

碳化树脂全孔结构分析*

谈启明 纪淑敏

(天津师范大学化学系,天津)

史作清 何炳林

(南开大学高分子化学研究所,天津)

摘 要

本文阐述了改良的MP法,对含中孔和微孔的碳化树脂,用改良的MP法计算其微孔分布;用模型法计算其中孔分布,两种方法分析和表示其全部孔结构分析。

关键词 氮吸附等温线、BET 表面积、孔分布

碳素吸附剂和催化剂载体是广泛应用的多孔性物质,其中,活性碳是最熟知的。本世纪五十年代以来,又制备了孔径范围4—9 Å的多性碳^[1],通常称为碳分子筛。它具有耐温、耐酸、对水亲合性低、有一定孔径和筛分分子等特点,和无机分子筛相比,它无催化活性和对有机物有较强亲合力,因而也很有吸引力^[10]。

近年来,应用苯乙烯-二乙烯苯共聚大孔树脂碳化,可制备强度较高的碳化树脂^[2],其性质和碳分子筛相似,也具有耐温、耐酸和吸附性能好等特性。由于它的孔结构受碳化前树脂孔结构和制备过程条件的影响,和碳分子筛相比,其孔分布范围要宽广一些,在吸附和催化过程中,孔效应不尽相同,值得进一步探讨。

碳分子筛氮吸附等温和无机分子筛的相仿^[3],类似 LANG MUIR 型,它的孔结构可根据吸附等温线用MP法方便估算。而碳化树脂的吸附等温线要复杂一些,在较低相对压力下,和碳分子筛的类似,而相对压力较高时,出现滞后回线,如单独用MP法或模型法计算都难以获得合理的孔结构数据。有些作者^[5]用MP法和模型法相结合,得到含微孔和中孔物质的全部孔结构分析。

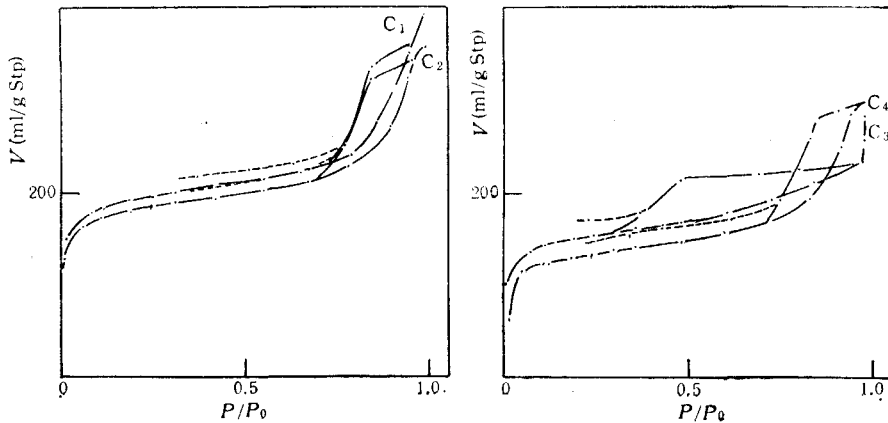
根据碳化树脂的这一特点,本文采用改良的MP法和模型法相结合的方法,分析某些碳化树脂的全部孔结构,获得了满意的结果。

实 验 部 分

用三元氮吸附装置^[4],将被测样品分别装入样品管中,在110°C和10⁻⁴ TORR条件下进行真空脱气1小时,撤去加热装置,等降至室温后,向系统充高纯氮气至一定压力,在相对平衡压力0.02—0.99范围内测定样品的氮吸附量,绘制吸附等温线。

共测定了编号: C₁、C₂、C₃和C₄的碳化树脂氮吸附等温线,见图1和图2。

* 1988年11月28日收到。

图1 碳化树脂 C₁、C₂、C₃、C₄ 的氮吸附等温线

计 算

1. BET 比表面 (S_{BET}) 计算

所谓 BET 比表面是应用 BET 方程作图求解 V_m 后, 计算的被测试样的比表面 (S_{BET}), BET 方程如下:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1-1)$$

式中 P 为平衡压力; P_0 为饱和压力; V 为平衡压力 P 时吸附气体体积(标准状态下); V_m 为单分子层覆盖的气体体积(标准状态下); C 为常数。

通常取相对压力 (P/P_0) 0.05—0.35 范围内数据进行计算, 然后用 $P/V(P_0 - P)$ 对 P/P_0 作图, 求得 V_m 。对于含大量微孔的碳化树脂, 在相对压力低于 0.3 时, 一部分微孔已被填满, 使它丧失部分孔表面积, 随相对压力增高, 吸附量增加受到限制, 在这种情况下, BET 线将向上弯曲, 为了反映全部表面积, 简便办法是取较低压力下 BET 线的直线部分求解 V_m 。当被吸附气体用氮气时, 按下式计算 BET 比表面:

$$S_{\text{BET}} = 4.356 \cdot V_m / W \quad (1-2)$$

式中 W 为样品的重量 (g)。

2. 孔分布计算

图 1 中吸附等温线标志所测碳化树脂含有微孔和中孔, 曾用模型法一直计算到微孔部分, 未能得到可对照的结果。Mikkail 提出, 用 MP 法估算微孔部分, 再用模型法估算中孔部分, 二者的和构成全部孔结构分析^[5]。

对于碳化树脂这类多孔性物质, 直接用 MP 法估算其微孔分布会遇到困难, 因为它们所含的中孔表面积和微孔表面积相比不可忽略, 在低压微孔填充时, 未填充孔表面上同时发生吸附, 应把总吸附量看做微孔填充量与未填充孔表面吸附量的和; 另外考虑到不同孔型的孔表面和孔体积的关系, 可以推导出我们称之为改良的 MP 法微孔分布计算方法, 它和 MP 法一样都是基于吸附体积和吸附层厚之间的关系求孔组表面积。现将改良的 MP 法阐述于后。

(1) 改良的 MP 法微孔分布计算公式

(i) 槽型微孔:

如图 2 所示槽型孔, 当相对平衡压力 x_t 时, 未发生孔填充, 总表面为 S_0 上吸附了 t_0 厚的气体, 则吸附体积 V_0 为

$$V_0 = S_0 \cdot t_0 \quad (2-1)$$

当相对平衡压力由 X_0 增至 X_1 时, 平均壁间距 \bar{D}_1 的孔组被填充, 未填充的孔表面由 S_0 降至 S_1 , 在比表面 S_1 上吸附了 t_1 厚的气体, 则吸附量 V_1 为:

$$V_1 = \frac{(S_0 - S_1)}{2} \cdot \bar{D}_1 + S_1 t_1 \quad (2-2)$$

对任一吸附剂, $S_0, S_1, \dots, \bar{D}_1, \bar{D}_2, \dots$ 都是定数, 求 V 对 t 的导数, 得:

$$S_1 = \left(\frac{dV}{dt} \right)_1 \quad (2-3)$$

用式(2-3)减去式(2-1)得:

$$\bar{D}_1 = \frac{2[(V_1 - V_0) - (S_1 t_1 - S_0 t_0)]}{(S_0 - S_1)} \quad (2-4)$$

平均壁间距 \bar{D}_1 的计算孔容为:

$$\Delta V_1 = \frac{(S_0 - S_1)}{2} \cdot \bar{D}_1 \quad (2-5)$$

如此类推, 当相对平衡压力由 X_{i-1} 增至 X_i 时得:

$$S_i = \left(\frac{dV}{dt} \right)_i \quad (2-6)$$

$$\bar{D}_i = \frac{2[(V_i - V_{i-1}) - (S_i t_i - S_{i-1} \cdot t_{i-1})]}{(S_{i-1} - S_i)} \quad (2-7)$$

$$\Delta V_i = \frac{(S_{i-1} - S_i)}{2} \cdot \bar{D}_i \quad (2-8)$$

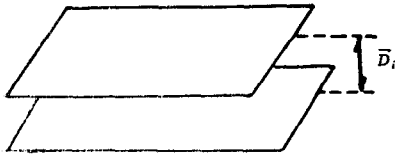


图 2 槽型孔断面 \bar{D}_i 为平均壁间距

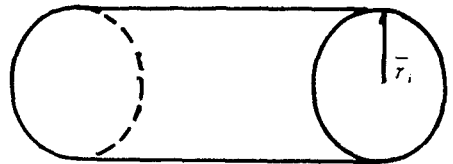


图 3 圆筒型微孔 \bar{r}_i 为孔组平均半径

(ii) 圆筒型微孔:

同理, 对图 3 所示圆筒型微孔, 当相对平衡压力由 X_{i-1} 增至 X_i 时, 可得:

$$S_i = \left(\frac{dV}{dt} \right)_i \quad (2-9)$$

$$\bar{r}_i = \frac{2[(V_i - V_{i-1}) - (S_i t_i - S_{i-1} t_{i-1})]}{(S_{i-1} - S_i)} \quad (2-10)$$

$$\Delta V_i = \frac{(S_{i-1} - S_i)}{2} \cdot \bar{r}_i \quad (2-11)$$

式中, S_i 为相对平衡压力 X_i 时未填充孔表面积, t_i 为吸附层厚, ΔV_i 为平均半径 \bar{r}_i 的孔组计算孔容。从上述推导中, 无论对槽型微孔或圆筒型微孔, 都得到 $S_i = (dV/dt)_i$ 关系, 因此, 可以根据 $V-t$ 曲线求相应相对平衡压力范围内填充的孔组表面积, 进一步按孔型分别计算孔的壁间距孔径和孔容。

(2) 中孔分布模型法计算公式

在本文中, 计算碳化树脂中孔分布的模型法公式, 采用严继民和张启元所推导的孔分布计算公式^[6]:

$$(i) \text{ 槽型(平行板)孔: } \Delta V_i = R_i \left(\Delta V_i - 2\Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{\bar{d}_j} \cdot \Delta V_j \right) \quad (2-12)$$

式中 ΔV_i 为第 i 组孔体积; ΔV_i 为相对压力由 X_{i-1} 降至 X_i 时所蒸发出的凝聚液及吸附层减薄的总量; d_j 为壁间距;

$$R_i = \frac{\bar{d}_i}{\bar{d}_i - 2\bar{t}_i}, \quad \bar{d}_i = \frac{1}{2} (d_{i-1} + d_i);$$

t_i 为吸附层厚, $\Delta t_i = (t_{i-1} - t_i)$ 。

$$(ii) \text{ 圆筒型孔: } \Delta V_i = R_i \left(\Delta V_i - 2\Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{\bar{r}_j} \Delta V_j + 2\bar{t}_i \Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{\bar{r}_j^2} \Delta V_j \right) \quad (2-13)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots$$

式中 $R_i = \left(\frac{\bar{r}_i}{r_i - \bar{t}_i} \right)^2$; $\bar{t}_i = \frac{1}{2} [t(r_{i-1}) + t(r_i)]$; $\Delta t_i = [t(r_{i-1}) - t(r_i)]$ 。

(3) 孔分布计算结果可靠性判据

和模型法中采用的判据一样, 仍然采用 BET 比表面和实测最大孔容为判别孔分布计算结果的依据, 即:

用改良 MP 法计算的微孔孔组表面和用模型法计算的中孔孔组表面积累计和与 BET 比表面相比, 相差低于 10%; 另外用改良 MP 法计算的微孔孔组孔容和模型法计算的中孔孔组孔容累计和与实测最大孔容相比, 相差低于 10%。

计算结果与讨论

从测量的样品吸附量数据中, 取相对压力 0.05—0.3 间的值, 按 BET 方程作图求解, 分别求得碳化树脂 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 的 BET 比表面, 结果见表 1。同时, 还可算出 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 的 BET 方程中常数 C 值, 分别为 205、297、389 和 118。

由图 1 吸附等温线划分各样品属于吸附分支和脱附分支的测量值, 按严继民和张启元著“吸附与凝聚”中表 4、6 的孔组划分, 用计算机插值, 计算相对压力 0.9684—0.004834 间各相邻孔组间实验吸附量差值 ΔV_i , 因为测定 C_4 吸附量, 从平衡相对压力 0.01586 开始测量的, 用模型法计算中孔分布时, 只能计算至 0.01801 (孔组壁间距 11.63 Å)。根据图 1 中吸附等温线滞后迴线形状, C_1 和 C_2 按圆筒型孔模型计算中孔分布, 将上述插值结果输入计算机用公式(2-12)计算; 而 C_3 和 C_4 则按槽型孔模型, 用公式(2-13)计算。

然后再用计算机插值, 因为 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 相应的 BET 方程中常数 C 值大于 100, 选用 C 值 50—200 范围的相对压力和氮吸附层厚关系, 将插值得到的相对压力对吸附量

表 1 碳化树脂孔结构计算值和实测值比较*

样品	孔 径 范 围 (Å)										累计值 $\Sigma \Delta V_i$ (ml/g) $\Sigma \Delta S_i$ (M ² /g)	V_{EXP} (ml/g)	S_{BET} (M ² /g)	$\frac{\Sigma \Delta V_i}{V_{EXP}}$	$\frac{\Sigma \Delta S_i}{S_{BET}}$	备注
	模 型 法 计 算					改 良 MP 法 计 算										
	304~208	208~152	152~104	104~52	52~22	22~11	10~8	8~6.4	0.0042	0.01027						
C ₁	ΔV_i	0.01029	0.00378	0.00042	0.21776	0.08189	0.0541	0.02756	0.1633	0.5557	0.5377	708.3	1.03	1.03	从吸附分支 用圆筒型孔模 型计算	
	ΔS_i	0.81	0.40	0.10	69.52	38.26	79.01	51.55	489.57	729.34						
C ₂	ΔV_i	0.02517	0.01027	0	0.2067	0.07997	0.06031	0.00418	0.17994	0.56782	0.5646	733	1.01	1.00	同上	
	ΔS_i	2.00	1.31	0	66.35	38.32	88.37	8.36	529.13	734.09						
样品	孔 径 范 围 (Å)										累计值 $\Sigma \Delta V_i$ (ml/g) $\Sigma \Delta S_i$ (M ² /g)	V_{EXP} (ml/g)	S_{BET} (M ² /g)	$\frac{\Sigma \Delta V_i}{V_{EXP}}$	$\frac{\Sigma \Delta S_i}{S_{BET}}$	备注
	模 型 法 计 算					改 良 MP 法 计 算										
	326.73~ 211.32	211.32~ 153.06	153.06~ 102.53	102.53~ 50.71	50.71~ 20.72	20.72~10	10~8	8~6.4	0.01511 <th>0.02491 <th>0.00334 <th>0.0832 <th>0.03079*</th> <th>0.06342 <th>0.1008</th> </th></th></th></th>	0.02491 <th>0.00334 <th>0.0832 <th>0.03079*</th> <th>0.06342 <th>0.1008</th> </th></th></th>						
C ₃	ΔV_i	0.00537	0.0057	0.01511	0.06258	0.0832	0.03079*	0.06342	0.1008	0.36697	0.3596	560	1.02	0.97	从吸附分支 用槽型孔模型 计算。	
	ΔS_i	0.12	0.64	2.48	18.39	53.35	32.65	150.36	290.94	548.95						
C ₄	ΔV_i	0.00334	0.00504	0.02491	0.24239	0.04841	0.01741**	0.05500	0.08361	0.48035	0.4590	524	1.05	0.98	从吸附分支 用槽型孔模型 计算。	
	ΔS_i	0.26	0.57	4.20	71.16	29.07	18.25	129.80	261.30	514.66						

* 表中: S_{BET} 为 BET 比表面; V_{EXP} 为实验测定值; ΔS_i 为孔组表面积; ΔV_i 为内孔组孔容; V_{EXP} 值取相对压力 0.9684 处实验吸附量;

** 壁间距 19.48 和 18.22 Å 孔组取模型法计算结果。

数据变换为吸附层厚对吸附量的数据,输入计算机计算各吸附层厚时的样品保留表面积,再用改良的 MP 法公式计算微孔部分的孔组表面积和孔容。

严继民等的中孔分布计算公式(2-12)和(2-13)基于 Kelvin 方程推导的,其应用范围约为孔径 10—2000 Å 之间^[11];对槽孔,应用范围为壁间距 20 Å 以上。

按国际理论化学和应用化学学会(IUPAC)通过命名原则,MP 法的应用范围为孔径 6—20 Å^[12]。因此,改良的 MP 法也一样。

计算孔分布时,对圆筒型孔、孔径 10 Å 以上的取公式(2-12)的计算结果,孔径 6—10 Å 的取改良的 MP 法计算结果;对槽型孔、壁间距 20 Å 以上的用公式(2-13),壁间距 6—20 Å 则用改良 MP 法,计算结果见表 1。

表 1 中计算值和实验测定值对比,相差低于 10%,可以认为计算时孔型选择和计算结果合理,更详细的分布数据可方便地用孔分布图表示,见图 4。

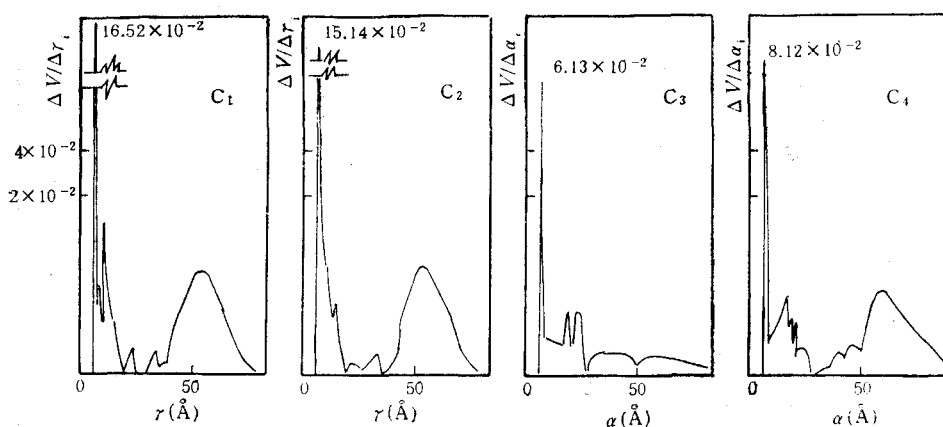


图 4 碳化树脂 C₁、C₂、C₃ 和 C₄ 的孔分布曲线

在相对压力 0.1 以下,图 1 中样品的氮吸附等温线曲线变化陡峭, ΔV_i 较大,而孔组孔径低于 10 Å,用模型法计算的孔组孔容和表面积将很大,对 C₁ 和 C₂ 计算至 6 Å,而对 C₃ 和 C₄ 计算至孔壁间距 10.21 Å 的孔组,计算机输出的 C₁、C₂、C₃ 和 C₄ 的结果累计孔容和累计表面积分别为: 2.409ml/g 和 6285.93M²/g、2.361ml/g 和 5982.86M²/g、0.356 ml/g 和 321.10M²/g 以及 1.049ml/g 和 1212.56M²/g。显然,这不符合实际。因此,对图 1 中这样类型的等温线不能用模型法计算微孔分布。

将图 1 中碳化树脂的氮吸附等温线和 Mikhail 等报道的 Davidson 03 硅胶的^[7]比较,后者类似 Langmuir 型吸附等温线,没有滞后回线,中孔甚少,无需考虑中孔表面吸附对总吸附量的影响。而碳化树脂则不同,在计算微孔填充时必须扣除未填充表面吸附对总吸附量影响,在这样基础上推导的改良的 MP 法公式(2-7)和(2-8),用于计算碳化树脂微孔孔径和孔容时,所得结果变化有序,大小均在 IUPAC 规定的微孔范围内,其与模型法计算的中孔部分累计值,可与 BET 表面积及实测孔容值对照。

图 4 中 C₁ 和 C₂ 的孔分布曲线相近,表 1 中所列数据表明, C₂ 的实测孔容和 BET 表面积比 C₁ 的稍大;在 6.4—8 Å 范围内 C₂ 的孔组孔容和孔组表面积也比 C₁ 的大。实际

上 C_1 和 C_2 是同一种树脂在同样条件下碳化的、碳化后, C_1 未处理、 C_2 经水蒸汽活化, 在 800°C 或更高温度^[8]水蒸汽活化, 可除去孔中裂解产物, 使微孔进一步开放, 故 C_1 和 C_2 的孔分布差别真实地反映了制作过程对碳化树脂孔结构的影响。在高温下, 短暂氧化扩孔或局部绝氧缩孔^[13], 使碳化过程复杂了, 尚不能有效地控制其对孔结构影响, 加之碳化前树脂孔结构差异, 因此, C_1 和 C_3 、 C_4 的孔分布各异, 计算用的孔模型也不同, 尚未找出规律。测量非碳化树脂、粘合成型的无机分子筛和其它多孔固体材料时, 常常得到象图 1 中这类吸附等温线, 用本文中介绍的全孔结构分析方法计算这类样品孔分布, 是很现实的。MP 法借助吸附层厚-吸附量曲线分析微孔结构, 故不能像模型法那样按孔径有规律变化计算。虽然这是目前唯一能算出数据的方法, 但仍有不同看法^[9]。当然, 对改良的 MP 法也会有这样的看法, 因此, 尚须进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Dacey, J. R. Thomas, D. G., *Trans. Faraday Soc.*, 1954, (50), 740.
- [2] 何炳林、于燕生、王补森, 高分子通讯, 1982, (4), 220.
- [3] Bansal, R. C., Dhama T. L. and Parkash, SAT, *Indian J. Chem.*, 1980, (19A), 1146.
- [4] 谈启明、董为毅, 化学通报, 1987, (10), 53.
- [5] Mikhail, R. Sh. and Robens, E., *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces*, JOHNWILEY, New York, 1983, 181.
- [6] 严继民、张启元, 吸附与凝聚, 科学出版社, 1979, 155—159.
- [7] Mikhail, R. Sh., Brunauer, S. and Bodor, E. E., *J. Colloid and Interf. Sci.*, 1968, (26), 45.
- [8] SPITZER, Z., BIBA, V. and KADLEC, O., *Carbon*, 1976, (14), 151.
- [9] Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces* (Third Edition), John Wiley, New York, 1976, 625.
- [10] Walker, P. L., Austin, L. G. and Nandi, S. P., *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker, Cd. P. L., (Marcel Dekker, New York 1966), (2), 257—371.
- [11] 同[5] 175.
- [12] 同[5] 181.
- [13] Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., Kaverov, A. T. and Kasatohkin, *Izvest. Acad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1961, (1), 29.

THE COMPLETE PORE STRUCTURE ANALYSIS OF CARBONIZED RESINS

TAN Qiming, JI Shumin, SHI Zuoqing and HE Binglin

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

In that paper, an improved MP method is described. Pore size distribution for carbonized resins containing both micropores and mesopores were calculated by using the improved MP method and model method, respectively. The complete pore structure analysis results can be expressed by the sum of the results from these two methods.

Key words Nitrogen adsorption isotherm, BET surface area, Pore size distribution