

活性炭纤维的表面结构及其吸附模式

陈宏健 张 静 李启东

(复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200433)

摘 要

迄今的吸附模式, Henry 定律、Langmuir 模型、BET 模型、D-R 方程、D-A 方程都分别适用于不同的表面结构. 对于活性炭纤维 (Activated Carbon Fiber, ACF) 这种特殊的炭吸附材料适用于哪种吸附模型, 未见有文献专题论述. 本论文在对 ACF 材料进行了大量表面结构研究的基础上, 对 ACF 的表面结构与颗粒活性炭 (Granular Activated Carbon, GAC) 的表面进行了对比, 并尝试性地对适用于 ACF 的吸附模式进行了计算和比较, 得到了一些有价值的结论.

关键词: 活性炭纤维 (ACF), 表面结构, 吸附模式, D-A 方程.

活性炭纤维 (Activated Carbon Fiber, ACF) 在七十年代得到开发^[1-4]. 近年来, 由于其优良的吸附性能及其在环境保护和改善室内空气品质 (Indoor Air Quality, IAQ) 中的作用^[5], ACF 日益受到人们的重视, 得到迅速的发展.

最近, 文献报道利用 ACF 在低压 (8—10MPa) 下储运天然气^[6], 利用 ACF 的快速吸附、脱附实现低能耗、无污染的吸附制冷^[7], 以及 ACF 作为高比表面的电极材料^[8]等. 这些都拓宽了 ACF 的研究和应用领域.

1 实验部分

1.1 ACF 表面结构的测定

ACF 比表面积及孔径分布: 本实验通过测定吸附材料的吸附等温线 (Isotherm Plot), 分别利用 Langmuir 和 BET 方程中的 Γ_m 和 V_m 算出比表面积^[9]. Kelvin 方程为:

$$\ln (P/P_0) = -2\sigma M / (\rho R T r_i) \quad (1)$$

式中, σ : 液态吸附质的表面张力, ρ : 液态吸附质的密度, r_i : 表征孔径.

由 Kelvin 方程可知, 不同的 P/P_0 对应着不同的表征孔径 ($r' = r - t$), 平衡吸附量 V^* 与吸附层厚度 t 之间有下列关系^[10]:

$$t = t_m (V^*/V_m^*) \quad (2)$$

式中, t_m : 最大吸附层厚度, V_m^* : 饱和吸附量.

因为, $r = r' + t$, 所以: $V_{(P_i/P_0)}^* = V_{m(P_i/P_0)}^* - V_{m(P_{i-1}/P_0)}^*$,

式中, $V_{(P_i/P_0)}^*$: 分压从 P_{i-1} 到 P_i 时的吸附量, $V_{m(P_i/P_0)}^*$: 分压为 P_i 时的饱和吸附量, $V_{m(P_{i-1}/P_0)}^*$: 分压为 P_{i-1} 时的饱和吸附量.

由此可得 $[V_m - r]$, 即孔容对孔径的分布 (简称孔径分布). 实际计算是通过查阅文献^[10]中的 $(P/P_0 - r_L)$ 标准数据得到的.

1.2 ACF 吸附模式的计算及其适用

为了说明四个吸附模式所适用的结构条件及其机理, 对以下四种炭吸附材料进行了研究: JXGAC (粗测吸苯量 26%), YT-ACF40 (粗测吸苯量 40%), YT-ACF50 (粗测吸苯量 46—50%), YT-ACF60 (粗测吸苯量 > 60%). 分别用 Henry 定律, Langmuir 单层吸附模型, BET 模型, D-R 和 D-A 方程对四种吸附材料的吸附等温线进行拟合.

2 结果与讨论

2.1 ACF 吸附模式的计算及其适用

2.1.1 四种吸附材料的吸附等温线

由图 1 可见, ACF (除 YT-ACF60 在下面另有说明以外) 的吸附等温线从低压区开始 ($P/P_0 < 0.2$) 就有宽广的吸附平台, 吸附平台即从一定分压开始, 表面再无净吸附增加, 根据 Kelvin 公式可知: 饱和和吸附的分压与孔径成正比. 因此, ACF 表面绝大多数为微孔, 且孔径分布狭窄; 而 GAC 的吸附等温线无明显平台, 说明 GAC 孔径分布相对宽散, 且存在大量大孔和过渡孔. 这个结论同以往文献所报道的对 ACF 结构的研究是一致的^[12].

所得的三种材料的表面结构特性及其对不同吸附模式的符合如表 1 所示.

表 1 不同炭吸附材料的结构特性及其吸附模式的适用

Table 1 The surface structure and adsorption mode of the four adsorbents

种类	吸苯率 (%)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D-R 总孔容积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	对 Langmuir 模式	对 BET 方程	对 D-R 方程	对 D-A 方程
JX-GAC	26	700	0.326	低压、中压段符合很好, 高压段向 X 轴偏	低、中压符合高压段上翘	低压段符合好, 中、高压段直线斜率变大.	$n = 0.5$ 时线性最好
YT-ACF40	39.8	1943	0.503	符合很好	基本符合, 但 P/P_0 接近 1 时直线上翘.	符合很好	$n = 2$ 时线性最好
YT-ACF50	47.9	2327	0.554	符合很好	符合很好	基本符合	$n = 1.2$ 时线性最好
YT-ACF60	61	1375	0.778	符合很好	高压段上翘	符合不好有两个斜率	$n = 1$ 时线性最好

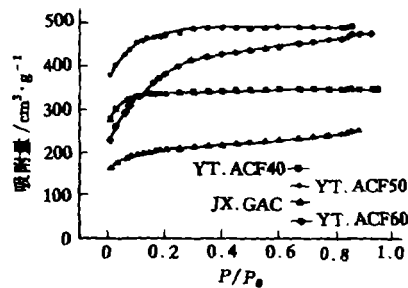


图 1 各种吸附材料的吸附等温线

吸附质: N_2 , 浴温: 77.35K (液氮)

Fig. 1 The isotherm polts of four adsorbents

2.1.2 二维气体模型-Henry 定律

从图 1 所有的吸附等温线可以看出：吸附的低压阶段 ($P/P_0 = 0-0.05$) 吸附量 D_m 与吸附质的气相分压成正比，这与 Henry 定律： $D_m = HP$ 的基本假设是相符的。

2.1.3 Langmuir, BET, D-A 和 D-R 方程的拟合

Langmuir 单层吸附模型、BET 方程、D-A 和 D-R 方程的拟合曲线见图 2—4。

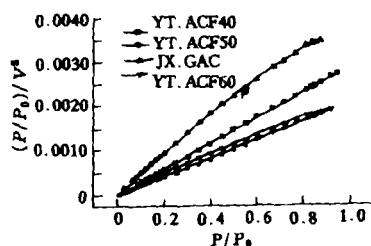


图 2 Langmuir 单层吸附模型的拟合曲线

Fig. 2 The fitting in with the Langmuir mode

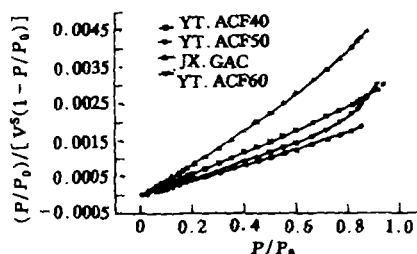


图 3 BET 方程的拟合曲线

Fig. 3 The fitting in with the BET mode

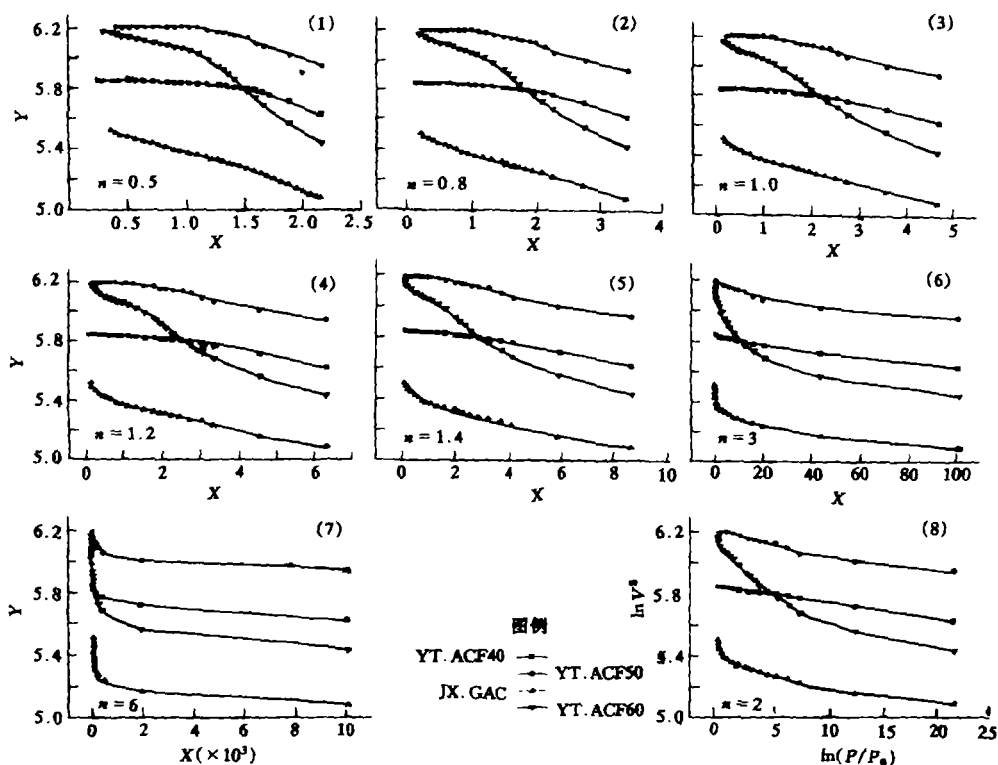


图 4 D-A, D-R 方程的拟合曲线

(1) — (7) D-A 方程, (8) D-R 方程

Fig. 4 The fitting in with the D-A, D-R equation

2.3 四种活性炭吸附材料的孔径分布

四种活性炭吸附材料的孔径分布比较如图 5 所示.

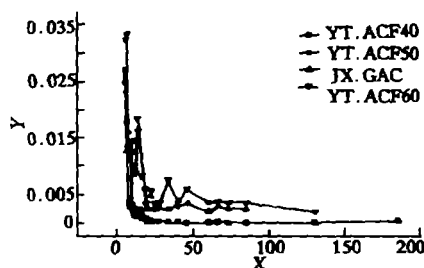


图 5 四种炭吸附材料的孔径分布 ($V_n - r$) 比较

Fig. 5 The comparison of the pore distribution of the four materials

由四种吸附材料对不同吸附模式拟合及它们的表面微观结构的比较可得:

(1) 吸附等温线 (图 1)、吸苯率、比表面积 (A_s) 三个表征量对吸附材料总体吸附性能的表征在本实验中呈非线性关系. YT-ACF50 的 A_s ($2327\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 最大, 但其吸苯率 (47.9%) 小于 YT-ACF60 的吸苯率 (61%), 可知吸苯率与总孔容成正比. YT-ACF60 (其烧失率为 94%) 的比表面积甚至小于 YT-ACF40, 其吸附等温线也与 GAC 的相似. 关于活性炭纤维的烧失率与其表面结构的关系将另外著文阐明.

(2) 对于 Henry 定律, 只有在很低压力 ($P/P_0 < 10^{-1}$) 时吸附质的吸附量 (V^*) 才与气相分压 (P/P_0) 成正比 (见图 1).

(3) 对于 Langmuir 单层吸附模型, 通过拟合曲线 (图 2) 可以得出: 低、中压段由于气相压力低, 不同吸附质表面均为单层吸附, 因此, 三个材料都符合的很好, 但在高压 ($P/P_0 > 0.5$) 段 GAC 的吸附曲线向下偏离.

(4) 对于 BET 模型, YT-ACF60 和 GAC 都符合的不好, 而 YT-ACF50 和 YT-ACF40 符合的好. 四者曲线两两相似 (见图 3).

(5) 对于 D-R 方程 ($n=2$ 的 D-A 方程), ACF40 和 ACF50 样品对其符合的相当好, 而 ACF60 与 GAC 材料相似, 它们的 D-R 拟合线明显的有两个斜率. D-R 方程的应用主要是针对多孔性吸附剂的微孔吸附, 因为 ACF 的特点是微孔直接开口于纤维表面, 而高烧失率的 ACF (以下称 HBACF) 因为微孔内壁的被破坏而和 GAC 一样, 大中孔、微孔并存^[13], 所以 ACF40 和 ACF50 有单一斜率, 而 ACF60 和 GAC 在低、高压段分别有两个斜率 (见图 4).

(6) 对于 D-A 方程, 四种材料分别在 n 为不同的值时符合线性. $n=0.8$ 时, GAC 的吸附符合线性; $n=1-1.2$ 时, ACF60 线性较好; $n=1.4$ 时, ACF50 线性好; $n=2$, 即 D-R 方程时, ACF40 的线性最好 (见图 4).

3 结 论

综上所述, 我们可知适当烧失率的 ACF (如 ACF40 和 ACF50) 的表面结构有以下特

点: (1) 比表面积大, (2) 无中、大孔, 微孔直接开口于纤维表面. (3) 孔径分布集中, 微孔 ($< 20\text{\AA}$) 容积占总孔容的 80% 以上.

N_2 气在 ACF 上的吸附等温线 (N_2 , 77.35K) 属于 BDDT 等温线分类的第一种类型. N_2 气在 HBACF 和 GAC 上的吸附等温线可认为是介于类型 I 和 II 之间的吸附. 可以认为 HBACF 和 GAC 在低压段的吸附行为类似于 ACF, 而在中、高压段发生了毛细管凝聚, 使吸附等温线上翘.

对于 Langmuir 模型, ACF 在表观上比 HBACF 和 GAC 符合的好, 但 ACF 显然不会发生单层定位吸附, 而只能认为 N_2 分子在 ACF 开口于表面的微孔中的吸附行为类似于 Langmuir 单层吸附模型 (微孔中只能排入极少量的 N_2 分子). 而 HBACF 和 GAC 由于在中、大孔出现多层吸附, 在高压区对 Langmuir 模型出现偏离.

对于 BET 方程, 吸附行为对其符合程度随吸附材料的微孔比例, 或比表面积的增加而变好. JX-GAC 偏离最大, ACF60 高压区偏离大, ACF40 和 ACF50 符合的最好. 可以认为中、大孔占一定比例的吸附质表面, 被吸附分子存在相互作用, 且这种作用随微孔的减少而增加.

N_2 在 ACF 上的吸附行为对 D-R 模式符合较好, 而 HBACF 和 GAC 就符合的不好. 因为 D-R 模式是针对于有大量微孔的吸附材料的微孔吸附行为. 而 N_2 在 HBACF 和 GAC 等有中、大孔的吸附材料表面的吸附不能很好地符合 D-R 模型.

D-A 方程的情况要复杂一些. 我们认为 n 值与材料的孔径分布有依赖关系, GAC 的孔径分布最宽泛, $n = 0.8$; ACF40 在四种材料中孔径分布最窄, $n = 2$; 而对于分子筛 (单一孔径的材料) n 要到 3—6. 因此, 孔径分布越窄, n 值越大.

参 考 文 献

- [1] 李左江等, 活性炭的研究进展. 活性炭, 1996, 1:16—22
- [2] 李左江, 王茂章等, PAN 基 ACF 的吸附性能及其分子筛效应的研究. 碳素技术, 1996, 4:24—29
- [3] 杨永岗, 贺福等, 碳纤维表面结构和性质的评价. 碳素, 1997, 1:13—20
- [4] Motoyuki Suzuki (日本), 活性碳纤维——基础和应用. 新型碳材料, 1994, 2:8—16
- [5] 陈宏健, 李启东等, ACF 的结构及其滤材特性的研究. 上海环境科学, 1998, 4:17—20
- [6] Alcaniz J et al., Methane Storage in Activated Carbon Fibers. Carbon, 1997, 35 (2):291—297
- [7] Meunier F et al., Second-Law-Analysis of Adsorption Refrigeration Cycles: The Role of Thermal Coupling Entropy Production, Appl. Therm. Eng., 1997, 17 (1):43—55
- [8] Ford et al., Chopped CF for Use as Electrode for Secondary Battery or as Additive to Enhance Electrical Conductivity. Brit. UK Pat. Appl. GB, 1996, 2:62—66
- [9] 章燕豪编著, 吸附作用——物理化学丛书. 1987, 62—71
- [10] 程传焯著, 表面物理化学, 1988, 234—249
- [11] Ueli Huber et al., A Generalization of Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore System in Strongly Activated Carbons. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, 67 (2):38—45
- [12] Stoeckli F, Centeno T A et al., Porous Structure of Polyarylamide-Based Activated Carbon Fibers. Carbon, 1996, 34 (10):1201—1206
- [13] Parra J B, Pis J J et al., Effect of Gasification on the Porous Characteristics of Activated Carbons from a Semianthra-Cite. Carbon, 1995, 33 (6):801—807

1998 年 9 月 30 日收到.

THE SURFACE STRUCTURE OF ACF AND ITS ADSORPTION MODE

Chen Hongjian Zhang Jing Li Qidong

(Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai, 200433)

ABSTRACT

The differences between the surface structures of ACF (Activated Carbon Fiber) and GAC (Granular Activated Carbon) have been studied. Up to now, the adsorption modes, such as Henry law, Langmuir mode, BET mode, D-R, D-A equation, are respectively suitable to different surface structures. Which mode is suitable to the ACF surface is not reported in the former papers. In this paper, the calculation and choose of the mode suitable to the ACF are carried out based on the research on the surface structure of ACF. Results and explanations are given.

Keywords: activated carbon fiber (ACF), surface structure, adsorption mode, D-A equation.