

PAN 基 ACF 的孔结构表征 *

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)

摘 要 通过在 77.4K 下的 N_2 吸附对连续化工艺制备的聚丙烯腈 (PAN-polyacrylonitrile) 基活性炭纤维 (ACF-activated carbon fiber) 孔结构进行了考察. 采用 Dubinin-Radushkevich 方程、Horvath-Kawazoe 方程及密度函数理论 (density functional theory) 对其孔结构参数诸如比表面积、微孔表面积、孔容及孔径分布进行了表征. 采用不同的分析方法对 PAN 基 ACF 的孔结构表征结果有很好的 consistency.

关键词 PAN 基活性炭纤维 孔结构 孔径分布 微孔吸附

分类号 TQ424

CHARACTERIZATION OF PAN-BASED ACF POROSITY

LIU Zhenyu** ZHENG Jingtang WANG Maozhang ZHANG Bijiang

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

ABSTRACT The porosity of PAN-based activated carbon fibers prepared by continuous process was characterized by nitrogen adsorption at 77.4K. The porosity parameters, such as specific surface area, micropore surface area, micropore volume and pore size distributions were analyzed by using Dubinin-Radushkevich equation, Horvath-Kawazoe equation and density functional theory. The analysis results by means of different methods were in good agreement with one another.

KEY WORDS PAN-based activated carbon fiber, porous structure, pore size distribution, adsorption in micropore

多孔炭的结构和吸附研究一直是比较活跃领域, 已经提出多种多孔炭的结构模型^[1]. 活性炭纤维 (ACF-activated carbon fiber) 以微孔为主, 孔径分布比较集中, 适用于对气相和液相低分子量物质 ($M_w=300$ 以下) 的吸附. 炭质吸附剂的细孔结构, 依据吸附剂的种类和制造工艺的不同在相当大的范围内变化. 微孔吸附势比中孔以及具有相同化学性质的无孔吸附剂的表面上所产生的吸附势高得多. 但是, 能利用这种孔隙的仅仅是可进入其中的小分子, 因此吸附时呈现分子筛作用, 具有吸附选择性^[2,3]. 表征微孔炭的分析方法有吸附法、预吸附法、分子探针

* 国家自然科学基金资助项目 59672025. 1998 年 1 月 15 日收到初稿; 1999 年 3 月 29 日收到修改稿.

本文联系人: 刘振宇, 博士生, 太原市 030001, 中国科学院山西煤炭化学研究所

** To whom correspondence should be addressed

法、液体微量热法、热重分析法等,最近又引入分维理论来表征其表面粗糙程度.许多学者认为 Dubinin 的微孔充填理论 (TVMF) 更适用于微孔吸附剂的表征.本文采用不同的方法表征 PAN 基 ACF 的孔隙结构.

1 实验方法

实验样品由连续炭化活化装置获得,在 820 °C 下用水蒸气控制活化程度.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 77.4K 下以氮 (99.99%) 为吸附介质,在相对压力为 10^{-6} 到 1 的范围内测定其吸附等温线.通过对吸附等温线的研究获得比表面积和孔结构等一系列参数.在恒定的温度和宽范围的相对压力条件下得到吸附等温线.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图 1 表明,样品 A1-A3 的等温线都呈 I 型,表明其以微孔为主^[4].I 型等温线以形成一平台为特征,平台呈水平或接近水平状,随着饱和压力的达到等温线或者直接与 $P/P_0=1$ 相交或表现为一条“拖尾”.等温线的初始部分代表 ACF 的微孔充填,在较高相对压力下平台的斜率是非微孔表面(如中孔或大孔以及外表面)上的多层吸附所致.对于具有较大比表面积 ($S_{\text{BET}}=1241\text{m}^2/\text{g}$) 的样品 A4 其等温线则表现为 II 型, P/P_0 接近于 1 时 N_2 吸附量急剧上升,可能是由于其活化程度较高,纤维中含有一定量的中孔和大孔导致由毛细凝聚而发生大孔容积充填的缘故.

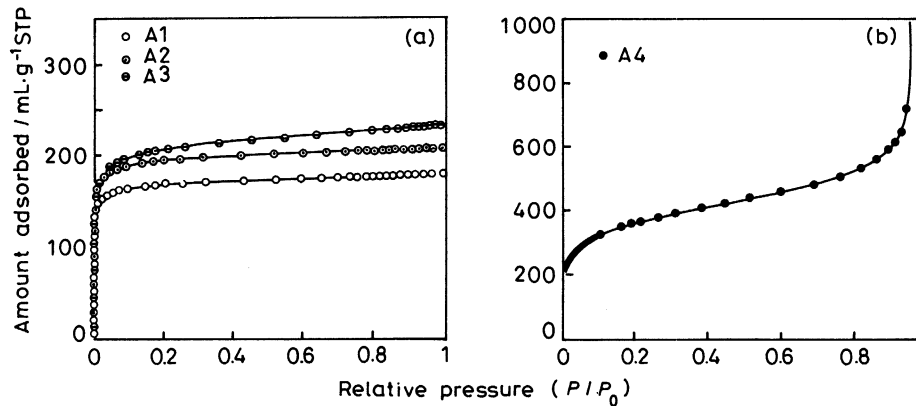


图 1 PAN 基 ACF 样品在 77.4K 下的氮吸附等温线

Fig.1 Nitrogen adsorption isotherms for the PAN-based ACFs at 77.4K

2.2 PAN 基 ACF 的孔结构参数

ACF 具有发达的微孔结构,因此具有较高的比表面积. BET 比表面积与实验条件、测量方法以及解释说明方法等都密切相关^[5],不能直接作为吸附性能的量度.按照 Gurvitsch 规律^[4],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.从表 1 可以看出,随着 BET 比表面积的增加, PAN 基 ACF 的孔径增大相应其孔容也增加,一般地,吸附容量增大.但也存在例外的情形,如 PAN 基 ACF 对 SO_2 的吸附当比表面积为 $700\text{m}^2/\text{g}$ 左右时,吸附量最大^[6].

表 1 PAN 基 ACF 的孔结构参数

Table 1 Porous structure parameters of PAN-based ACFs

Sample	SSA/m ² ·g ⁻¹		V _{0.95} [*] /mL	D ^{**} /nm	Dubinin-Astakhov			Horvath-Kawazoe	
	BET	Langmuir			S _{mi} /m ² ·g ⁻¹	V _{mi} /mL·g ⁻¹	n	V _{mi} /mL·g ⁻¹	Median diameter/nm
A1	576.1	731.7	0.2740	1.90	561.68	0.2157	9.998	0.2498	0.51
A2	673.4	847.4	0.3183	1.89	629.41	0.2458	9.9998	0.2874	0.53
A3	783.4	891.1	0.3574	1.94	650.78	0.2607	6.1154	0.2941	0.61
A4	1241.4	—	1.1086	3.57	998.76	0.4462	2.7819	0.4802	0.73

SSA: specific surface area/m²·g⁻¹

* The total pore volume estimated at the relative pressure of 0.95

** According to cylindrical pore model, $D=4V_{0.95}/S_{BET}$

S_{mi}: micropore surface area, V_{mi}: volume of micropore, n: exponent of Dubinin-Astakhov equation

2.3 PAN 基 ACF 中极微孔 (ultramicropore) 的孔径分布

按照 Horvath-Kawazoe 方程^[7]:

$$RT\ln(P/P_0) = k \frac{N_a A_a + N_s A_s}{\sigma^4(L-d)} \left[\frac{\sigma^4}{3(L-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right]$$

其中 k 为阿弗加德罗常数 (6.023×10^{23}); R 为气体常数 ($8.3\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$); T 为实验温度 (K); σ 为气固原子在相互作用能为 0 时的距离 (nm); $d = d_\alpha + d_s$; d_s 为吸附剂原子直径 (nm); d_α 为吸附质原子直径 (nm); L 为孔径 (nm); P 为平衡压力; P_0 为饱和压力; N_s 为单位面积样品原子数; N_a 为单层气体分子单位面积原子数; A_s 、 A_a 为 Kirkwood-Moller 系数;

$$A_s = 6MC^2\alpha_s\alpha_\alpha / \left(\frac{\alpha_s}{X_s} + \frac{\alpha_\alpha}{X_\alpha} \right); \quad A_\alpha = \frac{3MC^2\alpha_\alpha X_s}{2}$$

MC^2 为电子动能; α 极化率; X 磁化率.

由于这一方法考虑到吸附质与吸附剂之间的相互作用, 因此是一种较为新颖的分析分子筛型孔隙的方法.

对于各种吸附体系, Micromeritics 提供的 Horvath-Kawazoe 方程参数, 参见文献 [8].

表 2 Micromeritics 提供的 Horvath-Kawazoe 方程参数

Table 2 Parameters for Horvath-Kawazoe equation by micromeritics

Adsorbent	d_s/nm	N_s/cm^{-2}	α_s/cm^3	X_s/cm^3
Carbon	0.34	4.845×10^{15}	1.02×10^{-24}	19.5×10^{-29}
Zeolite	0.304	2.75×10^{15}	0.85×10^{-24}	1.95×10^{-29}
Adsorbate	d_α/nm	N_α/cm^{-2}	α_α	X_α
N ₂	0.315	6.71×10^{14}	1.76×10^{-24}	3.60×10^{-29}
Ar	0.295	7.608×10^{14}	1.63×10^{-24}	3.22×10^{-29}
CO ₂	0.323	4.567×10^{14}	2.70×10^{-24}	5.0×10^{-29}

根据样品 A1~A4 的吸附等温线, 用 Horvath-Kawazoe 方法处理获得的极微孔的孔径分布如图 2 所示, 图 3 为微孔的累积容积。

图 2、3 表明, PAN 基 ACF 具有小于 1nm 以下的极微孔, 而且分布集中. 正是这些小于 1nm 的微孔使其具有分子筛效应和吸附选择性。

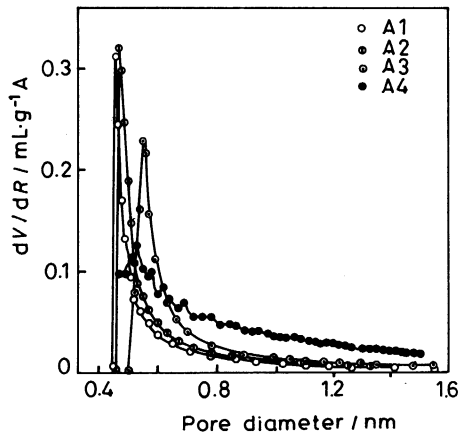


图 2 PAN 基 ACF 样品的超微孔分布微孔累积容积

Fig.2 Ultramicropore size distributions of PAN-based ACFs

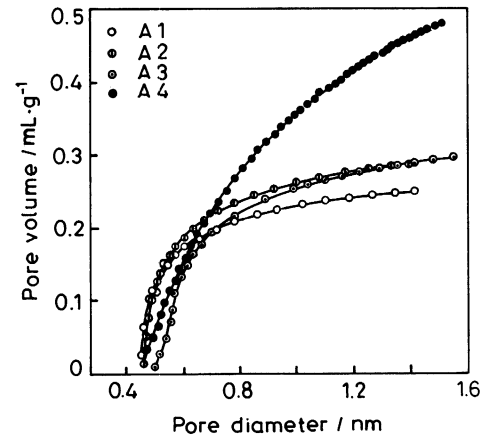


图 3 按照 Horvath-Kawazoe 方程微孔累积容积

Fig.3 Horvath-Kawazoe cumulative pore volume plots

2.4 PAN 基 ACF 的整体孔径分布

多孔炭质吸附剂的吸附容量可以用下式表示:

$$V(P) = V_t \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} J(H)\theta(H, P)dH$$

其中 $V(P)$ 是分压为 P 时的吸附容量; V_t 为最大吸附容积; $J(H)$ 是孔径从 H_{\min} 到 H_{\max} 的孔容函数; $\theta(H, P)$ 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 正则化处理方法可得到样品的整体孔径分布^[9]. 如图 4 所示:

从图中可以看出, 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. 比表面积为 $673\text{m}^2/\text{g}$ 的 PAN 基 ACF 样品 (A2) 以 2nm 以下的微孔为主, 且呈双型分布, 其微孔径为几个 nm 和小于 1nm, 中孔量较少; 而比表面积为 $1240\text{m}^2/\text{g}$ 的样品 (A4) 除含有与样品 (A2) 相似的双型分布的微孔外, 还有大量的位于 20~50nm 之间的中孔, 也存在少量大孔。

2.5 Dubinin-Radushkevich 方程对 PAN 基 ACF 的适用性

Dubinin 及其同事 Polanyi 在吸附势理论 $A = RT \ln P_s/P$ 的基础上提出了 Dubin-Radushkevich 方程^[10]:

$$V = V_o \exp[-(A/\beta E_o)^2] = V_o \exp[-(A/E)^2] \quad (1)$$

$$\log V = \log V_o - (R^2 T^2 / 2.303 E^2) \log^2 P_s/P \quad (2)$$

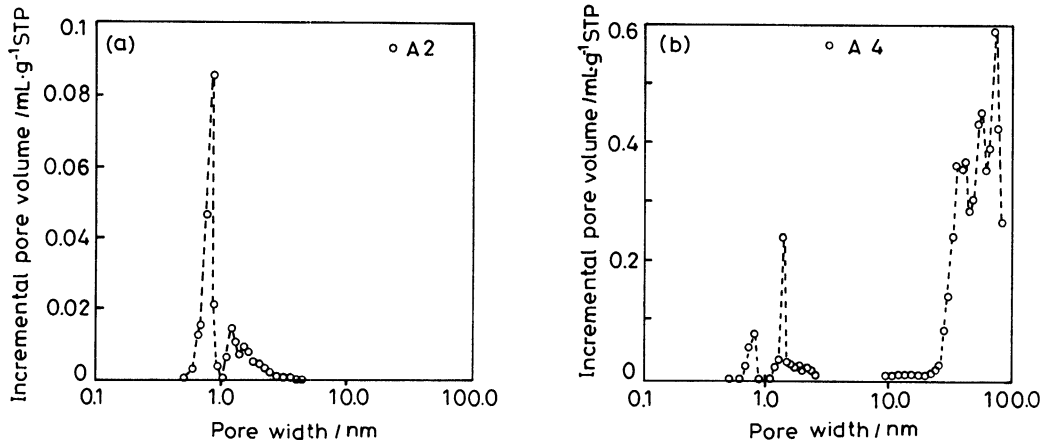


图 4 PAN 基 ACF 样品的孔径分布

Fig.4 Pore size distributions of PAN-based ACFs

其中 V_0 —微孔极限吸附容积 (mL/g); V —吸附量 (mL/g); A —吸附势 (kJ/mol); β —吸附亲和系数; E_0 、 E 分别为标准吸附质苯和所用吸附质的特征吸附能; P_s 、 P —饱和蒸气压和平衡压力; R 为气体普适常数; T 为绝对温度。

将样品 A2、A4 的吸附等温线进行 D—R 方程的线性关联, 得到转化分压 ($\log^2(P_0/P)$) 与吸附容积对数 ($\log V$) 的关系如图 5 所示:

可以看出, PAN 基 ACF 的 D—R 吸附特性曲线明显分为两部分, 这类曲线属于分子筛型吸附剂所特有^[5,10], 低相对压下的偏离是由于活性扩散 (activated diffusion) 作用。现将这两部分分别进行线性拟合, 相关系数 r 接近于 0.99。取 N_2 吸附亲和系数为 0.33 (苯作为参比 $\beta=1$), 可得到上述两个样品的特征吸附能 E_1 、 E_2 。运用 Dubinin 的微孔宽度计算方法得到微孔宽度 $X = K/E_0 = K\beta/E$; K 为常数; 通常取 $K=12\text{kJ}\cdot\text{nm}/\text{mol}$ ^[11], 得到的平均孔径列于表 3。

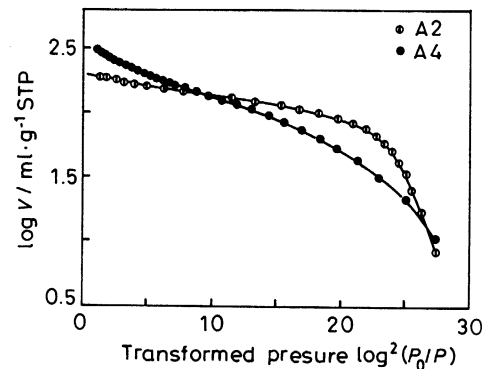


图 5 PAN 基 ACF 氮吸附等温线 Dubinin-Radushkevich 图线

Fig.5 Dubinin-Radushkevich plots for the adsorption of nitrogen at 77.4k by PAN-based ACFs

表 3 由 Dubinin-Radushkevich 方程计算的孔结构参数

Table 3 Characteristics of porous structure of PAN-based ACFs by dubinin-radushkevich plots

Sample	$E_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_1	$E_2/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_2	x_1/nm	x_2/nm
A2	7.40	0.996	2.37	0.991	0.535	1.687
A4	5.20	0.991	2.63	0.988	0.762	1.505

上述结果表明, 根据 Dubinin-Radushkevich 方程所获得的平均孔径数据与采用 Horvath-Kawazoe 方程所获得的极微孔数值偏差小于 0.1nm, 与密度函数理论所获得孔径分布有很好的—致性, 表明 D-R 方程在应用于 ACF 的微孔表征中有很好的适用性.

3 结 论

1. 随着活化程度的增加, PAN 基 ACF 的比表面积增大, 微孔容积增加孔径增大孔径分布变宽. 吸附等温线呈 I 型, 孔结构以微孔为主.
2. 应用 Horvath-Kawazoe 方程、Dubinin-Radushkevich 方程和 Density functional theory 对 PAN 基 ACF 的表征结果有很好的—致性.

参 考 文 献

- 1 B.McEnaney, Carbon, **26**(3), 27(1998)
- 2 M.M.Dubinin, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.2, Edited by Philip L. Walker Jr. (Marcel Dekker, Inc, NewYork, 1966) p.51
- 3 荻野圭三, 表面, **126**(26), 448(1991)
- 4 S.J.Gregg, K.W.Sing, *Adsorption, Surface, Porosity*, 2nd edition (Academic Press, London, 1992) p.86
- 5 H.Marsh, Carbon, **25**(1), 49(1987)
- 6 池上繁, 燃料と燃烧, **54**(2), 81(1987)
- 7 G.Horvath, K.Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan, **16**(8), 470(1983)
- 8 J.P.Oliver, W.B.Conclin, *Vser's Guide of Micromeritics ASAP 2000A*, **8**, (1993)
- 9 M.Kruk, M.Jaroniec, Y.Borreznitski, J. Colloid Interface Sci., **182**, 282(1996)
- 10 B.Rand, J. Colloid Interface Sci., **56**(2), 282(1976)
- 11 M.M.Dubinin, Carbon, **25**(5), 593(1987)