面结构

碳质吸附剂的吸附特性不仅决定于其孔隙结构,而且有赖于其化学组成。在高度有序的碳表面上所发生的吸附中起决定作用的是 van der Waals 力中的色散力。基本微晶结构中如有晶格不完整的石墨结构或其中有杂原子时,骨架中电子云的排列便明显地发生变化,结果出现不完全饱和价(剩余价)或不成对电子,从而影响碳质吸附剂的吸附性能,特别是影响对极性物质或可极性化物质的吸附。PAN-ACFs 由 C、H、O、N 四种元素组成,其结构中含有 N,这构成其独特的催化、脱臭性能和对  $\text{SO}_x$  及  $\text{NO}_x$  的优异吸附特性。用 X 光电子能谱(XPS)对 PAN-ACFs 表面结构进行了研究,结果表明:主要以类石墨碳形式存在的碳原子约占 60%;以 C、O 单键结合的羟基、醚基约占 25%;以羰基、羧基、酯基形式存在的基团约占 10%,此外还有少量的胺基、亚胺基结构。PAN-ACFs 的表面结构模型如图 4 所示。

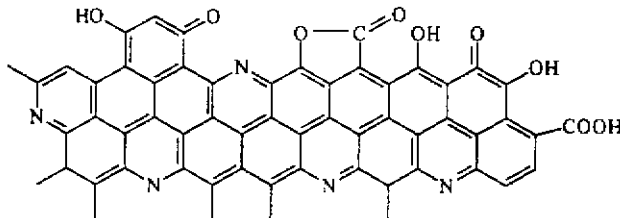


图 4 PAN-ACFs 的表面结构模型

Fig. 4 Surface structure model of PAN-ACFs

### 3.4 扫描电子显微镜(SEM)结果

PAN基 ACF 样品镀金后,利用 Amray1910 场发射扫描电镜(Field emission scanning electron microscopy-SEM)对其表面和断面进行了观察。表面凹凸程度由不同灰度来表达,亮的区域为“峰”、暗的区域为“低谷”。图 5 所示为 PAN-ACFs 样品表面和断面的电镜照片,PAN-ACF1 表现出平行于纤维轴向狭长的零点几纳米(由吸附测量)的微孔,类似于 Daley 的研究结果<sup>[13]</sup>。这些取向的微孔结构可能与前驱体纤维在溶纺过程中所受的剪切有关。对于 PAN-ACF3 可以观察到无序分布的中孔结构,而且所观察到的孔隙结构相对稳定均一。当炭化过程所形成的初始狭小孔隙与水蒸气/ $\text{CO}_2$  接触时,由于这些刻蚀剂的扩散进入纤维本体而导致原有孔隙扩宽,一些挥发性物质的析出而形成微孔。前驱体纤维中稳定连续的交联结构是形成均一稳定的孔隙结构的原因之一<sup>[18]</sup>。PAN-ACFs 的孔隙结构可以直接由电镜照片观察获得,这为有关多孔炭的微观结构的解析提供了直接的证据。通过对不同活化程度的 PAN-ACFs 的孔隙结构的观察,可以清楚地看到多孔炭随着活化程度的改变,孔隙结构的发展。

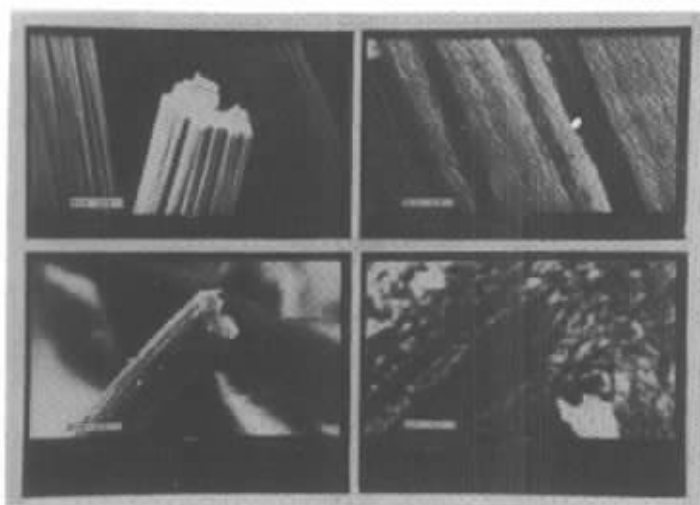


图5 PAN-ACFs样品的电镜照片

Fig. 5 Scanning electron micrographs of PAN-ACFs

### 3.5 由密度函数理论(Density Functional Theory)获得的孔径分布

多孔固体可以由其孔径分布来进行表征,每一种所存在的孔隙按照其所占总表面积或孔容的比例贡献于其总体吸附等温线,亦即吸附等温线是多孔固体内部存在孔隙吸附的总效应或累加。多孔碳质吸附剂的吸附容量可以用下式表示<sup>[6]</sup>:

$$N(P) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} f(H) \rho(H, P) dH$$

其中,  $N(P)$  是分压为  $P$  时的吸附容量;  $f(H)$  为孔径从  $H_{\min}$  到  $H_{\max}$  的孔容函数;  $\rho(H, P)$  为孔径等于  $H$  的均一型孔的吸附填充程度; 依据密度函数理论来计算的吸附填充程度应用到积分式中, 按照 Micromeritics ASAP 2000 正则化处理方法即可获得样品的孔径分布。如图 6 所示, 从

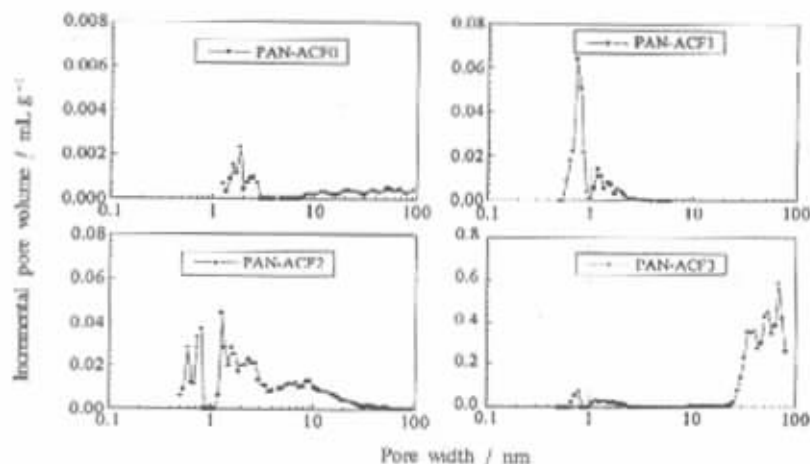


图6 PAN-ACFs的孔径分布

Fig. 6 Pore size distributions of PAN-ACFs

图中可以看出,对于活化程度或比表面积不同的 PAN 基 ACF 其整体孔径分布明显不同。PAN-ACF0 仅拥有相当少量的超微孔、中孔和大孔;PAN-ACF1 以 2 nm 以下的微孔为主,且呈双型分布,其微孔分为零点几纳米和几纳米两部分,中孔量较少;PAN-ACF2 则除含有与样品 PAN-ACF1 相似的双型分布的微孔外,还含有相当量的 20 ~ 50 nm 的中孔;而 PAN-ACF3 则还有大量的位于 20 ~ 50 nm 的中孔,同时也存在少量大孔。这可能是由于当活化程度提高时,活化反应进一步扩孔所致。

## 4 结 论

通过对样品的吸附等温线的解析,可以获得有关碳质吸附剂的孔径分布,PAN-ACF 表现出双型或三型的微孔分布,随着活化程度的提高,孔径分布变宽,平均孔径增大;由 XPS 和 SEM 可以对多孔固体的表面官能团的含量和种类以及其孔隙结构进行表征,尤其用 SEM 可以观察到有关孔隙结构的直接证据,而且可以观察到孔隙结构的发展;由 Dubinin-Radushkevich 方程可以清楚地看到吸附的多段性,更加直观的看到吸附历程。

## 参 考 文 献

- [1] Kruk M, Jaroniec M, Gadkaree K P. *Carbon'97, Ext. Abstr. 23rd Biennial Conf. Carbon, Penn. State, USA, 1997: 108*
- [2] Ishizaki N. *Chem. Eng.*, 1984, **29**: 496
- [3] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**: 309
- [4] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface area and Porosity, 2nd Ed.*, Academic Press, London, 1982
- [5] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Roquerol J, Siemienewska T. *Pure Appl. Phys. Chem.*, 1985, **57**: 603
- [6] Kruk M, Jaroniec M, Berezniński Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **182**: 282
- [7] Ryu Z, Zheng J, Wang M. *Carbon*, 1998, **36**: 427
- [8] Oliver J P, Conklin W B, Szombathely M V. *Characterization of Porous Solid III*, Eds., Ronquerd J, Rodreguez-Keiso F, Sing K S W, Unger K K. Elsevier, Amsterdam, 1994: 81
- [9] Barret E P, Joyner L G, Halenda P H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**: 372
- [10] Marsh H. *Carbon*, 1987, **25**: 49
- [11] Kasaoka S, Sakata Y, Tanaka E, Naitoh R. *Inter. Chem. Eng.*, 1989, **29**: 101
- [12] Daley M A, Tandon D, Economy J, Hippo E J. *Carbon*, 1996, **34**: 1191
- [13] Dubinin M M. *Chem. Phys. Carbon, Vol. 2*, Ed. Philip, L. Walker, Jr., Marcel Dekker Inc., New York, 1966: 51
- [14] Kaneko K, Suzuki T, Kakei K. *Tanso*, 1989, **140**: 288
- [15] Kakei K, Ozeki S, Suzuki T, Kaneko K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**: 371
- [16] Kakei K, Ozeki S, Suzuki T, Kaneko K. *Characterization of Porous Solid II*, Eds., Ronquerd J, Rodriguze-Reinoso F, Sing K S W, Unger K K. Elsevier, Amsterdam, 1991: 429
- [17] Sing K S W. *Carbon*, 1989, **27**: 5
- [18] Daley M A, Tandon D, Economy J, Hippo E J. *Preprint of ACS, Division of Fuel Chemistry*, 1996, **41**: 326

# Surface and Porous Structure Analysis of PAN-Based Activated Carbon Fibers\*

Liu Zhenyu\*\*, Zheng Jingtang, Wang Maozhang, Zhang Bijiang

(*Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001*)

**Abstract** Surface and porous structure of Polyacrylonitrile (PAN)-based activated carbon fibers (ACFs) were analyzed by means of nitrogen adsorption over a wide range of relative pressure, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The surface functional groups were analyzed by XPS. Porosity of PAN-based ACF samples at both the fiber surface and fiber cross-section was imaged by using SEM. It was shown that adsorption measurement provided profound insight into the structural heterogeneity of carbonaceous adsorbents, the fraction of surface functional groups were obtained by XPS analysis and porosity were observed directly by SEM.

**Key words** Carbonaceous adsorbents, Adsorption isotherms, Density Functional Theory, Microstructure analysis

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.59672025).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel: 0351-4073142 Fax: 0351-4041153,

Email: zyryu@ms.sxicc.ac.cn