

吸附在活性炭上的二氧六环类固相 和类液相性质的NMR研究

薛毅 杜有如* 叶朝辉 孔渝华**

(中国科学院武汉物理研究所 波谱与原子分子物理开放研究实验室, 武汉 430071)

关键词: 活性炭 物理吸附 NMR 核弛豫 类固相 类液相

物理吸附在活性炭上的有机分子的性质, 一直是人们感兴趣的问题^[1-3]。近年来, 人们开始用NMR梯度场和核弛豫的方法, 研究活性炭上吸附分子的扩散运动和分子交换运动^[4, 5]。由于吸附分子在活性炭上处于不同的状态, 其核弛豫表现出快、慢两个过程^[6, 7]。通过拟合磁化矢量随时间变化的曲线, 可以得到不同状态分子的百分含量。

本文采用核弛豫的方法, 研究活性炭的表面酸性基团及孔径对被吸附的二氧六环(DO)类固相和类液相形成的影响, 并对不同吸附量下, DO在活性炭上的吸附行为进行讨论。

实 验

NMR测试在Varian XL-200谱仪上进行, ¹H和¹³C的共振频率分别为200.13和50.3MHz。自旋-晶格弛豫时间(T_1)用反转恢复法测得。DO采用国产分析纯产品。使用的活性炭与文献[6]中的相同。

结 果 与 讨 论

当DO饱和和吸附在2~5#活性炭上以后, 其饱和和吸附量(W)分别为0.443、0.677、0.399、0.198ml/gC。2~5#活性炭孔半径小于30Å的孔体积(V_{30})分别为0.339、0.819、0.374、0.166ml/gC(见表1)。饱和吸附量在实验误差范围内, 与孔半径小于30Å的孔体积符合得较好。表1中, 尽管5#炭比2#炭中半径大于30Å的孔体积大很多, 分别为0.48和0.021ml/gC, 但DO在5#炭上的饱和吸附量仍然很小(0.198ml/gC)。这表明, DO在小于30Å的孔中凝聚成了液体。

在活性炭上, 被吸附分子以不同形式存在, 使得其磁化矢量 $M(t)$ 按双指数形式衰减^[8]:

$$M(t) = M_0 \{ P_f [1 - 2\exp(-t/T_{1f})] + P_s [1 - 2\exp(-t/T_{1s})] \} \quad (1)$$

式中, M_0 为处于热平衡状态下, 被吸附分子总的磁化矢量; P_f 、 P_s 分别为类固相和

表1 几种活性炭的物理性质以及被吸附 DO 的饱和吸附量,

DO 质子的快、慢弛豫时间和类固相的百分含量

Table 1 The adsorption capacity (W), ^1H fast and slow relaxation times (T_{1f} , T_{1s}) and the percentage of solid like phase of DO (P_f) adsorbed on various charcoals

charcoal	pore capacity		percentage of capacity of $R < 10 \text{ \AA} (V_{10}/V_{30})$	density of surface acidic groups(AQ) meq/m ² ($\times 10^{-4}$)	W ml/gC	T_{1f} ms	T_{1s} s	P_f %
	$R < 30 \text{ \AA} (V_{30})$ ml/gC	$R > 30 \text{ \AA}$ ml/gC						
2*	0.339	0.021	70.8	1.19	0.443	3.2	0.27	6.90
3*	0.819	0.097	45.1	9.15	0.677	3.1	0.053	18.4
4*	0.374	0.304	66.5	6.17	0.399	3.0	0.089	19.4
5*	0.166	0.480	78.2	12.8	0.198	3.1	0.13	23.3

类液相各占的百分比; T_{1f} 、 T_{1s} 为相应分子的 T_1 值。

表 1 列出了 DO 吸附在四种活性炭上类固相的 T_{1f} 、 P_f ，孔半径小于 10Å 的孔在孔半径小于 30Å 的孔体积中所占的百分比(V_{10}/V_{30})以及表面酸性基团密度(AQ)。从表 1 中可以发现，DO 类固相的形成与 AQ 和 V_{10}/V_{30} 值有关。对于 V_{10}/V_{30} 值相差不太大的 2*、4*、5* 活性炭，DO 的 P_f 值随 AQ 的增大而增大。这是由于活性炭上的 DO 的能与表面酸性基团形成氢键，它们与凝聚的液态分子交换速度较慢。在 NMR 尺度上看，类固相比比例增大。尽管 3* 炭比 4* 炭的 AQ 值略大，分别为 9.15 和 6.17 毫摩尔/米²(mmol/m²)，但其 P_f 值(18.4%)却比 4* 炭的(19.4%)略小。这可能是由于 3* 具有较小的 V_{10}/V_{30} 值造成，因为微孔的阻碍效应可以减缓 DO 分子的运动，易于形成类固相。2* 和 3* 活性炭相比，由于 3* 炭的 AQ 值比 2* 炭的 AQ 值大许多，使得其 P_f 值较大。

DO 在活性炭的微孔里形成凝聚液体。吸附在孔壁上的分子受表面物理吸附的作用，他们的运动较类固相分子快，而比凝聚液体慢。吸附在孔壁上的分子(弛豫时间 T_{1A})与凝聚液体分子(弛豫时间 T_{1L})进行着快速交换运动，式(1)中的 T_{1s} 为弛豫时间 T_{1A} 和 T_{1L} 的权重平均：

$$T_{1s}^{-1} = (1 - P_L)T_{1A}^{-1} + P_L T_{1L}^{-1} \quad (2)$$

P_L 为凝聚液体的百分含量。若 DO 在活性炭表面单分子层厚度 a 为 2Å，则在半径为 R 的孔中凝聚液体的 P_L 值为：

$$P_L = \frac{\pi(R-2)^2 l}{\pi R^2 l} = \left(1 - \frac{2}{R}\right)^2 \quad (3)$$

l 为孔的长度。当孔半径分别为 10Å、20Å 和 30Å 时，相应的 P_L 值分别为 64%、81.0% 和 88.4%。因此饱和和吸附的 DO 的 P_L 值在 64.0~88.4% 之间。把图 1 中 DO 类液相 ^{13}C 的弛豫时间 $T_{1s} \sim$ 吸附量 Q 曲线外推到 Q 为零时的 T_{1s} 值，近似地作为吸附在活性炭 3* 上的 DO 的弛豫时间 T_{1A} 。在式(2)中，由于液体 DO 的 ^{13}C $T_{1L} = 10.7\text{s}$ ， $T_{1A} = 0.10\text{s}$ ，则 DO 在 3* 炭上不同吸附量时的 T_{1s} 与 P_L 的关系为：

$$T_{1s}^{-1} = 10.0 - 9.91 P_L \quad (4)$$

用此式拟合图 1 中 DO 的 $T_{1s} \sim Q$ 曲线，得到吸附在 3* 炭上的 DO 在不同吸附量时的

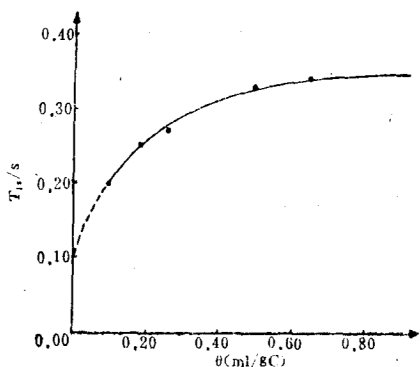


图1 吸附在3*活性炭上的DO类液相的¹³C弛豫时间(T_{1s})随吸附量(Q)变化的曲线
Fig.1 The variation of ¹³C relaxation time (T_{1s}) of the liquid like phase of DO adsorbed on charcoal 3* with adsorption(Q).

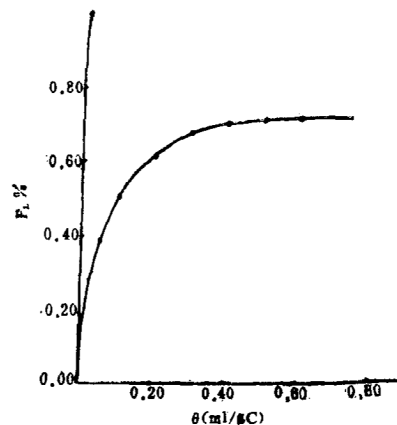


图2 吸附在3*活性炭上的DO不同吸附量时的类液相的百分含量(P_L)
Fig.2 The variation of the percentage of liquid like phase of DO(P_L) adsorbed on charcoal 3* with adsorption(Q)

P_L 值(见图2)。从图2中可以发现,即使在吸附量很低时($Q = 0.10\text{ml/gC}$),凝聚液体的 P_L 值仍然很大(50.0%)。这表明当吸附量很小时,DO在3*炭上的吸附是不均匀的。DO分子可能先在那些酸性基团较多、吸附能量较高和使DO易于在表面润湿的小孔中聚集,形成小液滴。随着吸附时间的增长,后到的气态DO分子再一一填充到其它微孔中。

参 考 文 献

- [1] Resing, A.H., Thompson, J.K., Kreds, J.J., *J.Phys.Chem.*, 1964, 68, 1621
- [2] Kaplan, S., Resing, H.A., Waugh, J.S., *J.Chem.Phys.*, 1973, 59, 5681
- [3] 杜有如, 孔渝华, 化学物理学报, 1988, 1, 159
- [4] Dubinin, M.M., Vartapetian, R.S., Voloshchuk, A.M., *Carbon*, 1988, 26, 515
- [5] Cloric, P.L., Martin, G., Galliey, J., *Carbon*, 1988, 26, 275
- [6] 杜有如, 孔渝华, 物理化学学报, 1989, 5, 274
- [7] Du You-ru, Yuan Han-zhen, Wu Dong-hui, *et al*, *Magn.Reson.Chem.*, 1989, 27, 987

THE NMR STUDY OF THE SOLID AND LIQUID LIKE PHASES OF DIOXANE ADSORBED ON CHARCOALS

Xue Yi Du Youru* Ye Chaohui Kong Yuhua
(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,
Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan 430071)

ABSTRACT

In this paper a study of the spin lattice relaxation times of dioxane(DO) adsorbed on various charcoals is presented. Results show that the magnetization of DO decays

biexponentially (Table 1) as observed in the case of adsorbed hydrocarbons^[6]. The fast relaxing molecules are considered to be those adsorbed in micropores with radii less than 10 Å whose motion is restricted and slowed down, thus they form a solid like phase. However, the slow relaxing ones are those condensed in the micropores, they are free to move and form the liquid like phase. Molecules condensed in the interior of the micropores exchange rapidly with those situated in the vicinity of the pore wall according to Eq. (2).

Comparison of data in Table 1 may lead to a conclusion that charcoal with greater density of surface acidic groups and greater percentage of pore capacity with radius < 10 Å (V_{10}/V_{30}) has a greater percentage of solid like phase (P_f). Although V_{10}/V_{30} of charcoal 3* is less than charcoal 2*, P_f of 3* is greater than 2* because of its higher density of surface acidic groups. It is apparent that surface acidic groups in micropores play an important role in the formation of solid like phase of DO on charcoals. It seems that DO form hydrogen bond with the surface acidic groups. It is this hydrogen bond and the hindrance effect of pores restrict the DO from moving freely, which results in the formation of the so called solid like phase. It can be found from Fig. 2 that liquid like DO still consists 50% even when the adsorption (Q) is very small (0.10 ml/gC). This implies that DO vapour may first condense in the micropores having more acidic groups and higher activation energy, and then fill in other pores step by step as the adsorption process proceeds.

Keywords: Charcoal, Physical absorption, NMR, Nuclear relaxation, Solid like phase, Liquid like phase