

沥青氧化纤维制备活性炭纤维 过程中孔隙结构的变化

沈曾民 张学军

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘 要: 以通用级沥青氧化纤维为原料经水蒸气活化制得沥青基活性炭纤维(PACF), 讨论了工艺参数对 PACF 的比表面积、孔结构(孔容、孔径大小及分布)的影响。结果表明, PACF 的比表面积随着活化温度的提高(850 ~ 950)而增加, 同时, 孔径变大, 孔径分布变宽; 在相同最终活化温度下(900), PACF 的孔径及其分布随着水蒸气通入温度的不同而发生变化。

关键词: 沥青基活性炭纤维; 孔结构; 比表面积; 活化
中图分类号: TQ 342.741

引 言

作为一种新型的高效吸附剂, 活性炭纤维的吸附和脱附性能要大大优于一般活性炭, 其原因在于前者具有特殊的形态、较高的比表面积(SSA)和独特的孔结构^[1]。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类, 孔径小于 2 nm 的孔称为微孔, 孔径在 2 ~ 50 nm 的孔称为中孔, 孔径在 50 nm 以上的孔称为大孔^[2]。通过对活性炭和活性炭纤维的孔结构进行研究发^[3]现: 活性炭纤维孔径分布窄, 微孔丰富且存在于纤维的表面, 有少许中孔, 基本上没有大孔。而活性炭的孔径分布宽, 含有相当数量的中孔和大孔。由于吸附作用以微孔为主, 所以, 在相同条件下, 活性炭纤维的吸附效果和速率远远高于活性炭。尤其是在低浓度吸附时, 活性炭纤维更显示出独特的优势。

活性炭纤维的独特孔结构是在活化过程中逐渐形成的。毫无疑问, 原料纤维、活化工艺及参数(温度、时间、活化剂种类和用量)对产品的结构和性能起着关键性的作用。本文, 以沥青氧化纤维为原料, 水蒸气为活化剂, 选择不同的活化工艺参数制得一系列活性炭纤维, 以考察活化过程中纤维比表面积和孔结构的发展及变化。

1 实验部分

1.1 PACF 的制备

以沥青氧化纤维为原料, 采用立式炭化/活化炉, 氮气为保护气, 加热升温至所需活化温度 t (700 ~ 950), 通入水蒸气($N_2 : H_2O = 1 : 1$, 体积比), 恒温 30 min 后, 冷却至室温, 制得样品。改变水蒸气通入温度 t_g (400 ~ 800), 升温至 900 , 恒温 30 min 后, 冷却至室温, 制得样品。

1.2 PACF 的比表面积及孔结构的测试和表征

采用美国产 ASAP 2000M 吸附仪, 样品在 300 、0.133 322 Pa 下脱气 10 h 以上, 以氮气作吸附质, 在液氮温度(77.4 K)下进行吸附。由测得的吸附等温线采用 BET 法计算总比表面积(S), 由相对压力为 0.98 时的氮吸附值换算成液氮体积得到总孔体积(V), 由厚度法^[4]计算微孔表面积(S_i)和微孔体积(V_i), 由 S 与 S_i 之差和 V 与 V_i 之差分别得出非微孔的比表面积($S_{n,i}$)和孔体积($V_{n,i}$), 由 Horvath-Kawazoe 法^[5]计算平均微孔孔径(d)及其分布。

2 结果与讨论

2.1 活化工艺对比表面积和孔容的影响

沥青氧化纤维的活化, 本质上就是碳原子与活化剂发生氧化反应从而在纤维体相形成孔隙的过程。同其它化学反应一样, 温度直接影响着活化反应的发生和进程。

活化温度的确定因活化剂而异。碳与水蒸气发生明显反应大约在 700 ℃，故以 700 ℃为最低的最终活化温度。改变最终活化温度所制得 PACF 的比表面积和孔容列于表 1。

表 1 中数据表明，总比表面积、微孔的比表面积和非微孔的比表面积均随着活化温度的提高而增加；总孔容、微孔孔容也是如此，而非微孔孔容变化有些复杂。随着活化温度的升高（从 700 ℃到 900 ℃），微孔比表面积所占比例（ S_i/S ）由 87.7 % 上升到 91.0 %，其孔容所占比例（ V_i/V ）由 83.9 %

增至 87.4 %。但 950 ℃活化时， S_i/S 却减至 73.9 %， V_i/V 降至 67.4 %。此结果源自于高温（950 ℃）活化时，活化反应非常剧烈，生成大量气态副产物（CO，CO₂，H₂）。这些物质向孔外扩散，致使纤维孔径变大，所以 S_i/S 和 V_i/V 均减少。

由于不同结构的碳材料与水蒸气的反应各异，为了深入研究活化过程中因纤维结构的变化所引起的不同活化结果，在保持最终活化温度（900 ℃）相同的条件下，考察了水蒸气通入温度的变化对 PACF 的比表面积和孔容的影响，其结果如表 2 所示。

表 1 活化温度对 PACF 比表面积和孔容的影响

Table 1 Effect of activation temperature on specific surface area and pore volume of PACF

t / ℃	S / (m ² ·g ⁻¹)	S_i / (m ² ·g ⁻¹)	$S_{n,i}$ / (m ² ·g ⁻¹)	S_i/S / %	V / (mL·g ⁻¹)	V_i / (mL·g ⁻¹)	$V_{n,i}$ / (mL·g ⁻¹)	V_i/V / %
700	367	322	45	87.7	0.188 3	0.157 9	0.030 4	83.9
750	390	349	41	89.5	0.210 9	0.182 6	0.028 3	86.6
800	474	428	50	90.3	0.299 2	0.239 4	0.091 3	80.0
850	657	597	60	90.7	0.345 6	0.306 0	0.040 0	88.5
900	1 150	1 047	103	91.0	0.543 4	0.475 1	0.068 3	87.4
950	1 726	1 275	451	73.9	0.824 1	0.555 8	0.268 3	67.4

表 2 水蒸气通入温度对 PACF 的比表面积和孔容的影响

Table 2 Effect of steam inlet temperature on specific surface area and pore volume of PACF

t_g / ℃	S / (m ² ·g ⁻¹)	S_i / (m ² ·g ⁻¹)	$S_{n,i}$ / (m ² ·g ⁻¹)	S_i/S / %	V / (mL·g ⁻¹)	V_i / (mL·g ⁻¹)	$V_{n,i}$ / (mL·g ⁻¹)	V_i/V / %
400	1 186	1 069	117	90.1	0.556 5	0.483 2	0.073 3	86.8
500	1 762	1 596	166	90.6	0.794 1	0.689 0	0.105 1	86.8
600	904	842	62	93.1	0.499 8	0.424 3	0.075 5	84.9
700	978	900	78	92.0	0.483 4	0.432 6	0.050 8	89.5
800	1 253	1 137	116	90.7	0.587 4	0.514 9	0.075 5	87.7

由表 2 可知，水蒸气通入温度的不同影响着纤维的比表面积和孔容。对于沥青氧化纤维而言，在升温过程中发生纤维的炭化反应和水蒸气对纤维的活化反应。于低温（400 ~ 500 ℃）通入水蒸气时，纤维的碳网络结构尚未形成。随着温度的升高，碳网络结构逐渐形成，但其排列规整性较纯炭化过程中差。这种松散结构在高温活化时易发生活化反应，故产品比表面积较大；于 600 ℃通入水蒸气时，由于此时纤维中碳骨架结构基本形成，而活化反应并不明显，所以产品的比表面积较小。随着水蒸气通入温度的提高（700 ~ 800 ℃），活化反应逐渐剧烈，

产品比表面积逐渐变大。简而言之，在整个过程中，炭化和活化为同时发生的反应。最终纤维的性能和结构取决于何时、何种反应占据主导地位。

2.2 活化工艺对孔径的影响

活性炭纤维的孔径是决定其吸附性能的主要指标之一，这是因为吸附剂的孔径大小决定着可被其吸附的物质分子量的大小，进而影响着它的应用领域。活化温度对所得产品孔径的影响如表 3 所示。

随着活化温度的提高，纤维中的有序结构逐渐增多。由于有序碳的反应活性较低，水蒸气活化刻蚀有序碳成孔难度稍大，故纤维的孔径逐渐变小。

但是，活化温度进一步提高后，活化反应变得强烈，则孔径有所增加。

表 3 活化温度对 PACF 平均孔径的影响
Table 3 Effect of activation temperature on mean pore diameter of PACF

$t/$	$d/ \text{ nm}$
700	0.54
750	0.49
800	0.47
850	0.46
900	0.54
950	0.61

在相同最终活化温度(900)下，不同温度通入水蒸气所得 PACF 的平均孔径见表 4。

表 4 水蒸气通入温度对 PACF 平均孔径的影响
Table 4 Effect of steam inlet temperature on mean pore diameter of PACF

$t_g/$	$d/ \text{ nm}$
400	0.56
500	0.55
600	0.52
700	0.53
800	0.55

由表中数据可知，尽管最终活化温度相同，但是水蒸气通入温度的不同导致了纤维平均孔径大小的不同。400 时通入水蒸气，纤维结构不致密，反应活性高，故孔径较大。随着通入温度的升高，纤维结构致密化，活化反应不明显，孔径有所减小。但 700 以后，活化反应变得剧烈，活化成孔增多，孔径变大。相比较而言，水蒸气通入温度的影响程度要小于最终活化温度的影响。

2.3 活化工艺对孔径分布的影响

决定活性炭纤维吸附效率的因素除了比表面积、孔容和孔径外，便是孔径分布。即使纤维的比表面积和孔容均相同，因孔径分布之不同，其吸附效果也不同。孔径分布窄，在选择性吸附某一特定物质时，有效吸附孔多，吸附速度快，可用作分子筛；孔径分布宽，则吸附物质范围广，但选择性吸附差，只是普通意义上的吸附剂。对于活性炭纤维而言，孔径分布窄是其一个突出的特点和优点。

图 1 中，随着活化温度逐渐增加，样品的孔径分布先是变窄而后又变宽。其原因在于活化温度低时，沥青氧化纤维中尚未形成大量有序碳结构，反应

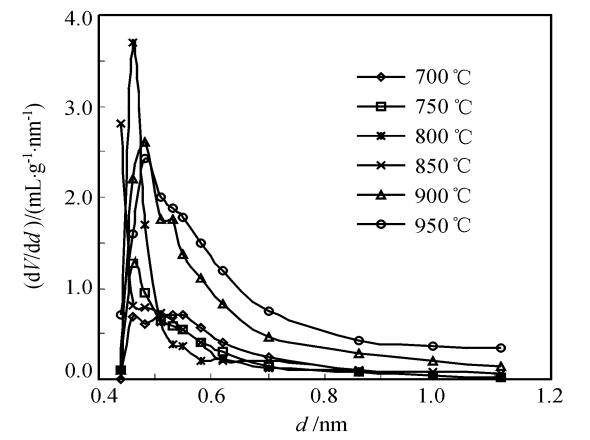


图 1 活化温度对 PACF 孔径分布的影响
Fig. 1 Effect of activation temperature on pore diameter distribution of PACF

活性高的无定形碳与活化剂发生反应，生成的孔径分布较宽。随着活化温度的提高，800 以后，沥青氧化纤维渐渐完成向沥青炭纤维的转变。此时与水蒸气发生反应的大部分是有序碳，活化程度相对小，反应所生成的孔大小规整，故而孔径分布变窄。进一步升高活化温度(900)，反应剧烈，活化程度加重。由于碳与水蒸气的活化反应为气固反应，成孔后，二者发生进一步反应存在扩散因素，所得活化产品的孔径分布变宽。

在相同最终活化温度(900)下，改变水蒸气的通入温度，所得 PACF 的孔径分布如图 2 所示。

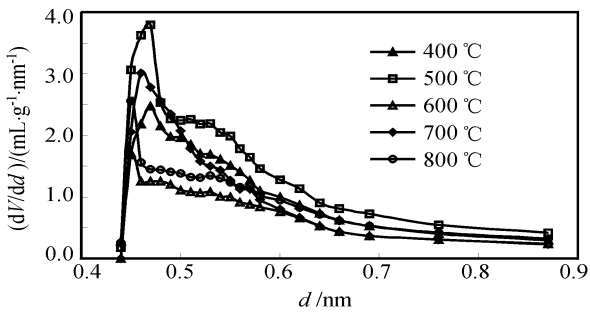


图 2 水蒸气通入温度对 PACF 孔径分布的影响
Fig. 2 Effect of steam inlet temperature on pore diameter distribution of PACF

由图 2 可知，尽管最终活化温度相同，在不同温度下通入水蒸气，所得纤维的孔径分布也有所改变。经计算，600 ~ 700 之间通入活化剂时，孔径小于 0.7 nm 的孔占 77 % 以上，孔径在 1.0 nm 以上

的孔所占比例少于 8 %。低于或高于此温度时,前者比例下降,后者比例上升。此结果源于活化过程中炭化与活化反应的共同作用。

3 结 论

(1) 随着活化温度的提高(700 至 800),活性炭纤维的孔径变小,而后(850 至 950)变大;孔径分布先变窄而后变宽。

(2) 在相同最终活化温度下(900),通入水蒸气温度的不同导致活性炭纤维的孔结构发生变化。本实验中,于 500 通入水蒸气所得产品性能最好。

(3) 该工艺下制得活性炭纤维的孔径主要分布在 0.44 ~ 0.70 nm 之间。

参 考 文 献

- [1] Suzuki M. Activated carbon fiber: Fundamentals and applications. Carbon, 1994, 32(4): 577
- [2] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chem, 1985, 57(4): 603
- [3] 池上繁, 岛崎贤司. 活性炭纤维‘ファイナガード’的技术和用途. JETI, 1986, 34(11): 73
- [4] Lippents B C, de Boer J H. Study on pore system in catalysis V: The t method. J Cat, 1965, 4(3): 319
- [5] Horvath G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. J Chem Eng Japan, 1983, 16(8): 470

Pore structure changes of pitch-based oxidized fiber during preparation of activated carbon fiber

SHEN Zeng-min ZHANG Xue-jun

(Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Pitch-based activated carbon fiber was produced by different activation parameters from oxidized fiber of isotropic pitch, and the effect of parameters on the specific surface area and pore structure (volume, pore size and its distribution) was discussed. The results indicated that pore diameter became larger and its distribution became wider with the increase of activation temperatures from 850 to 950. Although the final activation temperature(900) was kept unchanged, pore structure varied with steam-inlet temperature.

Key words: pitch-based activated carbon fiber; pore structure; specific surface area; activation

(上接第 28 页)

Studies on the crystallization behavior of flame retarded PET

JIANG Hai-hong¹⁾ JIANG Zhi-guo¹⁾ ZHOU Heng-jin¹⁾ JIN Ri-guang¹⁾
GU Lian-bao²⁾ HAN Shu-qiang²⁾ MAO Zhi-hua²⁾

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) Resin Application Research institute, Beijing Yanshan Petrochemical Industry Corporation, Beijing 102500, China)

Abstract: Three kinds of flame retardants were added into PET chips with different contents and the mixtures were melt blended. Crystallization behavior of flame-retarded PET was studied by using DSC measurement. The results indicate that T_g , T_{gc} , T_m , T_{mc} of flame retarded samples reduce with the presence of flame retardants. Those also make the crystallization of PET easier in the low temperature range, but more difficult in the high temperature range.

Key words: flame retardancy; poly(ethylene terephthalate); crystallization