

# 空心活性碳纤维 SNACF 的织构 和表面化学结构的研究\*

曾汉民 郭锡坤

(中山大学高分子研究所)

## 摘 要

本工作借助透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射、X-射线光电子能谱 (XPS)、红外光谱和化学滴定等技术,研究了空心活性碳纤维 SNACF 的织构和表面化学结构特征。实验结果表明,SNACF 具有多孔性微晶碳结构,其表面存在着碱性官能团和羧基、酚基等酸性官能团及高氧化态硫(如磺酸及砷基类等)官能团。

活性碳纤维是本世纪七十年代迅速发展起来的一种纤维状的高效吸附材料,目前越来越广泛地引起人们的关注<sup>[1]</sup>。活性碳纤维的性能和结构与其原料及制备条件密切相关。我们依据磺化的空心氧化聚丙烯腈纤维的固有性能<sup>[2]</sup>,曾制得新型的、含氮、含硫的空心活性碳纤维 SNACF<sup>[3,4]</sup>。本文借助 TEM,SEM,红外光谱,X-射线衍射,XPS 和化学滴定等方法对 SNACF 的织构和表面化学结构进行研究。

## 实 验 部 分

### 活性碳纤维的制备

磺化聚丙烯腈纤维 (SOPANF)<sup>[2]</sup>  $\xrightarrow{\text{碳化}}$  含硫聚丙烯腈碳纤维 (SPANCF)  $\xrightarrow{\text{活化}}$  含氮、硫活性碳纤维 (SNACF)。

### 比表面积及微孔织构参数的测定

使用北京分析仪器厂制造的 ST-03 型表面与孔径测定仪。高纯氮气作载气,高纯氮气作吸附质,在液氮温度下吸附。测定比表面积时采用连续流动色谱法装置,工作桥流 140mA,气体总流速为 35—70ml/min。测定孔径时用双气路色谱法装置,工作桥流为 160mA,气体总流速为 18—70ml/min。

### 红外光谱

用美国 Perkin Elmer 580 B 型红外分光光度计。扫描范围 1800—800 $\text{cm}^{-1}$ ;扫描速度 26 分;样品用 KBr 压片,用 KBr 晶片作参比。

\* 1983年9月10日收到。

### X-射线衍射

用东德 TURM-62 型 X-射线衍射仪。条件:  $\text{CoK}_\alpha$ , 30KV15mA, 量程  $1.8 \times 10^4$ , 波动误差 2%, 扫描速度  $1^\circ/\text{分}$ 。

### 透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM)

用日本 HU-12A 透射电子显微镜及其扫描附件。TEM 样品用 Epon 812 环氧树脂包埋, 超薄切片; SEM 样品经真空镀金。

### 化学滴定

表面酸性官能团总量、羟基的含量、羧基含量、内酯基含量及碱性官能团总量的滴定与非空心的 PAN 基活性碳纤维 NACF 表面官能团的滴定方法一样<sup>[5]</sup>。

表面磺酸基含量的滴定: 将样品用 0.5N HCl 溶液浸洗数次, 用蒸馏水充分洗涤至洗出液呈中性 ( $\text{pH} = 7$ ), 将样品在  $150^\circ\text{C}$  真空干燥 12 小时, 然后将样品在 1N NaCl 溶液中  $25^\circ\text{C}$  浸泡 48 小时, 过滤; 用标准 NaOH 滴定滤液中 HCl 的生成量 (第一次交换容量)。又将样品在 1N NaCl 溶液中浸泡, 进行同样的操作数次, 直至交换容量为零止。各次交换容量的总和, 即为样品表面磺酸基的含量。

### X-射线光电子能谱

采用 PHI Model 550 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪, 测定活性碳纤维表面元素的化学结合状态。

### 密度测定

按照文献 [6] 方法测定密度。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 织构

表 1 示出用水蒸汽作活化剂时, 中等程度活化而得的 SNACF 的比表面积和其它织构参数 (表中“微孔”是微孔半径小于  $15-16 \text{ \AA}$  的孔)。表 1 中的总表面积 (即比表面积) 和平均微孔半径的数值与文献报道的其他类型活性碳纤维的典型值基本一致<sup>[7-9]</sup>。

表 1 SNACF 的主要织构参数

样品	总表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	非微孔表面 积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	微孔表面 积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	总孔体积 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	微孔体积 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	非微孔体积 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	平均微孔半 径 ( $\text{ \AA}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
SNACF	857.7	15.8	842.1	0.33	0.305	0.025	7.2	1.682

图 1 是 SNACF 的微孔孔径分布曲线。从图 1 可以看到 SNACF 的微孔孔径分布曲线明显存在着两个峰。这可能是由于 SPANCF 具有空心 (见图 3(a)), 活化时不仅纤维的外表面, 而且纤维的中空部位也可以被氧化刻蚀, 从而形成两类孔径不同的微孔。

SNACF 的微孔结构还可以从 TEM 直观地看到 (图 2)。微孔结构主要在活化阶段中形成, 即活化剂对微晶碳的晶棱进行氧化刻蚀使纤维产生孔结构。由于 SPANCF 中的微晶碳是一种高度乱层结构, 导致活化时被氧化刻蚀而形成的微孔的形状有所不同。

活化前后纤维表面形态的变化可以从扫描电子显微镜观察到。活化前 SPANCF 保留着其原料 SOPANF 固有的空心结构, 且内外表面 (内表面是指空心部位的表面)

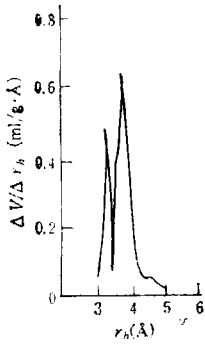


图1 SNACF 的微孔孔径分布曲线 (r<sub>h</sub> 为“水力半径”)

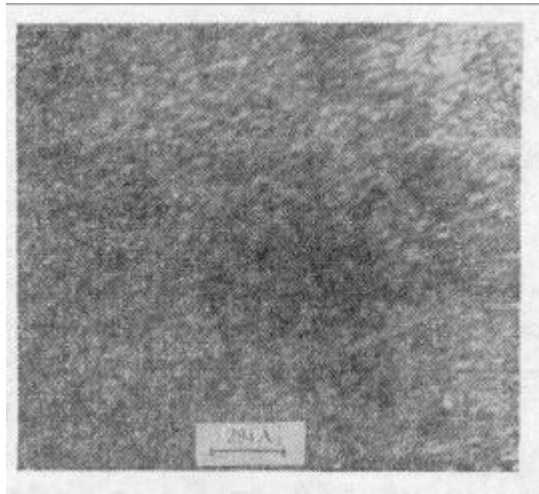


图2 SNACF 的横切面超薄切片的 TEM 图

较平滑(图 3(a)、(b)), 活化后生成的 SNACF 仍然保留着空心结构, 但内外表面形成了很多不均一的凹坑(图 3(c)、(d)). 这些 SEM 照片表明, 空心的 SPANCF 活化时, 活化剂不仅能氧化刻蚀它的外表面, 而且能进入空心部位氧化刻蚀它的内表面. 这样, 便有利于提高活化效率, 即是缩短活化时间且增大比表面积.

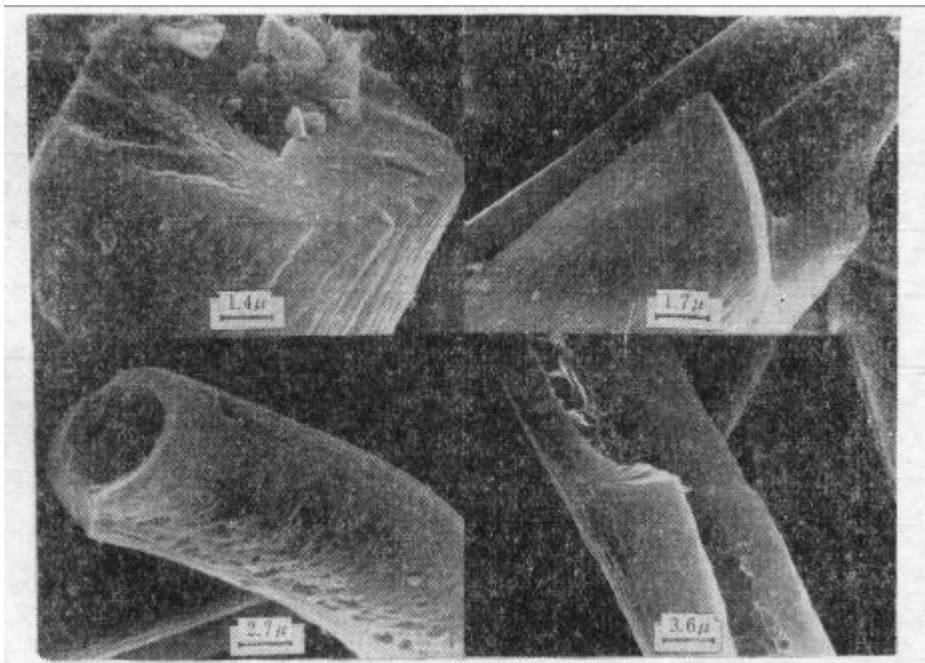


图3 空心碳纤维 SOPANCF (a)、(b) 和空心活性碳纤维 SNACF (c)、(d) 截面及纵剖面的 SEM 图

X-射线衍射的结果表明(见图 4), 非空心的活性炭纤维 NACF<sup>[9]</sup> 和本实验所得的空心活性炭纤维 SNACF 都是属于微晶碳(即无定形碳)结构, 但是 NACF 的衍射强度比 SNACF 强些, 表明 SNACF 的微晶碳结构更加紊乱些.

## 2. 表面化学结构

化学滴定 SNACF 表面官能团的结果如表 2 和表 3 (为了对比, 列出非空心的活性碳纤维 NACF 和粒状活性炭的数值)。

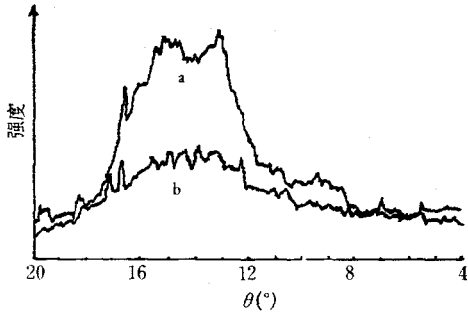


图 4 活性碳纤维 NACF (a) 和 SNACF (b) 的 X-射线衍射图

滴定碳表面的羧基人们曾采用醋酸钙法或者碳酸氢钠法。本工作中对比了这两种方法, 从表 2 可以看到, 醋酸钙法的数值都低于碳酸氢钠法。在滴定 NACF 表面羧基时我们已指出醋酸钙法数值偏低的可能性<sup>[5]</sup>, 这里必须指出的是, 由于 SNACF 表面存在着  $-SO_3H$  类这样的强交换基团, 将导致采用醋酸钙法时  $-COOH$  基被包藏得更加严重, 所以醋酸钙法的数值更加偏低。因此, 采用碳

酸氢钠法的数值表征样品的表面羧基含量合适些。

表 2 活性碳纤维消耗各种试剂的量

样品	试剂	$(CH_3COO)_2Ca$	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	HCl
	消耗试剂量 (meq/g)					
粒状活性炭		0.0472	0.0580	0.1004	0.1984	0.4151
NACF (水蒸汽活化)		0.0586	0.0675	0.2018	0.3373	0.4579
NACF (CO <sub>2</sub> 活化)		0.0459	0.0576	0.1214	0.2865	0.4210
SNACF (水蒸汽活化)		0.1002	0.1910	0.5697	0.6732	0.8783
SNACF (CO <sub>2</sub> 活化)		0.0901	0.1554	0.3218	0.4498	0.5996

表 3 经 HCl 处理后的样品\*与 NaCl 的交换容量

样品	交换条件 各次交换容量 (meq/g)	1N NaCl 溶液 pH = 7			1N HCl 溶液 用稀盐酸调至 pH = 3.8		
		第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
粒状活性炭		0.0110	0	0	0	0	0
NACF (水蒸汽活化)		0.0123	0	0	0	0	0
NACF (CO <sub>2</sub> 活化)		0.0115	0	0	0	0	0
SNACF (水蒸汽活化)		0.0911	0.0243	0	0.0782	0.0174	0
SNACF (CO <sub>2</sub> 活化)		0.0804	0.0201	0	0.0610	0.0174	0

\* 用 0.5N HCl 溶液反复浸洗数次, 用蒸馏水充分洗涤至洗出液呈中性 (pH = 7), 然后在 150°C 真空干燥 12 小时。

表 3 是对于 NaCl 交换容量的测定结果。从表 3 可看到, 样品在 pH = 7 的 NaCl 溶液中交换容量大于 pH = 3.8 的 NaCl 溶液中。这是因为当溶液 pH 值大于 6 时, 弱酸型交换基团(如 -COOH) 也能起一定的离子交换作用, 而当 pH 值调至 3.8 时, 弱酸型基团的交换能力被抑制, 只有强酸型交换基团才能起作用。当 pH = 3.8 时, 粒状活性炭和 NACF 的交换容量为零, 而 SNACF 仍具有一定的交换容量。这表明 SNACF 具有普通碳材料所没有的表面强酸型基团。

图 5 是 SNACF 的红外光谱(纵坐标放大)。它具有 1030cm<sup>-1</sup>、1152cm<sup>-1</sup>和 1170 cm<sup>-1</sup> 强而宽的特征峰(-SO<sub>3</sub>H 基及

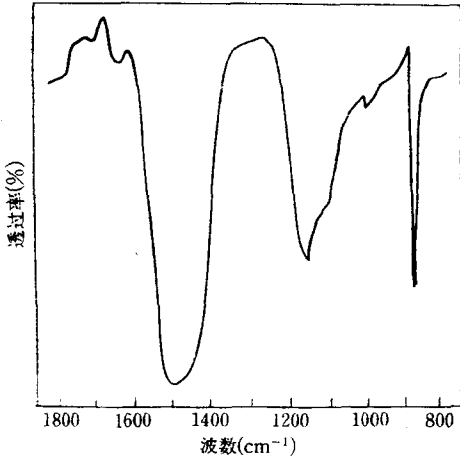
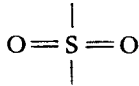


图 5 SNACF 的红外光谱(纵坐标放大)

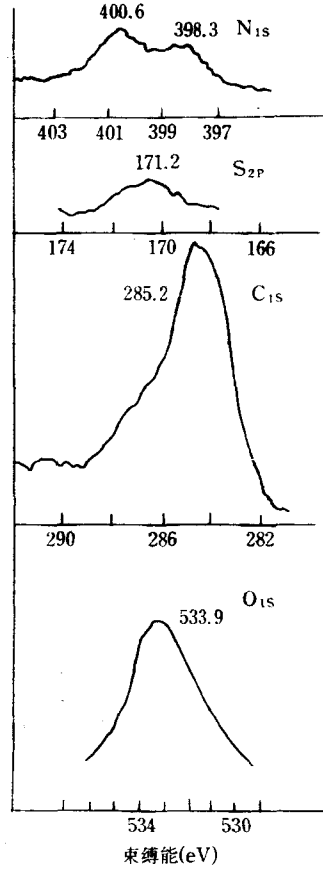
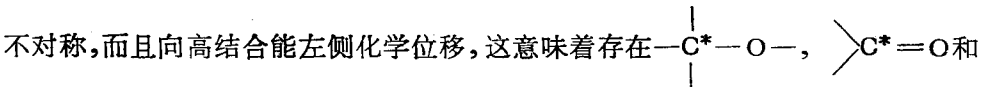


图 6 X-射线光电子能谱

基的 SO<sub>2</sub> 对称伸展振动), 结合表 3 的滴定结果, 我们认为 SNACF 表面含有一 SO<sub>3</sub>H 基。-SO<sub>3</sub>H 基的含量是它在 pH = 3.8 的 NaCl 溶液中各次交换容量的总和。

由于 SNACF 含有一 SO<sub>3</sub>H 基, 所以它消耗的 NaHCO<sub>3</sub> 毫克当量数应包括 -SO<sub>3</sub>H 基和 -COOH 基两部分, 即它的 -COOH 基含量必须由它消耗的 NaHCO<sub>3</sub> 毫克当量数减去 -SO<sub>3</sub>H 基的毫克当量数。按上述分析, 可将 SNACF 的表面官能团含量列于表 4。

图 6 是 SNACF 的 XPS 谱。可以看到, SNACF 含有亚胺结构 (N<sub>1s</sub> 峰在 400.7eV 左右) 和胺基或氮杂环结构 (N<sub>1s</sub> 峰在 398.3eV 左右)。此外, SNACF 能量位置为 171.2eV 左右还有 S<sub>2p</sub> 特征峰, 它是属于高氧态的硫, 如磺酸基及砷基之类。SNACF 的 C<sub>1s</sub> 谱峰明显



-\*COO- 等含氧官能团。在结合能(束缚能)为 533.9eV 左右出现强的 O<sub>1s</sub> 峰也表明其

表面存在着  $\text{>C-O}^*$  和  $\text{>C=O}^*$  结构<sup>[10,11]</sup>.

表 4 表面官能团含量

样 品	含量 (meq/g)	官能团					酸性功能团 总量	碱性功能团 总量
		-COOH	-OH	内酯基	-SO <sub>3</sub> H			
粒状活性炭		0.0580	0.0980	0.0424	0	0.1984	0.4151	
NACF (水蒸汽活化)		0.0675	0.1355	0.1343	0	0.3373	0.4579	
NACF (CO <sub>2</sub> 活化)		0.0576	0.1651	0.0638	0	0.2865	0.4210	
SNACF (水蒸汽活化)		0.0954	0.1035	0.3787	0.0956	0.6732	0.8783	
SNACF (CO <sub>2</sub> 活化)		0.0770	0.1280	0.1664	0.0784	0.4498	0.5996	

致谢: 本工作中 X-射线光电子能谱由上海材料研究所协助测试, 特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 曾汉民, 郭锡坤, 中大科研情报, 1981(1), 1.
- [2] 曾汉民, 丛广民, 郭锡坤, 简念保, 杨二全, 合成纤维工业, 1982(4), 35.
- [3] 曾汉民, 郭锡坤, 吴桂强, 环境科学丛刊, 1984, 5(2), 11.
- [4] 曾汉民, 郭锡坤, 潘纯华, 高分子通讯, 1985(6), 422.
- [5] 曾汉民, 郭锡坤, 合成纤维工业, 1984(3), 6.
- [6] 三机部六二一研究所编《用浸胶法测定高模量纤维拉伸性能试验方法》, 内部资料.
- [7] 永田洋文, 吉田正俊, 化学经济, 1977(4), 44.
- [8] Lin, R. Y., Economy, J., Appl. Polym. Symp., 1973, 21, 143.
- [9] Economy, J., Lin, R. Y., Appl. Polym. Symp., 1976, 29, 199.
- [10] [日] 染野 檀, 安盛岩雄编, 《表面分析》, 科学出版社, 1980年12月.
- [11] Ishitani, A., Carbon, 1981, 19(4), 269.

## INVESTIGATIONS ON THE TEXTURE AND SURFACE CHEMICAL STRUCTURE OF THE HOLLOW ACTIVATED CARBON FIBER SNACF

ZENG Hanmin and GUO Xikun

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University, Guangzhou)

### ABSTRACT

The texture and surface chemical structure features of hollow activated carbon fiber SNACF have been investigated by using techniques TEM, SEM, XPS, IR, X-ray diffraction and chemical titration etc. The experimental results showed that the SNACF is an activated carbon fiber containing N and S possessing porosity and microcrystalline-carbon structure with basic functional groups and acid functional groups -COOH phenolic-OH etc, as well as high-oxidized sulfur such as sulphonic acid functional groups on its surface.