

空心活性碳纤维 SNACF 的碳化-活化机理的研究*

曾汉民 郭锡坤 潘纯华**

(中山大学高分子研究所)

摘 要

本工作借助红外光谱、元素分析、比表面积测定等技术研究了空心活性碳纤维SNACF的碳化-活化机理。发现它与制备NACF的过程有明显不同：碳化过程中有硫氰酸气体释出，有带磺酸基的焦油状物排出，同时，含氮气体(HCN、NH₃)的释出量减少且释出温度提高；活化过程中可以获得更大的比表面积且活化时间可缩短。这与其原料的织构特征及化学成分有密切关系。

目前，活性碳纤维所采用的原料主要是纤维素纤维、酚醛纤维、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇纤维等^[1]。我们依据磺化的空心氧化聚丙烯腈纤维的固有特点^[2]，研制成具有优良吸附性能及选择性吸附功能的含氮、硫的空心活性碳纤维SNACF。本工作借助红外光谱、元素分析、比表面积测定等技术，较系统地研究了SNACF的碳化-活化机理，这对于制备新型活性碳纤维在理论和实际应用上都很有意义。

实 验 部 分

原料

磺化聚丙烯腈纤维(SOPANF)按照文献[2]方法制备。

活性碳纤维的制备

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

红外光谱

用日立260-50型红外分光光度计。扫描范围4000—250cm⁻¹；扫描速度6.5分；自动调节狭缝。气体试样用10cm气体池，KRS-5窗片作参比。焦油状物试样涂于硅片上，用空白硅片做参比。固体试样用KBr压片，KBr晶片作参比。

元素定性分析

用凯尔达尔法测定N；用肖尼格法测定S；用燃烧法测定C、H。

* 1983年9月10日收到。

** 参加本工作的尚有本校77级高分子专业学生于卫红和吕泓。

比表面积测定

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。采用连续流动气谱法装置, 工作桥流 140mA, 气体总流速为 35—70 毫升/分。

结果与讨论

SOPANF 的碳化过程

图 1 是 SOPANF 从 150℃ 升温至 950℃ 过程中生成气体的红外光谱。图中 (1)—(19) 是在高纯 N₂ 气氛中碳化 ((20)—(23) 是活化过程中生成的气体, 另讨论)。

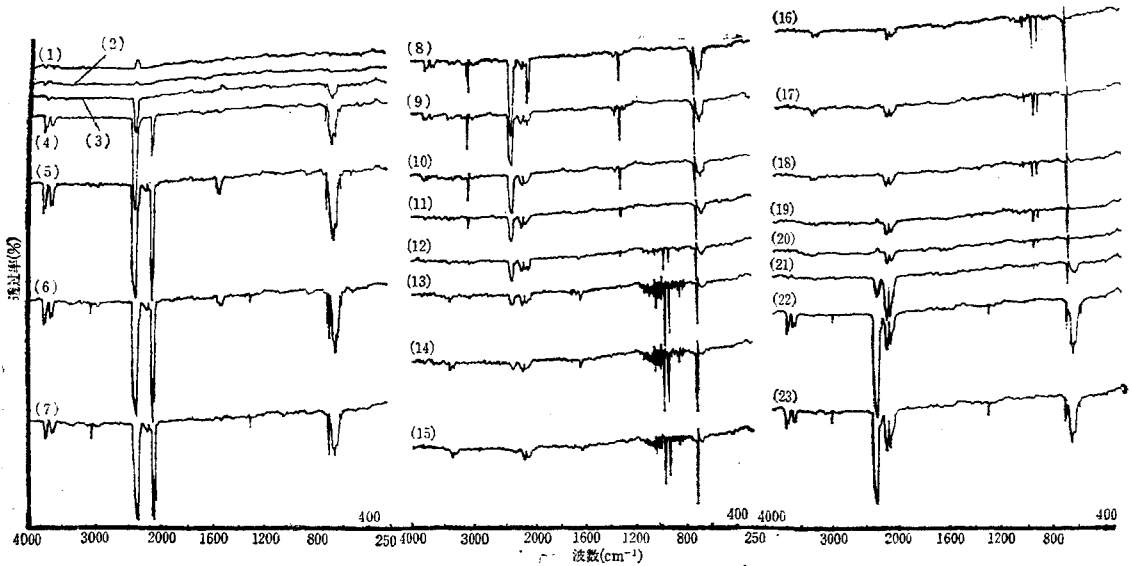


图 1 SOPANF 碳化、活化过程生成气体的红外光谱

550℃ 前, 升温速度为 5℃/分; 550℃ 起, 为 4℃/分。

(1)~150℃ (2)~200℃ (3)~250℃ (4)~300℃ (5)~350℃ (6)~400℃ (7)~450℃ (8)
 ~500℃ (9)~550℃ (10)~590℃ (11)~630℃ (12)~670℃ (13)~710℃ (14)~750℃ (15)
 ~790℃ (16)~830℃ (17)~870℃ (18)~910℃ (19)~950℃

从图 1 可以看到, SOPANF 除了类似于 OPANF 碳化时^[3], 可释放出 HCN、NH₃、CO₂、CO、CH₄ 之外, 还释出具有 2060—2075cm⁻¹ 特征峰的气体。从红外光谱标准谱图可知, 在 2060cm⁻¹ 附近有特征峰的绝大多数是含硫氰基的物质。据此, 我们设想这种气体是硫氰酸。下面的模拟化合物实验结果证实了这一设想。

硫氰酸可用硫氰化钾或硫氰化铵与无机酸作用来制备^[4]。我们用 50% 分析纯 H₂SO₄ 滴加到 KSCN 固体上, 收集其反应生成的气体作红外光谱测试, 结果如图 2。图 2 与图 1 的 (4)—(8) 中

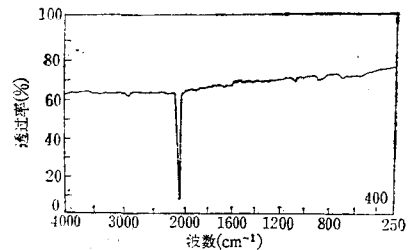


图 2 HNCN(HSCN) 气体红外光谱

2060—2075 cm^{-1} 峰的位置及形状都很一致,因此可判断 SOPANF 碳化过程中释出的具有 2060—2075 cm^{-1} 特征峰的气体是硫氰酸。

硫氰酸有正硫氰酸(HSCN)和异硫氰酸(HNCS)两种异构体,它们无法游离出来^[5]。而 HSCN 不稳定,在常温下分解,HNCS 较稳定,可存在于气相中^[6]。据此,可进一步推断

表 1 SOPANF 碳化过程释出的气体

气体种类	红外光谱图中主要吸收峰位置 (cm^{-1})	开始释出的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	释出高峰的温度 ($^{\circ}\text{C}$)
HCN	3340, 3280 720	250	810, 570
NH_3	1690, 1630 1170, 820	670	730
CO_2	3730, 3620 2330, 670	250	375
CO	2175, 2125	250	500, 670
CH_4	3025, 1310	300	540
HNCS(HSCN)	2060, 2075	300	350~400

2060—2075 cm^{-1} 峰气体的可能主要成分为异硫氰酸。它的释出是一个复杂的过程,其反应历程还有待于进一步研究。

关于释出 HCN、 CO_2 、CO、 CH_4 、 NH_3 的反应历程,在讨论 NACF 的碳化机理时已作了叙述^[3], SOPANF 的情况应与之类似,在此不赘述,但必须指出,这些气体的释出量及释出温度与 NACF 的情况有所不同,下面将进行讨论。这里先将 SOPANF 碳化过程生成的气体及其吸收峰位置、释出温度等列于表 1。

图 3 是表示 SOPANF 与 OPANF 碳化过程中生成气体量的差异(按红外光谱的原始谱图中各种气体吸收峰

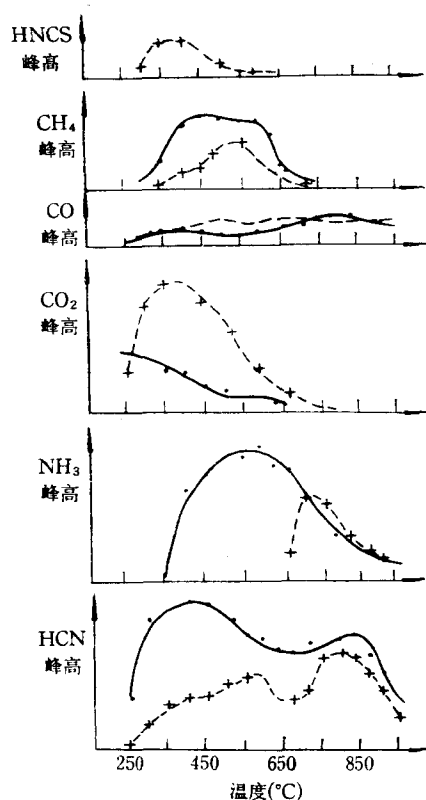


图 3 OPANF 和 SOPANF 碳化过程生成气体量的对比示意图

+...+...+ SOPANF; ····· OPANF

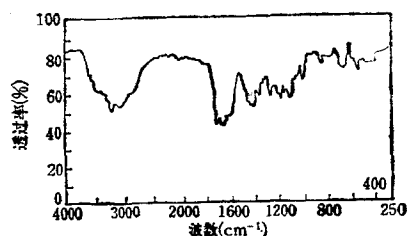
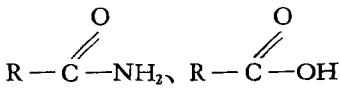


图 4 SOPANF 碳化过程生成的焦油状物的红外光谱

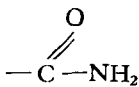
高的比例来表示)及其释出温度不同的示意图。从图 3 能更明显地看到, SOPANF 的碳化过程除了释出硫氰酸之外, 还与 OPANF 的碳化过程有如下几点不同: ①在整个过程中, SOPANF 释出的 HCN 量都比 OPANF 少, 而且 OPANF 的 HCN 主要在 350—450°C 时释出, SOPANF 在这个温度区间释出的 HCN 量却少得多。 (2)从整个过程来看, SOPANF 释出的 NH₃ 量比 OPANF 少得多。 另外, SOPANF 在 670°C 左右才有 NH₃ 释出, 730°C 为最高峰; 而 OPANF 在 350°C 就有 NH₃ 释出, 590°C 为最高峰。 (3) SOPANF 释出的 CO₂ 量比 OPANF 多得多。 (4) SOPANF 释出 CH₄ 量比 OPANF 少。

图 4 是 SOPANF 碳化过程排出的焦油状物的红外光谱。从图 4 可以看到: SOPANF 与 OPANF 类似的是也排出

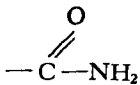


物质^[3]; 明显不同的是—CN 峰大为减弱, 而—OH 峰有所加强, 并且出现—SO₃H 基峰 (1040cm⁻¹、1200cm⁻¹), 指纹区上也多了许多吸收峰。 这表明 SOPANF 碳化过程裂解出的低级腈类比 OPANF 的大为减少, 而裂解出的有机物种类比 OPANF 的更为复杂, 同时, 排出了带有磺酸基的物质。

图 5 是 SOPANF 在高纯氮气气氛中以 150°C 升温至 950°C 过程中纤维的红外光谱。 从图 5 可以看到, 纤维的非碳成分被排除及微晶碳组元形成等情况与 OPANF 的类似^[3], 必须指出的是, SOPANF 比 OPANF 多了一—SO₃H 峰及



峰 (1660cm⁻¹): 这两个峰都随温度升高而减少。 到 250°C 时 (图 5 的 (4)), 红外光谱上的一—SO₃H 峰已不明显。 到了 350°C 时 (图 5 的 (6)),



峰也不明显。 这表明它们可能有相当一部分被排除成焦油状物。

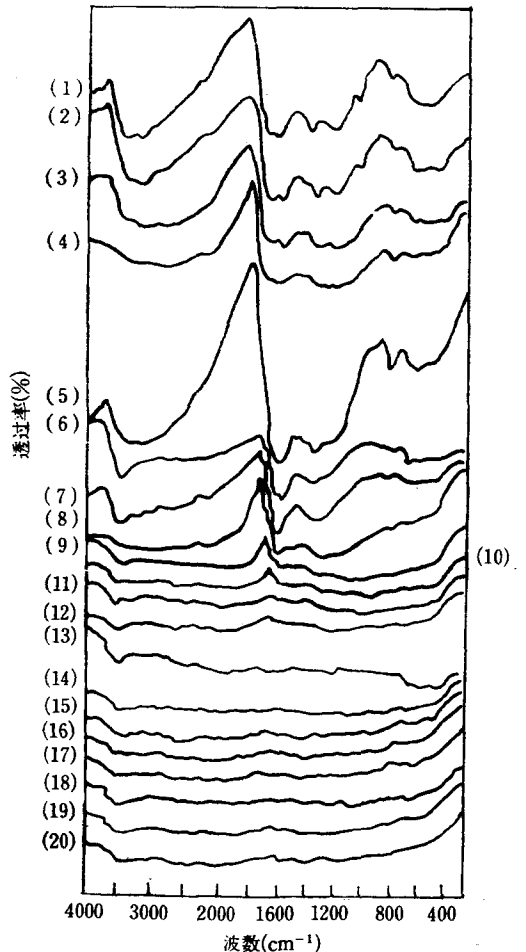


图 5 SOPANF 碳化过程的红外光谱

550°C 以前升温速度为 5°C/分; 550°C 起为 4°C/分。

- (1) SOPANF (2) ~150°C (3) ~200°C (4) ~250°C
- (5) ~300°C (6) ~350°C (7) ~400°C (8) ~450°C (9) ~500°C
- (10) ~550°C (11) ~590°C (12) ~630°C (13) ~670°C
- (14) ~710°C (15) ~750°C (16) ~790°C (17) ~830°C
- (18) ~870°C (19) ~910°C (20) ~950°C

SPANCF 的活化过程

用水蒸汽在 950°C 活化 SPANCCF 过程中生成的气体的红外光谱见图 1 的 (20)~(23)。各谱图所对应的活化时间为: (20)~2 分钟, (21)~4 分钟, (22)~6 分钟, (23)~8 分钟。

从图 1 的(20)~(23)可以看到, SPANCF 活化时生成气体的情况与 PANCF 的类似, 有关其反应已在讨论 PANCF 的活化时作了叙述^[3], 这里不赘述。此外, 还与 PANCF 一样, 活化过程是一个造孔过程。在活化过程中, 纤维主要通过其碳晶棱在高温下被活化剂氧化刻蚀形成大量微孔而增大其比表面积。比表面积与活化剂、活化温度、活化时间的关系如图 6、图 7 所示。从图 6、图 7 可以看到如下几个规律: (1) 比表面积随活化温度的

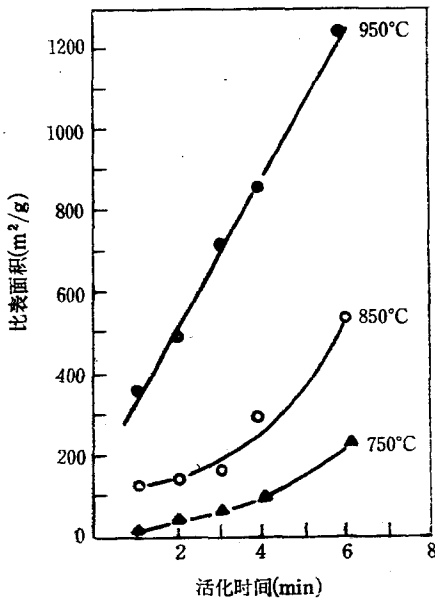


图 6 SPANCF 的比表面积与活化温度及活化时间的关系

(水蒸汽活化) 气体流速 600ml/分

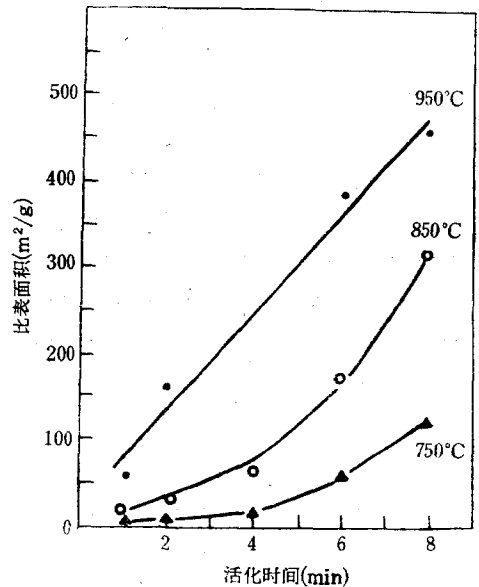


图 7 SPANCF 的比表面积与活化温度及活化时间的关系

(CO₂ 活化) 气体流速 600ml/分

升高明显增大; (2) 比表面积随活化时间的增长而增大, 但在 950°C 活化时, 比表面积随时间呈线性增大, 在 850°C 在 750°C 活化时, 初期一段时间内比表面积增大较缓慢, 经过一定活化时间后才随时间增大较快; (3) 用水蒸汽比用 CO₂ 活化时容易获得更大的比表面积。这些规律也与 PANCF 活化时的情况一样^[3]。但是, 必须指出, SPANCF 的活化时间可以缩短且可以使生成的 SPANCF 具有更大的比表面积。这可能是由于 SPANCF 具有空心结构^[7], 导致有利于增大活化剂与碳反应的接触面积。

图 8 示出比表面积与活化剂流速的关系。从图 8 可以看到, 与 NACF 类似^[3], 形成 SPANCF 同样出现气固异相反应的特征。但在相同活化剂流速的活化条件下, 所得的 SPANCF 比 NACF 具有更大的比表面积。

表 2 是纤维元素分析结果。从表 2 可以看出, SOPANF 经碳化后纤维的 H、N、S、O

含量减少, 而 C 的含量大为增加。这是因为 SOPANF 脱出了硫氰酸及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 HCN 、 NH_3 、 $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 等。随着非碳元素的大量排除, C 含量相应增加。但活化后纤维的 C、N 含量有所减少, 而 O、H 含量增加, 这种变化趋势与 OPANF 碳化后进一步活化时相

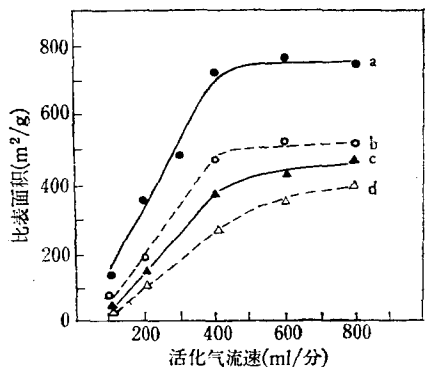


图 8 比表面积与活化气体流速的关系 (950°C 活化)

a. SNACF 水蒸汽活化 3 分钟; b. NACF 水蒸汽活化 6 分钟; c. SNACF CO_2 活化 6 分钟; d. NACF CO_2 活化 10 分钟

表 2 SOPANF 及其碳化、活化后的化学组分

样 品	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O* (%)
SOPANF	47.76	4.42	15.82	3.77	28.23
SPANCF	81.43	1.34	8.02	0.81	8.40
SNACF	72.86	3.28	7.70	0.60	15.56

* 氧的含量是由 100% 减去其它元素含量而得。

似^[3], 但变化程度有所不同。必须指出, SNACF 的氧含量比 NACF 多。这表明 SOPANF 碳化后形成的 SPANCF 比 OPANF 碳化后形成的 PANCF 在活化剂作用下发生更剧烈的氧化反应, 导致所制得的 SNACF 具有较多的含氧官能团。

参 考 文 献

- [1] 曾汉民、郭锡坤, 中大科技情报, 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、潘纯华、于卫红、吕泓, 合成纤维工业, 1983(4), 13.
- [4] B. M. 罗吉昂诺夫, B. A. 卡赞斯金, И. И. 克努尼杨茨, M. M. 谢来亚金, H. H. 米尔尼柯夫主编, 于同隗、孙立三、于同芬译, 《有机化合物的反应及其研究方法》第八册, 科学出版社, 1964年10月第一版。
- [5] 《化工辞典》, 燃料化学工业出版社, 1969年8月第一版。
- [6] 《无机化学》编写组编, 《无机化学》下册, 人民教育出版社, 1978年3月第一版。
- [7] 曾汉民、郭锡坤, 高分子通讯, 1985(6), 429.

STUDIES ON THE CARBONIZING-ACTIVATING MECHANISM OF THE HOLLOW ACTIVATED CARBON FIBER SNACF

ZENG Hanmin, GUO Xikun and PAN Chunhua
(*Research Institute of Polymer, Zhongshan University, Guangzhou*)

ABSTRACT

By using the infrared spectroscopy, elemental analysis and mensuration of specific surface etc techniques, we have investigated the carbonizing-activating mechanism of the hollow activated carbon fiber SNACF. Experimental results have demonstrated that the mechanism features of preparation of SNACF are remarkably distinct from those obtained from NACF. In the case of SNACF, during the carbonization process thiocyanic acid gas ($2060\text{--}2075\text{ cm}^{-1}$ peak) and tar-like substance with $-\text{SO}_3\text{H}$ groups were released. Moreover, the released amount of gas containing N (HCN , NH_3) decreases while its release temperature is higher as compared with those of NACF. During the activating process more specific surface can be obtained, and the time of activation can be decreased. These differences are closely associated with the texture features of precursors used and their chemical composition.