

新型碳材料的制备、结构表征及其吸附性能的研究

专业：高分子化学与物理

硕士研究生：陈凤婷

指导教师：曾汉民教授

摘 要

碳材料是一种既老且新的材料，用途相当广泛，在人们的生产、生活中发挥着重要的作用。新型碳材料的开发一直是材料科学工作者们致力研究的课题，当中包括了开发活性炭等传统碳材料的新原料与新制备工艺，研制纳米金刚石、富勒烯等新品种，还有其功能化、应用新领域的拓展等等。本论文围绕剑麻茎基活性炭和纳米金刚石两种新型碳材料的制备、结构表征及其吸附性能，开展了一些基础性的研究工作，内容主要包括如下几个方面：

1、剑麻茎基活性炭（SSAC）的制备及其结构表征

以天然剑麻的茎部为原料，采用水蒸汽活化的方法，通过改变活化条件制备了一系列剑麻茎基活性炭（SSAC）产品，并运用多种现代分析测试手段系统地研究了活化温度和活化时间对 SSAC 的孔结构、微晶结构和表面化学结构的影响。研究表明，水蒸汽活化制得的 SSAC 具有较高的比表面积和发达的孔隙结构，除微孔外，还含有大量 2nm 以上的中孔。升高活化温度和延长活化时间可使比表面积提高，并有利于中孔的形成，但收率减少，同时强度下降。

XRD 分析显示，SSAC 属于类石墨微晶乱层结构。随着活化程度的提高，层间距 d_{002} 增大，堆叠厚度 L_c 不断降低，相应的堆叠层数也不断减少，表明水蒸汽的氧化蚀刻使石墨片层越来越松散，无序度增加。

SSAC 表面含有较丰富的含氧官能团，主要是酚羟基、醚基、羰基（酮基）、羧基和内酯基等。延长活化时间可使表面含氧官能团总量增加，而提高活化温度则会使单键氧官能团 $C-O$ 进一步氧化成双键氧官能团 $C=O$ 或 $O-C=O$ 。

2、剑麻茎基活性炭（SSAC）吸附性能的研究

较深入地研究了剑麻茎基活性炭（SSAC）的液相和气相吸附性能、中孔吸附性能和氧化还原吸附性能，并与其他几种植物基活性炭进行对比。实验结果表

明, SSAC 对水溶液中的碘、苯酚和亚甲基蓝具有较高的吸附量, 对多种有机溶剂饱和蒸汽也有良好的吸附-脱附性能; 由于结构中含有丰富的中孔, 因而能有效吸附分子尺寸较大 (2.09nm) 的维生素 B12 分子, 其吸附量大大超过微孔为主的椰壳基活性炭 CAC4 和竹质活性炭 BAC; 并具有氧化还原功能, 能将 Au^{3+} 还原为单质 Au 并吸附在表面上。过程中既有物理吸附, 也有氧化还原吸附。吸附量不仅与比表面积有关, 还受吸附剂表面化学结构的影响。

由此可见, SSAC 具有较强的吸附能力, 有望在气、液相吸附, 黄金的冶炼和回收等某些用途上部分取代椰壳活性炭。虽然 SSAC 的吸附量和氧化还原能力仍远远比不上剑麻基活性炭纤维 SACF, 但在相同的制备条件下, 其得率是后者的 4 倍, 而且原料价廉易得, 具有优良的性能/价格比, 强度也比 SACF 大。此外, SSAC 含有较丰富的中孔, 在分离吸附大分子物质、催化剂载体和电池电极材料等方面也有很好的应用前景。

3、纳米碳与纳米金刚石的结构与特性研究

爆轰法合成金刚石是近十几年发展起来的一项新技术, 用这种方法获得的是纳米级的金刚石粉。收集爆轰后的黑灰经不同方法纯化处理后可得到: 用酸加热回流处理的纳米碳粉 S1, 用浓硝酸氧化提纯的纳米金刚石 S2 和用铈盐氧化提纯的纳米金刚石 S3, 并采用多种分析测试手段和方法对其结构与特性进行了研究和表征。

XRD 结果表明, 爆轰法获得的是立方结构的金刚石, 其晶胞常数比常规块体金刚石略大; 这种纳米金刚石粒子呈较规整的球形, 粒径约为 3~5nm, S1 中因含有石墨和无定形碳, 粒径比较不均匀, 约为 2~6nm。它们极容易发生团聚, 形成疏松而多孔的结构, 具有一定的比表面积。样品中微孔很少, 都是以中孔和大孔为主, 且孔径都集中在 17nm 附近; 样品表面含有多种表面含氧官能团, 包括羟基、羰基、羧基、醚基和酯基等。不同的氧化提纯方法对表面官能团的种类和数量有影响, 用浓硝酸处理主要是使 C—O 增多, 而用铈盐处理则表现为 C=O 的增多; S1~S3 在空气中的热稳定性较差, 500℃ 以上时急剧失重, 至约 600℃ 完全氧化。用浓硝酸处理的 S2 热稳定性要比用铈盐处理的 S3 稍好。

由于具有大量的表面基团和高度的晶格缺陷, 加上纳米尺寸效应, 样品呈现很强的化学活性和吸附能力。虽然比表面积不大, 但其对有机溶剂蒸汽有较高的

吸附量,对某些有机蒸汽的吸附量甚至超过比表面积和微孔体积比它高得多的椰壳基活性炭 CAC4。吸附量主要取决于其中孔结构和表面化学性质。

实验证明,用铈盐氧化法能够对爆轰灰进行有效的提纯,所制备的纳米金刚石结构与性能和浓硝酸法获得的产物相近。与浓硝酸提纯相比,铈盐提纯的得率更高。反应可在较低的温度(40~60℃)下进行,而且操作简单、安全,对设备的要求低,环境污染较小。如果氧化前先用酸处理去除部分无定形碳和金属杂质,可提高提纯效率。其缺点是处理时间较长,而且铈盐用量较大,使提纯成本增加。

关键词: 剑麻茎基活性炭, 纳米碳, 纳米金刚石, 结构表征, 吸附性能

Studies on the Preparation of Novel Carbonaceous Materials and Their Structures and Adsorption Properties

Master Candidate: Chen Fengting

Supervisor: Professor Zeng Hanmin

Abstract

Carbonaceous materials are widely used and play an important role in many fields. The research and development of novel types of carbonaceous materials is a topic which scientists are much concerned. In this dissertation, two types of novel carbonaceous materials are prepared, including sisal stalk-based activated carbon (SSAC) and nanometer-sized diamond obtained by explosive detonation. The influences of preparation conditions on their structures and adsorption properties have been thoroughly studied. The following three aspects are discussed in details:

1. Preparation of SSAC and their structure characterization

A series of sisal stalk-based activated carbon (SSAC) have been prepared by steam activation. The influences of activation temperature and time on the development of pore structure, crystalline structure and surface chemical structure of SSACs are studied by means of Surface Area & Pore Size Analyzers, XRD and XPS. The results showed that SSACs contain not only micropores but also mesopores. Higher specific surface areas and mesopore volumes can be obtained by increasing activation temperature and time. SSACs are turbostratic graphite-like microcrystallites, and the distance between layers (d_{002}) decreased with the increase of activation temperature and time. There are some kinds of oxygen-containing groups on the surface of SSACs, such as C-OH, C=O, COOH and ester, etc. C-O could be further oxidized to C=O or O-C=O under high activation temperature.

2. Studies on the adsorption properties of SSAC

The adsorption properties of SSACs have been studied and compared with several other plant-based carbonaceous adsorbents: coconut-shell activated carbon(CAC4), bamboo activated carbon(BAC) and sisal-based activated carbon fiber(SACF). The adsorption conducted onto these carbons included: liquid-phase adsorption of phenol, iodine and methylene blue; the adsorption of vitamin B12 in mesopores; the adsorption of organic solvent vapor and the redox adsorption of Au^{3+}

from aqueous solution. It indicated that the adsorption properties are SACF> BAC> SSAC > CAC4 in general. The adsorption capacities are not only determined by specific surface area and pore structure of the adsorbents, but also by the functional groups on their surfaces.

The activation conditions also have a great effect on the adsorption properties of SSACs. The higher the activation temperature or the longer the activation time is, the larger the adsorption capacities can be obtained.

The results showed that SSAC have good adsorption properties, and it can reduce Au^{3+} into Au effectively, so it is very promising to replace CAC in some uses such as water treatment, environment control and resources recovery. What's more, it contains abundant mesopores, and could be used as adsorbents of big molecules (e.g. V_{B12}), catalyst carriers and electrode materials.

3. Studies on the structures and characteristics of nanometer-sized diamond obtained by explosive detonation

Nanometer-sized carbon (S1) was prepared by explosive detonation, and it is the mixture of nanometer-sized diamond, amorphous carbon and graphite. Pure nanometer-sized diamonds were obtained by removal of graphite and amorphous carbon using concentrated nitric acid and $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$ as oxidants, named S2 and S3 respectively. Their structures and characteristics were studied thoroughly by XRD, FTIR, XPS, Raman spectroscopy, TG, DTA, TEM and other means. X-ray diffraction showed that the nanometer-sized diamond obtained by detonation is cubic diamond crystallites, and the sizes of particle are about 3~6 nm. IR spectra and XPS indicated the existence of $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{OH}$. Their thermal stabilities are not so good as normal diamond in air. When the temperature is above 500°C , the velocity of oxidation is very fast. All samples exhibit high chemical reactivities and have good adsorption properties towards various kinds of organic solvent vapor, especially those which have oxygen-containing groups. The structures and characteristics of S2 and S3 have a little difference due to different purification treatments.

The results showed that $\text{Ce}^{4+} + \text{HNO}_3$ is an effective way to obtain pure nanometer-sized diamond with lower processing temperature and less pollution in comparison with concentrated nitric acid. The products combine the properties of both diamond and nano-particles, which present a good prospect in many fields.

Key words: sisal stalk-based activated carbon, nanometer-sized carbon, nanometer-sized diamond, characterization of structure, adsorption properties

目 录

└─ 文摘

└─ 英文文摘

└─ 第一章、前言

└─ 1.1 活性炭的研究进展

└─ 1.1.1 活性炭的发展概况

└─ 1.1.2 活性炭的制备

└─ 1.1.3 活性炭的结构与性质

└─ 1.1.4 活性炭功能特性的改进

└─ 1.1.5 活性炭的应用

└─ 1.2. 爆轰法合成纳米金刚石的研究进展

└─ 1.2.1 概述

└─ 1.2.2 纳米金刚石的制备方法

└─ 1.2.3 纳米金刚石的纯化

└─ 1.2.4 纳米金刚石的表征

└─ 1.2.5 纳米金刚石的生成机理

└─ 1.2.6 纳米金刚石的应用

└─ 1.3 论文的目的、意义与构思

└─ 1.3.1 剑麻茎基活性炭的制备、结构及其吸附性能的研究

└─ 1.3.2 爆轰合成纳米金刚石的提纯及其结构与性能研究

└─ 第二章、实验部分

└─ 2.1 样品的制备

└─ 2.2 结构表征

└─ 2.3 吸附实验

└─ 2.4 纳米碳与纳米金刚石的制备

└─ 2.5 纳米碳与纳米金刚石的结构特性分析

└─ 第三章、剑麻茎基活性炭的制备及其结构表征

└─ 3.1 原料的预处理和炭化过程

└─ 3.2 水蒸汽活化

└─ 3.3 孔结构表征

└─ 3.3.1 制备条件对 SSAC 比表面积和孔结构的影响

└─ 3.3.2 几种植物基活性炭的孔结构比较

└─ 3.4 微晶结构

└─ 3.5 表面化学结构

└─ 3.6 表面形貌

└─ 3.7 小结

└─ 第四章、剑麻茎基活性炭吸附性能的研究

└─ 4.1 液相吸附性能

└─ 4.2 中孔吸附性能

└─ 4.3 氧化还原吸附性能

- 4.3.1 活化条件对氧化还原吸附的影响
- 4.3.2 SSAC 对 Au^{3+} 的还原和非还原吸附特征
- 4.3.3、SSAC 还原吸附金后表面化学结构的变化
- 4.3.4、不同活性炭的氧化还原特性
- 4.4 有机溶剂蒸汽 (VOC) 吸附性能
- 4.5 小结
- 第五章、纳米碳与纳米金刚石的结构与特性研究
- 5.1 X-射线衍射 (XRD) 分析
- 5.2 孔结构分析
- 5.3 化学组成与结构
- 5.3.1 化学组成
- 5.3.2 X-射线光电子能谱分析
- 5.3.3 红外光谱
- 5.3.4、Raman 光谱
- 5.4、热分析
- 5.5、表面形貌
- 5.6、吸附性能
- 5.7 小结
- 第六章、结论
- 参考文献
- 附录：在学期间完成的论文或成果
- 致谢
- 原创性声明

第一章、前言

碳材料是一种古老而新颖的材料，随着时代的进步一直在不断地发展。它的种类繁多，其优良的理化性质在很多领域已经得到广泛的应用，如焦炭、炭黑、活性炭、石墨电极和炭膜开关等各种传统碳材料正在人们的日常生活、工业生产及新技术的发展中起着重要的作用，近年来新开发的金刚石薄膜及碳纤维增强复合材料已被大量用于航天、航空、电子等高科技领域，对富勒烯等新型碳材料的研究和开发方兴未艾【1】。

碳原子的结构如图所示： 外层有四个价电子，能形成 4 个共价键，而且原子半径小，通过外层 $2s^2$ 和 $2p^2$ 轨道中电子的杂化，除单键外还可形成稳定的双键和叁键。由于碳的三种不同键合方式、各种 π 电子空间的形成以及不同结晶结构和组织的多样性，使碳具有特殊的物理化学、力学、电和热性质。事实上，没有任何一种元素能像碳这样作为单一元素却能形成如此多种结构和性质完全不同的物质，并具有各自独特的功能。可以预见，新型碳分子和富碳材料的合成与开发将成为化学、物理和材料科学研究的中心课题之一，各种新老碳材料的应用范围也将会不断拓宽，满足现代社会发展的需要。

1.1 活性炭的研究进展

1.1.1 活性炭的发展概况

活性炭(Activated Carbon)作为一种多孔碳质吸附剂使用已有相当长的历史。早在公元前二世纪，印度人就懂得用木炭过滤饮水，古埃及人用它来消除伤口的臭味，在我国马王堆出土的汉墓棺槨外面也发现了大量防腐吸湿用的木炭。然而，人们对碳吸附剂的理性认识是从 18 世纪末才开始的。1773 年，瑞典的 K.W.Scheele 首先报导了木炭具有吸附气体的作用；其后，俄国科学家 Lovits 于 1785 年证实木炭能使某些液体脱色，这一发现导致木炭在制糖脱色中首先获得工业应用。活性炭的工业化生产始于 1900~1901 年，Raphael van Ostrejko 发明了两项专利，将植物原料与金属氯化物共热或者用二氧化碳（水蒸气）与炭化物反应制造活性炭，由此开辟了活性炭商品化的现代工艺途径。1909 年，根据 Ostrejko 的专利生产出首批工业粉状活性炭 Eponit，紧接着又生产出 Norit 和 Purit

两种牌号的活性炭。随着活性炭生产工艺的不断改进,其用途也越来越广。在第一次世界大战期间,对以粒状活性炭为吸附剂的防毒面具的大量需求,更促进了活性炭工业的发展【2~3】。20 世纪 20 年代中期,一个国际性的活性炭制造商和批发商 CarboNorit 联合公司在德国成立。随后,活性炭市场不断扩大,60~70 年代已形成规模。世界主要的活性炭公司有荷兰 Norit 公司、美国 Calgon 公司和日本二村化学株式会社等。近年来,这些公司逐步由单一的生产型转变为科研、生产和经营相结合的模式,致力于先进技术和活性炭新产品的研究与开发,产品正朝着高强度、低灰、多功能、高吸附性、专用化和高档化的方向发展。现在,活性炭作为一种性能优良的分离吸附材料被广泛应用于水处理、液体和气体的分离精制、空气净化、金属的富集提取、军事防护和环境保护等各个领域,在催化材料、电子能源材料和生物工程材料等方面也有广阔的应用前景。

近年来,随着工业发展及人们环保意识的增强,活性炭的市场需求量正逐年增加。到目前为止,世界活性炭的年产量已达到 70 多万吨。美国是现时世界上最大的活性炭生产国和消费国,我国到 2000 年的年产量也已接近 15 万吨,居世界第二位,俄罗斯、日本和德国紧跟其后,东南亚的活性炭工业在近几年发展也很快。从出口量来看,我国早在 1995 年就取代了美国,成为世界上最大的活性炭出口国。但是,我国的活性炭工业起步晚、发展综合水平仍相当落后,而且产品存在质量低、品种少、性能不够好等问题,在国际市场上缺乏竞争力,售价比国外同类产品一般要低 20~50%,这是阻碍其健康发展的主要原因之一【4】。应该看到,当前我国的活性炭工业正面临着极好的发展机遇,具有很大的市场潜力,只要我们加大力度进行技术革新和产品开发,不断提高产品质量和性能,不断拓展产品的应用领域,我国的活性炭生产和应用前景将十分看好。

1.1.2 活性炭的制备

1.1.2.1 原料

活性炭可通过各种含碳材料经炭化、活化制得,原料和生产工艺不同,所制得活性炭的结构与性能也有很大差别。近年来国内外对活性炭原料的开发研究比较活跃,制备活性炭的材料种类很多,主要分为植物系、煤系、石油系、高分子和工业废料等几大类【5】,如表 1-1 所示:

表 1-1、常见的活性炭生产原料

类别	品种
植物质	竹、木材、木屑、木炭、果核果壳、甘蔗渣、稻麦壳秆、木质素、纸浆废液等
煤质	无烟煤、烟煤、焦煤、褐煤、泥煤、煤焦油沥青、烟灰、粉煤灰
石油系	石油焦、石油沥青、柏油、石油渣、油砂地沥青
高分子、工业废料	聚氯乙烯、聚丙烯、合成纤维、合成树脂、废塑料、废橡胶、废轮胎
其他	糖蜜、兽骨、血、油母页岩、活性污泥、城市垃圾等

以上所列的各种原料有不少都已经达到了工业实际生产。椰壳活性炭是目前性能最好、应用最广的活性炭之一，因为椰壳是一种比较坚硬的果壳，生产出的活性炭强度高，含杂质少，粒度较均匀，碘值可达 1500mg/g 以上，亚甲基蓝吸附值也达到 300mg/g 以上，具有非常好的气相和液相吸附能力，并能多次再生反复使用，其它木质、果壳果核活性炭相对而言质量较次，煤质活性炭更次之。

活性炭原料的发展现有两个趋势【6】：一是制造应用量大面广、性能一般但价格低廉的活性炭，着眼于利用低品位煤炭（泥煤或褐煤）、纸浆废液、工业废料及各种废弃的农副产品等；二是制造具有特殊功能，考虑长期或再生回收利用的高性能活性炭。从杂质含量低、孔结构和形态便于控制的角度考虑，多用合成树脂与合成纤维为原料，如制备吸附速度快的活性炭纤维、高效催化剂载体、具有中孔结构的医用碳吸附剂和电池电极材料等。

1.1.2.2 形态特征

活性炭有多种不同的形态，一般把 90%以上通过 80 目标准筛或粒度小于 0.175mm 的活性炭统称粉状活性炭（PAC），而粒度大于 0.175mm 的活性炭称作颗粒活性炭（GAC）。颗粒活性炭又可分为破碎状、圆柱状、球状和中空微球状几种。其他新开发的形态还包括用特殊粘结剂固结的块状活性炭、热压成型的活性炭板、挤出成型为蜂窝状的活性炭和活性炭膜等【7】。

纤维状的活性炭也称活性炭纤维（Activated Carbon Fiber, ACF），是 20 世纪 60 年代在碳纤维工业基础上发展起来的，被认为是继粉状、粒状活性炭之后的第三代高效吸附材料。活性炭纤维是用有机纤维经炭化、活化制得，与传统的活性炭等吸附材料相比，具有其独特的结构与性能特征。它含碳量高，比表面积大，微孔丰富且孔径分布窄，有一定量表面官能团，对各种无机和有机气体、水溶液中的有机物、贵金属离子等具有较大的吸附容量和较快的吸附速度，再生容易，而且能加工成纱、线、布、毡及各种织物形态，给工程应用和工艺设备的

简化带来很大方便【8】。因此自 1962 年 W.F.Abbott 研制成功粘胶基活性炭纤维以来【9】，ACF 的研究工作就引起了各国科学工作者的极大兴趣。目前在世界上已形成工业规模的主要有粘胶基、酚醛基、聚丙烯腈基和沥青基四大类活性炭纤维，采用聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚乙烯醇和木质素等各种纤维为原料的 ACF 产品也正在积极的研究开发当中。

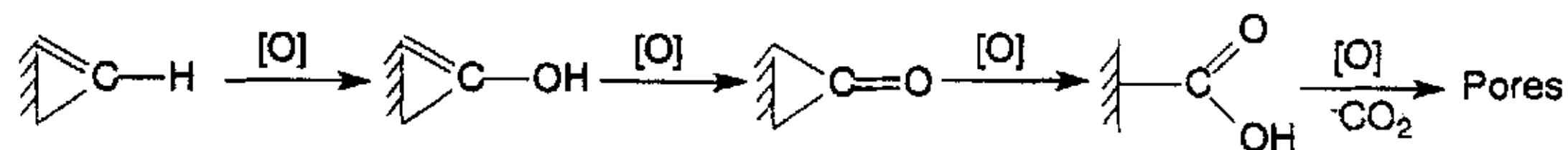
国内中山大学曾汉民教授等从上世纪 70 年代开始一直坚持对活性炭纤维的理论和应用研究，至今已研制成功的不仅包括粘胶基、沥青基、聚丙烯腈基、天然植物纤维基等系列 ACF 通用产品【10~13】，还包括了空心 ACF、ACF 纸等特殊结构的产品【14, 15】，并首次发现了活性炭纤维的氧化还原功能【16~19】；此外，中国科学院山西煤化所等单位也相继开展了卓有成效的研究工作【20~24】。

1.1.2.3 制备方法

除了原料的选择外，活性炭产品的结构与性能还和活化工工艺的控制密切相关。影响活化过程的主要因素有：活化剂种类、活化剂浓度、活化时间和活化温度等。活性炭的制备方法可分为物理活化法和化学活化法两大类【25】。

1) 物理活化法

物理活化法也称气体活化法，通常分为两步：首先对原料进行炭化处理，炭化是在惰性气氛中加热，排除其中可挥发的非碳组分，使残留碳重排生成类石墨微晶的过程；然后在 700~1100℃ 高温下通入氧化性气体（水蒸气、二氧化碳、氧气或微量空气）对炭化物进行活化，通过开孔、扩孔和创造新孔，形成发达的孔隙结构。物理活化实质上是碳的氧化反应，但活化剂对碳的氧化蚀刻不是在炭材料的整个表面均匀进行，仅发生在“活性点”上，如无定形部分、微晶的边角和结晶缺陷的位置等【26】。活化造孔过程可示意为：



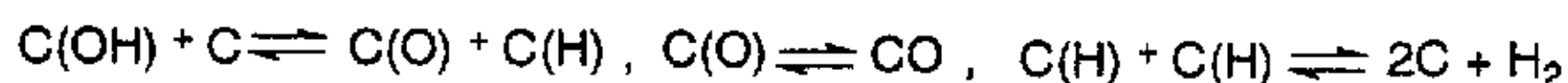
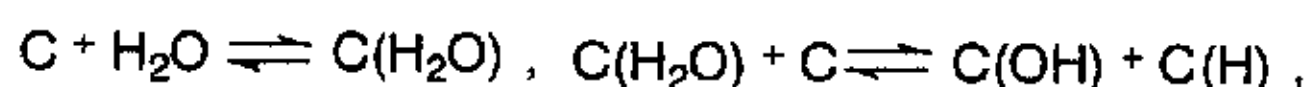
在 800℃ 以上高温氧与碳的反应速度比 CO₂ 或水蒸气快 100 倍，由于扩散控制使碳表面优先氧化而不形成孔隙，不但降低了活化收率同时也因急剧放热使反应难以控制，所以实际上很少直接用氧或空气作为活化介质。依据对石墨研究的结果，在高温下水蒸气有比 CO₂ 高出数倍的反应能力，而且 CO₂ 的分子直径比

较大，扩散至炭孔隙中更慢，趋向于形成微孔，所以工业生产中多采用简便易得的水蒸气进行活化。

碳与水蒸气的活化反应与水煤气反应类似，是吸热反应，总反应可示意为：



一般认为，其反应机理可能如下所示【27】：



碳吸附 H_2 而屏蔽活化中心，因此反应会被生成的 H_2 抑制，但不受 CO 存在的影响。物理活化过程中添加碱金属、碱土金属、Fe、Cu、Ni 和碳酸盐等可起催化作用，在缩短反应时间的同时获得吸附性能良好的活性炭产品【28，29】。

2) 化学活化法

化学活化法是选择合适的活化剂，通过掺和或浸渍的方法将活化剂与含碳原料混合后直接活化，一步即可制得活性炭。这些活化剂多数是具有脱水作用的物质，如 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $ZnCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 K_2S 、 K_2CO_3 和 KOH 等。在活化过程中，原料中的 H 和 O 被选择性或完全地脱除，主要以水蒸气形式逸出形成微孔，能抑制副产物焦油的生成，故活化收率明显提高，而且可降低炭化活化的温度至 $600 \sim 700^\circ C$ 。

采用 KOH 之类的碱作活化剂，可以制备出高比表面积的超级活性炭。20 世纪 70 年代中期美国 AMOCO 公司的 Wennerberg 研究发现，将煤或石油焦与 KOH 混合后再经高温处理制得比表面积超过 $2500m^2/g$ 的活性炭【30】；日本大阪煤气公司也用中间相沥青微球为原料，用 KOH 活化制得比表面积高达 $4000m^2/g$ 的超级活性炭。表 1-2 为这种超高比表面积活性炭 M-41 与普通活性炭之间的性能比较【31】。美国、日本利用 KOH 化学活化制备活性炭现已实现了工业化生产，我国对这方面的研究开展较晚，尚处于实验室阶段，具体的制造工艺和条件仍有待进一步探索，但近年来也取得了不少成果【32~34】。

表 1-2 不同活性炭的吸附性能

品种	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	亚甲基蓝吸附量(mL/g)	苯吸附量($wt\%$)
M-41	4100	2.56	620	89
活性炭纤维	2000	1.10	250	54
市售活性炭	1250	0.84	210	31

化学活化法的优点是：通过不同活化剂及其用量的选择可以制得孔结构和表面化学性质不同的活性炭，孔径分布容易控制。但产品中残留的化学活化剂可能会堵塞形成的孔隙并影响产品的性能，必须洗涤除去，另外过程中产生的副产物也会造成设备的腐蚀和环境的污染。

此外，将物理活化和化学活化结合起来也是一种较新的制备活性炭的方法。采用 CO_2 对 ZnCl_2 活化后的核桃活性炭进行二次活化，可进一步开孔和拓孔，所制备的活性炭比表面积可高达 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 【35】；Molina 等用 H_3PO_4 和 CO_2 混合活化木质纤维素，原料先用 H_3PO_4 活化，洗净后再用 CO_2 在高温下部分气化，获得比表面积 $3700\text{m}^2/\text{g}$ 、总孔容 $2\text{cm}^3/\text{g}$ 的超级活性炭 【36】。

1.1.3 活性炭的结构与性质

1.1.3.1 结晶结构

X-射线衍射的结果显示，活性炭的结构中含有石墨微晶（见图 1-1）。但微晶片层并非按石墨规则性的积层结构排列，而形成如图 1-2 所示的类石墨微晶乱层结构，在三维空间的有序性差。微晶之间往往有脂肪碳连接，其强烈的交联和杂乱无章的排列形成了丰富的微孔体系，赋予活性炭所特有的吸附性能。这些微孔主要是碳石墨层面之间形成的层间孔和微晶之间形成的晶间孔 【37】。但活性炭的结构不是单纯的，具有各种各样的不均一性，其各个微晶的大小不等，这也与孔径分布有关。另一方面，活性炭的微晶结构随着对其他分子的吸附和脱附也会发生变化，如吸附水分子时，其层间距 $d_{(002)}$ 会变小 【38】；而在吸附 N_2 时， N_2 分子在微孔中的吸附增强了石墨微晶片层之间的相互取向，导致微晶片层的位移 【39】。

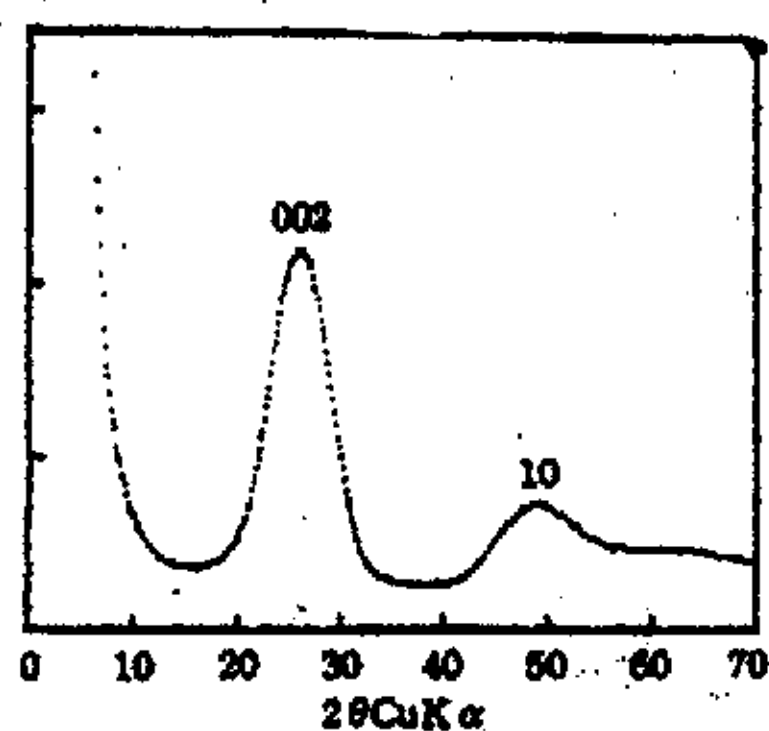


图 1-1、活性炭的 X 射线衍射图

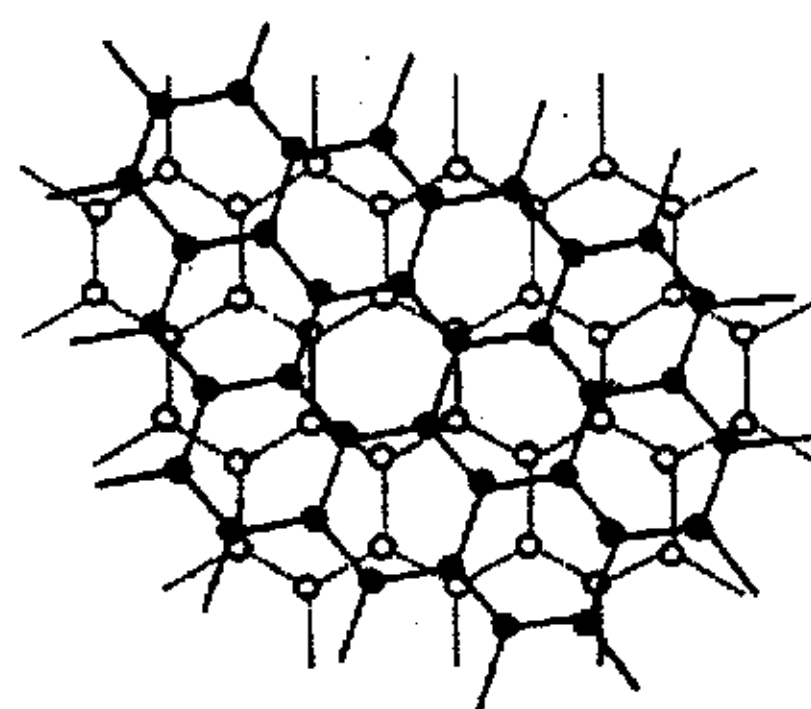


图 1-2、活性炭微晶中的乱层石墨结构

1.1.3.2 孔结构

活性炭最突出的特性就是其发达的孔隙结构和巨大的比表面积,因而具有良好的吸附性能。目前,表征多孔固体孔结构最常用的方法是通过测定其在低温 77K 下的氮吸附等温线,利用 Langmuir 方程【40】、BET(Brunauer-Emmett-Teller)方程【41】处理求出比表面积,也可用 t 法、 α_s -法和 Dubinin-Radushkevich(DR)方法来解析样品的微孔结构【42】。此外还有各种分析孔径大小及其分布的理论方法,如 Horvath-Kawazoe (HK) 法【43】、Barrett-Johnson-Halenda (BJH) 法【44】和密度函数理论 (Density Functional Theory, DFT)【45,46】等。

按照 IUPAC 的分类,吸附剂的细孔可分为孔径大于 50nm 的为孔,介于 2~50nm 之间的为中孔,小于 2nm 的为微孔【47】。其中微孔又可分为超微孔(孔径 0.7~2nm)和极微孔(孔径<0.7nm)。活性炭绝大部分的表面积都在微孔中,由于微孔的尺寸与孔壁相匹配,具有增强的吸附势,表现出很强的吸附能力,因此微孔是决定活性炭吸附性能高低的重要因素。但能利用这种表面的仅仅是可进入微孔的小分子,吸附时具有分子筛效应,赋予其吸附选择性;中孔起输送作用,支配着吸附速度,在高浓度下发生毛细凝聚,同时还作为不能进入微孔的较大分子的吸附点;大孔和中孔一样,能为吸附质提供进入微孔的通道,控制吸附速度。另外,活性炭在用作催化载体时,中孔和大孔还是催化剂沉淀的主要场所。

普通活性炭与活性炭纤维的孔结构有很大的差异,如图 1-3、1-4 所示,GAC 中既有微孔,也有一定量的中孔和大孔,而 ACF 的孔分布基本呈单分散性,主要是微孔,几乎没有大孔,只是根据原料或活化条件的不同有少量中孔,且微孔暴露于纤维表面,吸附时能直接与吸附质接触,扩散路径短,因此 ACF 的吸附速度比 GAC 要快 10 倍到几百倍,吸附容量也更高。

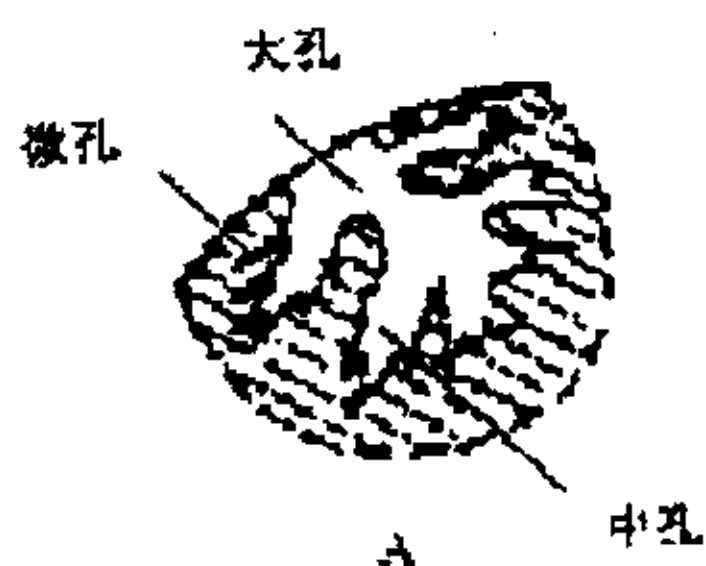


图 1-3、普通活性炭的孔结构



图 1-4、活性炭纤维的孔结构

1.1.3.3 表面化学性质

活性炭的主要成份是碳，还有 O、H、N 和 S 等杂原子，它们和 C 结合形成相应的表面官能团，其中对表面化学性质影响较大的是含氧和含氮官能团。

Boehm H.P 提出了用滴定法识别碳材料表面存在的各种官能团及其含量的方法【48】，利用傅立叶变换红外光谱、X-射线光电子能谱和气相色谱等各种现代分析测试技术也得到了关于活性炭表面化学结构的许多有用信息【49~51】。

如图 1-5 所示，活性炭表面含氧官能团可分为酸性、中性和碱性三类。一般来说，活性炭的含氧量越高，其酸性越强，酸性表面基团的存在使活性炭具有阳离子交换特性；而含氧量低的活性炭表现出碱性特征及阴离子交换特性。

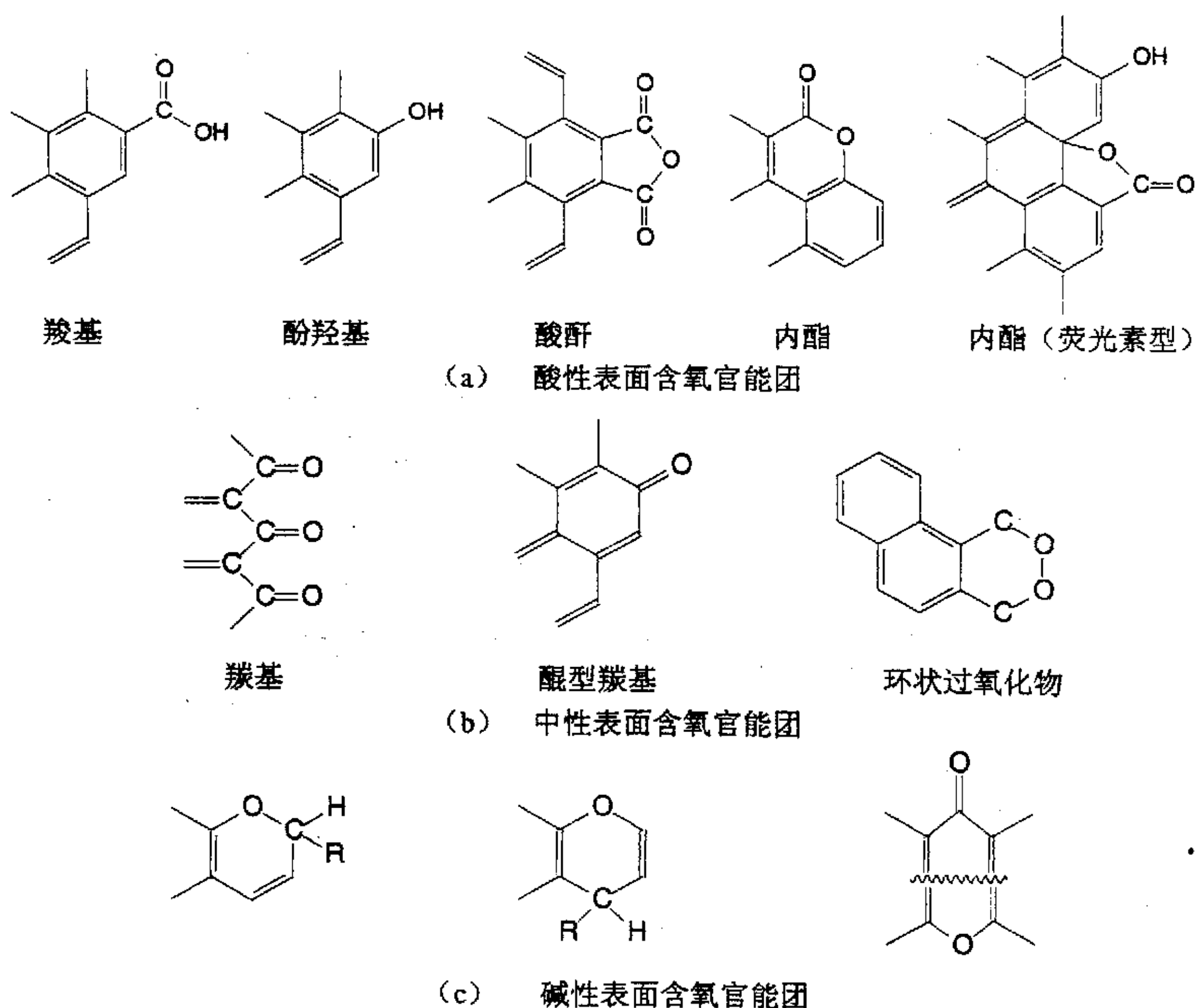


图 1-5、活性炭的表面含氧官能团【7】

用含氮原料制备或经含氮化合物处理过的活性炭中有少量的氮原子，其表面可能存在的几种含氮官能团见图 1-6。



图 1-6、活性炭的表面含氮官能团

各种表面官能团作为活性中心支配着活性炭的表面化学性质,使其呈现微弱的酸性、碱性、氧化还原性、亲水性和催化作用等表面活性。但活性炭的表面化学结构与其性能之间的关系比较复杂,至今仍有许多问题没弄清楚。

1.1.4 活性炭功能特性的改进

1.1.4.1 孔结构调控

日本千叶大学的金子克美等认为吸附剂微孔大小为吸附质分子临界尺寸的两倍左右时,吸附质较容易被吸附。进行孔结构控制的目的是为了为了使活性炭的孔径与吸附质分子的大小相当,以提高吸附效率和改善吸附选择性【52】。

活性炭分子筛(Carbon Molecular Sieves, 简称 CMS)是指含有直径 1.0nm 以下的超微孔且孔径分布狭窄均一的活性炭,它是一种能根据分子的大小筛分分子的碳质吸附剂。CMS 可通过合成树脂、煤、木材和果壳等原料在适当条件下热分解、炭化或再进行活化处理制得,也可在活性炭的基础上经高温热处理法、被覆法和蒸镀法对孔隙进一步加以调整,使孔径缩小及更加均匀一致。被覆法和蒸镀法分别是指将炭材料浸渍或吸附了各种树脂和沥青等有机物质后进行热处理【53~56】,或是在碳氢化合物蒸汽中进行热处理,使热解生成的碳在孔壁上沉积,以达到缩小孔径的目的。CMS 通常用于混合气体的分离,如分离空气中的氧气和氮气、分离 CO_2 和 CH_4 以及回收煤气中的苯等【57, 58】。

微孔适用于对气相和液相中小分子(分子量低于 300)的吸附,但用于吸附较大的分子(如色素、有机电解质和聚合物等)或用作催化材料、电池电极材料时则需要活性炭具有较多的中孔,因此中孔活性炭的研制成为当前多孔炭材料领域的热点之一【59】。

利用金属及其化合物对碳气化的催化作用可以提高活性炭的中孔容积,这类催化剂包括 Fe、Ni、 TiO_2 、 $\text{Y}(\text{acac})_3$ 等【60~62】。用高分辨透射电子显微镜观察产品的截面,发现催化剂颗粒周围存在明显的中孔,表明在活化过程中,金属粒子周围的碳优先发生氧化形成孔洞【61】。该法的缺点是产品中残留的金属

杂质会使其应用开发受到一定的限制。

在活性炭制备时添加炭黑,可在避免引入杂质的同时大大提高中孔含量。有人认为,炭黑的加入增加了不同碳之间的界面,在热处理过程中由于炭化行为不同而在炭黑和聚合物基体界面处产生了内应力,促进活化时中孔的形成【63】。张引枝等将炭黑与 PAN 树脂共混后湿法纺丝制成含炭黑的 PAN 纤维,经预氧化和炭化活化后得到中孔 ACF,对维生素 B12 有较高的吸附能力【64】。

铸型炭化法是获得孔径分布窄、吸附选择性强的中孔活性炭材料的有效途径。Kyotani 等采用沸石分子筛的细孔为模板,在其中导入丙烯腈单体并使之聚合和高温炭化,或用 CVD (化学气相沉积法)把丙烯气体所生成的炭堆积在沸石孔隙内,然后用 HF 和 HCl 处理除去模板,得到比表面积大且富含中孔的活性炭,产品的空间结构与模板极为相似【65~66】。

此外,将甲醛和间苯二酚共聚和凝胶后用 CO_2 超临界干燥,再将有机气凝胶炭化、活化,也能得到比表面积达 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、兼具微孔和中孔的活性炭【67】。可通过调节间苯二酚和催化剂的摩尔比来控制产品的比表面积和孔径分布。

1.1.4.2 表面改性

活性炭的吸附性能不仅取决于自身的孔结构,还与其表面化学结构有关。通过脱气、高温加热、加氢或用氯气、碳酰氯、 HCl-HF 、 NaBH_3 和 LiAlH_4 等处理使表面官能团脱除或还原,可增加活性炭的疏水性,提高其对水中有机物和对空气中三氯硝基甲烷的吸附能力【68,69】;用次氯酸盐、高锰酸盐、重铬酸盐、硝酸、 H_2O_2 、臭氧和空气等对活性炭进行氧化或电化学处理,均可大大提高表面含氧量,获得酸性表面,改善亲水性,甚至可制得比沸石分子筛更易脱水、吸湿的吸附剂,对 SO_2 和 NH_3 的吸附量明显增大【70】。若在 NH_3 中高温处理,则可获得碱性表面,对酸性气体如 HCl 等有选择吸附作用【71】;

未经改性的活性炭对氨、胺、 H_2S 、硫醇等恶臭物质的吸附能力较差,与相应试剂作用可在表面形成含氮、含硫基团,增加其对吸附质分子的亲和力,提高吸附量;而添加不挥发的磷酸、硫酸等无机酸或苹果酸(羟基丁二酸)、琥珀酸(丁二酸)等有机酸则可使氨或胺等碱性物质与加入的酸反应而吸存于细孔中;

通过浸渍、吸附等方法在活性炭表面适当负载一些金属离子或有机物也能起到改善吸附性能和赋予功能性的作用。例如添加过渡金属的盐类可增加其对沸点

低、分子量小的气体的吸附，在活性炭上浸渍 CuCl 和 PdCl_3 可使 CO 的吸附量分别提高 8 倍和 20 倍，载 Mn 或 Co 的 ACF 对恶臭的硫醇类物质有特殊的吸附能力，脱除率高【72,73】；负载金属的活性炭还具有催化活性，如载 Cu 、 Co 和 Ni 的 ACF 可将 NO 催化还原为 N_2 【74】，载附 Pd 能在常温下将 CO 催化氧化为 CO_2 ，有很高的转化率【75】；表面负载一些有机物或浸泡锌盐后高温处理，可以在一定程度上改进其对贵金属离子的还原能力【76, 77】；浸渍 Ag^+ 溶液后得到的含银活性炭，不仅对 PH_3 等气体有较强的吸附能力，还有优异的杀菌效能【78, 79】。

1.1.5 活性炭的应用

1.1.5.1 气相吸附

1) 溶剂回收：

随着人们环境意识的提高，对工业中排放的 VOC（挥发性有机化合物）进行回收的需求正急剧上升。利用活性炭及其制品的吸附性能可以回收多种有机溶剂，如丙酮、环己酮、甲乙酮、苯、甲苯、石油脑、二氯甲烷、三氯乙烯和醇类、酯类等。为减少压力损失，多选择颗粒活性炭或活性炭纤维布、毡。使用活性炭纤维的溶剂回收装置，因具有吸附容量高、解吸容易、回收的溶剂质量好等优点，现正得到越来越广泛的应用【80】。

2) 气体的分离、精制：

活性炭在这方面的应用包括：从空气中分离氮气和氧气，从发酵气体中分离甲烷，从电石燃烧气中分离二氧化碳，从甲醇分解气体及高炉煤气中分离氢气，以及从作为超低温设备冷媒的废氮气中分离提纯 He 等【57, 58】。使用普通活性炭分离气体，是利用范德华力（吸附力）之间的差异进行分离，如 H_2 的精制、 CO_2 和 He 的回收等；而使用特殊的活性炭分子筛（CMS）则是利用分子的扩散速度（吸附速度）之差进行分离，例如用 CMS 通过变压吸附技术（PSA）能从空气制得纯度 99% 以上的氮气或氧气。

3) 废气处理和空气净化：

SO_2 是造成大气污染和酸雨的主要成分，使用活性炭的烟气脱硫技术已有较成熟的工业应用。活性炭能吸附烟气中的 SO_2 ，并将其催化氧化为 SO_3 ，有水蒸

汽存在时变成硫酸覆盖在其表面,导致吸附性能下降,可通过回收硫酸使之再生【81, 82】。活性炭也能脱除烟气中的氮氧化物(NO_x)【82】,在低浓度下仍有较高的吸附量。它可将 NO 氧化为 NO_2 ,表面负载金属后则能将 NO_x 还原为 N_2 (在 NH_3 存在下)。日本发明了一种活性焦炭脱硝的工艺,在减少 NO_x 含量的同时,还能减少残留在烟气中的几至几十 ppm 的氧化硫、微量的重金属和二恶英类以及煤尘等【83】。

利用活性炭良好的吸附性能,可制成空气净化器和空调通道的过滤器等,除去空气中的恶臭和有害物质,净化室内空气。添加某些金属盐的活性炭纤维对恶臭的硫醇类物质具有极佳的脱除效果【72, 73】;添加溴的活性炭则对甲硫醚、二硫甲烷等烷基硫化物有捕集作用【6】,可在下水、垃圾、粪便处理及农业、水产、畜产加工中用于排除恶臭。

臭氧的强氧化性会使人体的粘膜和呼吸器官受损,作业环境的允许浓度一般为 0.1ppm。蜂窝状的活性炭因其接触面积大和压力损耗低特别适用于办公设备(如复印机)的臭氧分解,而且它还能迅速去除低浓度的甲硫醇、三甲胺等臭味物质,适合作为冰箱、厕所和空气净化装置中的除臭剂。

4) 高能气体贮存

天然气(主要成分为甲烷)和氢气是洁净的新能源,但其贮存和运输极为困难。据研究,将甲烷常压下经单级压缩至 3~4MPa 的压力贮存于碳质吸附剂的中压轻型容器中,其能量密度与经多级压缩至 20MPa 高压贮存于高压容器的甲烷相当【80】,氢气也有类似情形。影响吸附贮存量最重要的因素是活性炭的微孔容量【84】,因此微孔发达、比表面积高的活性炭具有高吸附容量。例如前文提及的日本大阪煤气公司生产的比表面积达 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 的超级活性炭,现正应用于氢气和天然气的吸附存储。

1.1.5.2 液相吸附

1) 水处理:

活性炭吸附法是目前城市污水、工业废水深度处理和水质净化的主要手段,发达国家用于水处理方面的活性炭占其总用量的 40%左右。活性炭对水中的有机污染物,如芳烃、苯酚、有机氯化物、石油及石油产品等具有很强的吸附能力,对用生物法和其它化学法难以除去的亚甲基蓝等表面活性物质、除草剂、杀

虫剂、农药、合成洗涤剂、合成染料、胺类化合物等也有较好的吸附效果，生物需氧量 BOD/化学需氧量 COD 可降低 30%~60%；除了有机物外，活性炭还能吸附水中的汞、铅、铁、镍、铬、锌、钴等无机重金属离子，将部分六价铬还原为三价，并将剧毒的二价汞转化为毒性较低的甘汞【85, 86】，因而被广泛用于生活污水和工业废水如印染废水、电镀废水、冶炼废水和化工废水等处理当中。

饮用水和上水源水的水质要求很高，可用活性炭除去有机杂质、微量有毒成分、大肠杆菌及各种臭味。自来水厂常用氯气杀菌和消毒，残余氯与水中微量有机物反应生成致癌的卤化烃，尤其是三卤甲烷。用活性炭处理可有效去除水中的三卤甲烷、稠环芳烃、农药及各种致色、致味物质，还有抑菌灭菌作用，而且不会导致 Ca、Fe、K 等人体有用元素的损失【87】。载碘、载银的活性炭对大肠杆菌、金黄葡萄球菌、白色念珠菌等有极好的杀灭作用，也可用于饮用水的净化。电子工业、化学工业和医药工业上所用的纯水和超纯水也需用活性炭进行处理。

2) 食品工业的脱色精制：

活性炭在工业上最早的应用便是糖类的脱色精制，食用油、食品添加剂（如味精、乳酸、柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、果胶、明胶等）的生产过程中也常用活性炭来脱色、脱臭、除去胶质和提高产品稳定性。酒类和饮料中的杂质及异味可用活性炭去除，在酒类中使用活性炭还有加速陈化、除去醛类和杂醇等物质以改善口味的作用。另外，酿造啤酒和饮料用水经活性炭处理，可以防止产品产生沉淀，避免浑浊，延长保存期。

3) 贵金属的回收：

自 20 世纪 50 年代 Zadra 开发炭浆法提取黄金的技术以来，活性炭一直广泛应用于湿法冶金。它能在氰化浸出液中回收金和银，解吸容易，并可再生反复利用。此外，活性炭还可用于镍、钴、铂、钯、铀（特别是从海水中提取铀）等贵金属的提取和回收。我所过往曾在活性炭纤维对各种贵金属离子的氧化还原特性、氧化还原机理以及应用开发等方面进行了大量研究工作【16~19, 76~77】，结果发现 ACF 对 Au^{3+} 、 Ag^+ 等贵金属离子的吸附具有吸附量大、选择性好、回收率高等特点，而且金属离子被还原成单质吸附在纤维表面，利于回收，在黄金提取，电镀厂、电影厂、感光胶片厂含金、含银废液的回收处理中有良好的应用前景。

1.1.5.3 催化领域

活性炭本身具有催化活性，可促进氯化、脱 HCl、醇和烷烃的脱氢和烃类的氧化脱氢等反应。氯化脱 HCl 反应可用于生产光气、硫酰氯、氯化烯烃和烷烃等重要的化工中间体，氧化反应则多用于活性炭处理油田气、合成气及燃烧废气，以脱除其中的 SO_2 、 H_2S 和 NO_x 等。活性炭也可作为酸碱反应和一些聚合反应的催化剂，表面氧化后可提高其催化作用，特别是脱水的活性和选择性；若在真空或氨中对活性炭进行热处理则可降低其脱水活性，而增加脱氢的活性及选择性【88】。

由于活性炭具有可扩展的内表面积，且易于燃烧回收分散的贵金属，所以它同时也是理想的催化剂载体。例如，活性炭-醋酸锌作为乙炔和醋酸反应合成醋酸乙烯酯单体的催化剂，活性炭载附氯化汞催化制取氯乙烯等，都已在工业生产中获得应用。近年来，活性炭担载其它一些过渡金属、贵金属和稀土金属元素作为有关反应催化剂的研究与开发十分活跃，如载 Pd-Cu 的活性炭可直接催化氧化乙烯成乙醛；载 Pt 和 Pd 的活性炭可用于加氢、脱氢、芳构化、环化和异构化的催化剂；Ni、Co、Pt、Pd、碱金属或稀土元素化合物作活性组分浸渍活性炭可充当还原催化剂使 NO 在低温下解离还原；正在研究的还有甲醇催化裂解制氢、甲醇羰基化、烃类的加氢脱硫以及 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成甲烷或烃类（F-T）等反应【89】。

1.1.5.4 医疗上的应用

口服的活性炭主要用于吗啡、阿托品、氯化亚汞等中毒症的解毒，矽碳银和粉状活性炭对人体外源性毒素（如食物中毒、农药等）和内源性毒素（如甘油三酯、肌肝、尿酸等）有很好的吸附作用，可用作解毒剂和清肠剂。

制药工业上用活性炭吸附处理抗菌素类、磺胺类、生物碱和激素类等药品，除脱色提纯外，还可增加药品的稳定性、减少或避免副作用。特别是针剂类注射液，必须经过活性炭的处理去除致热源。用活性炭作为载体吸附抗癌药物，可使药物持续高浓度向局部肿瘤组织释放，具有附着肿瘤表面特性，且不增加毒副作用，有较好的疗效【90】。

活性炭血液灌流是将血液流经活性炭吸附其中所含的有毒物质和废代谢物如肌酸酐、尿酸、胆红素等，以达到净化的目的，可用于血液透析和制造人工肾。但会存在活性炭微细粉末栓塞组织的问题，现在大多通过以各种生物相容性的聚

合物包膜技术来解决。

另外，将活性炭纤维加到医用包扎用品、绷带、药膏内，不仅能去除臭味，还有促进痊愈的作用。用它替代活性炭制造人工脏器，不会有微粉之类的物质进入体内或血液中，而且可加工性强，能使人工脏器小型化而便于携带。

1.1.5.5 电子材料

利用活性炭的多孔性和导电性制造高性能的电池和电容器，是近年发展起来的相当热门的应用领域。现在用的 Ni-H 电池是以海绵 Ni 为集电材料，其理论比表面积为 $10 \sim 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 数量级，而活性炭比表面积为 $10^2 \sim 10^3 \text{m}^2/\text{g}$ 数量级，可以设想假如将超细 Ni 负载在活性炭上做成电极，电池的能量密度可能提高近一个数量级。研究表明，在高比表面积活性炭纤维添加 Sn 后用作锂电池的阴极材料，可高速放电并延长重复充电放电循环的寿命【91】，因此对于正在开发的燃料电池和各种新型可充放电的二次电池，活性炭都是很适合的电极材料。

在电能贮存方面，用活性炭作为极化电极制成的电双层电容器为蓄电池带来了重大的变革。当在电极上施加电压时，活性炭微细孔表面吸附电解质离子，在电极和电解液界面形成电双层蓄积电荷，使电容器的电容量大增，经反复充、放电性能也几乎不发生劣化，并具有体积小、重量轻、单位重量（或体积）能量密度大、充电快、无污染等优越性能，因而可作为小型后备电源用于微型计算机、声频-视频设备以及各类通讯设备和家用电器中【92】。

1.1.5.6 其他

颗粒状的活性炭和活性炭纤维还可用来制造防毒面具和口罩、防护服；在农业上，已制成含活性炭和生物质的杂草抑制剂，也可将活性炭与农药、肥料混合，改良土壤，提高农业产量；用浸渍碘的活性炭可以吸附放射性的碘和消除氙、氙等放射性气体的核污染；此外，活性炭还可用于水果和食品保鲜、香烟过滤嘴等人们的日常生活中。

1.2. 爆轰法合成纳米金刚石的研究进展

1.2.1 概述

合成金刚石的方法除了已为人们熟知的石墨高压相变法（包括静压法和用冲击波的动态加压法）和近年来发展很快的化学气相沉积(CVD)法外，在 20 世纪

80 年代又出现了一种较新的方法——爆轰合成法。它是利用负氧平衡炸药爆炸产生的瞬时高温 (2000~3000K)、高压 (20~30GPa) 使释放的自由碳原子重新排列聚集晶化形成纳米金刚石的技术。由于爆轰过程的瞬时性决定了其产物为超细的金刚石(Ultrafine Diamond 简称 UFD), 平均粒径 4~8nm, 是目前所有方法中得到的最细的金刚石粉。1988 年, 美国和前苏联几乎同时报道了这一方法【93, 94】; 其后, 日、德、英等多个国家也都展开了研究, 竞相发展这种新材料。我国自 20 世纪 90 年代开始 UFD 的研究工作, 在生成机理与生产工艺方面取得了显著的进展, 研究单位主要包括北京理工大学、中科院兰州化学物理研究所和西南流体物理研究所等。

采用爆轰法合成的纳米金刚石粉兼具金刚石和纳米颗粒的双重特性, 是一种具有很大发展潜力的新材料, 特别是在电镀、润滑和精抛光等领域。虽然目前尚未投入工业规模的生产, 但其应用价值正日益受到人们的重视, 对它的合成机理、性质表征和应用开发的研究也正在不断地深入和拓展【95, 96】。

1.2.2 纳米金刚石的制备方法

纳米金刚石粉的制备方法与传统的石墨相变法不同, 它是以负氧平衡的含碳炸药(如三硝基甲苯,TNT)为原料, 在爆轰时由于炸药分子中的氧不足以将全部碳氧化成为 CO 或 CO₂, 因此爆轰区内存在有游离碳, 在爆轰区高压和高温的作用下, 这种游离碳可以部分地转化为金刚石。只用 TNT 虽能生成游离碳, 但由于 TNT 的爆轰压力不高, 所以还不能生成金刚石; 若是用 TNT 与 RDX(黑索金,Hexogen,1,3,5- trimethylene-2,4,6-trinitramine)的混合物就可以生成金刚石, TNT 含量为 50%~70%时, 金刚石的产率较高【94】。

爆炸必须在密闭容器中进行, 而且要充填惰性介质以保护生成的金刚石不被氧化。实验结果表明, 用 CO₂ 作惰性介质的结果要优于其它几种惰性气体(如氮、氩等)。由此可见, 所用的惰性介质除保护生成的金刚石不被氧化外, 还起到冷却爆炸产物的作用, 故其比热越大越好, 可以使爆炸产物迅速冷却, 并使其中的金刚石粉不致石墨化【97】。从这种观点出发, 人们开始使用液体物质作为惰性介质: BogdanovSV 和 М и к о н о ч н и к о в А Л 等以水为保护介质在水流中进行爆炸制备金刚石, 取得了满意结果【98, 99】; 徐康等也开发了水下连续爆炸的方法, 不但有较好的金刚石收率, 还大大简化了操作工艺【100】。

在合成金刚石的过程中, TNT 之类的负氧平衡炸药是碳的供给源。按化学反应式计算, 当使用 TNT-RDX50%-50%混合炸药时, 游离碳的生成量最多为 14%, 也就是说, 即使全部游离碳都转化为金刚石(这实际上是不可能的), 其收率也只能是炸药用量的 14%【95】。为了探索提高金刚石收率的可能性, 人们采用了向炸药中添加有机物(如硝基苯、苯、乙二醇、甘油、苯胺和石蜡等)的方法, 但效果并不明显。其原因可能是添加惰性有机物后, 炸药的爆轰压力下降, 反而不利于金刚石的生成【101, 102】; 人们又尝试用爆轰压力更高的 HMX(奥克托金, Octo-gen, 1,3,5,7-tetramethylene-2,4,6,8-tetranitramine)代替 RDX, 结果表明: 只要爆轰压力达到一定的水平, 就可将炸药中多余的碳全部解离成游离碳, 再提高压力并不能进一步增加金刚石的收率【103】; 当使用爆轰产物温度更高的无氧炸药(如 BTF, benzotrifuro-xane)时, 产物中金刚石的粒径显著增加, 这是因为在更高的温度下部分游离碳会熔化生成碳的液滴, 然后晶化生成颗粒尺寸较大的金刚石粉【104,105】; 在 TNT-HMX 装药中加入 5%铝粉, 使温度提高 300K 而爆压变化不大, 所得 UFD 的平均粒径增加 2~2.5 倍【106】。另外, 装药的形式和形状、尺寸对 UFD 的形成和得率也有很大的影响【107, 108】。

1.2.3 纳米金刚石的纯化

爆炸后收集到的黑色固体产物, 其主要组成除金刚石粉外, 还夹杂着石墨和无定形碳以及少量的金属和其它杂质。爆轰合成产物的提纯直接影响着纳米金刚石的最终得率、纯度和表面特性。纳米金刚石的提纯工艺比较复杂, 提纯费用通常占总成本的 60%以上, 因而产品价格较高, 这也是制约其大规模生产和应用的主要因素之一。

目前通用的提纯方法是用高强酸(如 HClO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等)酸洗氧化去除石墨和无定形碳等杂质, 分离出灰色的纳米金刚石粉, 其收率约为炸药用量的 8~10%。但使用浓的高强酸提纯的缺陷是提纯过程中产生的废酸和 NO 、 NO_2 、 Cl_2 等有毒气体会严重污染环境, 而且 HClO_4 还有爆炸的危险; 高强酸对设备的腐蚀性大, 生产成本较高。Kulkarni A 等提出利用 Cr(VI) 、 Cr(III) 和 Mn(VII) Mn(II) 氧化还原系统处理石墨, 并报道了在浓 H_2SO_4 中加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 来热裂解石墨【109】; 陈鹏万等综合比较了 HClO_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{CrO}_7$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ 几种提纯方法, 认为 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ 是一种高效、经济、安全、污染小的新提纯方

法,值得在爆轰合成纳米金刚石的规模化生产中推广应用【110】;俄罗斯的圣彼得堡工学院提出一种稀硝酸高压(8~12MPa)提纯法,该法建立了整套的酸蒸汽和气体收集回收利用系统、硝酸制取和再循环水处理系统,酸循环率达75%~80%,从经济和环保上都有很大改善,同时采用悬浮液的薄膜过滤与表面化学变态和深度清洗相配合,可获得多种品质的产品,现已在工业化生产中得到成功的应用【111】。

1.2.4 纳米金刚石的表征

在纳米金刚石的X-射线衍射谱图(XRD)上出现了归属于立方金刚石(111), (220)和(311)晶面的衍射峰,与石墨高压相变法合成的金刚石不同,它只包含立方金刚石而不包含六方金刚石,表明它不是由石墨经高压相变生成的。由XRD谱计算的晶面间距 d 和晶胞参数 a_0 都略低于天然金刚石,原因是其晶格中氮杂质含量较高【112】。用喇曼光谱和顺磁共振谱,以及光致发光等方法的研究结果表明,这种金刚石中含有大量缺陷,包括空穴、位错、表面悬挂键和各种杂质造成的缺陷,因而具有提供和输送电子的能力【113】。

元素分析结果表明,纳米金刚石的成分为:C83~85%, H0.5~1%, N1~6%, O6~8.5%。与大尺寸的金刚石相比,其C含量较低,而N、O含量很高。从红外光谱可以看到,这种金刚石中含有相当多的含氧官能团,主要有羟基、羰基、羧基、醚基和酯基等,还有一些含氮基团。合成和提纯条件对表面官能团的种类和数量有影响【114】。纳米金刚石具有很强的化学活性,在空气中的热稳定性较差,加热至600℃就可使其完全氧化【115】。

高分辨透射电镜和小角X-射线散射谱显示,这种金刚石是由纳米尺寸微粒组成的亚微米或微米聚集体【116】。金刚石微粒随机地相互碰撞而粘结在一起,形成了具有分形结构(Fractal Structure)、疏松而多孔的颗粒,其比表面积一般为300~400m²/g,最大可达450m²/g。它们在水中形成的悬浮体很快沉降,用一般方法,例如加表面活性剂、超声波处理等都无法将其转变为纳米颗粒的分散体系,表明纳米微粒形成了由化学键相互结合的硬团聚颗粒。目前对解团聚的报道还不多,这是为了更好地开发这种纳米金刚石的应用途径所必须解决的关键问题之一【95】。

1.2.5 纳米金刚石的生成机理

已经用示踪原子的方法证实,用 TNT-RDX 混合炸药为原料时,TNT 是碳源,即 TNT 分子中的碳生成的游离碳才能转化为金刚石,而 RDX 只起着产生高压的作用,其分子中的碳对金刚石的生成没有贡献【117, 118】。对于纳米金刚石的生成机理,一般认为:在足够高的压力和温度下,有机炸药分子可以完全解离为碳原子或原子团,它们在高压下能相互结合成金刚石晶粒。由于爆轰高压的持续时间极短(只有若干微秒),再加上物质在高压下扩散受到阻碍,故金刚石晶粒无法长成大的完整晶粒,并且倾向于生成圆球形颗粒以保持较低的表面能。据估算,在这种条件下,5nm 左右的颗粒表面能量最低,因而也最稳定【119,120】

20 世纪 80 年代,Yamada 等率先提出金刚石的相变模型,认为爆轰反应区中最初的类气态自由碳在高温高压下过饱和而凝聚成碳液滴再结晶相变成金刚石【121】。Malkov 对高爆温炸药 BTF 的研究也认同碳液滴相变的存在,并提出两阶段模型:1) 0.1~1.0 μm 碳液滴的形成;2) 碳液滴冷却结晶成纳米金刚石【122】。然而,从碳相图来看,炸药爆轰反应的热力学条件(温度、压力)尚未进入宏观尺寸金刚石晶体的液态区,对此一个合理的解释是,由于微粒的纳米尺寸效应导致了它的有效熔点降低,使它能够以液态的团簇、微滴形态存在并聚结而长大。爆轰反应的温度和压力决定了过程中液相碳所允许的尺寸,小于这个尺寸所有液滴无势垒地聚结长大,熔点相应升高,当达到爆温时液滴就不会由于碰撞而增大了,而爆轰波前的高温高压状态仅能持续约 10^{-7} 秒,合成经历的时间也就限制了纳米金刚石微晶所能生长的最大尺寸。基于这一假设的分子动力学模拟证实,正是通过这样的机制,爆轰反应最初释放的自由碳原子簇(由几个碳原子组成)才能在极短的反应时间内长大到几个纳米的尺寸(几千个碳原子)【123,124】。

1.2.6 纳米金刚石的应用

爆轰法合成的纳米金刚石是一个新品种,与传统的金刚石在性质上有较大差别,因而应该寻求其特殊的应用途径。虽然这种金刚石的发展历史还比较短,其应用领域的拓展仍有待于进一步深入的研究和开发,但目前已有一些高技术应用方面显示出相当诱人的前景。

1.2.6.1 金属-UFD 复合镀层

纳米金刚石粉制备复合表面涂层的主要方法是电化学涂层法。将金刚石粉添加到电镀液中,通过电镀即可制成含金刚石粉的复合电镀层,其硬度和耐磨性能均有比较明显的提高,这方面已有一些专利文献报道【125~127】。徐康等用电镀或电刷镀的方法制成了含金刚石粉的复合电镀镍层,与不含金刚石粉的普通电镀镍层相比,其硬度增加了 50%,耐磨性能增加更为显著【128, 129】。相英伟等研究了化学复合镀纳米金刚石粉的不同施镀工艺,并分析了复合镀层的性能和结构。结果表明,与机械搅拌和氮气搅拌相比,注射搅拌制得的复合镀层中的纳米金刚石含量较高;纳米金刚石的嵌入并不改变复合镀层的结构,但使镀层表面形成不平整的、微小球粒堆砌状形貌【130】。

1.2.6.2 用作聚合物的添加剂

在聚合物中添加超硬材料的粉末是提高复合材料性能的重要途径。以 UFD 作为添加剂,由于纳米颗粒表面的高度活性以及吸附和化学键联接的官能团,使其不限于刚性粒子的作用,还有化学键的作用,可获得高性能的聚合物复合材料。俄罗斯学者的工作表明,添加 UFD 后的氟薄膜其抗磨损能力提高 1 倍;用于轮胎的聚异戊二烯橡胶加入 UFD 后,各项性能提高 1.3~1.7 倍,高温抗撕裂性能显著改善;在环氧树脂粘合剂中加入 UFD,可使抗断裂强度提高 2~2.5 倍。刘晓新等对纳米金刚石添加在天然橡胶、氟橡胶后对其力学性能的影响进行了研究,发现纳米金刚石对天然橡胶的性能基本无影响,而对氟橡胶老化前起有利作用,各项力学性能均有一定的提高【131】。

1.2.6.3 用作润滑及减摩材料

С а к о в и ч Г В 和 Ч е п о в е ц к и й И Х 等最早研究发现,添加 UFD 的润滑油其润滑性能和磨合性能都有明显提高,用于汽车发动机可以增加使用寿命,减少排气污染【132, 133】。在合成润滑油中加入少于 1%的 UFD 后,摩擦系数降为原来的 1/4,减摩的原因可能在于球形金刚石微粒嵌入金属表面凹陷中,也可能起“滚珠”的作用【134】。张传安等研制了一种含纳米金刚石润滑油节能抗磨添加剂,在不同油品、不同负荷下均能有效改善油品的抗磨减摩性能,在高负荷下效果更为明显。XPS 分析表明,摩擦表面存在着含金刚石的表面膜【135】。但是,金刚石粉的比重较大,在用作润滑油添加物时必须解决其长

期悬浮或胶态稳定性问题, 否则很难在生产中得到实际应用。

1.2.6.4 作为精细研磨材料

纳米金刚石粉最现实的应用是用作精细研磨材料, 国外已有报道将其用于医用 X 光机的光学元件的高精度抛光。用 UFD 制成的研磨液或研磨块, 可以磨出光洁度极高的表面, 例如制作表面光洁度要求极高的 X 射线反射镜【136~138】; 金洙吉等用这种金刚石粉配制的磁性流体研磨陶瓷滚珠球, 得到了粗糙度只有 $0.013\ \mu\text{m}$ 的表面【139】; 胡志孟等研究了油基金刚石悬浮液用作磁头抛光材料的抛光性能, 并用原子力显微镜和扫描电子显微镜观察了磁头抛光后的表面。结果表明, 纳米金刚石是一种理想的抛光材料, 适用于超高精度表面加工, 其表面抛光质量要明显优于单用国外同类金刚石悬浮液抛光磁头的质量【140】。

1.2.6.5 其他应用

UFD 的众多晶粒边界和固有晶体缺陷使其具有优异的电子场发射性能, 有可能在平面显像装置中得到应用【141】; 它可用作生长金刚石晶体的“籽晶”材料, 促进金刚石薄膜的成核与生长【142】; 将 UFD 烧结成块体材料, 仍保持纳米晶粒尺寸, 可使材料同时具备高硬度和高韧性, 在超硬钻具和刀具方面有广泛的应用前景; 利用其高导热率绝缘体的特性, 可作为大规模集成电路的基板; 利用其光学和电学特性可以开发新用途, 例如 Mishima 等人将之用于制作电子成像感光材料, 明显改善了复印机的性能【143】。UFD 还可应用在医学上, 因为它对人体无毒, 化学性质稳定, 可以用作生物抗原的载体制成某些抗体药物【144】; 或者利用其表面活性吸附药物, 服用后在体内缓慢释放药效; 此外, UFD 还可以用作加速微生物菌种生长的培养基。

1.3 论文的目的、意义与构思

当前碳材料的发展方向主要有两个: 一是继续拓展传统碳材料如活性炭等的应用领域, 包括开发新原料、赋予新功能、开辟新用途等; 另一个是研究和开发具有独特和优异性能的新型碳材料, 如金刚石、富勒烯等。本论文从这两个发展方向着眼, 对以下内容进行了研究:

1.3.1 剑麻茎基活性炭的制备、结构及其吸附性能的研究

活性炭是一种用途很广的多孔吸附剂, 几乎所有含碳的材料都可以用来制备

期悬浮或胶态稳定性问题, 否则很难在生产中得到实际应用。

1.2.6.4 作为精细研磨材料

纳米金刚石粉最现实的应用是用作精细研磨材料, 国外已有报道将其用于医用 X 光机的光学元件的高精度抛光。用 UFD 制成的研磨液或研磨块, 可以磨出光洁度极高的表面, 例如制作表面光洁度要求极高的 X 射线反射镜【136~138】; 金洙吉等用这种金刚石粉配制的磁性流体研磨陶瓷滚珠球, 得到了粗糙度只有 $0.013\ \mu\text{m}$ 的表面【139】; 胡志孟等研究了油基金刚石悬浮液用作磁头抛光材料的抛光性能, 并用原子力显微镜和扫描电子显微镜观察了磁头抛光后的表面。结果表明, 纳米金刚石是一种理想的抛光材料, 适用于超高精度表面加工, 其表面抛光质量要明显优于单用国外同类金刚石悬浮液抛光磁头的质量【140】。

1.2.6.5 其他应用

UFD 的众多晶粒边界和固有晶体缺陷使其具有优异的电子场发射性能, 有可能在平面显像装置中得到应用【141】; 它可用作生长金刚石晶体的“籽晶”材料, 促进金刚石薄膜的成核与生长【142】; 将 UFD 烧结成块体材料, 仍保持纳米晶粒尺寸, 可使材料同时具备高硬度和高韧性, 在超硬钻具和刀具方面有广泛的应用前景; 利用其高导热率绝缘体的特性, 可作为大规模集成电路的基板; 利用其光学和电学特性可以开发新用途, 例如 Mishima 等人将之用于制作电子成像感光材料, 明显改善了复印机的性能【143】。UFD 还可应用在医学上, 因为它对人体无毒, 化学性质稳定, 可以用作生物抗原的载体制成某些抗体药物【144】; 或者利用其表面活性吸附药物, 服用后在体内缓慢释放药效; 此外, UFD 还可以用作加速微生物菌种生长的培养基。

1.3 论文的目的、意义与构思

当前碳材料的发展方向主要有两个: 一是继续拓展传统碳材料如活性炭等的应用领域, 包括开发新原料、赋予新功能、开辟新用途等; 另一个是研究和开发具有独特和优异性能的新型碳材料, 如金刚石、富勒烯等。本论文从这两个发展方向着眼, 对以下内容进行了研究:

1.3.1 剑麻茎基活性炭的制备、结构及其吸附性能的研究

活性炭是一种用途很广的多孔吸附剂, 几乎所有含碳的材料都可以用来制备

活性炭,这些年来对活性炭原料的开发研究一直比较活跃。早期多采用木材、锯屑、果壳果核等木质原料,但因林产品的资源有限,而且成本较高,所以在人们环保意识日益增强的今天,原料的来源已逐渐转向储量丰富、价格低廉的煤炭。近年来,国内外利用各种废弃的农副产品、石油副产品、纸浆废液、工业废料和城市垃圾等制备价格低廉、性能良好的活性炭的探索正日益受到人们重视,有的已经投入应用。这种方法可以有效地变废为宝、节约资源,因而前途甚广。

剑麻(学名 *Agave sisalana* Perrine, 英文名 Sisal)是龙舌兰属多年生草本植物,茎粗壮而缩短,开花时主茎可达5米以上,因叶片形状如剑而得名。主要生长在热带、亚热带地区,在我国的广东、广西和海南岛等地有大规模种植。剑麻是一种经济作物,栽培的主要目的是为了获取叶片中的硬质纤维,它具有洁白、质地坚韧、富有弹性、耐磨、耐水性好等优点,应用范围相当广泛。当剑麻生长数年后,停止分化叶片而抽轴开花时,生产上不再有收获,必须对植株进行淘汰更新。目前,更新时割去叶片后留下的剑麻茎(俗称麻头)大部分被废弃或仅作为燃料使用。出于珍惜和合理利用自然资源的考虑,我们期望能以剑麻茎为原料制备活性炭,并将其应用于分离吸附材料,以此达到高值转化、变废为利的目的,为剑麻副产品的综合利用开辟新途径。

为此,本论文拟从剑麻茎基活性炭的制备、结构表征和吸附性能方面开展实验研究工作,期望能达到如下的一些目的:

- 1) 通过改变制备条件,制备一系列剑麻茎基活性炭,并用各种化学或仪器分析手段进行结构表征,探讨制备条件与产品结构性质的关系;
- 2) 通过对一系列产品的液相和气相吸附性能研究,探讨制备条件对产品吸附性能的影响;
- 3) 利用不同分子尺寸的吸附质为分子探针,初步探讨活性炭的孔结构与吸附性能的关系;
- 4) 通过活性炭对溶液中 Au^{3+} 的氧化还原吸附研究,探讨活性炭表面化学性质对其氧化还原能力的影响,寻求提高活性炭氧化还原能力的方法;
- 5) 与其他几种天然植物基活性炭材料的结构、性能进行比较,探讨剑麻茎基活性炭作为分离吸附材料取代目前公认性能最优的椰壳活性炭的可能性。

1.3.2 爆轰合成纳米金刚石的提纯及其结构与性能研究

爆轰合成法制备纳米金刚石是近十几年才发展起来的一项新技术,由于其本身兼备纳米颗粒和金刚石的双重特性,具有广阔的应用前景,尤其是高技术领域,因而从一开始就受到人们的广泛关注,世界各国都在竞相发展这种新材料。

爆炸后收集到的黑粉中除纳米金刚石外,还含有石墨、无定形碳及其它杂质,因此需要进行纯化处理。目前多使用液相氧化法除去产物中各种非金刚石碳,如采用硫酸-高氯酸处理,提纯的效率和结果都比较好,但是高氯酸有一定的危险性,所以近年多改用硫酸、硝酸、发烟硫酸的混合物加热沸腾处理。这个方法耗时较长,但是比较安全。经提纯后可以获得浅灰色的纳米金刚石粉,纯度超过95%。此外,还有使用 $\text{CrO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_7+\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ 等处理的方法,但大都只在实验室应用。

液相氧化法的主要缺点是提纯过程中产生大量废酸和 NO 、 NO_2 、 Cl_2 等有毒气体会严重污染环境,而且对设备的腐蚀性大,但是由于其价格较低,又便于操作,故现阶段仍被广泛采用。俄罗斯发明了一种稀硝酸高压(8~12Mpa)提纯法,从经济和环保上都有很大改善,系统优点明显,但对设备有耐腐蚀,耐高温高压等要求,投资成本高。因此,寻求一种高效、经济、安全、污染小的提纯方法仍是纳米金刚石规模化生产中亟待解决的问题。

Ce^{4+} 在酸性介质中是一种强氧化剂,而且反应温和、安全,操作简单,对设备要求低,污染较小。基于上述的一些考虑,本论文拟采用铈盐氧化法对纳米金刚石进行提纯研究,并期望能达到如下目的:

- 1) 用 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6 + \text{HNO}_3$ 对爆轰产物进行纯化处理,探讨一种液相氧化提纯新方法的可能性;
- 2) 通过 Ce^{4+} 提纯后纳米金刚石的结构表征和性能研究,并与用其他方法提纯的纳米金刚石作对比,初步探讨不同提纯方法对产品结构和性能的影响。

第二章、实验部分

2.1 样品的制备

剑麻茎基活性炭 (SSAC): 将剑麻茎洗净、晾干并根据样品槽尺寸锯成适当的长度, 经 NaOH 溶液脱浆处理后, 再用 5% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液浸泡 24 小时, 晾干后置于炭化炉中, 在氮气保护下升温炭化, 保持在此温度下通入水蒸汽活化, 反应结束后自然降温冷却。改变活化温度、活化时间即可得到一系列剑麻茎基活性炭产品 SSAC-xxx-xx, 其中 xxx 为活化温度 ($^{\circ}\text{C}$), xx 为活化时间 (min);

椰壳活性炭 (CAC4): 由东莞晶炭素有限公司提供, 为适用于液相处理的活性炭;

剑麻基活性碳纤维 (SACF): 按文献【145】方法制备, 采用水蒸汽活化法;

竹质活性炭粉 (BAC): 将广西生产的竹炭粉经水蒸汽活化处理制得;

2.2 结构表征

2.2.1 比表面与孔径分布

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2010 自动吸附仪, 以高纯氮气为吸附质, 在液氮温度 77.4K 下测定相对压力 (P/P_0) $10^{-6} \sim 0.995$ 范围内 N_2 的吸附体积。样品测试前经 200°C 充分脱气处理。根据测定的低温氮吸附等温线进行比表面积、孔体积等孔结构参数与孔径分布的数据分析;

2.2.2 X-射线衍射分析 (XRD)

将样品研磨成粉末, 压实于样品槽中, 用日本 Rigaku 公司产的 D/max-III A 型 X 射线衍射仪扫描, Cu 靶, 工作电压 35kV, 扫描范围 $5 \sim 55^{\circ}$;

2.2.3 X-射线光电子能谱分析 (XPS)

采用英国 VG ESCALAB MK II 型 X-射线光电子能谱仪, 分辨率 0.8eV, 分析深度小于 10nm。测试条件: Mg 靶, 高压 12.5kV, 输出功率 220W, 扫描次数 10 次, 通能选择为 20eV。谱图平滑 21 次, 用程序自动拟合分峰;

2.2.4 扫描电镜 (SEM)

将样品用双面胶固定在样品台上, 真空喷铂金处理后, 用日本 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜观察拍照;

2.2.5 热重-红外联用 (TG-IR)

采用德国产的 NETZSCH TH209 热重分析仪测定样品在氮气中的热失重, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温范围从室温 $\sim 900^{\circ}\text{C}$, N_2 流量 $20\text{mL}/\text{min}$, 气体的红外吸收光谱用 VECTOR22 红外光谱仪测定;

2.3 吸附实验

2.3.1 试剂及吸附液的配制

亚甲基蓝 (Methyl Blue): 湖南湘中地质实验研究所生产; 直接用蒸馏水溶解, 并定容为 $500\text{mg}/\text{L}$ 的溶液;

苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$): 分子量 94.11, A.R, 北京化工厂生产; 准确称取 1g 无色的苯酚固体溶于 500mL 温水中, 冷却后稀至 1L, 配制成浓度 $1000\text{mg}/\text{L}$ 的苯酚溶液;

碘 (I_2): 分子量 126.90, A.R, 广州南方化玻公司进口分装; 称取 25gKI 溶于 30mL 水中, 加入约 13g 碘溶解后, 稀释至 1L 得到浓度为 0.1N 的碘溶液;

氯化金 ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): 分子量 411.85, A.R, 国营广州立新化工厂生产, 用蒸馏水溶解并调节 $\text{pH} \approx 2$, 定容为含 $\text{Au}^{3+} 1000\text{mg}/\text{L}$ 的 AuCl^{4-} 溶液;

维生素 B12 (Vitamin B12): 生化试剂, 上海伯奥生物科技有限公司生产; 准确称取一定量的 V_{B12} , 加水溶解并定量稀释制成一系列不同浓度的溶液, 贮于棕色容量瓶中避光保存;

有机溶剂蒸气 (VOC) 吸附中所用的有机溶剂全部为 A.R 级。

2.3.2 液相吸附:

1. 静态吸附

称取经真空干燥、恒重的样品加入一定体积的吸附液中, 于室温振荡吸附 24 小时后, 过滤, 测定吸附液的剩余浓度, 由吸附前后溶液的浓度变化求出样品的吸附量:

$$Q = (C^0 - C') \times V / W$$

式中 Q —吸附量 (mg/g), C^0 、 C' —溶液吸附前后的浓度 (mg/L), V —吸附液体积 (L), W —样品重量 (g);

(1) 亚甲基蓝的吸附: 亚甲基蓝浓度用上海分析仪器厂 756MC 紫外-可见

分光光度计测定，吸收波长选择 665nm；

(2) 苯酚的吸附：样品对苯酚吸附量的测定参照 GB7702.8-87：“煤质颗粒活性炭苯酚吸附值测定方法”进行；

(3) 碘的吸附：碘的浓度用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，当溶液呈淡黄色时加入 0.5% 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失为终点；

(4) 维生素 B12 的吸附：参照文献【146】用分光光度计在 361nm 的波长处测定吸附前后溶液的吸光度，通过标准曲线即可求出相应的溶液浓度；

2. 亚甲基蓝吸附动力学曲线的测定

称取 100mg 样品加入 100mL 浓度约为 500mg/L 的亚甲基蓝溶液中，室温振荡吸附 24 小时，间隔移取吸附液 0.2mL，稀释后用分光光度计测定剩余浓度；

2.3.3 对 Au^{3+} 的氧化还原吸附：

样品经真空干燥后加入一定体积的氯化金溶液中，40℃ 下恒温振荡 24 小时后过滤，用国产 WFX-1C 型原子吸收分光光度计测定吸附前后溶液中 Au^{3+} 的浓度，样品对 Au^{3+} 的还原吸附量 $Q_{\text{tot}} = (C_{\text{Au}^{3+}}^0 - C_{\text{Au}^{3+}}') \times V/W$ ；将吸金后的样品投入 85% 丙酮：7.5% HCl：7.5% H_2O （体积比）的洗脱液中，在 40℃ 振荡 16 小时，测定洗脱液中 Au^{3+} 的浓度 C'' ，求出还原量 $Q_{\text{red}} = Q_{\text{tot}} - C'' \times V'/W$ （式中 C^0 、 C' 和 C'' 分别表示吸附前后的浓度和洗脱液的浓度， V 、 V' 分别为溶液和洗脱液的体积， W 为样品重量）。

2.3.4 有机溶剂蒸气（VOC）的吸附

1. 静态吸附：

样品经真空干燥后，参照文献【147】测定其对 CCl_4 、乙醇、苯、正己烷等九种有机溶剂蒸气在 30℃ 饱和蒸气压下的静态吸附量，并将吸附后样品置于 110℃ 真空烘箱中脱附数小时，测定脱附率；

2. 动态吸附：

采用英国 Hiden Isochema 公司生产自动重量吸附仪，测定 30℃ 时在不同分压下样品对苯和甲醇蒸汽的吸附-脱附等温线；

2.4 纳米碳与纳米金刚石的制备

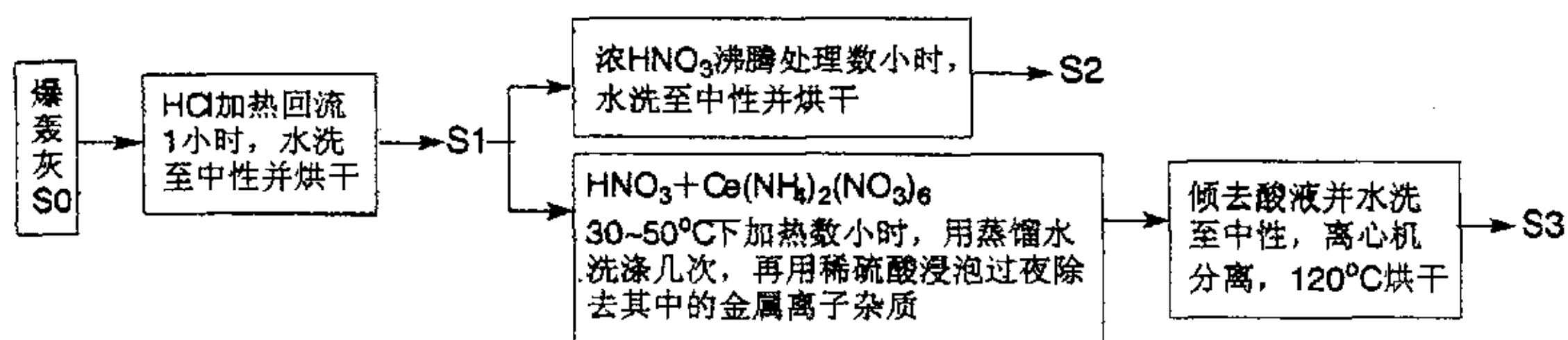


图 2-1、纳米碳与纳米金刚石的制备流程图

Fig.2-1、Preparation scheme of nanometer-sized carbon and nanometer-sized diamond

2.5 纳米碳与纳米金刚石的结构特性分析

2.5.1 比表面与孔径分布

样品测试前经 200℃充分脱气处理, 用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2010 自动吸附仪, 以高纯氮气为吸附质, 在液氮温度 77.4K 下测定相对压力 (P/P_0) $10^{-6} \sim 0.995$ 范围内 N_2 的吸附体积。根据测定的低温氮吸附等温线进行比表面积、孔体积等孔结构参数与孔径分布的数据分析;

2.5.2 X-射线衍射分析 (XRD)

采用日本 Rigaku 公司产的 D/max-III A 型 X 射线衍射仪扫描, Cu 靶, 工作电压 35kV, 扫描范围 $5 \sim 100^\circ$;

2.5.3 元素分析 (EA)

采用德国 Elementar 公司产的 Vario EL 元素分析仪对样品进行 C、H、N 元素含量分析, O 元素的含量为差减值;

2.5.4 红外光谱分析 (FTIR)

样品用 KBr 压片, 在 Bruker EQUINOX55 傅立叶变换红外光谱仪上测定其红外光谱, 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;

2.5.5 Raman 光谱分析

使用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪进行测试, 室温下采用背散射方式, Ar^+ 激光器, 激发波长为 514.5nm, 狭缝宽度 $40 \mu\text{m}$, 扫描范围 $200 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描时间 20 秒, 扫描次数 2 次;

2.5.6 X-射线光电电子能谱分析 (XPS)

采用英国 VG ESCALAB MK II 型 X-射线光电电子能谱仪, Mg 靶, 高压 12.5kV, 输出功率 220W, 扫描次数 10 次, 仪器分辨率 0.8eV, 分析深度小于 10nm, 通能选择为 20eV, 谱图平滑 21 次, 用程序自动拟合分峰;

2.5.7 能谱分析

采用 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜与 OXFORD ISIS-300 型 X-射线能谱联用仪进行能谱分析;

2.5.8 热分析

热失重 (TG) 和差热 (DTA) 分析分别采用德国耐驰公司生产的 TG209 型热重分析仪和美国 PERKIN-ELMER 公司生产的 DTA1700 型差热分析仪, 空气氛中以 10°C/min 的速率升温, 升温范围从室温~1000°C;

2.5.9 透射电镜 (TEM)

粉末样品先在乙醇中超声分散 0.5 小时, 将得到的悬浊液滴在已制好碳膜的铜网上, 待干燥后置入日本电子株式会社 (JEOL) 生产的 JEM-2010H 型透射电子显微镜中观测。

第三章、剑麻茎基活性炭的制备及其结构表征

活性炭的吸附性能主要取决于其孔结构和表面化学基团,而这些结构因素与炭化活化工艺密切相关。本章选用价廉易得的剑麻茎部为原料,采用水蒸汽活化法,通过改变活化温度、活化时间等制备条件,获得一系列不同结构与性能的剑麻茎基活性炭(SSAC)产品,并运用多种分析测试手段对其结构进行表征。由此我们可以充分了解制备工艺对SSAC的比表面积、微孔结构及其化学组成、表面官能团的影响,进而研究对SSAC吸附性能的影响,并为进一步探索吸附性能与孔结构、表面官能团之间的关系提供实验依据。

3.1 原料的预处理和炭化过程

1. 剑麻茎(麻头)的组成和预处理

剑麻茎的化学组成与剑麻纤维相似,主要成分为纤维素,此外还含有半纤维素、木质素、果胶等杂质,它们可溶于碱溶液中。图3-1是用NaOH溶液浸泡处理前后剑麻茎的红外光谱。可以看到,经脱浆处理后,谱图上位于 1730cm^{-1} 和 1245cm^{-1} 的两个峰消失了。 1730cm^{-1} 处的吸收峰可归属为C=O伸缩振动,来源于果胶主要成分 α -D-半乳糖醛酸中的C=O基和半纤维素中含醛、酸类多糖化合物的C=O基;而 1245cm^{-1} 峰可归属为芳醚的伸缩振动,来源于木质素中松柏醇结构,即与苯环相连的甲氧基。用碱液浸泡后,原料中的半纤维素、木质素和果胶等杂质基本上被去除,因此这两个峰也随之消失,说明脱浆处理可以达到纯化的目的。脱浆后剑麻茎的元素分析结果为:C 43.8%, H 6.31%, O 49.89%,与由纤维素大分子结构单元 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 计算的理论值大致相符,表明剑麻茎经NaOH处理、水洗、烘干后的基本化学组成为纤维素。

将脱浆后的剑麻茎再用5%的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液浸泡处理,这样做是为了提高样品的热稳定性,使其在高温炭化时不致熔融分解。图3-2是脱浆剑麻茎经 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 处理前后的热重分析。从图中可见,经 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 处理后,TG曲线发生了明显的变化,热失重起始温度由处理前的 240°C 降到 195°C ,而且热失重速率减慢。当加热到 900°C 时,总的失重量也从处理前的94.92%降为72.41%。一般认为,磷化物可与纤维素分子形成化学键和螯合物,在分子内和分子间形成交联,从而防止热处理过程中分子碎片的逸散,提高产品的强度、收率和吸附性能【148】。

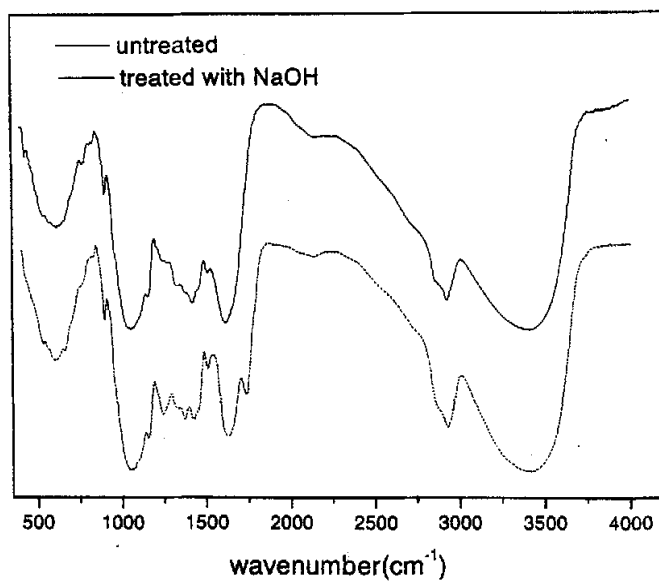


图 3-1、脱浆处理前后的剑麻茎的红外光谱

Fig.3-1. IR spectra of sisal stalk

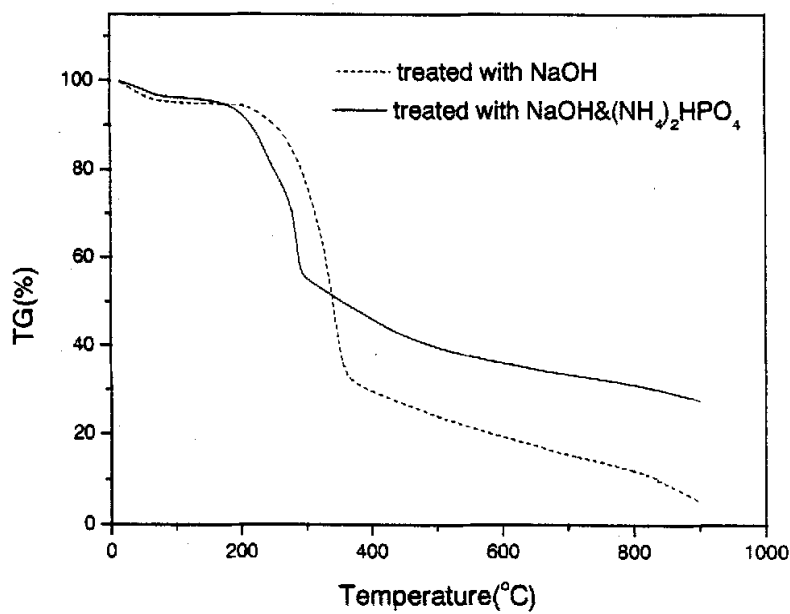


图 3-2、脱浆剑麻茎经 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 处理前后的 TG 分析

Fig.3-2. TG curves of sisal stalk

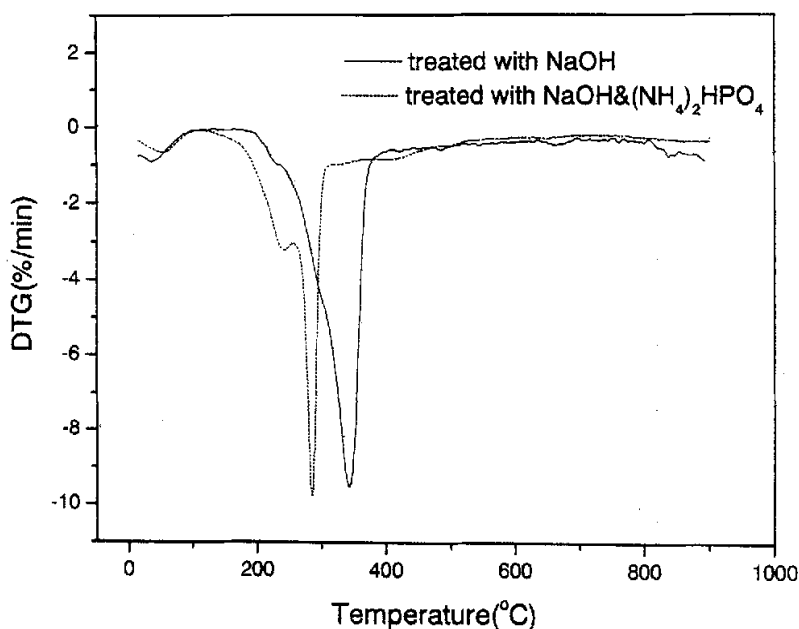
图 3-3、脱浆剑麻茎经 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 处理前后的 DTG 分析

Fig.3-3. DTG curves of sisal stalk

2. 炭化机理

剑麻茎在惰性气氛中加热炭化时，可挥发的非碳组分被逐步排除，常常伴随着大量的重量损失。纤维素分子的重复单元为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ，故理论炭化收率应在 40% 左右，但实际炭化产物 SSC (850°C) 的收率约为 30%。这是因为炭化过程中除了 H、O 等非碳元素被脱除外，纤维素分子链在高温下发生断裂，致使部分碳以小分子（如 CO 、 CO_2 、 CH_4 等）形式失去，同时产生少量的焦油，反应过程十分复杂，至今尚未充分了解。

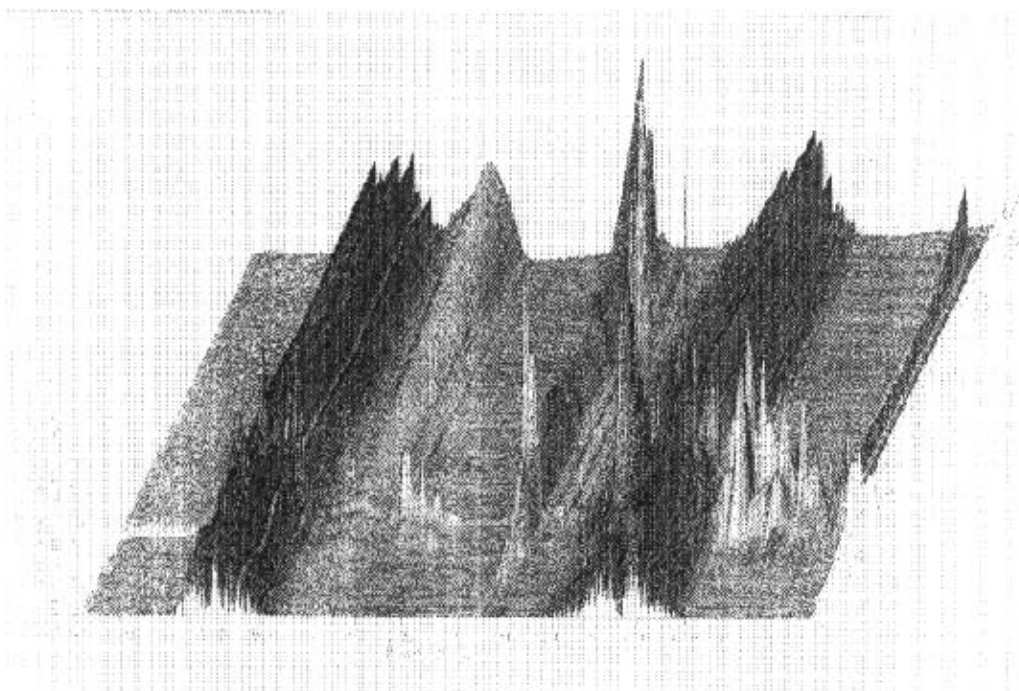
为了研究剑麻茎的炭化机理，我们借助了热重-红外联用技术，通过分析剑麻茎在炭化过程中的热失重情况以及放出气体的红外谱图，探讨炭化过程中发生的变化。如图 3-4 所示，原料的热分解过程可分为四个阶段：

- 1) 室温~100°C，失重约 5% 左右，对应的红外光谱上出现了 H_2O 的吸收峰 ($1250\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 和 $3500\sim 4000\text{cm}^{-1}$)，表明这一阶段主要是原料中物理吸附水的挥发逸出；
- 2) 100~250°C，此阶段的失重约为 15%，谱图上羰基峰 ($1600\sim 1850\text{cm}^{-1}$) 强

度增加, 并且开始出现 CO_2 (2360cm^{-1}) 的吸收峰, 可能是原料中所含的一些低分子量物质受热脱出所引起;

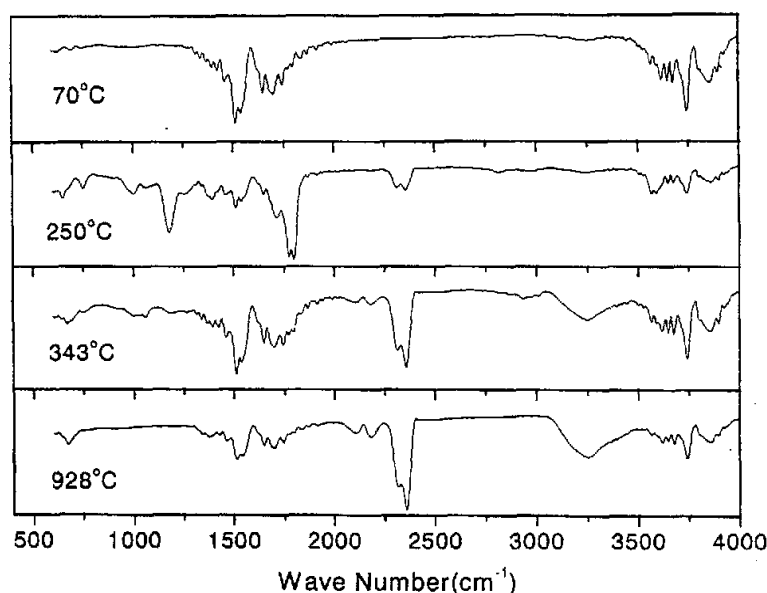
3) $250\sim 350^\circ\text{C}$: 这一阶段的失重比较剧烈, 谱图上除了明显的失水峰和 CO_2 峰以外, 还在 2180cm^{-1} 和 3250cm^{-1} 位置上分别出现了 CO 和 $-\text{OH}$ 的吸收峰, 说明加热到 250°C 以上时, 剑麻茎的分子结构发生了变化, 纤维素环上的羟基脱水形成羰基, 同时配糖键发生热裂解, 伴随着 $\text{C}-\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂, 产生 CO 、 CO_2 、 H_2O 和四碳原子基团等;

4) 超过 350°C 以后, 随着温度继续上升, 失重又逐渐趋于平缓, 谱图上仍可见到 $-\text{OH}$ 、 H_2O 、 CO 和 CO_2 的吸收峰, 表明剑麻茎在升温中进一步脱水, 含氧官能团也进一步减少。但在这一阶段中可挥发组分基本上已被排除完毕, 主要是残余碳进行重排、芳构化并形成类石墨微晶结构的过程。



(a) 样品的 TG-IR 联用谱图

(a) TG-IR spectra of sisal stalk



(b) 炭化过程中不同时间的气体 IR 谱图

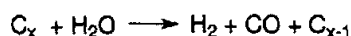
(b) IR spectra of the thermogravimetric gases of sisal stalk

图 3-4、样品的 TG-IR 分析

Fig.3-4. TG-IR analysis of sisal stalk

3.2 水蒸汽活化

活化过程是通过水蒸汽对微晶的氧化蚀刻使炭化物获得丰富的微孔和巨大的比表面积的过程，反应式为：



SSAC 的收率和比表面积随活化时间、活化温度的变化分别如图 3-5、图 3-6 所示。可以看到，随着活化程度的提高（活化时间的延长和活化温度的升高），SSAC 的比表面积增大，而收率下降，这与活性炭的一般制备规律是一致的。未经活化的 SSC 比表面积仅为 $89.7\text{m}^2/\text{g}$ ，活化 15 分钟后，比表面积已迅速升至 $519.8\text{m}^2/\text{g}$ ，而且随着活化时间的延长，比表面积逐渐增大。此时，延长活化时间主要是使活化点增加，也就是微孔数目的增多；但至一定的活化时间后，比表面积的增长变缓，甚至略有下降，表明进一步延长活化时间，水蒸汽只能导致孔径和孔容的扩大，即发生所谓的扩孔作用，造成孔壁的破裂和细孔的合并，反而令到 SSAC 的比表面积降低。

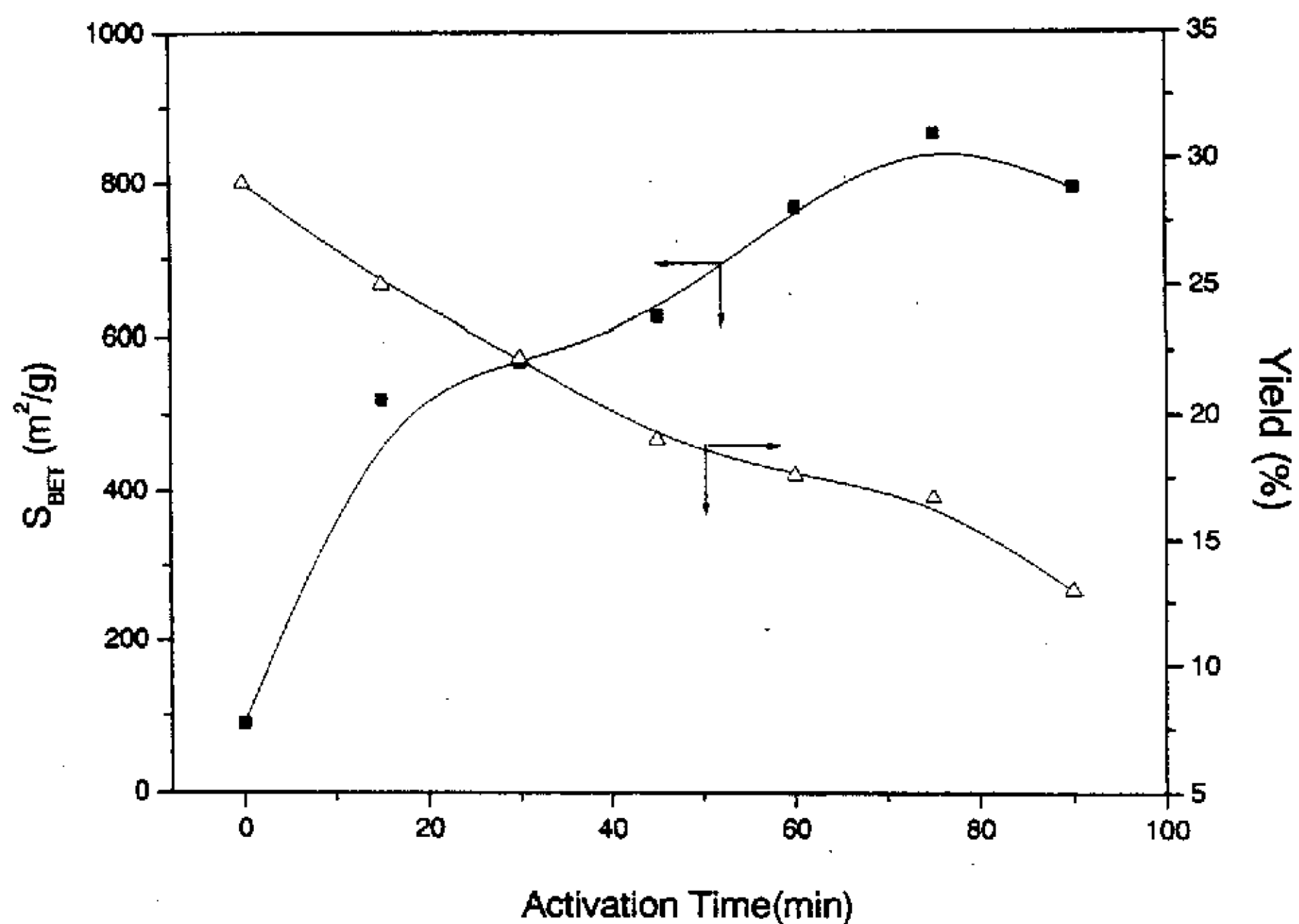


图 3-5、活化时间对比表面积 (■) 和收率 (Δ) 的影响

Fig.3-5. Effects of activation time on the BET surface area (■) and the yield (Δ)

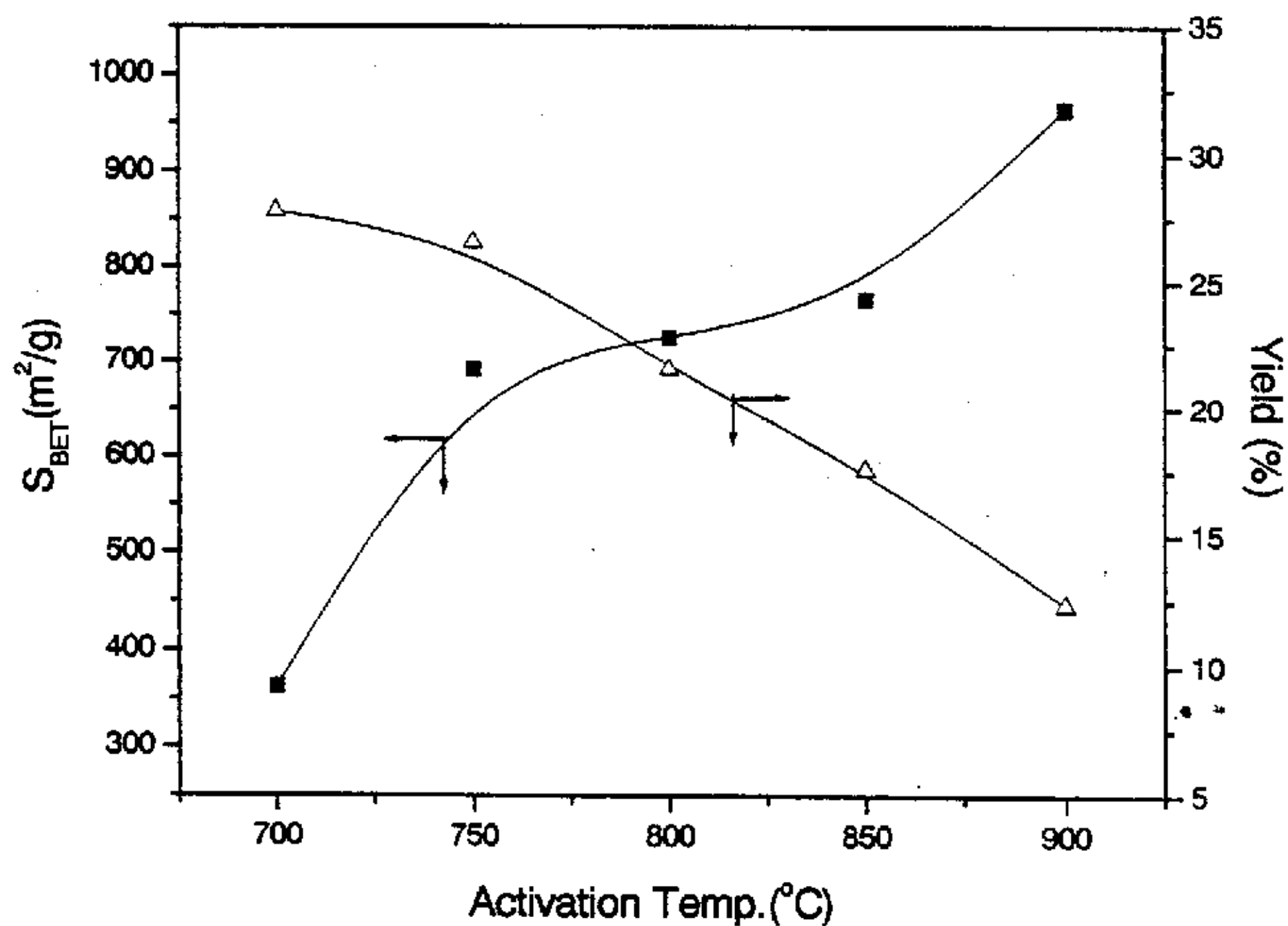


图 3-6、活化温度对比表面积(■)和收率(Δ)的影响

Fig.3-6. Effects of activation temperature on the BET surface area (■) and the yield (Δ)

水蒸汽活化是吸热反应，因此提高活化温度对反应有利。从图 3-6 也可以看到，SSAC 的比表面积随炭化活化温度的升高而显著增大。但在本实验条件下，继续升高活化温度会使 SSAC 出现灰化，同时强度大幅下降，因此只能在一定温度范围内，通过升温来提高比表面积。为获得兼顾碳收率和吸附性能的活性炭产品，必须合理控制活化时间和活化温度。

3.3 孔结构表征

3.3.1 制备条件对 SSAC 比表面积和孔结构的影响

图 3-7 是在不同活化条件下制备的 SSAC 的低温氮吸附等温线，它们都呈现 IUPAC 分类的 (I) 型吸附等温线特征【47】，在低相对压力下吸附量随相对压力 P/P_0 的增加急剧上升，随着相对压力的进一步增大，吸附量增长放缓，并出现一吸附平台，表明样品中都含有丰富的微孔；所有的吸附等温线均在较高的相对压力下出现了滞后回环，其中以 SSAC850-90 和 SSAC900-60 尤为明显，说明样品中除了微孔外，还含有一定量的中孔。滞后回环的大小不同，表明样品的中孔容积也各不相同。

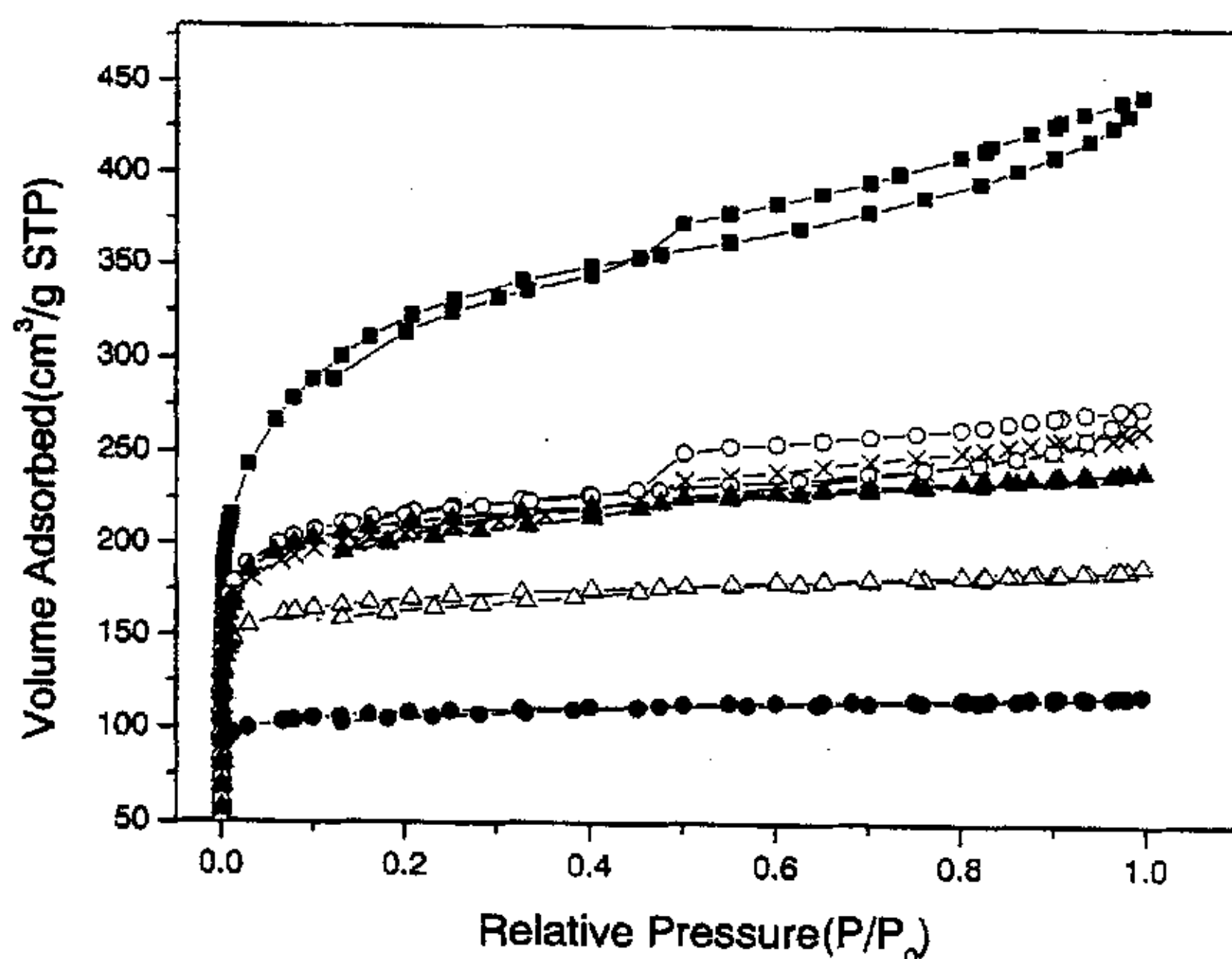


图 3-7 不同活化条件下制备的 SSAC 的低温氮吸附等温线

Fig.3-7. Adsorption-desorption isotherms of N_2 on SSACs

△ SSAC850-30, × SSAC850-60, ○ SSAC850-90, ● SSAC700-60, ▲ SSAC800-60, ■ SSAC900-60

表 3-1 列出了不同 SSAC 的一些孔结构参数,比表面积用标准 BET 方法【41】计算,总孔容积(微孔容积和中孔容积)以 $P/P_0=0.95$ 时的吸附量换算成液氮体积求算,微孔结构采用 t-法【42】和 H-K 法分析【43】,中孔结构则用 BJH 法【44】分析。表中数据显示,随活化程度提高,SSAC 的比表面积和总孔容积都增大。样品中既有微孔,也存在中孔。随着活化时间的延长和活化温度的升高,微孔容积和中孔容积均有所增加,其中中孔含量的提高更为显著,同时平均孔径增大。

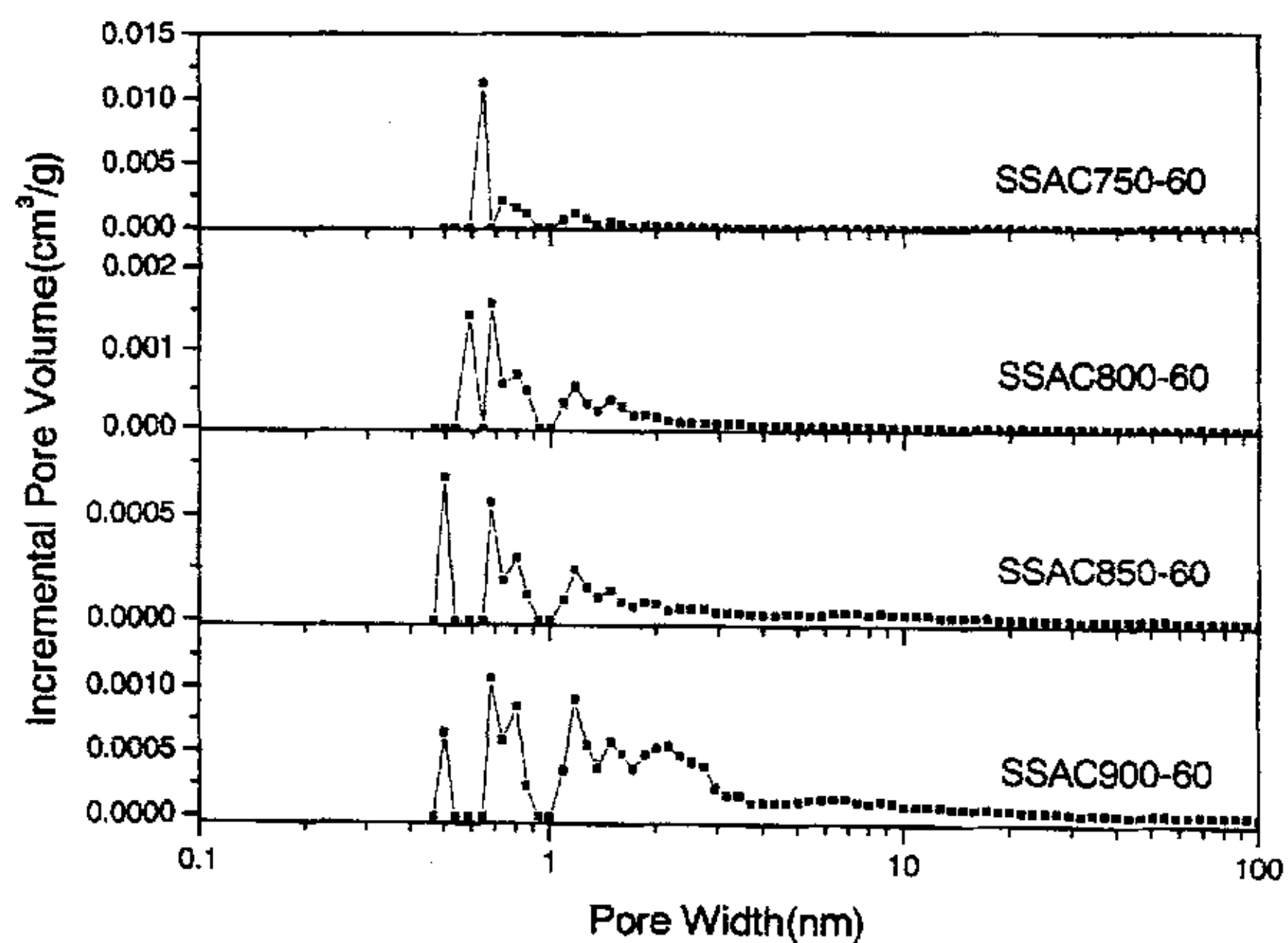
表 3-1、不同活化条件下制备的 SSAC 的孔结构参数

Tab.3-1. Pore Parameters of SSACs

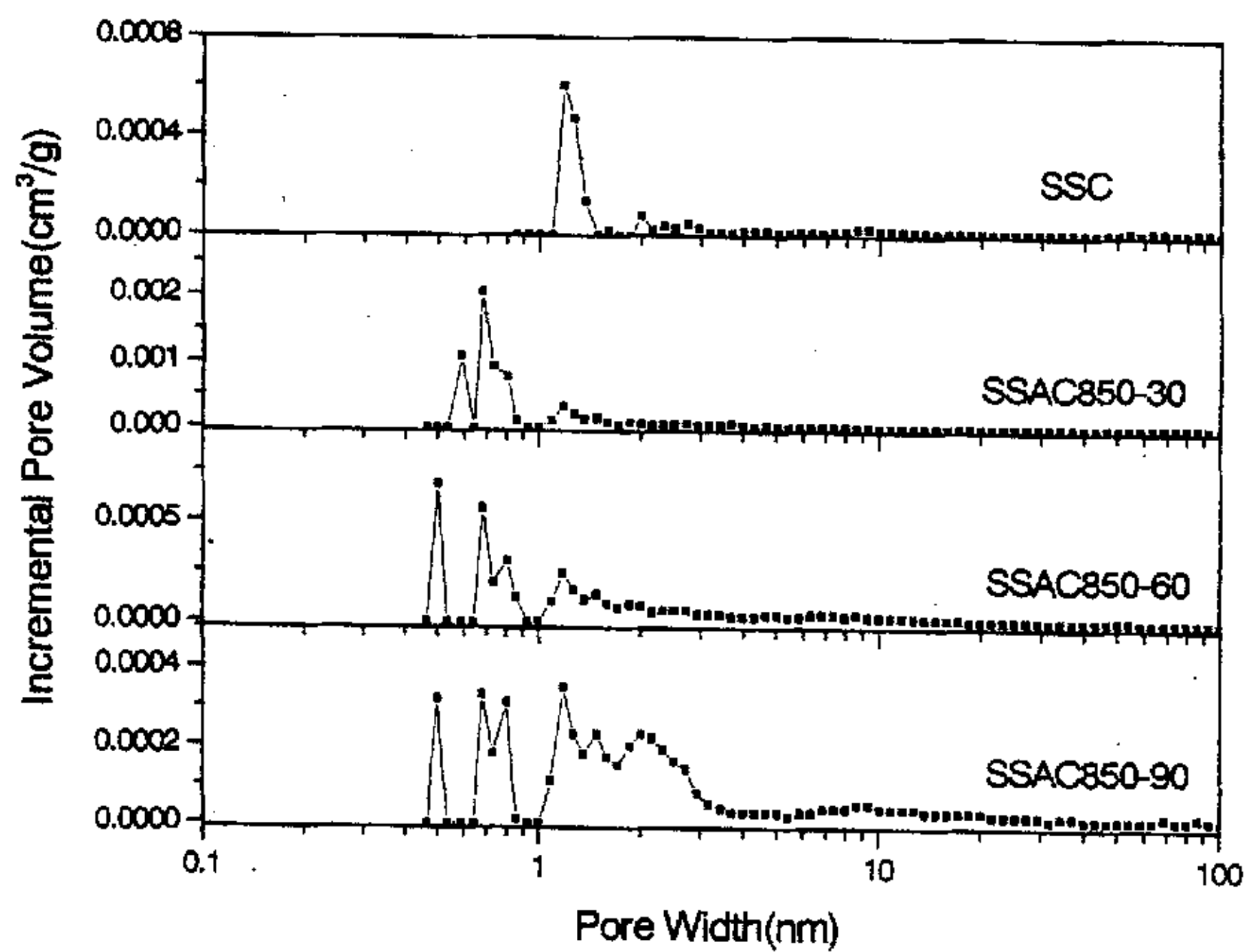
sample	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	$\bar{D}$ (nm)	t-method			H-K		BJH		
				S_{mi} (m^2/g)	S_{ex} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)	V_{mi} (cm^3/g)	MPD (nm)	S_{me} (m^2/g)	V_{me} (cm^3/g)	$\bar{D}_{\text{me}}$ (nm)
SSC	89.7	0.054	2.39	63.0	26.7	0.029	0.040	0.54	20.7	0.020	3.86
SSAC-850-15	519.8	0.275	2.12	415.5	104.3	0.194	0.238	0.49	82.7	0.074	3.59
SSAC-850-30	567.2	0.293	2.06	453.0	114.2	0.212	0.260	0.49	106.6	0.088	3.32
SSAC-850-45	624.6	0.320	2.05	490.5	134.1	0.229	0.285	0.51	111.7	0.091	3.26
SSAC-850-60	766.4	0.437	2.28	472.3	229.9	0.219	0.342	0.55	227.4	0.173	3.55
SSAC-850-75	865.0	0.489	2.26	540.4	324.7	0.248	0.384	0.56	232.1	0.208	3.58
SSAC-850-90	793.6	0.484	2.44	290.6	503.0	0.127	0.336	0.67	371.2	0.336	3.64
SSAC-700-60	362.1	0.185	2.00	291.4	70.7	0.136	0.166	0.47	62.9	0.051	3.22
SSAC-750-60	692.4	0.343	1.98	577.6	114.7	0.271	0.318	0.49	72.0	0.058	3.21
SSAC-800-60	725.5	0.377	2.08	542.5	183.0	0.251	0.327	0.54	170.1	0.138	3.24
SSAC-850-60	766.4	0.437	2.28	472.3	229.9	0.219	0.342	0.55	227.4	0.173	3.55
SSAC-900-60	964.2	0.583	2.42	448.3	515.9	0.202	0.420	0.62	327.5	0.305	3.72

* S_{BET} —用 BET 法计算的比表面积; V_t —总孔容积; $\bar{D}$ —平均孔径, $\bar{D}=4V_t/S_{\text{BET}}$ (圆柱孔模型); MPD—微孔中间孔径; $\bar{D}_{\text{me}}$ —BJH 脱附平均(中孔)孔径; S_{ex} —用 t-法求算的外表面积; S_{mi} (S_{me})—微(中)孔比表面积; V_{mi} (V_{me})—微(中)孔容积;

结合 SSAC 的 DFT 孔径分布曲线(图 3-8)可以更直观地了解活化过程中孔结构的发育情况。从图 3-8(a)中可见,750℃下得到的主要是孔宽为 1.1nm 以下的微孔,并以极微孔为主,几乎没有中孔和大孔;在较高温度下,水蒸汽对类石墨微晶的蚀刻作用增强,微孔不断被扩宽,平均孔宽增大,这可反映在 800℃活化的 SSAC 除了极微孔以外,在 0.7~2.0nm 之间的超微孔明显增加;当孔扩宽到一定程度时,进一步的活化使孔壁烧蚀,小的微孔合并形成较大的微孔甚至中孔,在 850℃活化的 SSAC 孔径分布曲线上已经出现 2.0nm 以上的中孔,温度升至 900℃时,中孔含量增多,平均孔宽也增大,但仍以微孔结构为主。



(a) 活化温度的影响
(a) Effects of activation temperature



(b) 活化时间的影响
(b) Effects of activation time

图 3-8、不同条件下制备的 SSAC 的孔径分布曲线 (DFT 法)

Fig.3-8. Pore size distribution curves of SSACs by DFT

活化时间对 SSAC 孔结构的影响与活化温度相似,活化程度的提高有利于中孔的形成。从图 3-8 (b) 中看到,随着活化时间的延长,SSAC 在中孔部分的分布越来越明显,中孔数量不断增多,平均孔宽也不断扩大。据此,我们可以推断水蒸汽的活化过程分为三个阶段:(1) 小的微孔的创建;(2) 小的微孔扩宽形成大的微孔;(3) 微孔的扩宽使相邻孔壁烧穿而形成中孔【149】。

3.3.2 几种植物基活性炭的孔结构比较

1) 氮吸附等温线

在本工作中我们还对比了剑麻茎基活性炭(SSAC)与其他几种天然植物基活性炭材料的结构与性能,它们包括:剑麻活性炭纤维(SACF)、椰壳基颗粒活性炭(CAC4)和竹质活性炭粉(BAC)。图 3-9 是这四个样品的低温氮吸附脱附等温线,它们都基本属于 IUPAC 的 (I) 型吸附等温线,但具体形状略有不同。CAC4 是典型的 (I) 型吸附等温线,吸附量随相对压力的增大急剧上升,吸附速率相当快,在 $P/P_0 \leq 0.1$ 时已经达到饱和吸附量的 90% 以上,并出现一吸附平台。吸附与脱附分支基本重合,看不到滞后回线,表明样品中微孔占主导地位且分布集中,较大的孔隙极少或几乎不存在;BAC 的吸附等温线与 CAC4 类似,但在较高的相对压力下出现滞后回线,表明有中孔存在;SSAC 的吸附等温线在低相对压力下也迅速上升, P/P_0 超过 0.1 后,吸附量随着相对压力的增大仍继续增加,但上升趋势变缓,导致吸附平台并非呈水平状,而是有一定的斜率,并在较高分压处有拖尾现象和滞后回环。这是由于 SSAC 中含有一定量的中孔和大孔,在等温线的起始部分主要发生微孔填充,相对压力增大时发生多层吸附,随后又在较高的分压下发生了毛细凝聚,所以表现为吸附量随相对压力的增大不断上升。以上这些特征在 SACF 的吸附等温线中体现得更为明显,SACF 的活化程度很高,比表面积大,故吸附量相当高。曲线上的滞后回环表明 SACF 中也存在一些较大的孔隙,而且回环比 SSAC 大,说明中孔含量更加丰富。

表 3-2、几种植物基活性炭的孔结构参数

Table 3-2. Pore parameters of different activated carbons

sample	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	$\bar{D}$ (nm)	H-K		D-R		BJH		
				V_{mi} (cm^3/g)	MPD (nm)	S_{mi} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)	S_{mc} (m^2/g)	V_{mc} (cm^3/g)	$\bar{D}_{mc}$ (nm)
SSAC	793.6	0.484	2.44	0.336	0.67	671.7	0.284	371.2	0.336	3.62
SACF	1788.2	1.191	2.67	0.720	0.74	1348.8	0.593	1311.1	1.063	3.25
BAC	1129.5	0.575	2.04	0.512	0.59	1188.4	0.489	170.3	0.137	3.22
CAC4	844.7	0.419	1.98	0.394	0.53	958.0	0.373	88.1	0.062	2.82

用不同方法对样品的氮吸附等温线进行分析处理得到的一些孔结构参数见表 3-2。SACF 具有发达的孔隙结构, 其总比表面积和总孔容积远远高于其他三个样品。除微孔外, SSAC、SACF 和 BAC 中都含有一定量的中孔。这是因为在活化过程中, 微孔在活化剂(水蒸汽)的作用下逐渐被扩宽, 孔径不断增大, 形成了较大的孔隙。在相同活化条件下获得的孔结构与原料本身有关, SACF 比 SSAC 和 BAC 具有更多的中孔, 平均孔径也更大; 而 CAC4 则以微孔为主, 2nm 以上的较大孔隙很少, 进一步证实了之前由氮吸附脱附等温线得到的结论。有文献指出, 对于具有大量微孔的炭质吸附剂, 用微孔容积作为表征吸附性能的主要指标比起基于简单多层吸附模型的 BET 比表面积更加恰当【150】。用 H-K 法和 D-R 法求得的微孔容积虽略有差异, 但都反映了相同的趋势, 即 $SACF > BAC > CAC4 > SSAC$ 。

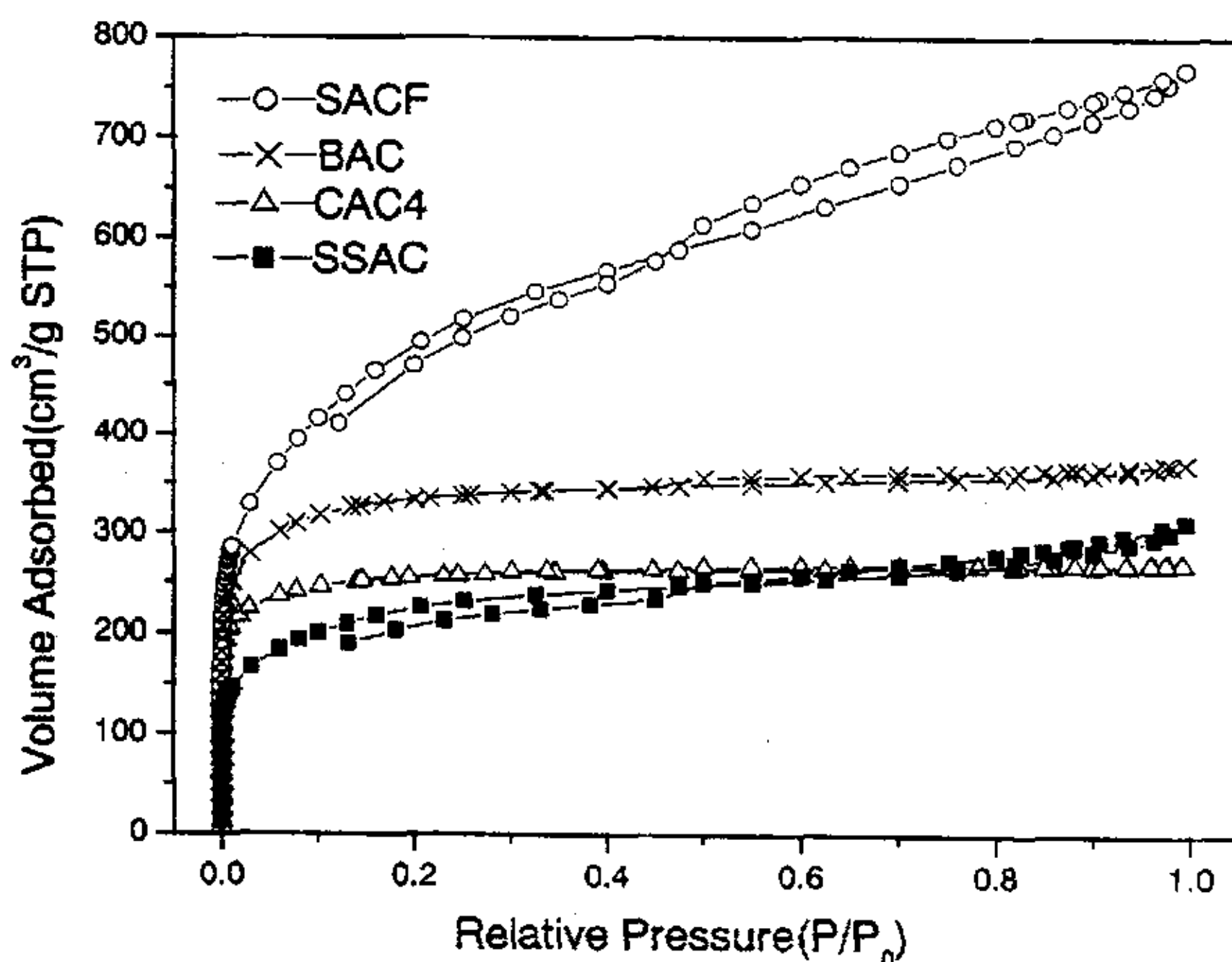


图 3-9、不同活性炭的低温氮吸附等温线

Fig. 3-9. Adsorption-desorption isotherms of N_2 on different activated carbons

2) 微孔孔径分布

Horvath-Kawazoe 方程是表征多孔材料微孔结构的常用方法之一, 其表达式为【43】:

$$RT \ln(P/P_0) = k \frac{N_a A_a + N_s A_s}{\sigma^4 (L-d)} \left[\frac{\sigma^4}{3(L-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right]$$

式中 R—气体普适常数；T—绝对温度；P 和 P_0 分别为平衡压力和饱和压力；k—阿佛加德罗常数 (6.023×10^{23})； σ —气体与固体原子在相互作用能为 0 时的距离； $d=d_a+d_s$ ， d_a 为吸附质原子直径(nm)， d_s 为吸附剂原子直径(nm)；L—微孔尺寸(nm)； N_s —单位面积样品的原子数； N_a —单层气体单位面积的原子数； A_a 、 A_s 为 Kirkwood-Moller 系数：

$$A_s = \frac{6MC^2\alpha_s\alpha_a}{\alpha_s/X_s + \alpha_a/X_a}, \quad A_a = \frac{3MC^2\alpha_aX_s}{2}$$

MC^2 为电子动能， α 和 X 分别代表极化率和磁化率。

图 3-10 是由 H-K 法计算的微孔微分分布曲线。可以看到，CAC4 的微孔分布基本呈单分散，峰值孔径出现在 0.44nm，0.7nm 以下的极微孔占了绝大部分，其累积孔容占微孔总容积的 70% 以上；SSAC 的微孔分布较宽，主要集中在 0.43~0.80nm 之间，但孔容量很小；BAC 对应的曲线也在 0.4~0.8nm 范围内有一较宽分布，峰值出现在 0.46nm，微孔容量比 SSAC 要高；SACF 的微孔呈双峰分布，峰值孔径分别为 0.44nm 和 0.55nm，0.44nm 处的峰较强。孔径分布相对较宽，在 0.4~2nm 内均有分布，但超过 0.8nm 后曲线呈现缓慢下降趋势。从上述分析结果可知，四个样品均含有较丰富的极微孔，因而应具有一定的吸附选择性和分子筛效应。

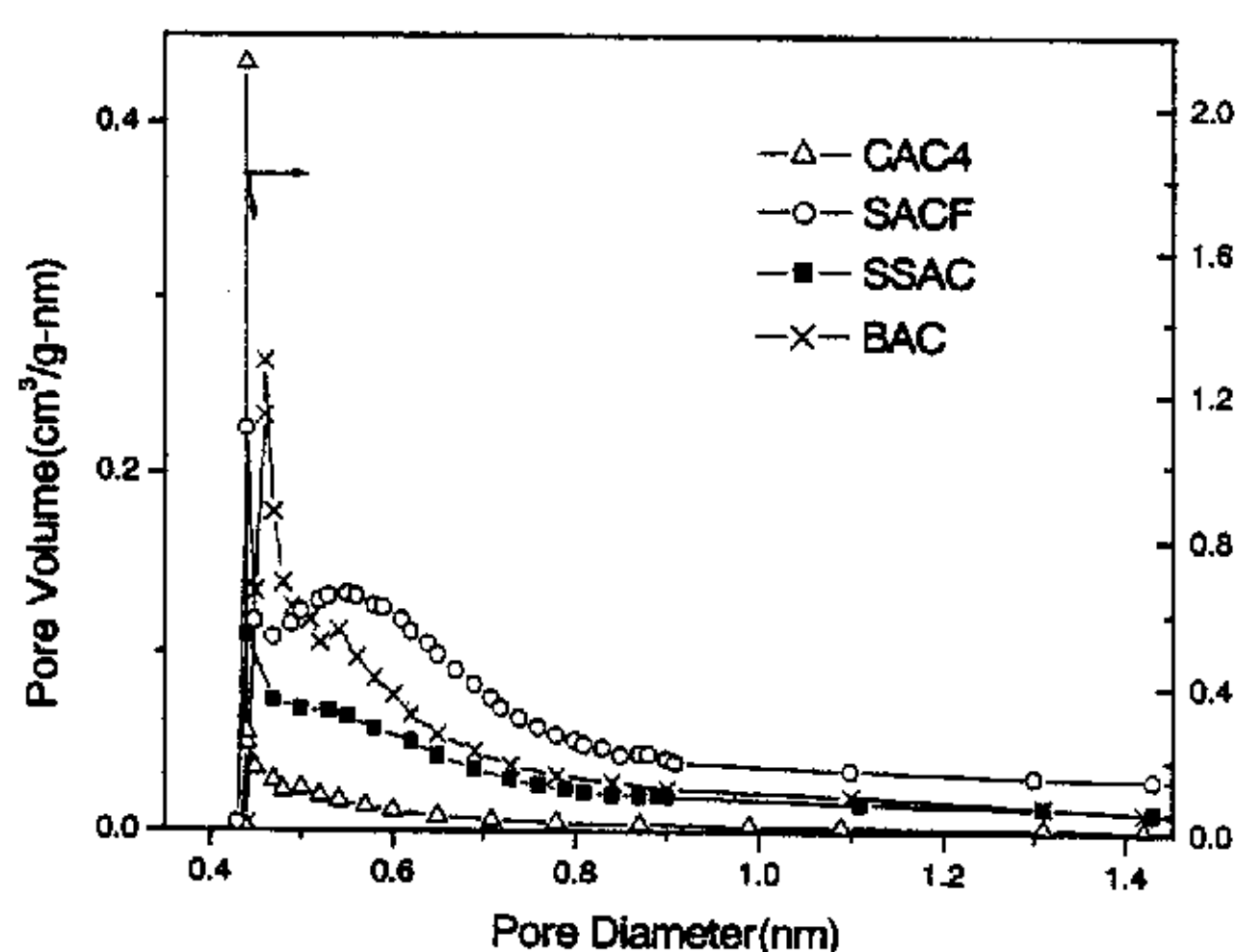


图 3-10、H-K 法计算的微孔孔径分布曲线
Fig.3-10. The micropore distribution curves by H-K

3) 中孔孔径分布

假定样品的孔为圆柱形，孔半径可用 Kelvin 方程表示： $r_m = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln P/P_0}$

式中 γ 和 V_m 分别为液氮的表面张力和摩尔体积。由于本工作采用氮作吸附质，在液氮温度下达到吸附平衡， $T=77.4K$ ， $V_m=34.65\text{cm}^3/\text{mol}$ ， $\gamma=8.85\text{dyn/cm}$ ， $R=8.315\times 10^7\text{erg/K}\cdot\text{mol}$ ，则 $r_m=-0.414/\lg(P/P_0)$ (单位：nm)。但这样求出的只是孔心尺寸，实际上在发生毛细凝聚前，孔壁上已经覆盖了吸附膜，因此实际孔半径应为 $r_p=r_m+t$ ， t 为吸附膜厚度，此处 $t=3.54\times [-5\ln(P/P_0)]^{0.3330}$ 。

在此基础上，根据 BJH 理论【44】就可以求出样品从 1.7~300nm 的中孔分布，其计算公式为：

$$\Delta V_i = R_i (\Delta v_i - \Delta t_i \sum_{j=i}^{i-1} C_j \Delta \sigma_j), \text{ 其中 } R_i = \left(\frac{\bar{r}_i}{r_i - t_i} \right)^2, C_j = \frac{\bar{r}_j - t_j}{r_j}$$

ΔV_i —孔半径 r_{i-1} 到 r_i 之间孔的体积； Δv_i —孔半径 r_{i-1} 到 r_i 之间的吸（脱）附量； $\Delta \sigma_j$ —孔半径 r_{j-1} 到 r_j 之间孔的比表面积， $\Delta \sigma_j = 2\Delta V_j / \bar{r}_j$ 。

各样品用 BJH 法计算的中孔孔径分布曲线见图 3-11。CAC4 为微孔型活性炭，在中孔的分布很少；SSAC 和 SACF 都含有一定量的中孔，而且分布类似，都有大量 3nm 以下的孔隙，并在 3.2~5.5nm 范围内出现一较为集中的分布，SACF 在 4nm 附近的峰值强度明显高于 SSAC，表明 SACF 在该范围内的中孔较多。表 3-2 数据显示，SSAC 的中孔容积约占总孔容积的 70%，而 SACF 的中孔率 (V_m/V_t) 更是高达 89%。BAC 的结构中也有中孔存在，但含量不高，峰值在 3.8nm 左右。

4) 用密度函数理论计算的全孔分布

用密度函数理论 (Density Functional Theory) 研究多孔炭质吸附剂的孔分布的方法是通过 DFT 计算出吸附质在吸附剂的狭缝型孔隙中的吸附填充程度，并应用到吸附容量的积分表达公式中 (假定不同大小的孔其吸附是相互独立的)【45, 46】：

$$V(P) = V_t \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} J(H) \theta_1(H, P) dH$$

$V(P)$ 是相对分压为 P 时的吸附容积； V_t 为最大吸附量； $J(H)$ 是孔径从 $H_{\min}$ 到 $H_{\max}$ 的孔容分布函数；孔径为 H 的均一孔吸附填充程度用 $\theta_1(H, P)$ 表

示。用 Micromeritics 公司的自动程序进行正则化处理, 即可获得样品在 0.4~300nm 范围内的全孔(微孔、中孔和大孔)分布。

由图 3-12 看到, CAC4 的孔径分布很集中, 几乎全部落在微孔范围内, 主要是 0.67nm 左右的极微孔, 在 0.7~2nm 也有部分超微孔存在, 基本没有较大的孔隙。结构中的极微孔和超微孔具有很强的吸附势, 因此 CAC4 在极低的相对压力下吸附很快就接近饱和; BAC 也是以微孔为主, 孔隙大部分位于 2nm 以下, 主要是 0.7~2.0nm 的超微孔, 2~3nm 之间有少量中孔分布, 基本不含 3nm 以上的较大孔隙; SSAC 和 SACF 原料的主要成分相似, 而且制备条件相同, 因此它们的孔分布曲线在一定程度上十分类似。与 CAC4 相比, SSAC 和 SACF 的微孔呈明显的多峰分布, 峰值孔径分别位于 0.5、0.8、1.2 和 1.5nm 附近, 不同的是, SSAC 在 0.8nm 处出现的是双峰, 而且 1.0nm 以下的微孔累积孔容所占比例比 SACF 高。此外, SSAC 和 SACF 中还含有大量的中孔和一些大孔。对比这两个样品在中孔范围(2~50nm)的分布, SSAC 的中孔主要集中在 2.1nm 和 8.9nm 附近, 而 SACF 在 2~20nm 内有一较宽的分布。两者都有少量 50nm 以上的大孔。这些中孔和大孔是造成吸附等温线在较高分压下出现拖尾的主要原因。

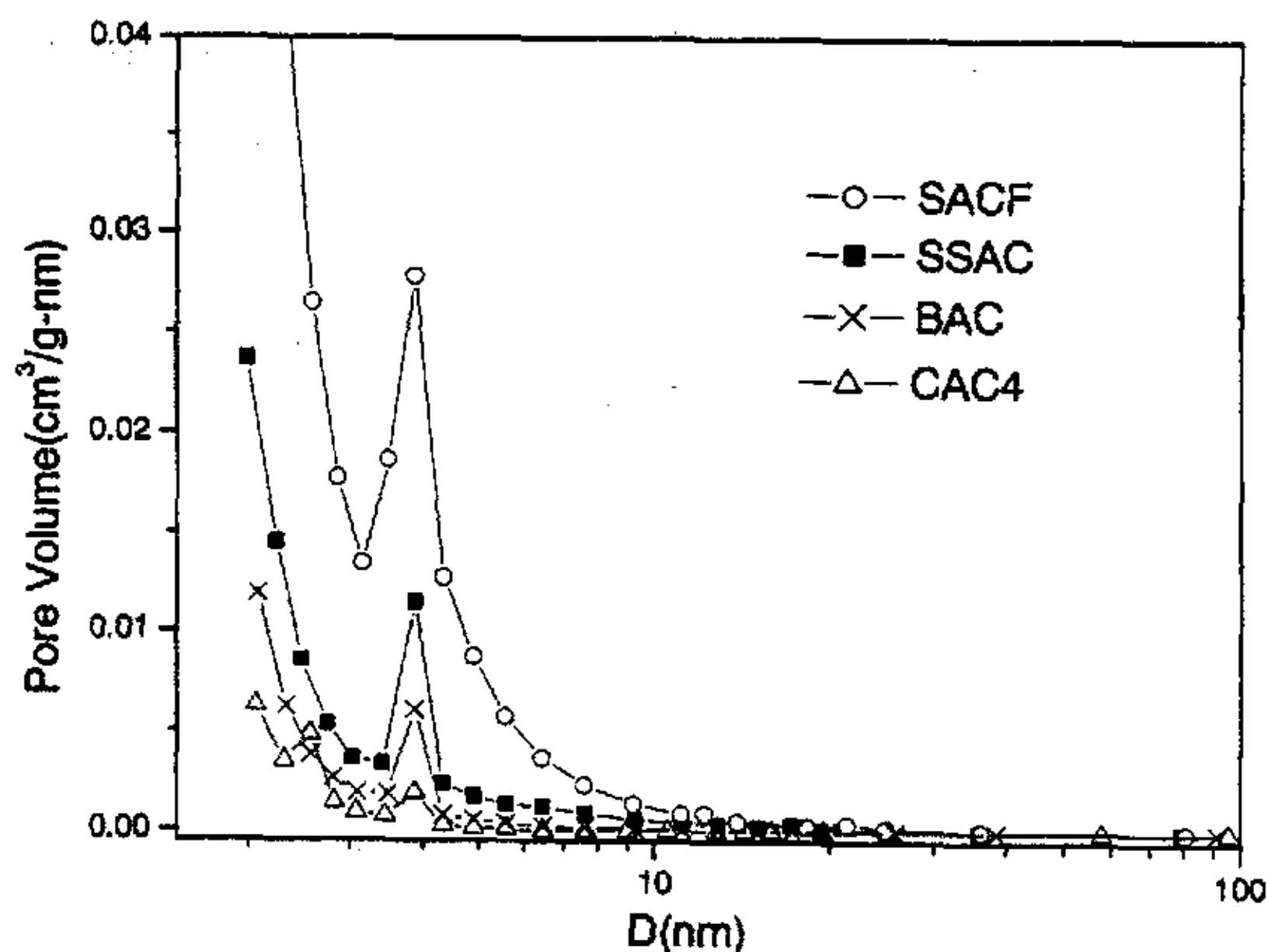


图 3-11、BJH 法计算的中孔孔径分布曲线

Fig.3-11. The mesopore distribution curves by BJH

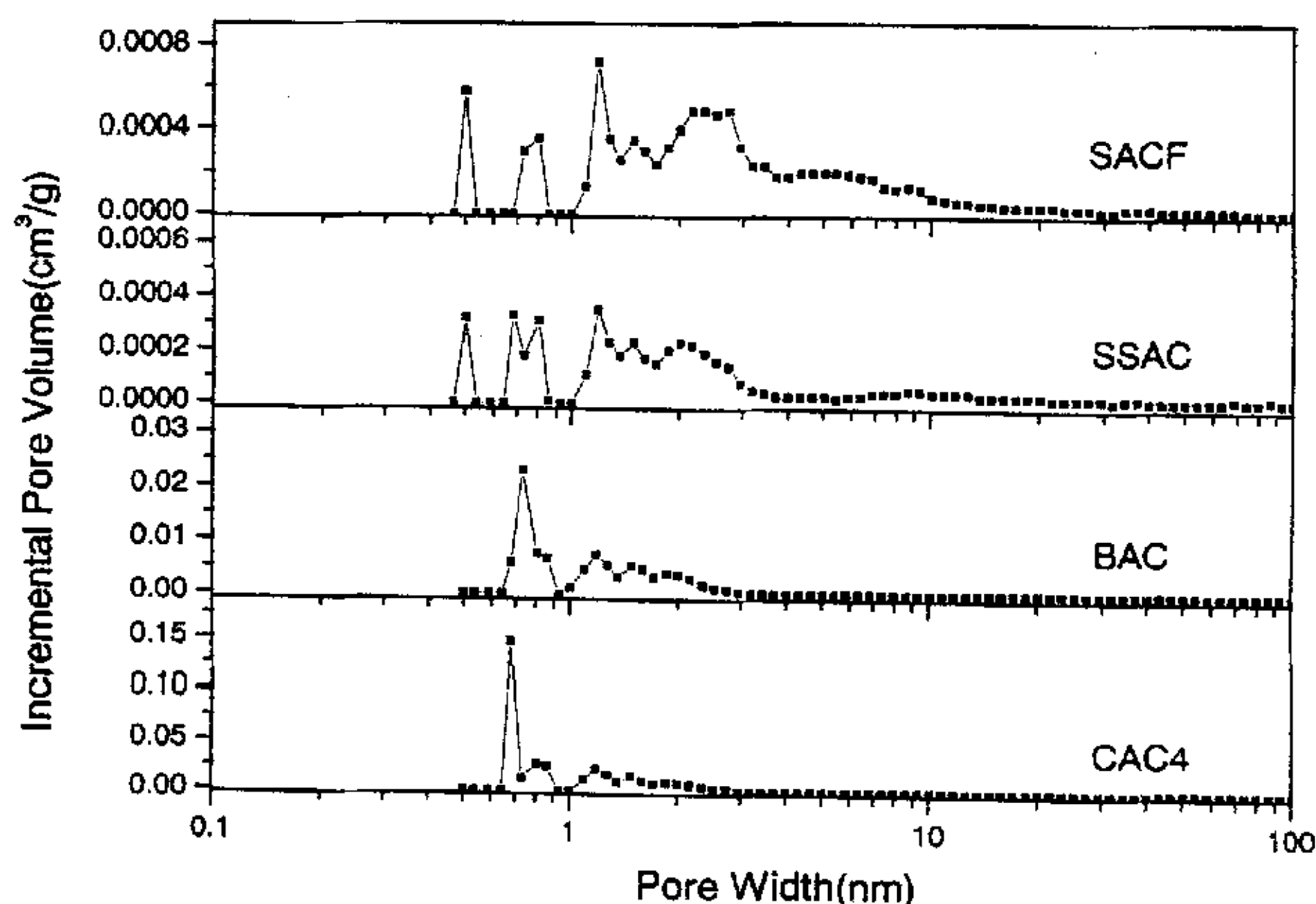


图 3-12、不同活性炭的全孔孔径分布曲线（DFT 法）

Fig.3-12. Pore size distribution curves of different activated carbons by DFT

5) D-R 曲线

微孔吸附剂的吸附过程可以用基于吸附势理论 $A=RT\ln(P/P_0)$ 的 Dubinin-Radushkevich 方程【42】来描述： $W=W_0\exp[-(A/\beta E_0)^2]$

其线性形式为： $\log W = \log W_0 - 2.303(RT/\beta E_0)^2 \log^2(P/P_0)$

式中 W_0 —微孔容积； W —吸附量； β —吸附亲和系数，对于氮 $\beta=0.33$ ； E_0 —特征吸附能。

金子克美在 Sing 等的微孔两段填充理论【151】基础上提出了微孔吸附的多段填充机理【152】，认为 D-R 曲线是由 3 至 4 段不同斜率的直线组成的，其转折点对应的相对压力 P/P_0 分别为 0.004、0.05 和 0.3。 P/P_0 从 0.001~0.004 的是 L 段，表示氮分子填充在双层孔（即孔宽相当于两个氮分子直径约 0.7nm 左右，以下三、四层孔的定义与此同），具有很高的吸附势； P/P_0 在 0.004~0.05 的是 M 段，对应于氮分子在三层孔或四层孔壁上的单层吸附，吸附势略低于 L 段； P/P_0 在 0.05~0.3 的 H 段为较宽微孔中发生的多层吸附即协同过程，吸附势更低； P/P_0 大于 0.3 为发生在中、大孔以及外表面的吸附，称为 S 段。

本工作研究的相对压力范围（ 10^{-6} ~0.4）与文献有所不同。从图 3-13 中可见，四个样品的 D-R 曲线均在极低的分压下产生明显的负偏离，将相对压力在

$10^{-5} \sim 10^{-4}$ 范围内的部分记为 L' 段，它可能是由于样品中极微孔（孔径 $< 0.7\text{nm}$ ）的存在导致活化扩散或分子筛效应所引起的【153】；而相对压力小于 10^{-5} 出现的突跃段，其吸附机理仍有待进一步研究。CAC4 的 D-R 曲线由 M、L、L' 三段不同斜率的直线组成，说明样品以微孔为主而几乎没有较大的孔隙。曲线在相对压力 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 的线性范围很宽且斜率较缓，表明其微孔分布很窄。BAC 的 D-R 曲线由 H、M、L 和 L' 四段直线组成，意味着样品中不仅含有微孔，还存在中孔，但因中孔含量较低，所以 H 段不太明显；对于结构中既有微孔也有中孔且分布相似的 SSAC 和 SACF，其 D-R 曲线也十分接近，均可分为 H、M、L 和 L' 四段直线。DFT 法计算的孔径分布显示，SSAC 和 SACF 中还含有一些大孔，但在两者的 D-R 曲线上都未见有明显的 S 段，可能是数量太少的缘故。SACF 的 H 段比 SSAC 更突出，表明前者所含的中孔比后者更丰富。

由 D-R 方程得到的结论与前面其他几种方法基本一致，说明微孔多段填充机理能够比较合理地解析样品的微孔吸附过程，微孔吸附的多段性正是孔结构多阶性的体现。

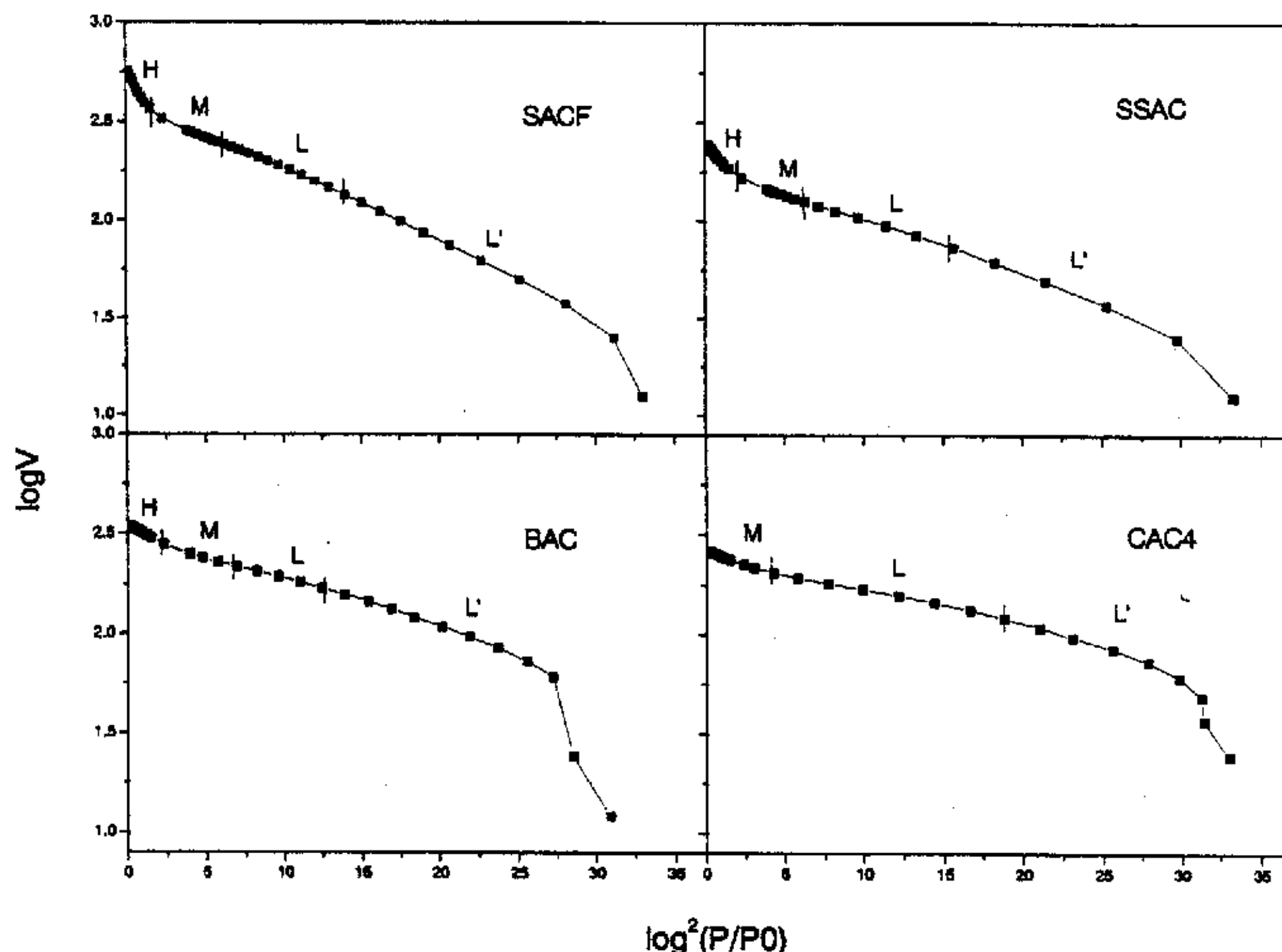


图 3-13、不同活性炭的 D-R 曲线
Fig.3-13. D-R plots of different activated carbons

3.4 微晶结构

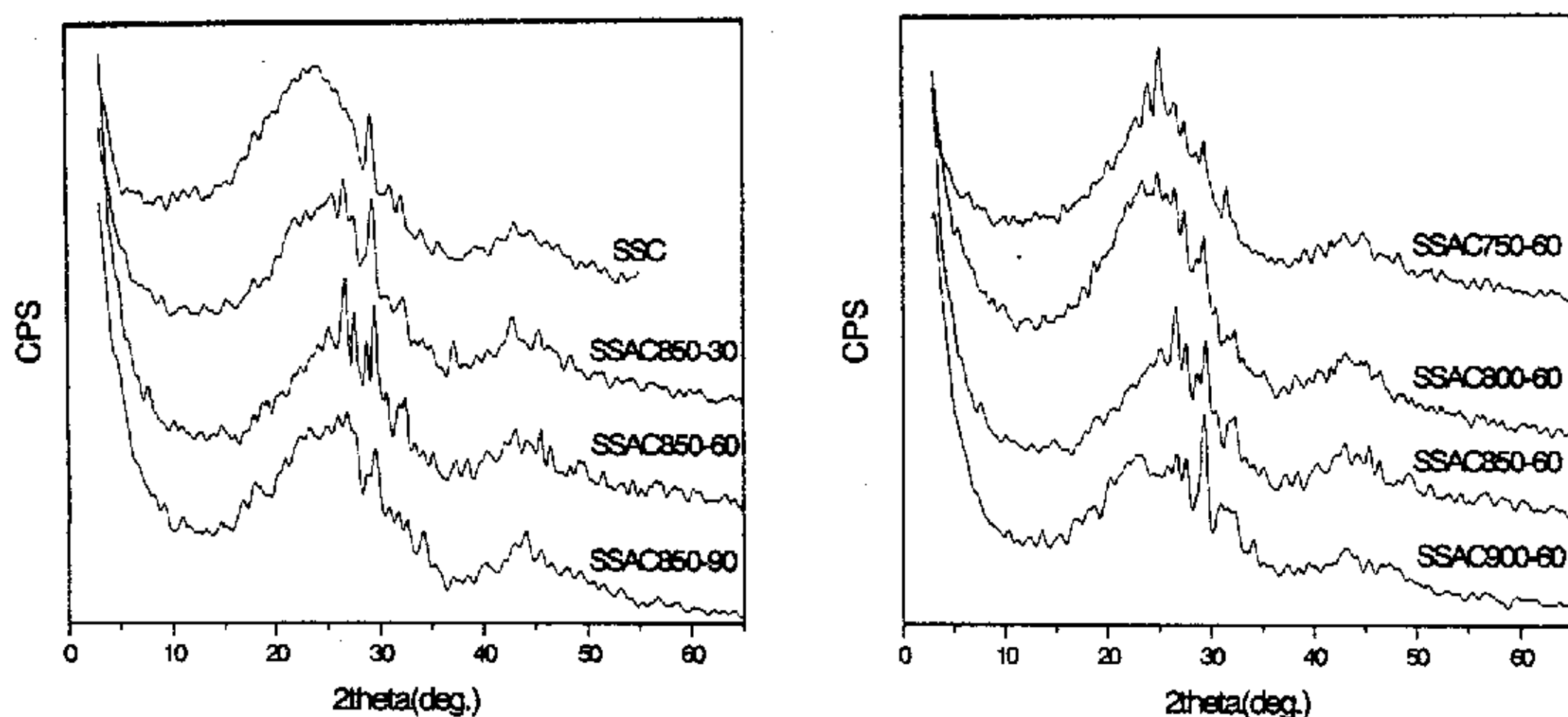
图 3-14 为不同活化条件下制备的 SSAC 的 X-射线衍射谱图 (XRD)。所有样品的 XRD 谱图上都出现了两个峰, $2\theta=23^\circ$ 附近的强宽峰和 $2\theta=44^\circ$ 附近的弱宽峰分别对应于 (002) 和 (10) 面的衍射, 表明了石墨微晶的存在。石墨微晶的结构参数如石墨片层间距 d_{002} 、层面堆叠平均厚度 L_c 以及微晶平均宽度 L_a 等可分别根据 Bragg 方程 (3-1)、Scherrer 公式 (3-2) 和 Warren 公式 (3-3) 计算【154, 155】, 而堆叠层数 n 可由公式 $n=L_c/d_{002}+1$ 求出:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}} \quad (3-1)$$

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{(002)}} \quad (3-2)$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta \cos \theta_{(10)}} \quad (3-3)$$

计算结果列于表 3-3 中。从微晶结构参数来看, 随着活化温度的升高和活化时间的延长, 层间距 d_{002} 有不断增大的趋势, 而堆叠厚度 L_c 则逐渐下降, 堆叠层数 n 也相应减少, 表明由于活化剂对石墨微晶的不断蚀刻, 使石墨片层变得越来越松散, 石墨微晶的片层也越来越少, 无序度增加。图 3-15 比较了 SSAC 和其他几种活性炭的 XRD 图象, 它们都显示了相似的衍射模式, 即在 $2\theta=23^\circ$ 和 $2\theta=44^\circ$ 附近分别出现了石墨微晶的 (002) 和 (10) 面衍射峰 (CAC4 在 $2\theta=26^\circ$ 附近的尖锐强峰为样品中所含的金属杂质衍射峰)。用上述公式计算的石墨微晶结构参数如表 3-4 所示, 各种活性炭的层间距 d_{002} 为 0.35~0.40nm, 大于石墨晶体的标准层间距 ($d_{002}=0.3354\text{nm}$), 表现为缺乏三维有序的紊乱碳层类石墨微晶结构, 堆叠厚度 L_c 为 0.55~0.85nm, 而堆叠层数在 2.5~3.3 之间。



(a) 不同活化时间
(a) different activation time

(b) 不同活化温度
(b) different activation temperature

图 3-14、不同活化条件下的 SSAC 的 X-射线衍射图
Fig. 3-14. X-ray diffraction patterns of SSACs

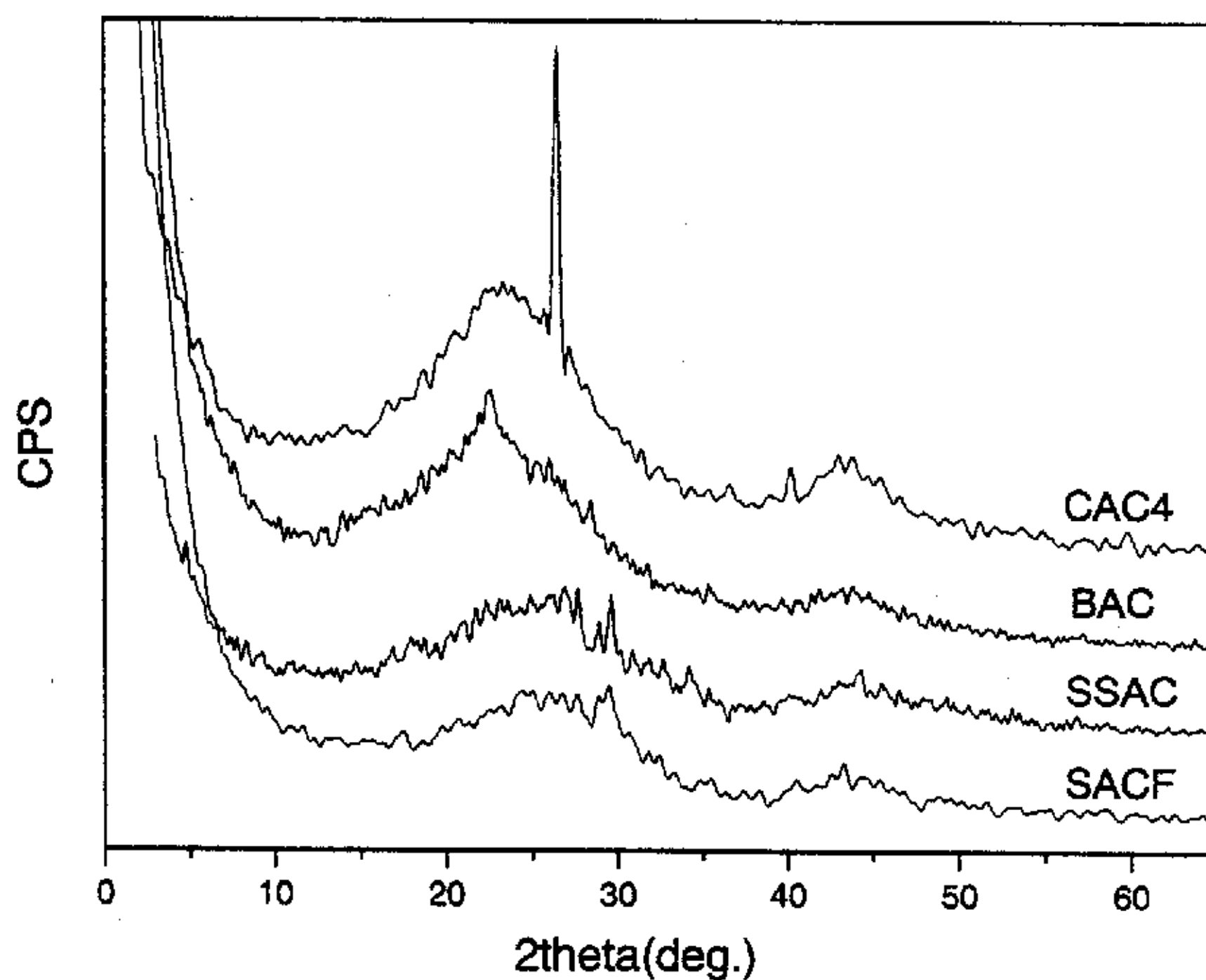


图 3-15、不同活性炭的 X-射线衍射图
Fig.3-15. X-ray diffraction patterns of different activated carbons

表 3-3、不同活化条件下的 SSAC 的石墨微晶结构参数

Table 3-3. Structure parameters of micrographite of SSACs

Sample	$d_{002}(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$L_a(\text{nm})$	n
SSC	0.366	0.774	2.80	3.12
SSAC850-30	0.337	0.769	2.39	3.28
SSAC850-60	0.341	0.675	2.04	3.02
SSAC850-90	0.359	0.585	2.53	2.63
SSAC750-60	0.352	0.837	1.63	3.37
SSAC800-60	0.355	0.687	1.81	2.94
SSAC850-60	0.341	0.675	2.04	2.98
SSAC900-60	0.382	0.548	1.77	2.43

表 3-4、不同活性炭的石墨微晶结构参数

Table 3-4. Structure parameters of micrographite of different activate carbons

Sample	$d_{002}(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$L_a(\text{nm})$	n
SSAC	0.359	0.585	2.53	2.63
SACF	0.360	0.671	2.73	2.86
BAC	0.392	0.835	2.77	3.13
CAC4	0.377	0.765	3.16	3.03

3.5 表面化学结构

研究表明, 活性炭的表面存在着酚羟基、醚基、羰基(酮基)、羧基和内酯基等多种含氧官能团, 其表面化学结构可用 X-射线光电子能谱(XPS)表征。不同活性炭的 C1s 谱图如图 3-16 所示, 各样品的 C1s 峰峰形基本相似, 明显不对称, 向高结合能方向增宽且呈现连续拖尾, 表明表面存在各种形式的含氧官能团, 即使同类含氧官能团所处的化学环境也不是单一的, 而 C1s 峰的强度不同表明样品表面含氧官能团的相对含量不一样【156】。对 C1s 峰进行分峰拟合处理, 可以了解样品的一些表面含氧基团的相对含量。参考以往工作, 各基团的结合能采用: 石墨、芳烃(C-H) 284.6eV, 酚、醚(C-O) 286.1eV, 羰基(C=O) 287.6eV, 羧基、酯基($\text{C}=\text{O}$) 289.1eV, 分峰拟合结果见表 3-5。可以看到, 不同的样品由于原料和/或制备工艺不同, 其表面含氧官能团的数量也略有差异。所有样品表面均含有较丰富的含氧基团, 约占总碳原子数的 30~45%。其中单键

氧官能团 C—O（酚羟基或醚基）的含量较大，约占 15~25%；还有一定量的双键氧官能团，主要是羰基（C=O）、羧基和酯基（O—C=O），约占 10~20%。其中以 SACF 的表面含氧量（O/C 比值）最高，SSAC 次之，接着是 BAC，CAC4 最低。这些表面含氧官能团对活性炭的某些吸附性能有着重要的影响。

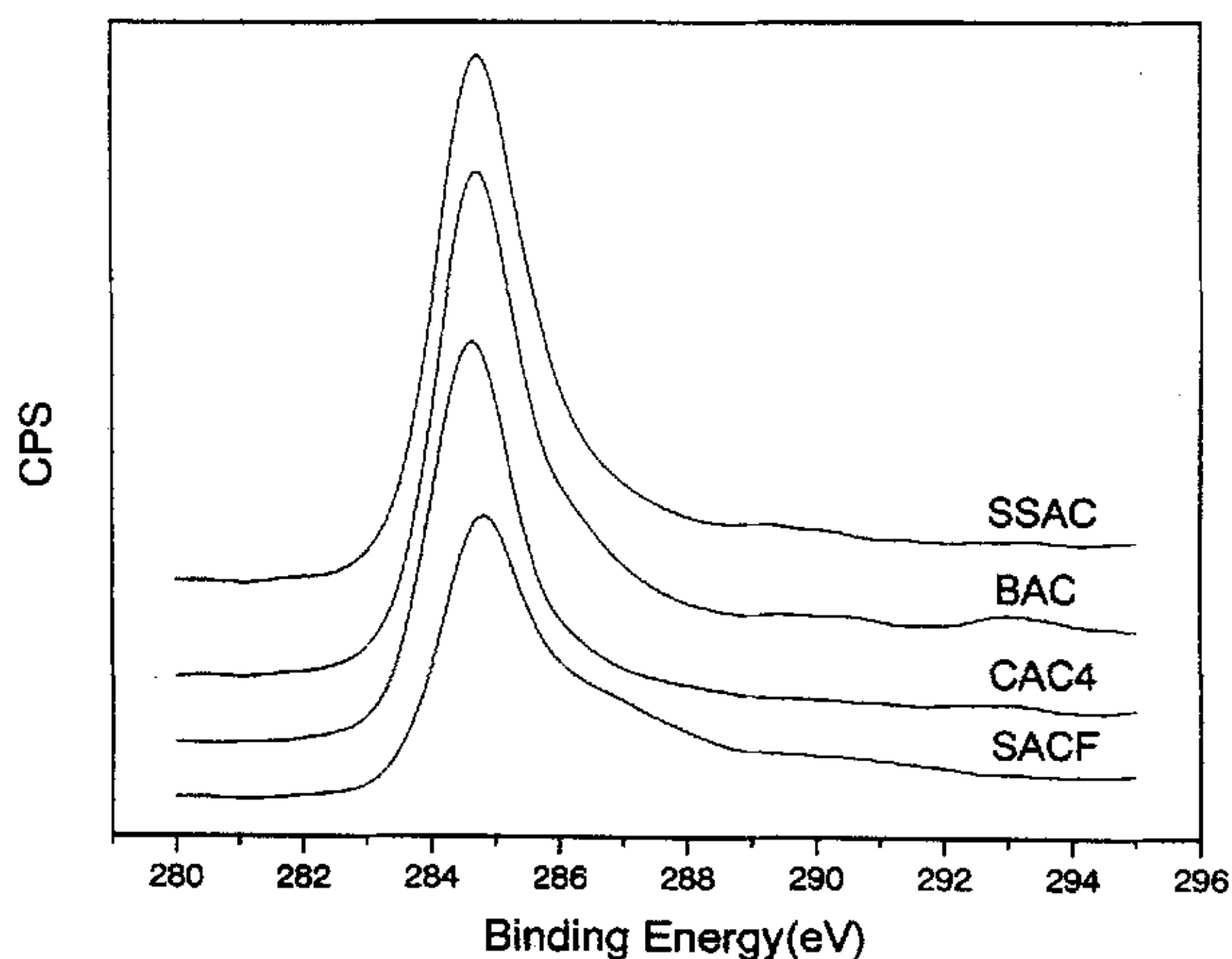


图 3-16、不同活性炭的 XPS-C1s 谱图

Fig.3-16. XPS-C1s spectra of different activated carbons

表 3-5、不同活性炭的表面含氧官能团相对含量

Table 3-5. Curve fit results of C1s spectra of different activated carbons

Sample	Groups from C1s Fitting / AT%				O/C Atomic Ratio
	C—H	C—O	C=O	O—C=O	
	(B.E=284.6eV)	(B.E=286.1eV)	(B.E=287.6eV)	(B.E=289.1eV)	
SSAC	68.4	19.5	7.0	5.0	0.118
SACF	56.2	23.4	12.9	7.5	0.299
BAC	65.2	22.1	7.5	5.2	0.109
CAC 4	64.7	17.4	8.2	5.4	0.087

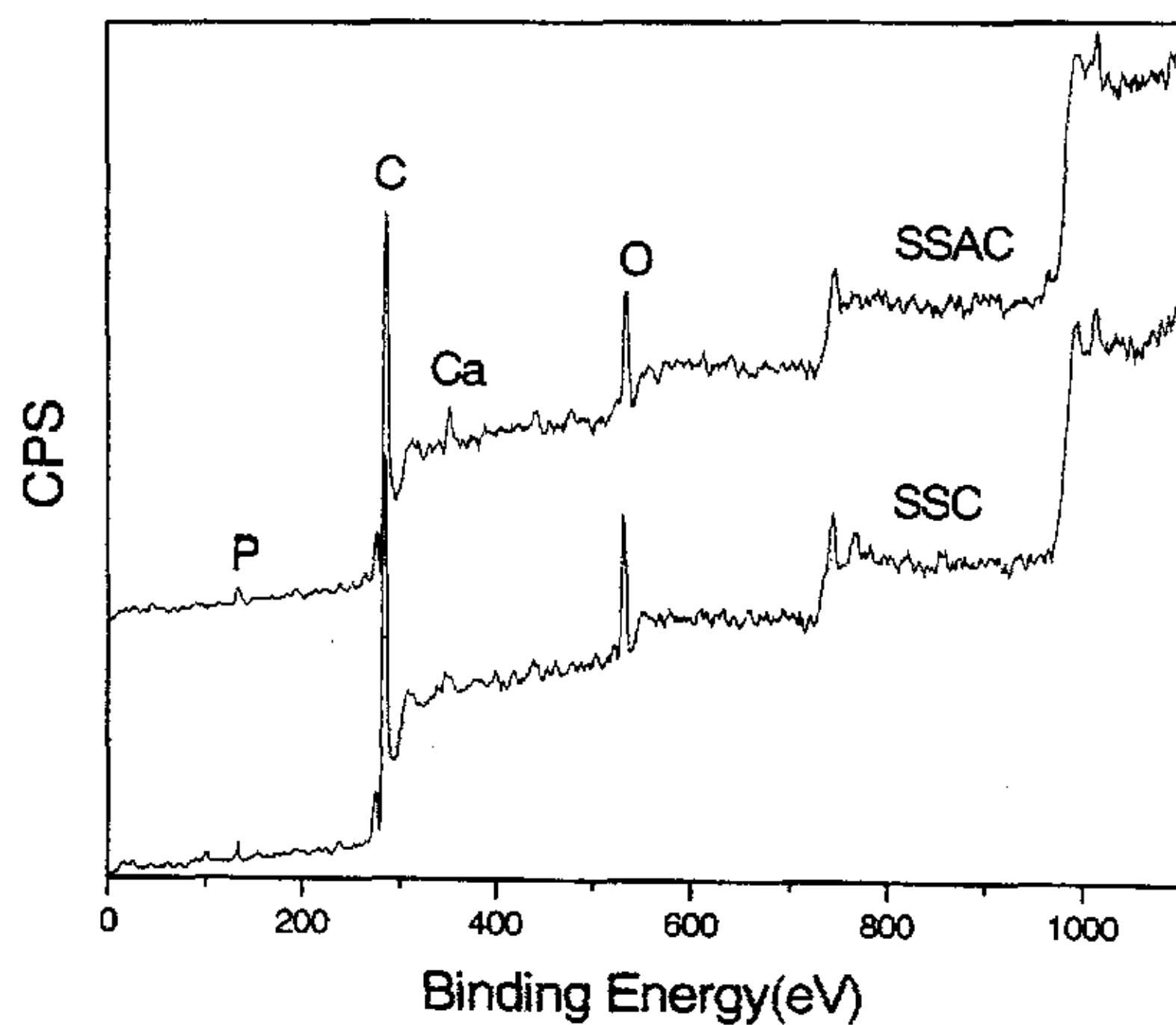
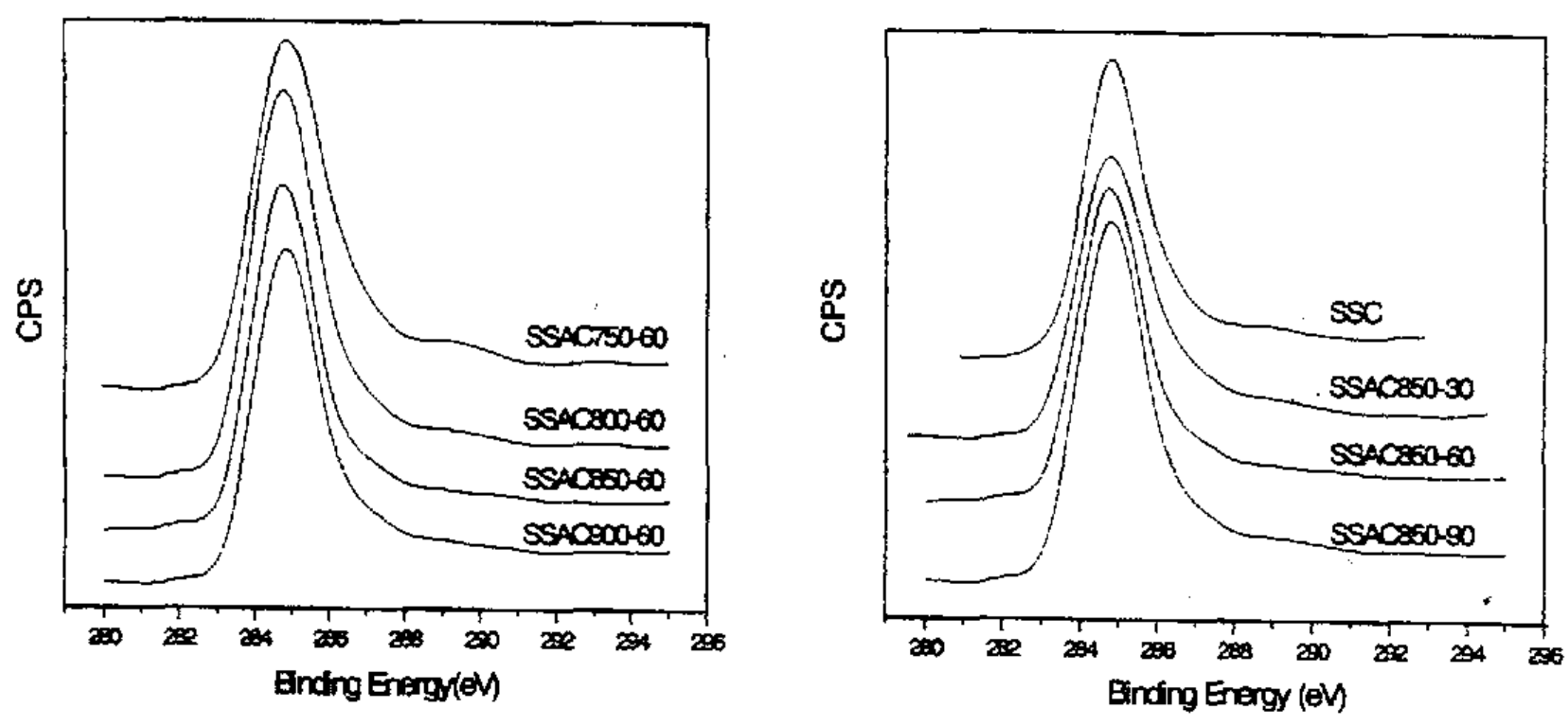


图 3-17、SSAC 活化前后的 XPS 全扫描谱图

Fig. 3-17. XPS spectra of SSC and SSAC



(a) 不同活化温度

(a) different activation temperature

(b) 不同活化时间

(b) different activation time

图 3-18、SSAC 的 XPS-C1s 谱图

Fig.3-18. XPS-C1s spectra of SSACs

从 SSAC 的 XPS 全扫描能谱 (图 3-17) 可以看出, C、O 是 SSAC 的基本组成元素 (XPS 不能对 H 进行分析), 此外还有少量的 P、Ca、N 等。活化前后所含的元素完全一致, 但相对含量不同。对不同活化条件下制备的 SSAC 的 C1s 谱图 (图 3-18) 进行拟合分峰处理得到的结果如表 3-6 所示。在活化过程中, 碳和水蒸汽发生氧化反应生成 C—OH、C=O、COOH 及内酯基等各种表面含氧官能团。随着活化温度的上升, 酚羟基或醚基的含量减少, 而羰基和羧基、内酯基的含量增加, 表明在较高温度下, C—OH 被进一步氧化为 C=O 和 O—C=O; 在相同的活化温度下延长活化时间可使表面含氧官能团的总量提高, 从活化前占总碳原子数的 25% 升至 32%, C—OH、C=O 和 O—C=O 的含量均有不同程度的增加。

表 3-6、不同活化条件下的 SSAC 的 C1s 峰拟合分峰结果

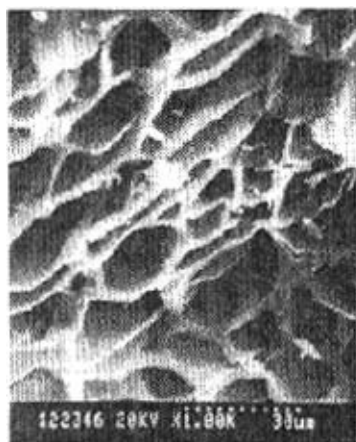
Table 3-6. Curve fit results of C1s spectra of SSACs

Sample	Groups from C1s Fitting / AT%				O/C Atomic Ratio
	C—H	C—O	C=O	O—C=O	
	(B.E=284.6eV)	(B.E=286.1eV)	(B.E=287.6eV)	(B.E=289.1eV)	
SSC	75.9	15.6	4.4	4.1	0.153
SSAC850-30	73.4	15.2	6.7	4.7	0.144
SSAC850-60	70.4	17.9	6.8	4.9	0.126
SSAC850-90	68.5	19.5	7.0	5.0	0.113
SSAC750-60	67.6	22.1	6.3	4.0	0.158
SSAC800-60	68.3	19.5	7.1	5.1	0.134
SSAC850-60	70.4	17.9	6.8	4.9	0.126
SSAC900-60	69.3	18.3	7.2	5.2	0.168

3.6 表面形貌

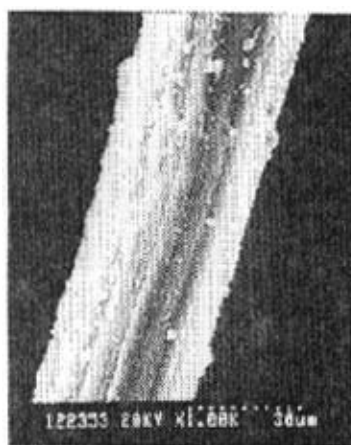
图 3-19 (a~d) 分别为几种活性炭 SSAC、CAC4 和 SACF 的扫描电镜照片。可以看到, 经水蒸汽活化后的 SSAC 呈现“蜂窝”状的孔结构 (图 a、b), 在高放大倍数下可观察到由于活化剂的氧化蚀刻作用而在碳表面形成的大量凹坑; 同样用水蒸汽活化的 SACF 在表面上出现许多微小的碳粒 (图 c), 在某些位置因活化程度太高纤维表层有剥落现象; CAC4 (图 d) 的表面粗糙不平, 可以看到有一些微米级的大孔。这些孔隙在 CAC4 的孔径分布曲线上并没有显示, 主要是因为它们的孔径太大, 超出了 DFT 法的研究范围, 并且在吸附过程中, 这些

大孔并不能作为吸附点，仅仅起着为吸附质分子提供扩散通道的作用，因而对吸附性能的影响不大。



(a)、(b) 水蒸汽活化的 SSAC

(a) (b) sisal stalk activated by steam



(c) 剑麻活性炭纤维 SACF

(c) sisal-based activated carbon fiber(SACF)



(d) 椰壳基活性炭 (CAC4)

(d) coconut-shell activated carbon(CAC4)

图 3-19、不同活性炭的扫描电镜 (SEM) 照片

Fig. 3-19. SEM micrographs of different activated carbons

3.7 小结

- 1、以剑麻茎为原料，采用水蒸汽活化方法，通过改变活化条件，制备出一系列剑麻茎基活性炭（SSAC）。实验结果表明，提高活化温度和延长活化时间可使 SSAC 的比表面积和孔容增大，但收率减少，同时产品的强度下降；
- 2、测定了 SSAC 的氮吸附等温线，采用多种理论方法分析和表征了其孔结构和孔径分布，并与其他三种植物基活性炭进行了比较。结果表明：CAC4 为微孔型，孔分布呈单分散性，主要是 0.7nm 以下的极微孔；BAC 也是以微孔为主，但也有少量中孔；水蒸汽活化的 SSAC 和 SACF 中均含有较丰富的中孔，而且分布极为类似。SACF 的比表面积、中孔含量和平均孔径都比 SSAC 大。SSAC 的中孔容积约占总孔容积的 70%，而 SACF 更高达 89%。提高水蒸汽的活化温度和延长活化时间有利于 SSAC 中孔的形成；
- 3、X-射线衍射结果显示，SSAC 与其他几种活性炭一样，都属于类石墨微晶乱层结构。随着活化程度的提高，层间距 d_{002} 增大，堆叠厚度 L_c 不断降低，相应的堆叠层数也不断减少，表明水蒸汽的氧化蚀刻使石墨片层越来越松散，有序性越来越差；
- 4、SSAC 表面存在着较丰富的含氧官能团，约占总碳原子数的 30%。与氧结合的碳原子主要以羟基或醚基形式存在，约占 20%；还有以羰基、羧基或酯基形式存在的碳原子，占 12% 左右。延长活化时间可使表面含氧官能团总量增加，而提高活化温度会使 C—O 进一步氧化成 C=O 或 O—C=O；
- 5、从扫描电镜照片观察到，活化后的 SSAC 呈“蜂窝”状的孔结构，并且由于水蒸汽的氧化蚀刻而在碳表面形成了大量的凹坑。

第四章、剑麻茎基活性炭吸附性能的研究

前一章中我们以剑麻茎为原料,采用水蒸汽为活化剂,在不同的活化条件下制备了一系列剑麻茎基活性炭 SSAC,并采用多种分析方法和手段表征了其孔结构、微晶结构和表面化学结构,这些结构因素都影响着 SSAC 的吸附性能。为此,本章对上述制备的 SSAC 产品的吸附性能进行了考察,包括液相吸附性能、中孔吸附性能、氧化还原吸附性能和有机溶剂蒸汽的吸附性能等,探讨了活化条件对 SSAC 吸附性能的影响,并结合前一章的分析结果,研究 SSAC 的表面结构与吸附性能之间的关系。

4.1 液相吸附性能

活性炭的液相吸附能力常用其对碘、苯酚和亚甲基蓝的吸附量大小来衡量。不同活化条件下制备的 SSAC 对水溶液中碘、苯酚和亚甲基蓝的吸附情况如图 4-1、图 4-2 所示。可以看到,吸附量与 SSAC 的比表面积基本成正比关系,样品的比表面积越大,对这三种物质的吸附量越高。随着活化温度的提高和活化时间的延长,SSAC 的比表面积增大,对碘和苯酚的吸附量上升,但超过一定范围以后增长趋势放缓,而亚甲基蓝的吸附量则一直增加。这是因为活性炭的吸附性能除与比表面积有关外,还受其孔结构和吸附质分子大小的影响。碘和苯酚的分子尺寸较小,主要发生微孔吸附,当活化程度提高时,微孔体积增大,所以吸附量上升。但从前一章的孔结构分析可知,进一步提高活化温度和延长活化时间,会使微孔扩宽,平均孔径增大,并形成中孔,这部分较大的孔隙对碘和苯酚的吸附作用不大,故吸附量并未明显增加。亚甲基蓝的分子尺寸要比前两者大得多,中孔对吸附起较重要作用。SSAC 的中孔体积随活化程度的提高而增大,因此亚甲基蓝的吸附量也随之增加。

表 4-1 列出了四种植物基活性炭与另外两种常用的无机吸附剂:沸石分子筛和多孔硅对碘、苯酚以及亚甲基蓝的吸附性能。在几种活性炭中, SACF 的比表面积和孔体积最大,而且其微孔和中孔结构都相当发达,因此对该三种物质的吸附性能最优; BAC 次之,由于本身含有丰富的微孔,所以吸附能力也相当强; SSAC 与 CAC4 相比,尽管其比表面积和微孔体积均不如后者,但它对该三种物质的吸附量却较高。前面的孔结构分析结果表明, CAC4 以微孔为主,且大部分

是 0.7nm 以下的极微孔, 孔径分布窄, 较大的孔隙很少, 在吸附过程中易因吸附质分子的聚集导致微孔的堵塞, 或者因分子筛效应导致较大的吸附质分子无法进入, 从而限制了其在孔中的扩散, 致使 CAC4 的微孔表面未能全部发挥作用; 而 SSAC 中除了微孔外, 还含有大量的中孔可充当扩散通道, 有利于促进吸附质分子的扩散传递, 提高微孔表面占有率, 并可作为不能进入微孔的较大分子的吸附点。吸附质分子的尺寸越大, 中孔对吸附量的影响越明显【157】。多孔硅和沸石分子筛的比表面积和孔容远远比活性炭低, 吸附性能较差, 对苯酚基本上不吸附。

表 4-1、样品的孔结构参数及其对碘、苯酚和亚甲基蓝的静态吸附量

Table 4-1. Porosity and adsorption capacities of different adsorbents

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	$\bar{D}$ (nm)	Pore Distribution		Adsorption Capacity (mg/g)		
				$V_{\text{mi}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{me}}(\text{cm}^3/\text{g})$	Iodine	Phenol	MB
SSAC	793.6	0.484	2.44	0.336	0.336	1060	161	204
SACF	1788.2	1.191	2.67	0.720	1.063	1472	219	488
BAC	1129.6	0.575	2.04	0.512	0.138	1321	227	425
CAC4	844.7	0.419	1.98	0.394	0.062	985	148	153
多孔硅	59.7	0.101	6.74	0.025	0.098	552	—	129
沸石分子筛	76.0	0.084	4.41	0.034	0.057	860	—	54

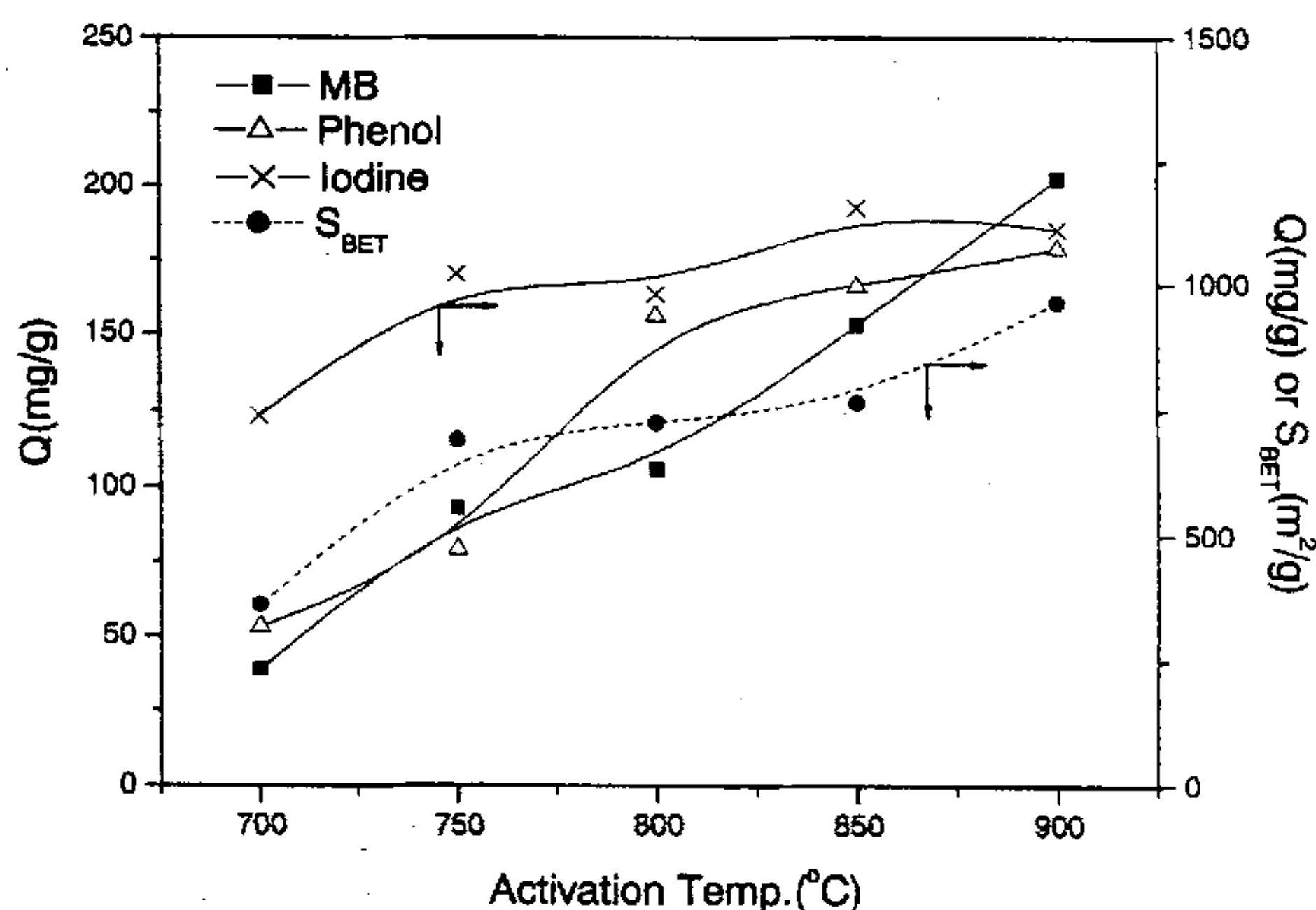


图 4-1、活化温度对液相吸附性能的影响

Fig. 4-1 Effects of activation temperature on liquid-phase adsorption properties of SSACs

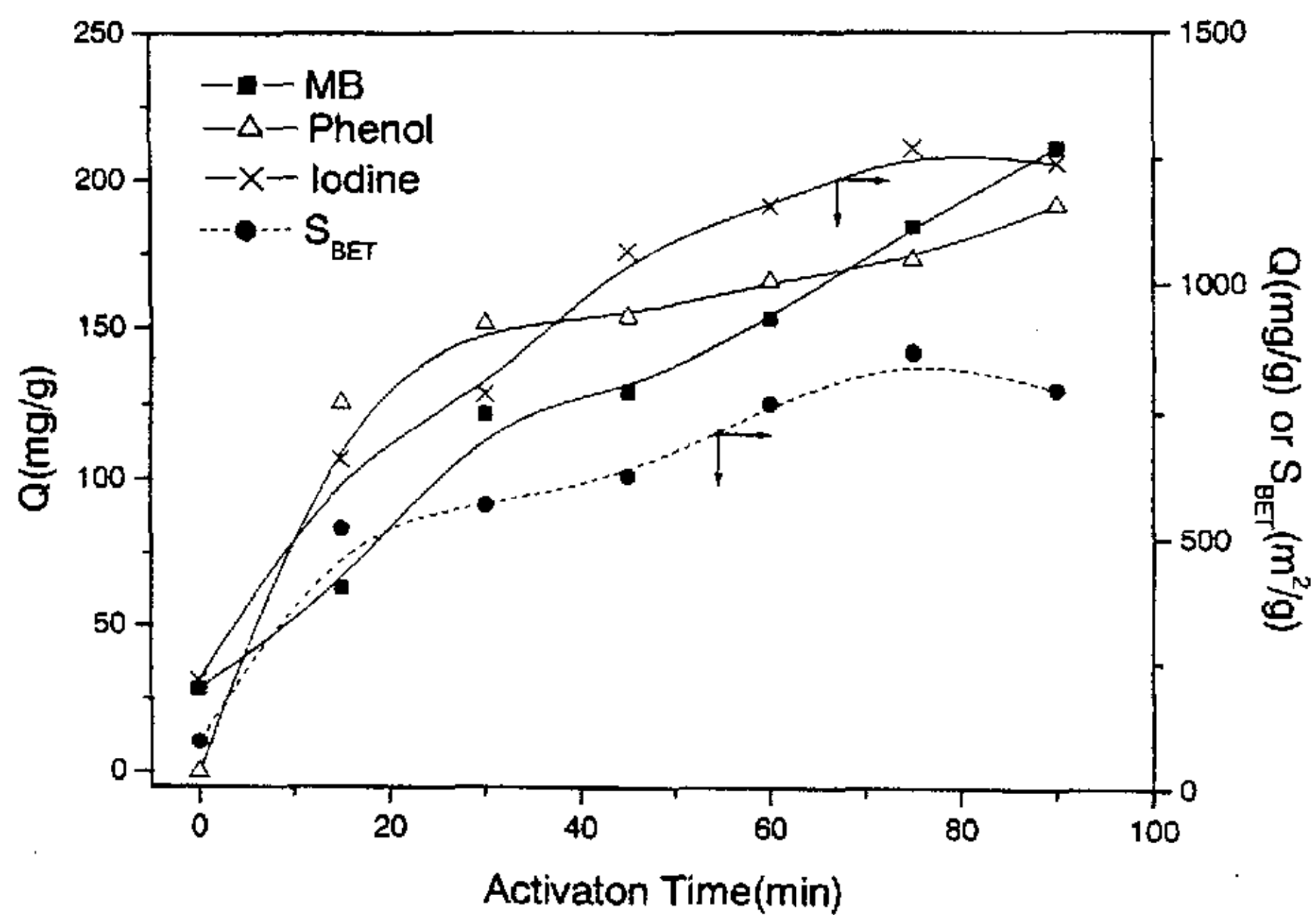


图 4-2、活化时间对液相吸附性能的影响

Fig. 4-2 Effects of activation time on liquid-phase adsorption properties of SSACs

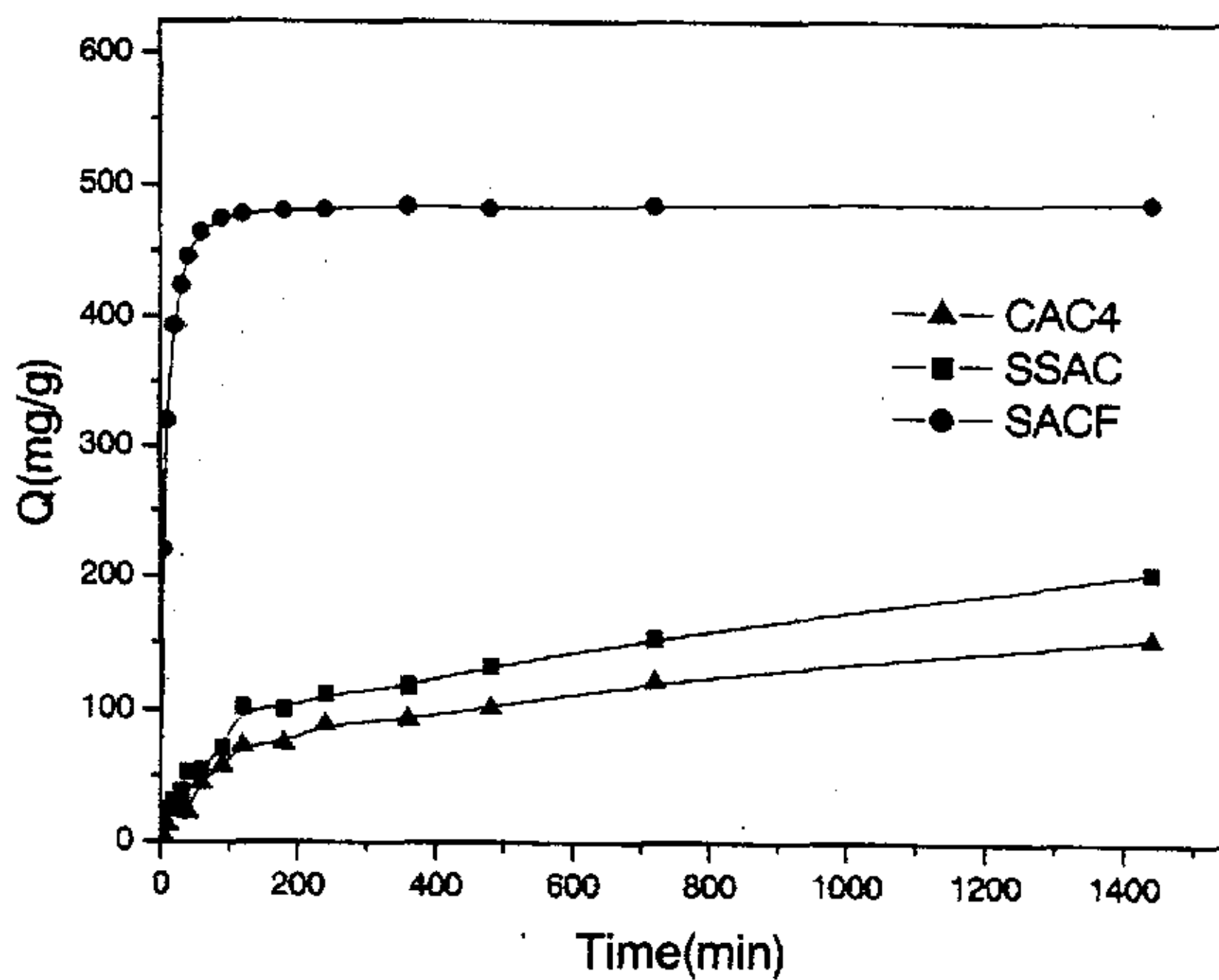


图 4-3、不同活性炭对亚甲基蓝的动力学吸附曲线 (30°C)

Fig.4-3 The dynamic curves of MB adsorption onto different carbon adsorbents

比较 SSAC、SACF 和 CAC4 对亚甲基蓝的吸附动力学曲线（图 4-3）发现，SACF 对亚甲基蓝的吸附速度非常快，大约 60 分钟即达到吸附平衡，吸附速度 $SACF \gg SSAC > CAC4$ 。SSAC 和 CAC4 对亚甲基蓝的吸附经过 24 小时后仍未完全饱和，随着时间的增长吸附量仍缓慢上升。这是因为不同形态的活性炭具有不同的孔结构，纤维状的 SACF 含丰富的微孔，相向孔壁的力场叠加，具有很强的吸附势，而且大部分微孔暴露于纤维表面，在吸附过程中直接与吸附质接触，吸附路径短，吸附速度快且吸附容量高；而颗粒状的 CAC4 外表面粗糙，微孔在内部深处，吸附质分子须经过大孔的扩散才能到达微孔被吸附，吸附路径长，故吸附速度较慢；SSAC 与 CAC4 相似，用于吸附的孔隙也大部分不在表面，但因其结构中存在中孔可起到输送的作用，所以吸附速度要比 CAC4 稍快。

4.2 中孔吸附性能

中孔活性炭在催化、医药、电子以及分子体积较大的物质的液相吸附中有很好的应用前景，现已成为活性炭的一个发展方向。活性炭的中孔可用于吸附微孔无法吸附的较大分子，如水中的着色物质、腐殖酸、生物大分子（病毒蛋白质、肌酸酐）和有机电解质等，但目前对中孔活性炭的吸附特性研究还比较少。本论文制备的 SSAC 具有一定的中孔结构，因此我们选用生物大分子维生素 B12（图 4-4）为模型化合物，研究了它的中孔吸附性能。

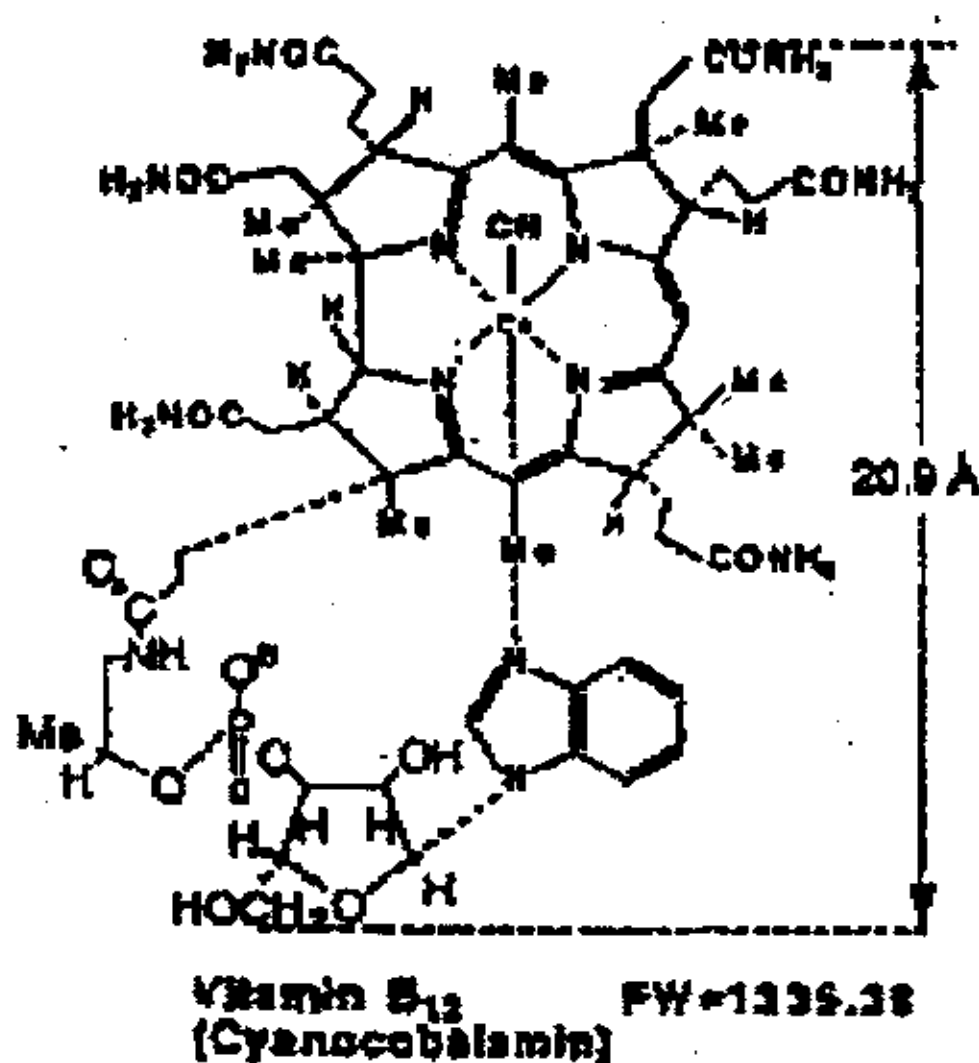


图 4-4、维生素 B12 (V_{B12}) 的分子结构图

Fig.4-4 The molecular structure of vitamin B12

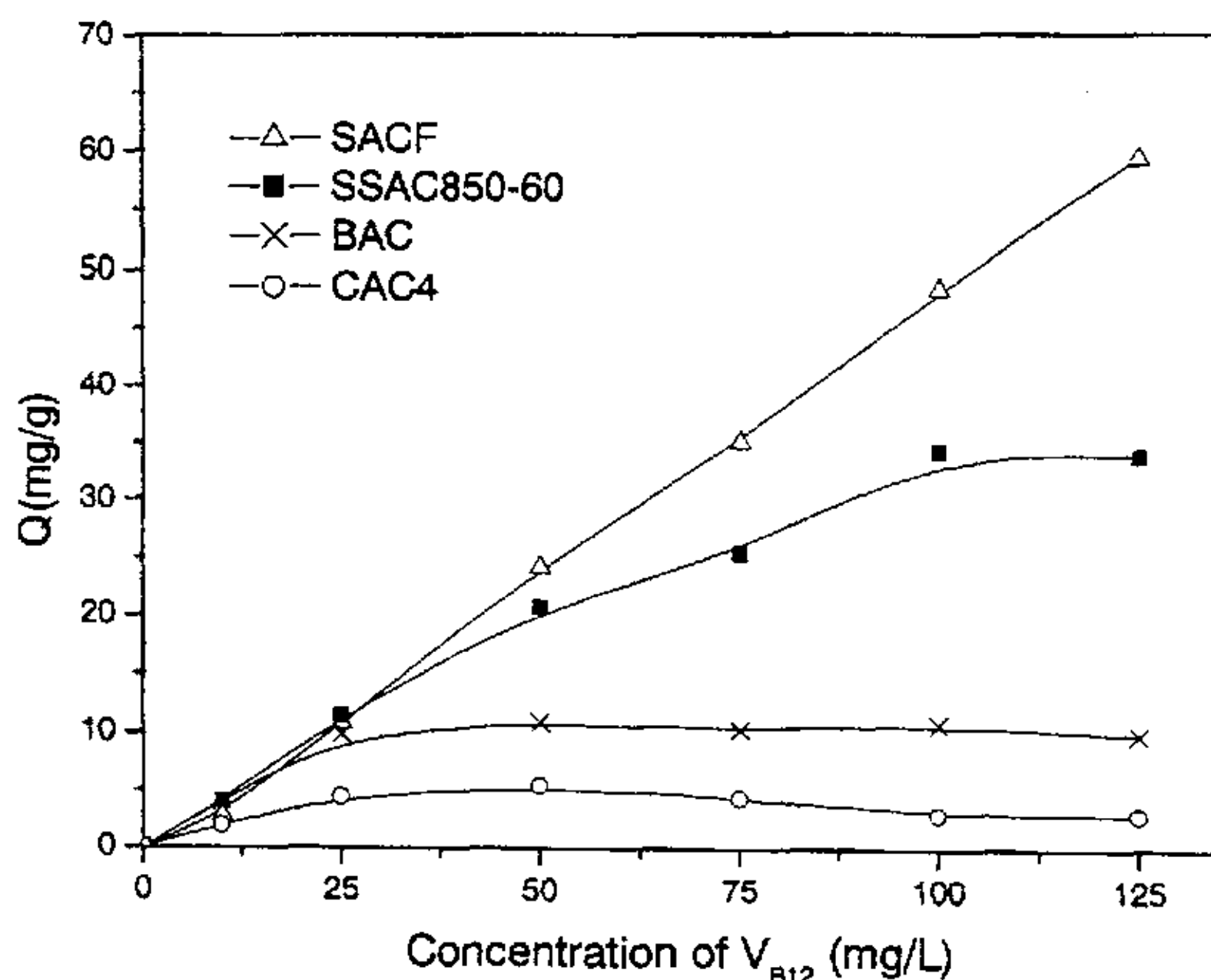
图 4-5、不同活性炭的 V_{B12} 吸附等温线 (30°C)Fig. 4-5 The V_{B12} adsorption isotherms of different activated carbons

图 4-5 为 SSAC850-60、SACF、BAC 和 CAC4 在 30°C 时的 V_{B12} 吸附等温线。 V_{B12} 为球形生物分子，具有较高的分子量 (M.W.=1335.5) 和较大的分子尺寸 (2.09nm)。由于分子筛效应，吸附质分子无法进入微孔，只有大于 2.09nm 的孔才能对其发生吸附。由图中可见，微孔型的 CAC4 由于中孔体积低，对 V_{B12} 的吸附量很小，饱和吸附量仅为 5mg/g；BAC 含一定量中孔，故吸附量比 CAC4 略大；而 SSAC850-60 和 SACF 中含有大量 2.0nm 以上的孔隙，可以有效吸附水溶液中的 V_{B12} 大分子，吸附量明显高于 CAC4 和 BAC。但与 SACF 相比，SSAC850-60 的中孔较少，且平均孔径较低，因此吸附量比 SACF 小。SSAC850-60 对 V_{B12} 的吸附量随溶液起始浓度的增加而增大，并在达到一定浓度时出现吸附平台，饱和吸附量约为 35mg/g；而 SACF 的吸附等温线随 V_{B12} 浓度的增加呈线性上升，在本实验范围内仍未达到饱和，表明中孔含量丰富的 SACF 对 V_{B12} 有很好的吸附性能。用 Freundlich 等温方程： $Q=KC^{1/n}$ 和 Langmuir 等温方程： $Q=Q_{\max} \times kC / (1+kC)$ (两式中 C 、 Q 分别为吸附平衡浓度和平衡吸附量， K 、 n 、 $Q_{\max}$ 和 k 为常数) 分别对 SSAC850-60 和 SACF 的 V_{B12} 吸附等温线进行拟合，如图 4-7、图 4-8 所示，均呈现良好线性，说明 V_{B12} 在样品上的吸附可能为单分子层吸附【158】。

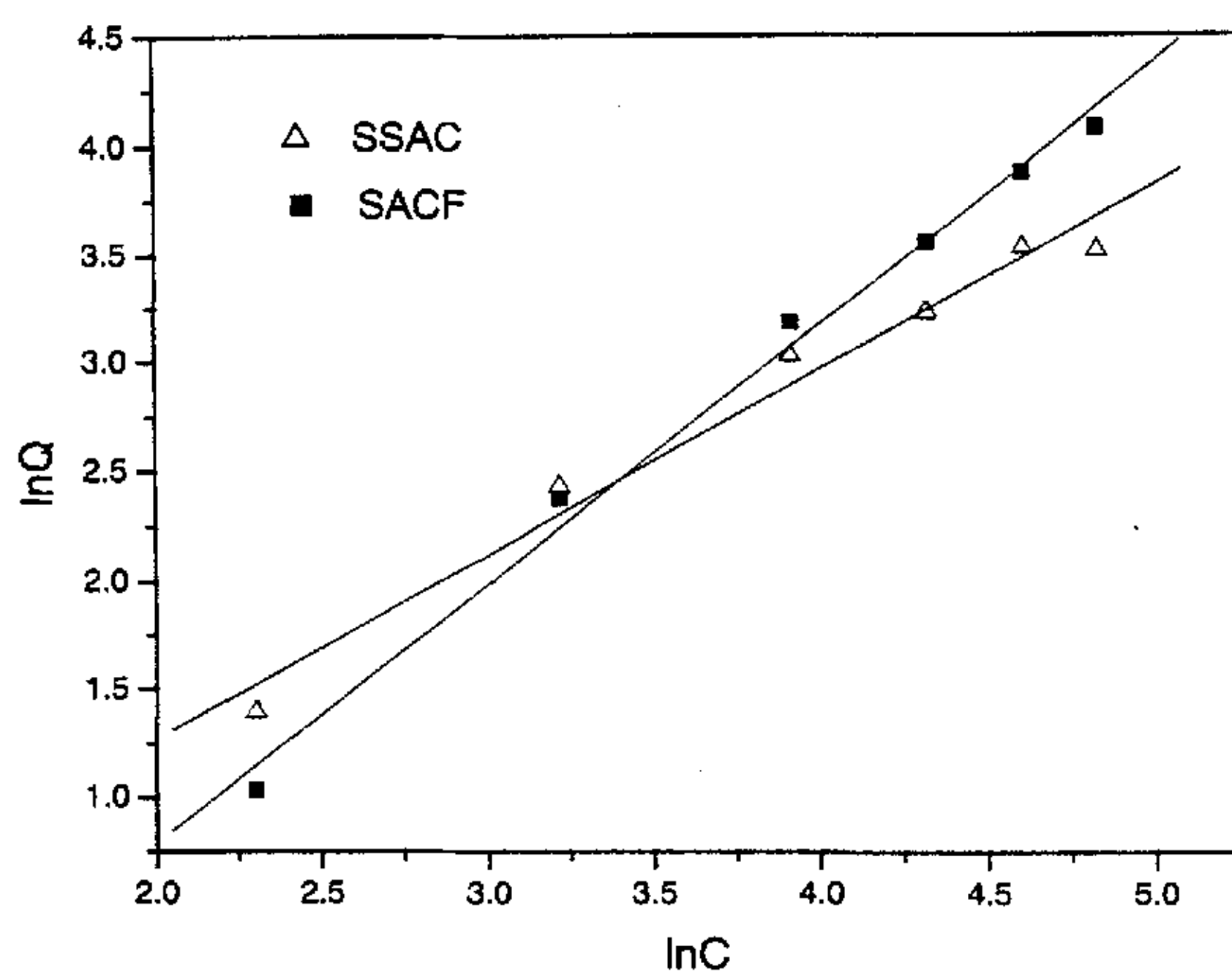


图 4-6、SSAC 和 SACF 吸附 V_{B12} 的 Freundlich 拟合曲线

Fig.4-6.The Freundlich fit curves of SSAC and SACF

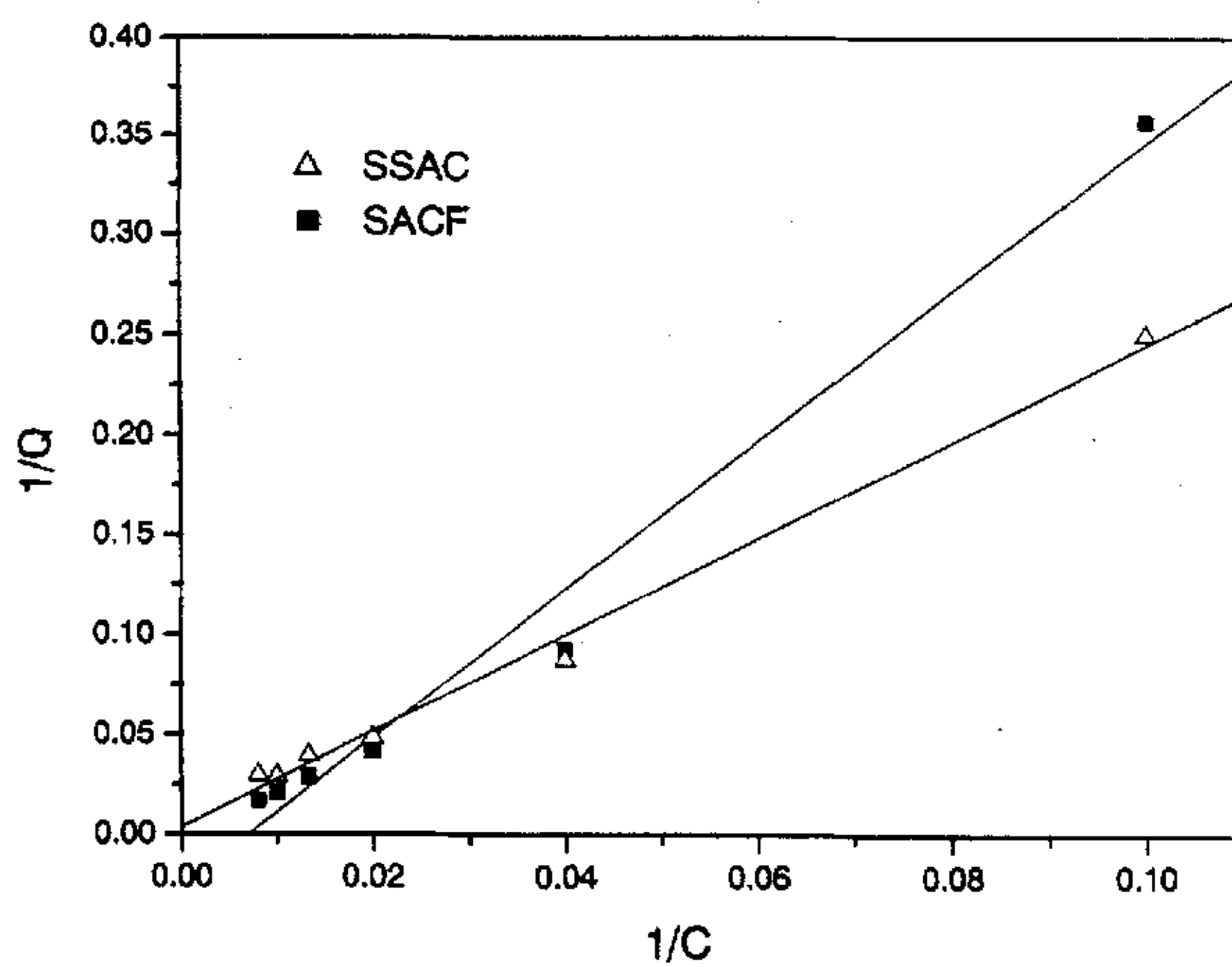
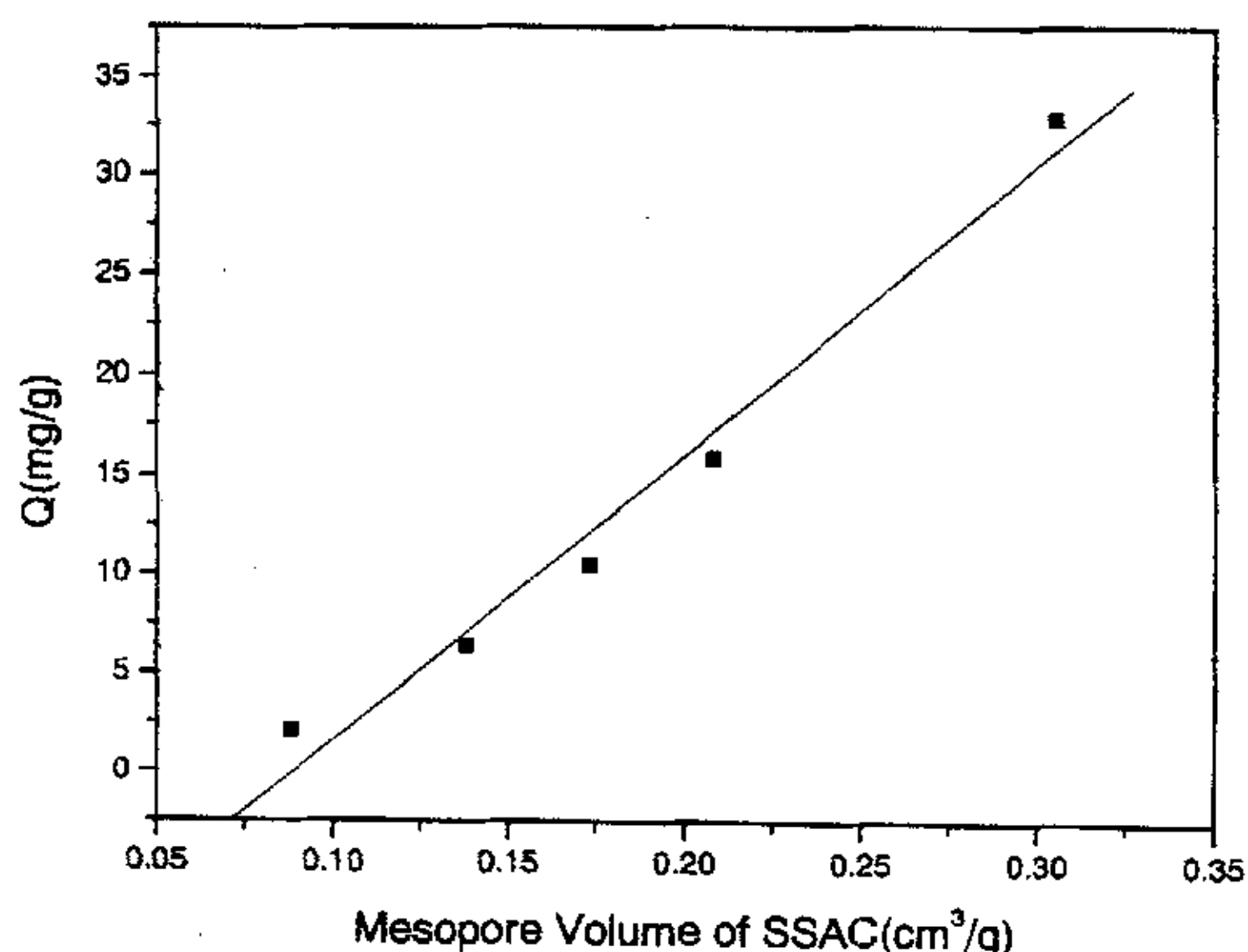


图 4-7、SSAC 和 SACF 吸附 V_{B12} 的 Langmuir 拟合曲线

Fig.4-7.The Langmuir fit curves of SSAC and SACF

图 4-8、SSAC 的中孔体积与 V_{B12} 吸附量的关系Fig.4-8 Effects of mesopore volume on adsorption capacities of V_{B12} of SSACs

不同活化条件下制备的 SSAC 的中孔体积不同, 对 V_{B12} 的吸附性能也不相同。图 4-8 反映了不同活化条件下制备的 SSAC 其中孔体积对 V_{B12} 吸附量的影响。可以看到, SSAC 对 V_{B12} 的吸附量随中孔体积的增加呈线性上升。延长活化时间和升高活化温度均可使中孔体积提高, 同时平均孔径增大, 对 V_{B12} 的吸附量也随之增加。

4.3 氧化还原吸附性能

4.3.1 活化条件对氧化还原吸附的影响

实验结果表明, SSAC 具有氧化还原特性, 能将水溶液中的 Au^{3+} 还原为单质 Au 并吸附于样品表面, 而且反应十分迅速, 将 SSAC 投入吸附液几分钟后即观察到表面被一层金色沉积物所覆盖。吸金后的 X 射线衍射图 (图 4-9) 上也出现了金属 Au (111)、(200) 和 (220) 面的特征衍射峰, 证实确有部分 Au^{3+} 被还原为 Au^0 , 这说明 SSAC 在吸附 Au^{3+} 的过程中既发生了物理吸附作用, 也发生了氧化还原 (化学) 吸附作用。用丙酮-HCl 混合液对吸金后的 SSAC 进行脱附处理, 测定洗脱液中的 Au^{3+} 浓度, 即可求出 Au^{3+} 的还原百分率。

图 4-10、图 4-11 为不同活化条件下制备的 SSAC 对 Au^{3+} 的吸附量和还原百分率。随着活化温度的上升和活化时间的延长, SSAC 的比表面积增大, 对 Au^{3+} 的吸附量增加。除比表面积以外, SSAC 的表面化学结构对氧化还原吸附的影响

也很大。根据前一章的 XPS 分析结果,我们可以了解到,延长活化时间可使 SSAC 表面含氧官能团的含量增加,尤其是还原性较强的 C—OH 基团所占比例增加较多,有利于氧化还原吸附的进行,所以还原吸附量增大;在一定的活化时间下提高活化温度,虽然物理吸附随比面积的增大而继续增加,但是在较高的温度下,部分的 C—OH 基团会被进一步氧化成还原性较弱的 C=O 和—COOH 基团,进而被氧化成为 CO_2 而脱除,反而对氧化还原吸附不利。因此,图 4-12 的曲线表现为在 800°C 以前,吸附量随活化温度的上升而迅速增加;但温度超过 800°C 后,进一步升高活化温度,吸附量的变化不大。

从图中还可以看到,SSAC 对 Au^{3+} 有较强的的氧化还原能力,可将溶液中 60% 以上的 Au^{3+} 还原为单质,还原率最高达到 89%,但 SSAC 的还原率随活化时间或活化温度的变化并未呈现出明显的规律。活性炭对 Au^{3+} 的氧化还原吸附是一个相当复杂的过程,虽然人们对活性炭吸金已经提出过多种的反应机理,但是迄今为止仍然未能获得令人满意的结果【159】。一般认为,在吸附过程中,活性炭上的碳被氧化成 C_x^{2+} 或 CO_2 等物质,而金则是以两种形式吸附在活性炭表面:一种是以络阴离子的形式被吸附在 C_x^{2+} 上;另一种是 Au(III) 被还原为 Au(0) 后沉积在炭的表面。活性炭的孔结构和表面化学结构是决定其对金的氧化还原吸附性能的主要因素。

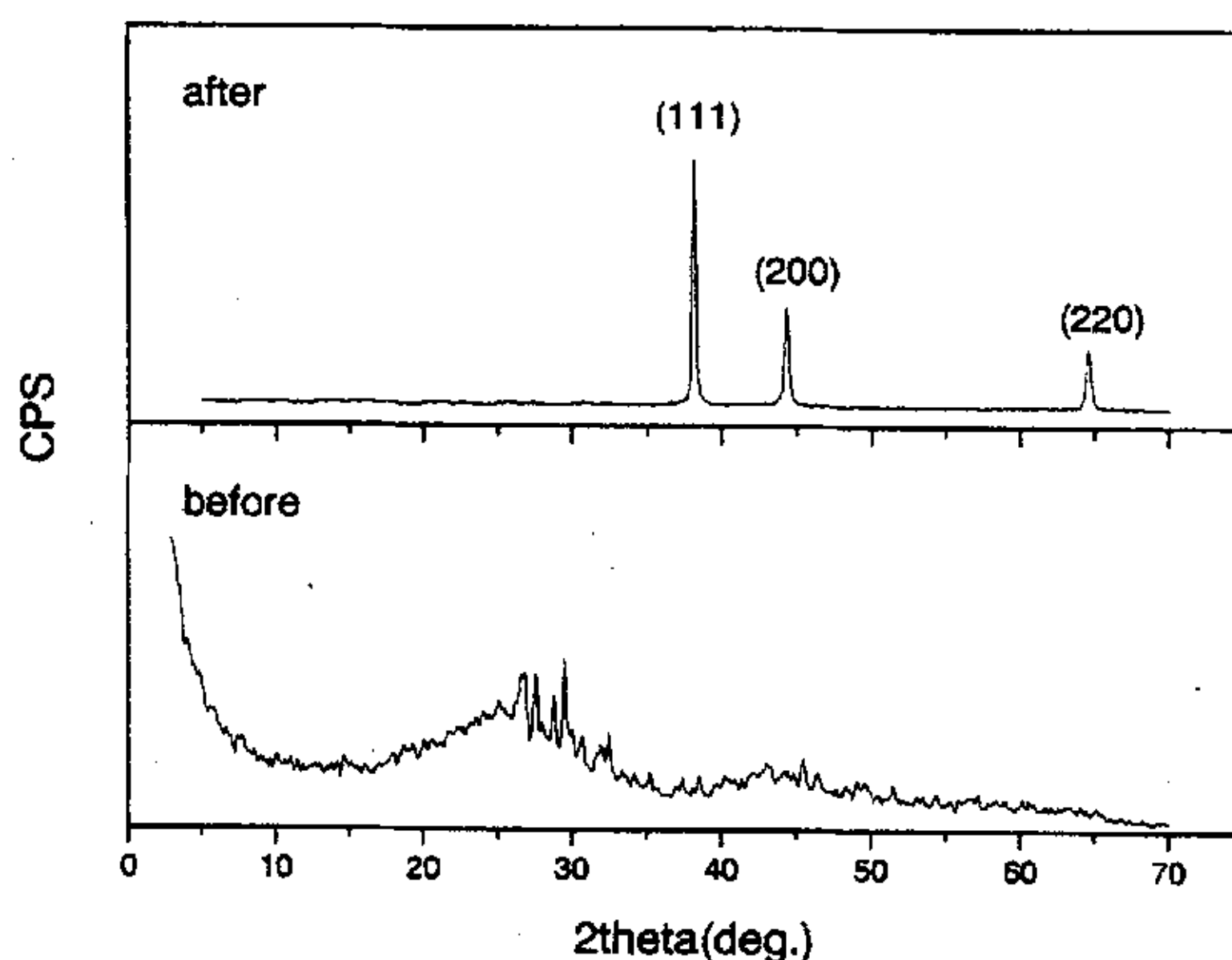


图 4-9、SSAC 氧化还原吸附 Au^{3+} 的 X-射线衍射图

Fig.4-9 X-ray diffraction patterns of SSAC after adsorption of Au^{3+}

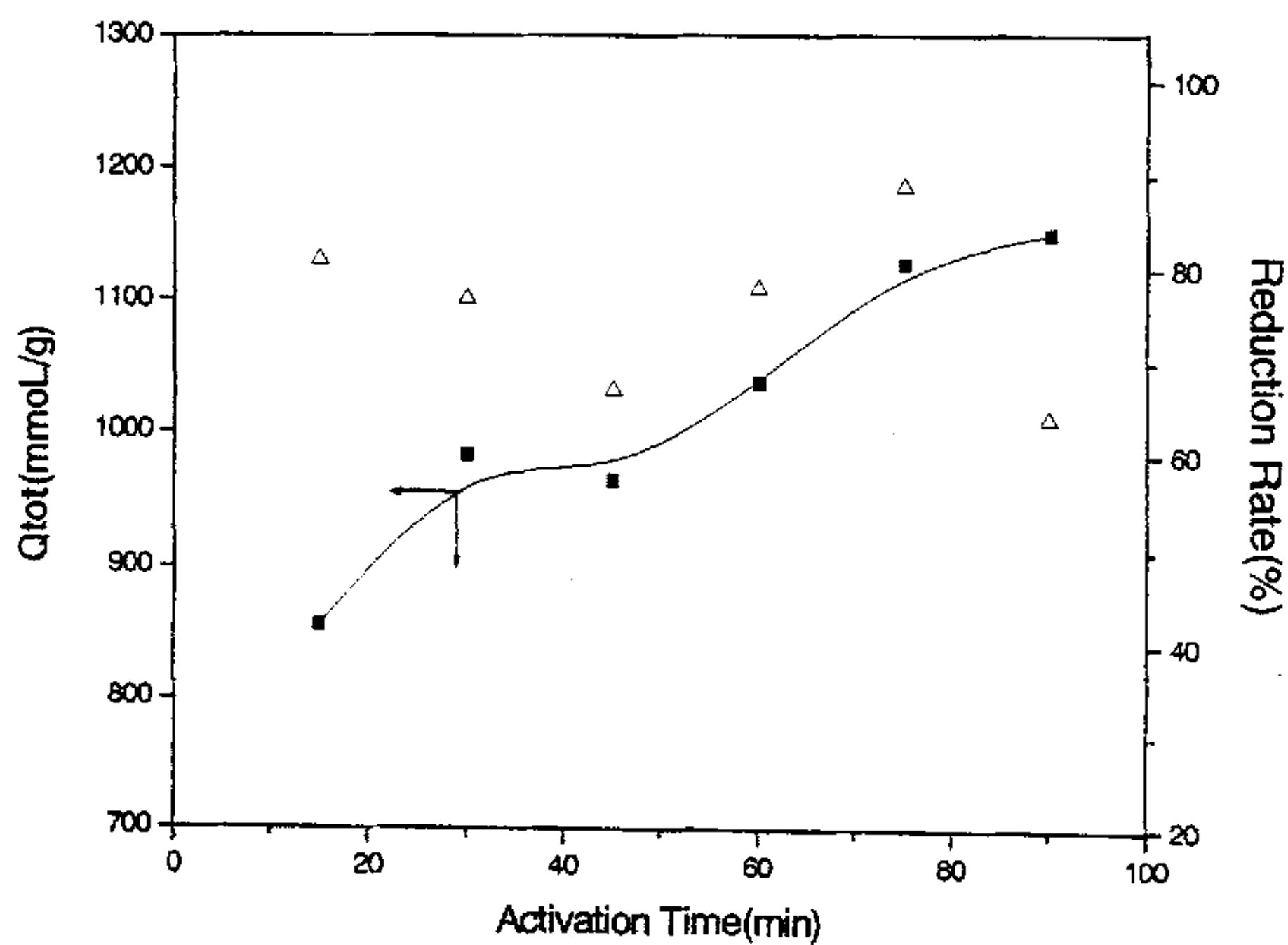


图 4-10、活化时间对 SSAC 还原吸附量(■)和还原率(△)的影响
Fig.4-10 Effects of activation time on the adsorption capacities (■) and reduction rate (△) of SSACs

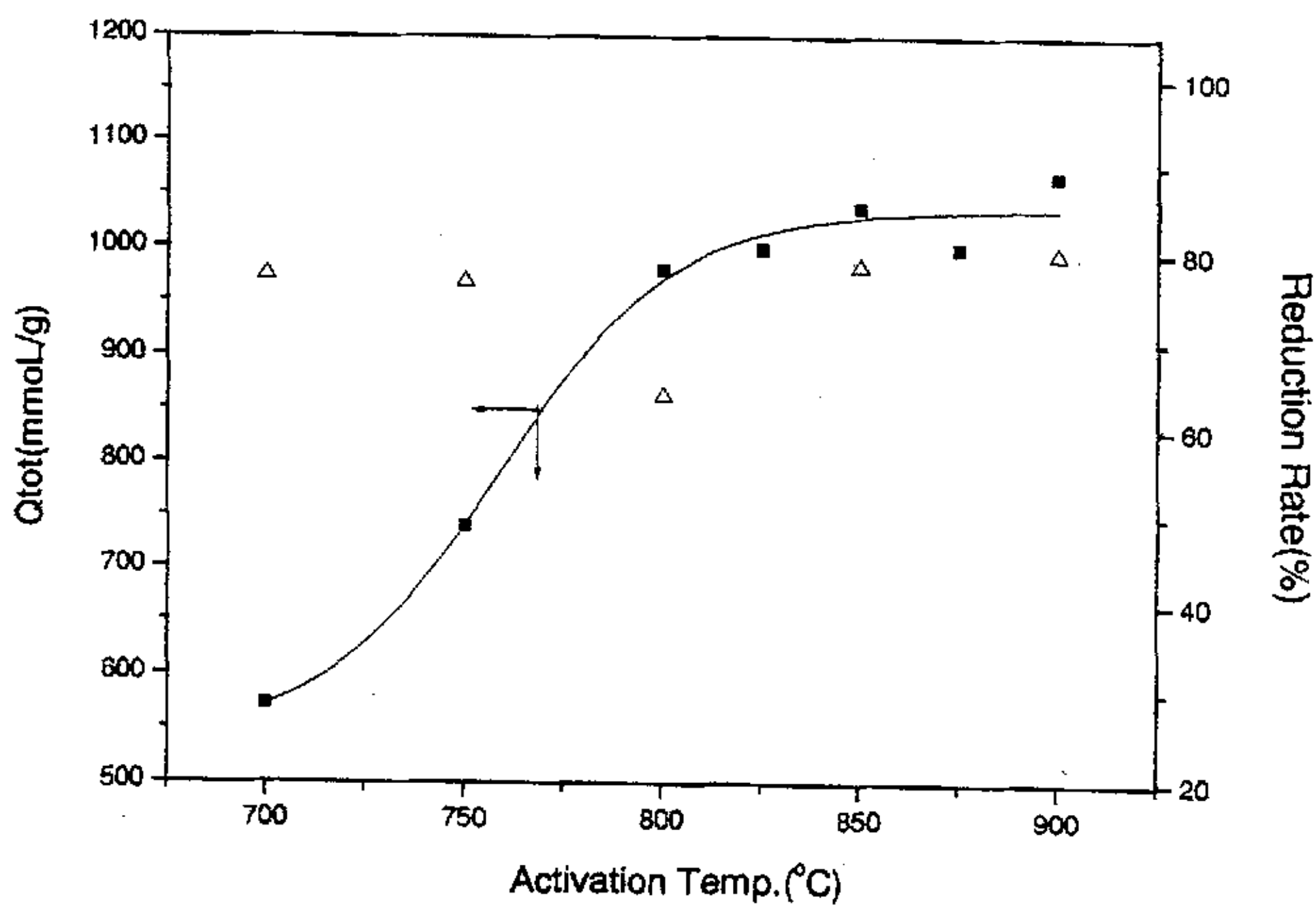


图 4-11、活化温度对 SSAC 还原吸附量(■)和还原率(△)的影响
Fig.4-11 Effects of activation temperature on the adsorption capacities (■) and reduction rate (△) of SSACs

4.3.2 SSAC 对 Au^{3+} 的还原和非还原吸附特征

以上分析结果表明, SSAC 能将水溶液中的 Au^{3+} 有效还原为金属 Au, 而吸附后的 SSAC 中存在着部分可被丙酮-HCl 混合液洗脱的 Au^{3+} , 表明吸附过程中既有还原吸附, 也有非还原吸附, SSAC 表面既存在着被还原的零价金, 又存在着未被还原的三价金。

图 4-12 是 SSAC 吸附金前后的 XPS 全扫描谱图。吸附前 SSAC 的基本组成元素为 C 和 O (XPS 不能分析 H); 吸附后除 C、O 外, 在结合能 85eV 和 199.6eV 附近分别出现了 Au4f 和 Cl2p 峰, 金的相对含量为 2.33%。进一步分析 SSAC 还原吸附 Au^{3+} 后的 Au4f 窄扫描谱图(图 4-13), 可以看到在结合能 83.6eV 和 87.4eV 附近出现了零价金的 Au4f_{7/2} 峰和 Au4f_{5/2} 峰, 在结合能 90.1eV 出现了三价金的 Au4f_{5/2} 峰, 未发现有其他形式的金。将 Au4f 谱图拟合分峰可以对不同价态的金进行定量分析, Au (0) 与 Au (III) 的相对比例约为 3.3: 1。

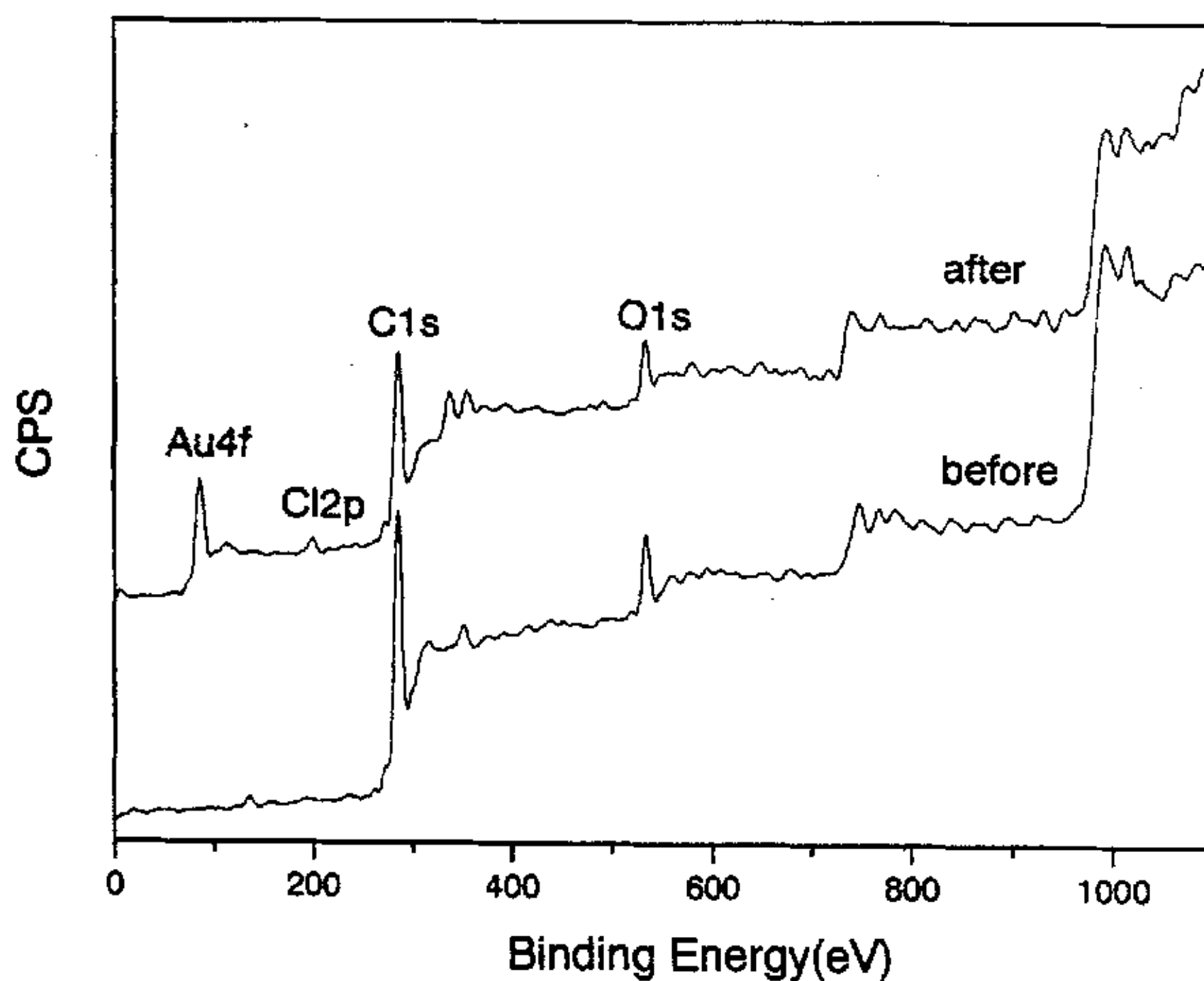


图 4-12、SSAC 吸附金前后的 XPS 全扫描谱图
Fig. 4-12. XPS spectra of SSAC after adsorption of Au^{3+}

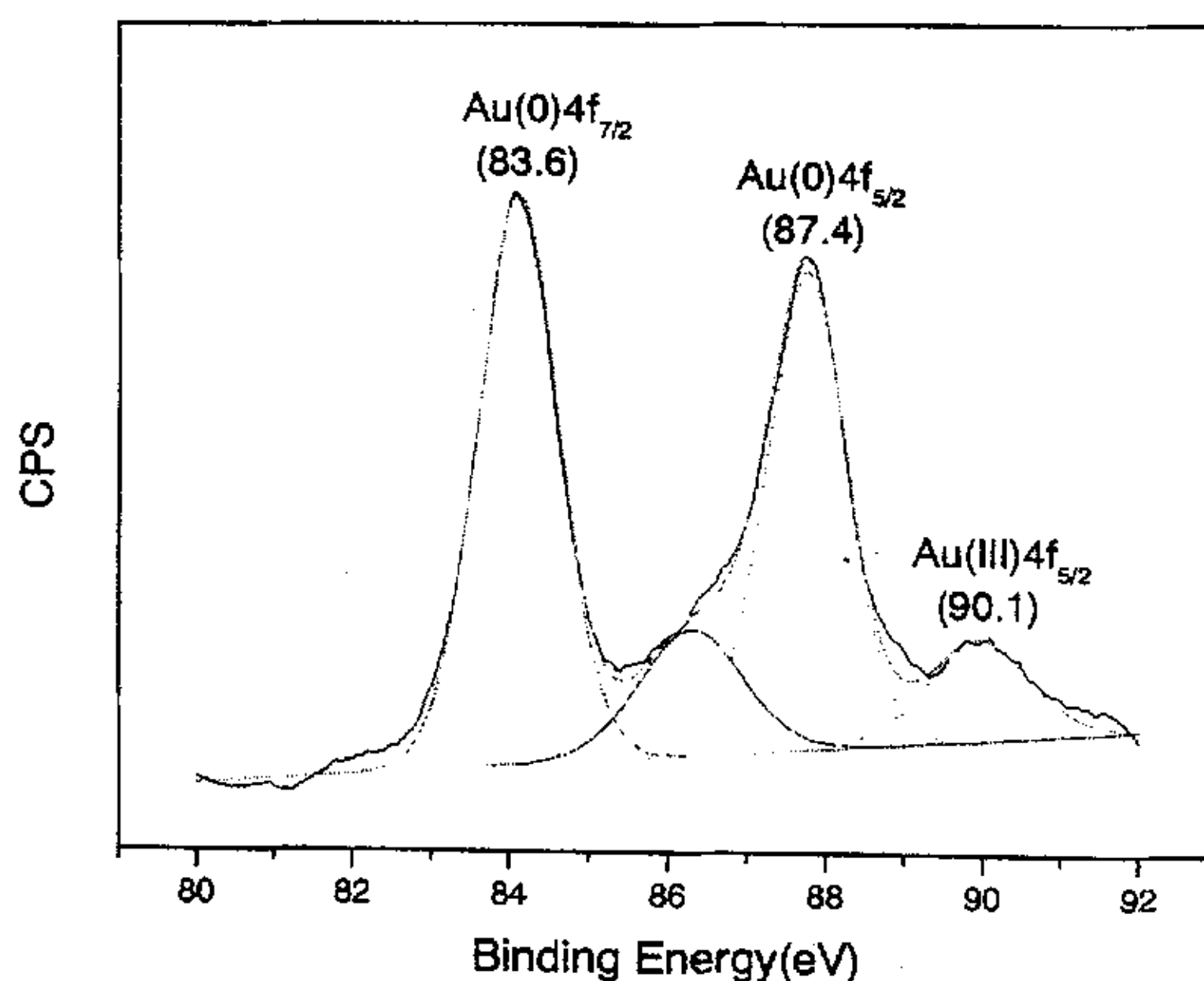


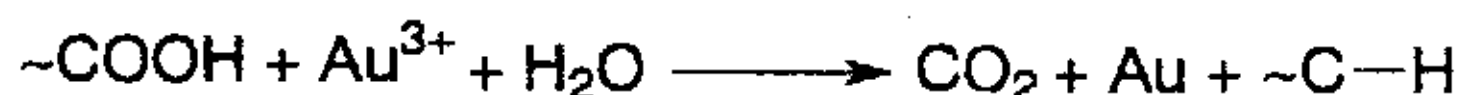
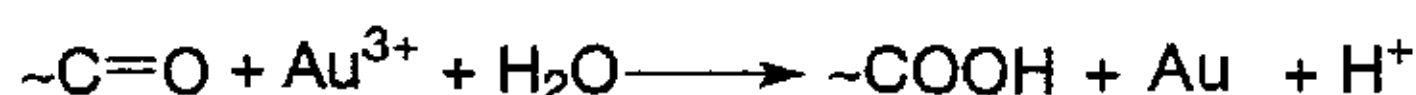
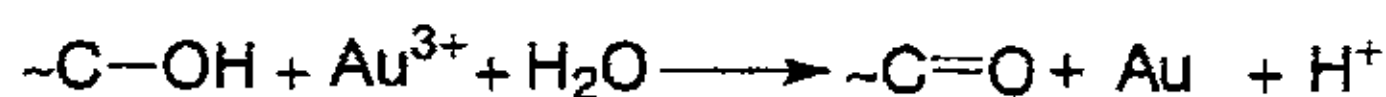
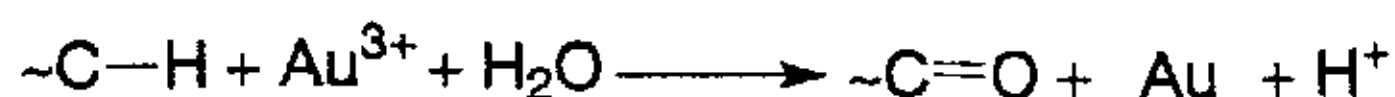
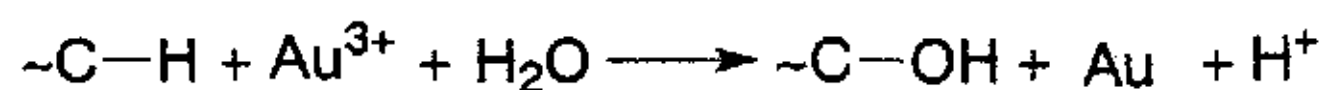
图 4-13、SSAC 吸附金后的 Au4f 谱图

Fig.4-13 Au4f spectra on SSAC surface after adsorption of Au³⁺

4.3.3 SSAC 还原吸附金后表面化学结构的变化

对还原吸附金前后的 SSAC 进行 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析, 可以了解反应前后 SSAC 表面化学结构的变化情况。从图 4-14 给出的 O1s 谱图可见, 吸附后 SSAC 在低结合能处代表双键氧官能团的峰增强, 同时高结合能处代表单键氧官能团的峰减弱, 从而导致 O1s 峰向低结合能方向位移, 并且峰宽变窄, 表明反应后 C=O 和 COOH 增多, 而 C—OH 减少。图 4-15 为 SSAC 吸金前后的 C1s 谱图, 两者的 C1s 峰均呈现不对称和连续拖尾, 吸附后 C1s 主峰 (石墨碳 C—H 峰, BE=284.6eV) 的半峰宽增大, 且强度下降, 说明 Au³⁺ 的氧化使较多的 C—C 键发生了断裂, 表面石墨碳结构的无序度变大; 在结合能 288eV 附近的强度明显增强, 并出现肩峰, 表明高结合能处代表的双键氧官能团含量增加。借助 C1s 谱的拟合分峰结果 (表 4-1) 可以看到, 吸金后 SSAC 表面含氧量增加, O/C 比值由吸附前的 0.118 上升到吸附后的 0.129; C—O 键的相对含量减少, 而 C=O 和 O—C=O 的相对含量增加, 这与 O1s 谱分析的结果是一致的。据推断, 在吸附过程中大量的 C—H 基团被氧化生成 C—OH、C=O、COOH 等含氧基团, 使表面含氧量提高。而 C—OH 具有较强的还原性, 可被进一步氧化为 C=O 或 COOH, 导致 C—OH 的减少和 C=O、COOH 的增多, 在一定条件下还能发生

脱羧反应生成 CO_2 而挥发掉【160, 161】。其反应过程可示意为：



脱羧后留下的 $\text{C}-\text{H}$ 又可重新参与氧化还原反应，使 SSAC 的还原吸附量进一步增加，这也可能是吸附后的 $\text{C}-\text{H}$ 基团相对含量比吸附前略有增加的原因。

表 4-1、SSAC 还原吸附 Au^{3+} 前后的 C1s 谱拟合分峰结果

Table 4-1 Curve fit results of C1s spectra of SSAC after adsorption of Au^{3+}

Sample	Groups from C1s Fitting / AT%				O/C Atomic Ratio
	C-H	C-O	C=O	O-C=O	
	(B.E=284.6eV)	(B.E=286.1eV)	(B.E=287.6eV)	(B.E=289.1eV)	
Before ads.	68.5	19.5	7.0	5.0	0.118
After ads.	70.4	15.3	8.4	5.9	0.129

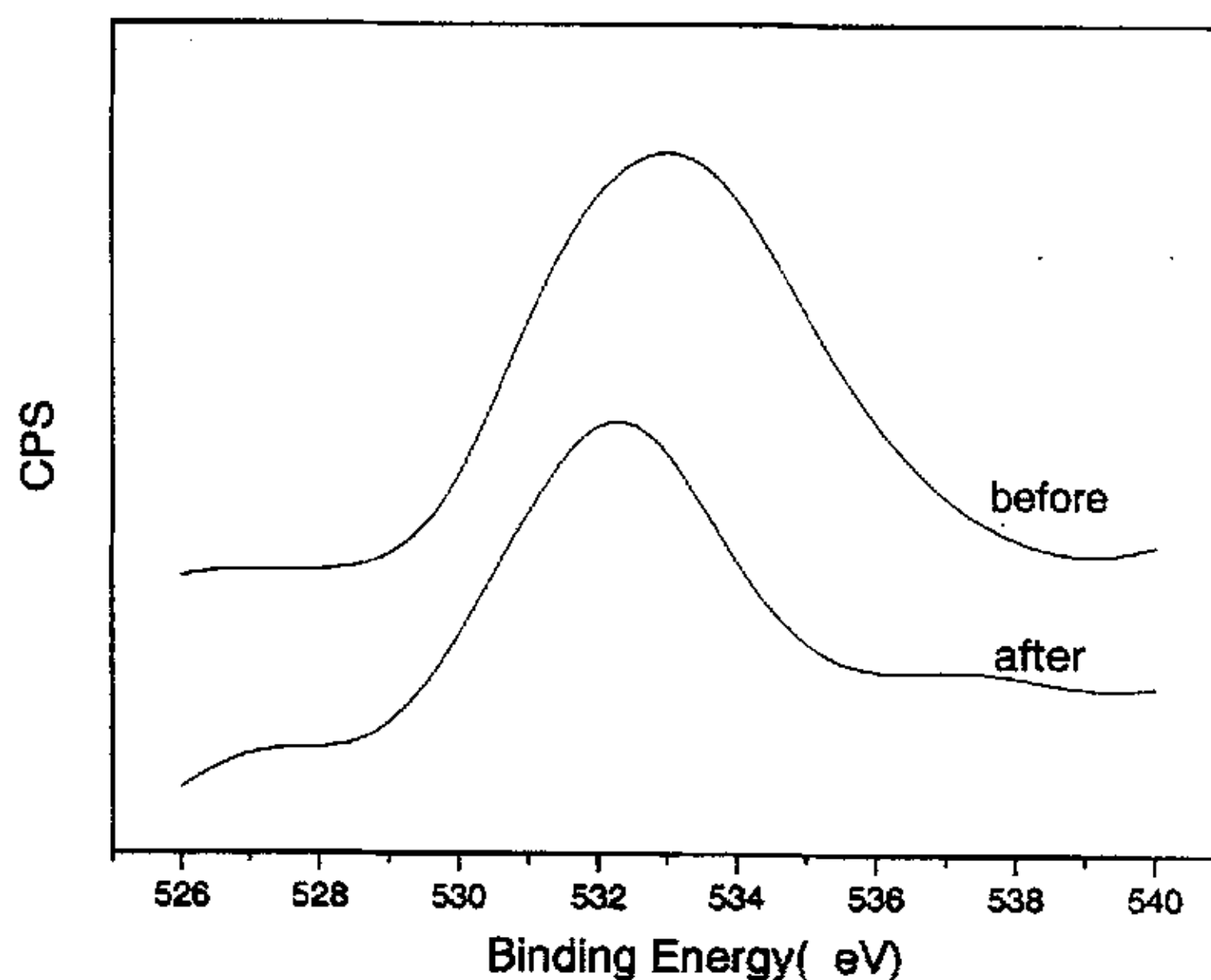


图 4-14、SSAC 吸金前后的 XPS-O1s 谱图

Fig.4-14 XPS-O1s spectra of SSAC after adsorption of Au^{3+}

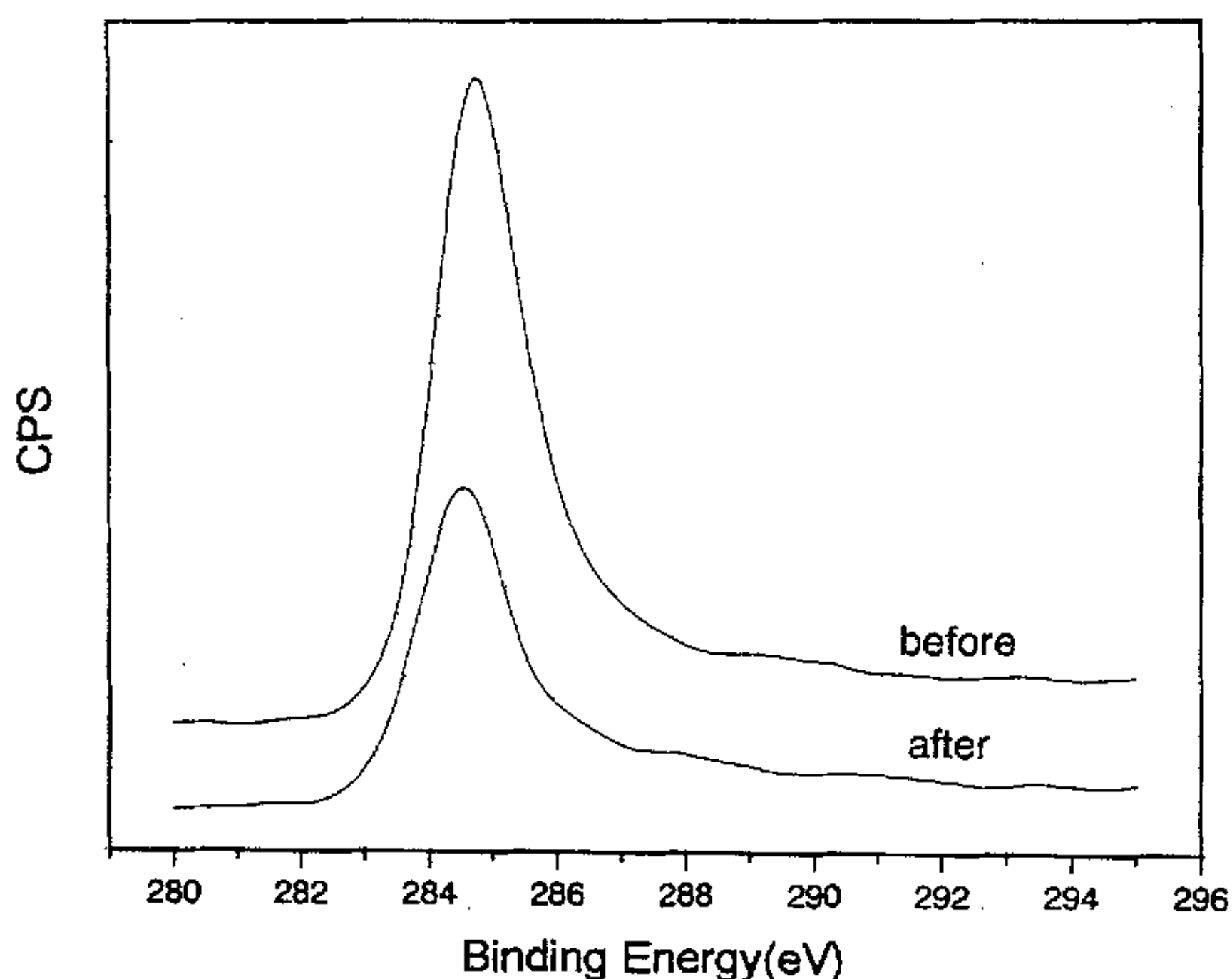


图 4-15、SSAC 吸金前后的 XPS-C1s 谱图

Fig.4-15. XPS-C1s spectra of SSAC after adsorption of Au^{3+}

4.3.4 不同活性炭的氧化还原特性

研究表明,所有的活性炭都具有一定的氧化还原特性。除 SSAC 外, SACF、BAC 和 CAC4 也能将溶液中的 Au^{3+} 还原为单质 Au 并吸附在表面上。从它们吸附后的扫描电镜照片(图 4-16)可以看到,样品的表面上都覆盖了一层金属金的沉积物。

如上所述,活性炭对 Au^{3+} 的氧化还原吸附主要与其比表面积和表面化学基团有关。SACF 的比表面积最大,表面含氧官能团的总量也最多,因此无论还原吸附总量或还原量(率)都最高,还原率高达 93.1%,即吸附在 SACF 表面上的 Au^{3+} 有 90% 以上被还原为金属;其余依次是 $\text{BAC} > \text{SSAC} > \text{CAC4}$,还原吸附量 800~1300mg/g,还原率均超过 50% (见表 4-2),在黄金提取和含金废液的回收方面有重大的意义。

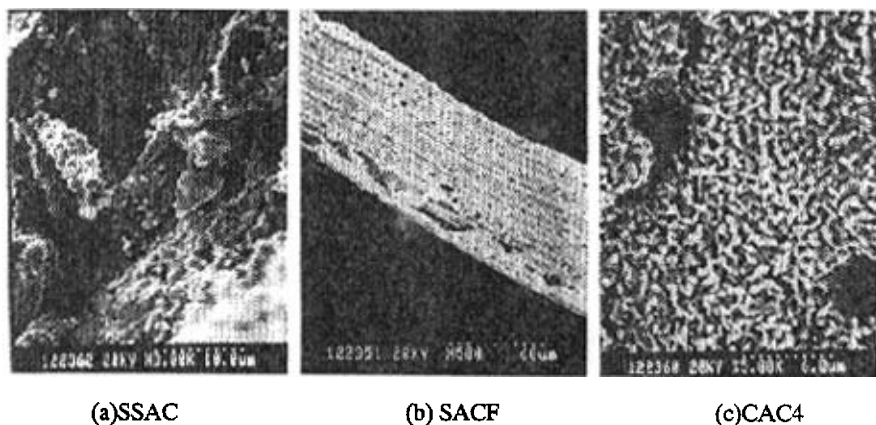
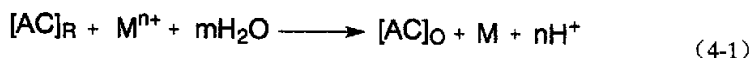


图 4-16、样品吸金后的扫描电镜照片

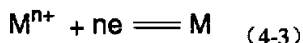
Fig.4-17 SEM micrographs of different activated carbons after adsorption of Au^{3+} 表 4-2、不同活性炭对 Au^{3+} 的氧化还原吸附性能Table 4-2 The redox adsorption properties of Au^{3+} on different activated carbons

Sample	$Q_{\text{tot}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_{\text{red}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	Reduction rate(%)
SSAC	1150.48 (5.84)	724.96 (3.68)	63.0
SACF	1365.21 (6.93)	1270.65 (6.45)	93.1
BAC	1286.41 (6.53)	1050.01 (5.33)	81.7
CAC4	817.55 (4.15)	468.86 (2.38)	57.3

这几种活性炭对 Au^{3+} 的吸附不仅有较高的吸附量和还原率，还具有良好的选择性。如表 4-3 所示，在含多种金属离子的混合溶液中，吸附后只有 Au^{3+} 的浓度显著降低，而 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度基本不变。由此可见，样品只对 Au^{3+} 发生了吸附，而不吸附其他金属离子。这是因为活性炭对金属离子 M^{n+} 的氧化还原反应可用一个通式表示为：



式中 $[\text{AC}]_{\text{R}}$ 和 $[\text{AC}]_{\text{O}}$ 分别代表活性炭表面上的还原性基团和氧化性基团。反应式 4-1 可以看作两个电对：



根据 Nernst 方程，该反应的氧化还原电动势 E 为：

$$E = E_0 + 2.303RT (\text{nloga } \text{M}^{n+}/3 + \text{loga } [\text{AC}]_{\text{R}} / \text{a } [\text{AC}]_{\text{O}} + \text{npH}) / nF \quad (4-4)$$

式中 E_0 为两个电对的标准电极电位差， T 代表反应温度， a 代表活度。要

使反应向右进行, E 值必须大于零。对于某种活性炭材料其电极电位是一定, 被还原的金属电极电位只有达到要求的数值才能发生氧化还原反应。 AuCl^+/Au 的标准电极电位为 0.994V, 远远高于其他金属离子的电极电位, E 值较大, 因而活性炭在多种金属离子的混合溶液中对金表现出很高的吸附选择性。

表 4-3、不同活性炭的吸附选择性

Table 4-3 Adsorption selectivities of different activated carbons

Sample	Concentration of M^{2+} (mg/L)					
	Au^{3+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Blank	1300	860	1010	966	656	1070
SSAC	515	837	997	978	639	1070
SACF	401	839	1010	990	640	1060
BAC	462	855	999	970	654	1090
CAC4	640	834	980	958	636	1070

4.4 有机溶剂蒸汽 (VOC) 吸附性能

表 4-4 列出了不同活化条件下制备的 SSAC 对各种有机溶剂蒸汽在 30℃ 下的静态吸附量。可以看到, SSAC 对该十一种有机溶剂蒸汽均具有较高的吸附量。总体来说, 随着活化程度的提高, 样品的比表面积增大, 吸附量也增加。由图 4-17、图 4-18 可以更直观地看到活化条件对 SSAC 吸附有机蒸汽性能的影响, SSAC 对苯和乙醇的摩尔吸附量均随活化时间的延长和活化温度的升高而增加, 其中乙醇的上升幅度更为明显。这是因为延长活化时间和升高活化温度, 除了能使样品的比表面积增大提高吸附量外, 还能使表面含氧官能团的数量增多, 从而加强了吸附剂与极性分子的相互作用, 导致吸附量进一步增加。

样品对有机蒸汽的吸附量不仅取决于吸附剂的比表面积, 还与吸附质分子本身的结构和性质有关【162】。将 SSAC850-60 的重量吸附量换算为摩尔吸附量, 如表 4-5 所示, 可以发现, SSAC 对氯代烷有较高的吸附量, 尤其是 CCl_4 , 其重量吸附量可高达 712.5mg/g, 但随着氯代烷分子尺寸的增大, 摩尔吸附量减少; 由于样品表面含有较丰富的含氧基团, 所以对极性的醇、酮具有亲合力, 其摩尔吸附量明显高于非极性的苯和烷烃; 在同一类有机化合物中, 随着碳原子数的增大, 分子尺寸也增大, 因而摩尔吸附量下降; 此外, 对于同为六元环结构的苯和环己烷, 样品对苯的摩尔吸附量要比环己烷高得多, 这可能与有机溶剂分子的电子不饱和度有关。

表 4-4、SSAC 对各种有机溶剂蒸汽的重量吸附量 (30℃)

Table 4-4 The weight adsorption capacities of organic vapors onto SSACs (30℃)

Adsorbate	Formula	Adsorption Capacity (mg/g)					
		SSAC850-30	SSAC850-60	SSAC850-90	SSAC750-60	SSAC800-60	SSAC900-60
Carbon-Tetrachloride	CCl_4	373.8	712.5	741.4	167.7	415.6	799.8
Chloroform	CHCl_3	487.1	618.8	606.1	311.0	417.7	766.9
1,2-dichloroethane	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	347.2	435.2	434.2	275.0	326.9	504.3
Benzene	C_6H_6	232.0	369.3	422.7	198.9	270.1	365.0
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	239.6	260.0	288.0	223.4	293.8	412.7
n-Hexane	n- C_6H_{14}	206.9	225.3	264.0	127.9	290.6	253.6
Cyclohexane	C_6H_{12}	140.8	247.8	312.1	124.0	228.1	307.2
Methanol	CH_3OH	185.0	299.6	307.9	136.5	431.5	345.3
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	209.0	341.8	301.6	173.0	247.0	356.3
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	258.3	295.7	301.1	200.0	249.3	277.7
Acetone	CH_3COCH_3	279.3	308.5	372.2	140.3	247.0	417.9

表 4-5、SSAC850-60 对各种有机溶剂蒸汽的摩尔吸附量 (30℃)

Table 4-5. The molar adsorption capacities of different VOCs on SSAC850-60 (30℃)

Adsorbate	Q(mmol/g)	Adsorbate	Q(mmol/g)	Adsorbate	Q(mmol/g)	Adsorbate	Q(mmol/g)
CCl_4	4.63	C_6H_6	4.73	C_6H_{12}	2.95	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	4.93
CHCl_3	5.18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2.82	CH_3OH	9.36	CH_3COCH_3	5.32
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	4.40	n- C_6H_{14}	2.62	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7.43	—	—

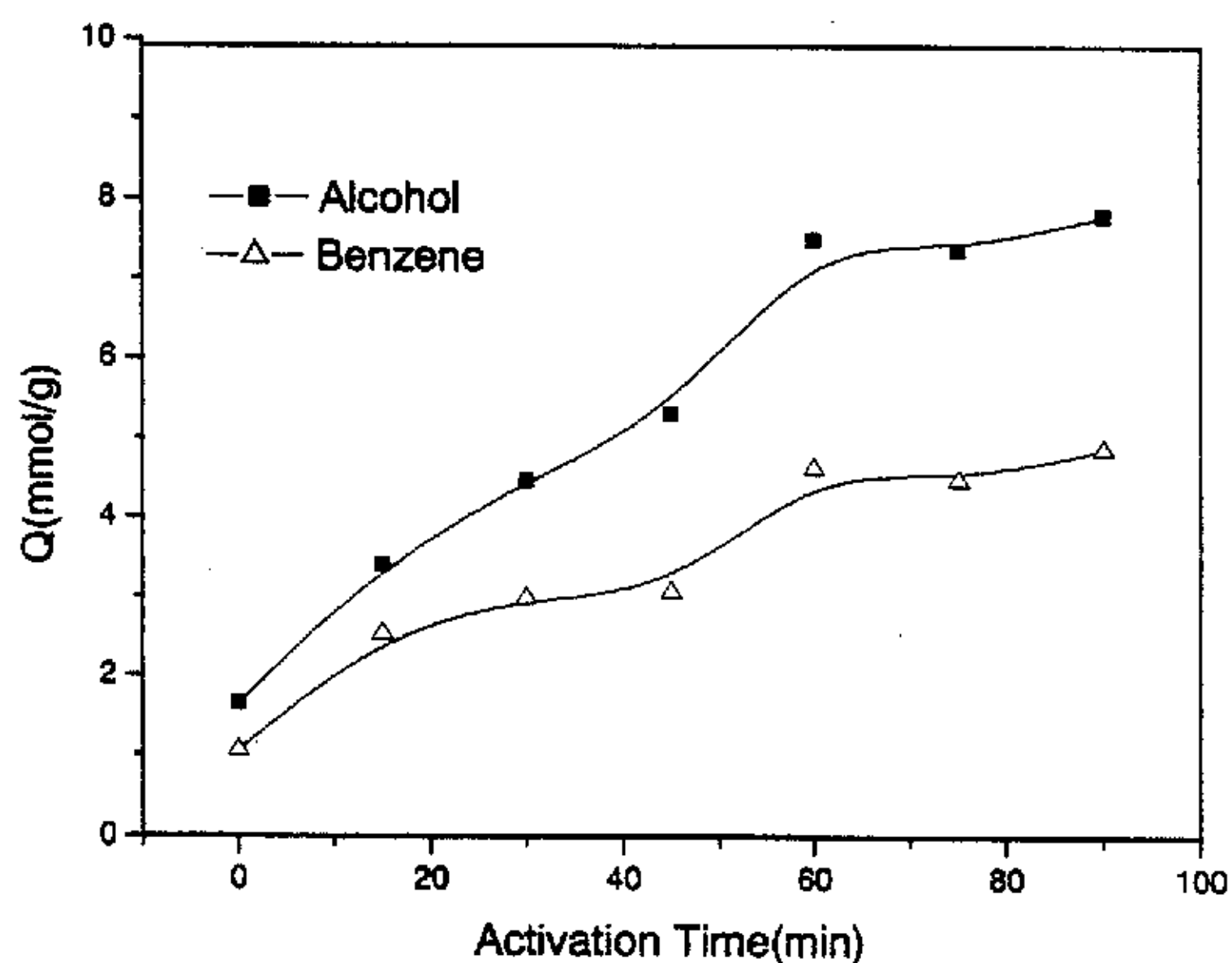


图 4-17、活化时间对 SSAC 的有机蒸汽吸附性能的影响

Fig.4-17 Effects of activation time on adsorption capacities of VOC on SSACs

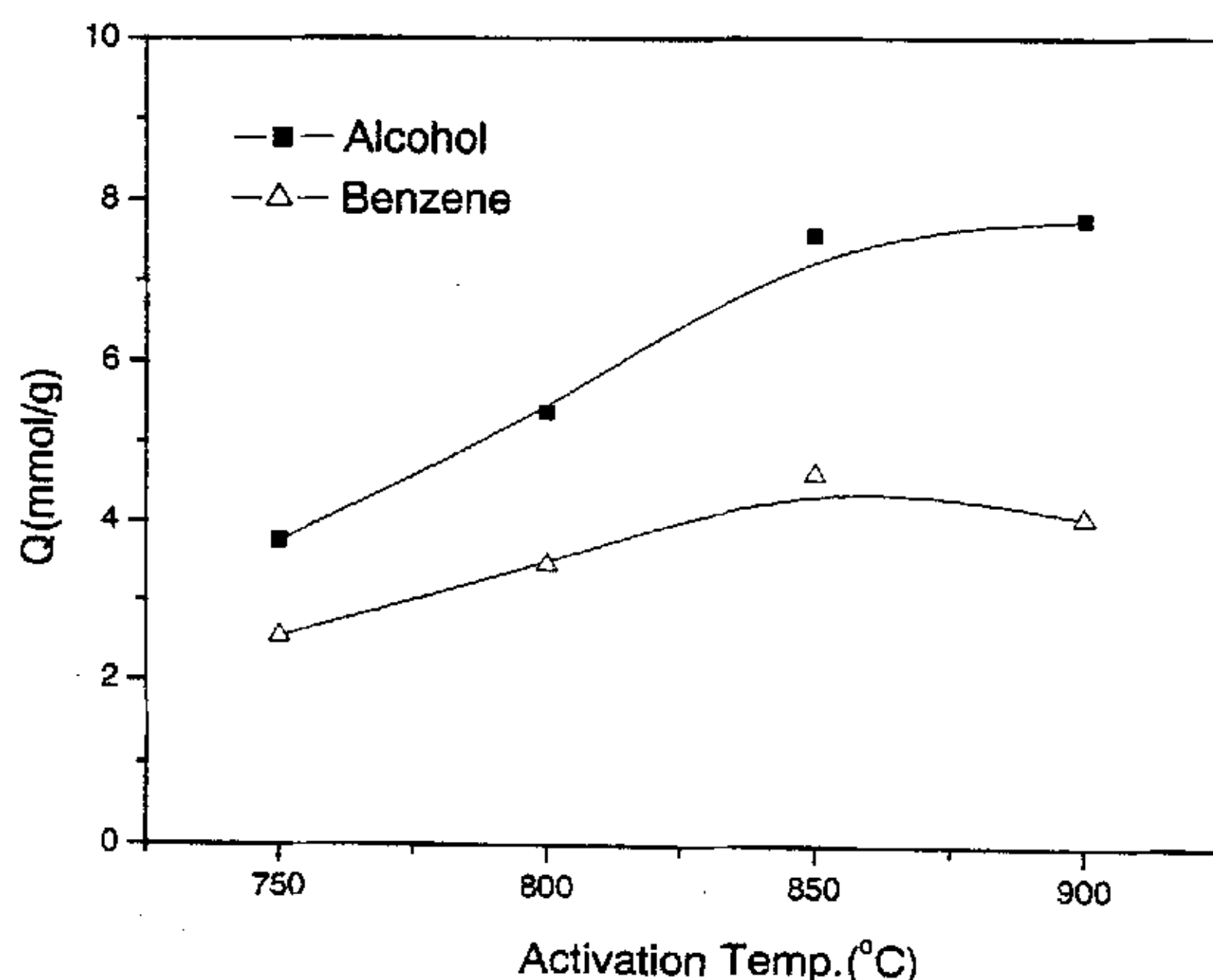


图 4-18、活化温度对 SSAC 的有机蒸汽吸附性能的影响

Fig.4-18 Effects of activation temperature on adsorption capacities of VOC on SSACs

表 4-6 比较了不同吸附剂对各种饱和有机溶剂蒸汽的静态吸附结果。可以看到，四个活性炭样品对该六种有机溶剂蒸汽具有良好的吸附性能，吸附量均在几百 mg/g 以上，比无机吸附剂多孔硅和沸石分子筛的吸附量要高出 3~10 倍，而且脱附也比较彻底。对于大多数有机蒸汽，吸附-脱附性能的顺序依次为：SACF>BAC>SSAC>CAC4。这是因为活性炭对有机溶剂蒸汽的吸附一般以物理吸附为主，所以比表面积的大小对吸附量起主要作用。然而，SSAC 与 CAC4 相比，尽管 CAC4 的比表面积和微孔体积较大，但其吸附量和脱附率却不如前者。从前面的分析知道，CAC4 的微孔位于内部，吸（脱）附路径长，所以吸附质分子不易进入（或脱出）；SSAC 中含有一定量中孔，可充当扩散通道，从而缩短了吸（脱）附路径，使吸附量和脱附率提高。另外，吸附剂的孔结构和表面官能团对有机蒸汽的吸附也有一定的影响。

对活性炭的再生性能研究表明，SACF 对 CCl_4 吸-脱附循环五次后，其吸附量基本保持不变，说明 SACF 具有足够的吸附稳定性，可经受重复多次使用。而 BAC、SSAC 和 CAC4 经多次再生后吸附能力均出现不同程度下降，BAC 对 CCl_4 第五次的吸附量比第一次降低了 5%，SSAC 和 CAC4 则分别降低了 8% 和 11%。

表 4-6、各种吸附剂对有机溶剂蒸汽的静态吸附量 (30℃)

Table 4-5 The adsorption capacities of organic vapors onto different adsorbents (30℃)

Sample ($S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Adsorption Capacity (mg/g) (Desorption Rate, %)					
	SSAC (793.6)	SACF (1788.2)	BAC (1129.6)	CAC4 (844.7)	多孔硅 (59.7)	沸石分子筛 (76.0)
Carbon tetrachloride	741.4(97.0)	1467.9(99.9)	770.5(97.8)	475.6(97.3)	82.9(88.7)	54.8(82.2)
Chloroform	606.1(95.7)	1151.8(99.7)	594.6(96.2)	499.5(91.3)	74.0(89.6)	127.8(87.9)
Benzene	422.7(90.5)	680.9(95.5)	429.7(95.6)	419.3(75.6)	71.5(90.3)	35.5(85.1)
n-Hexane	264.0(87.1)	562.0(98.6)	284.9(87.0)	247.0(76.8)	28.8(82.5)	70.9(89.6)
Ethanol	301.6(96.0)	639.1(97.7)	419.0(95.0)	271.0(94.2)	70.2(91.2)	70.9(100)
Acetone	372.1(98.2)	733.3(99.3)	331.2(98.2)	291.2(98.6)	98.6(97.2)	133.8(99.1)

图 4-19 和图 4-20 分别是这几种活性炭在不同分压下对非极性苯蒸汽和极性甲醇蒸汽在 30℃时的吸附等温线。从图中看到, 样品的苯蒸汽吸附等温线与它们的氮吸附等温线非常相似, 都属于 IUPAC 分类的 (I) 型吸附等温线, 在低相对压力下发生微孔的体积填充, 吸附增重率随着相对压力的增大而急剧上升; 在 P/P_0 小于 0.1 时吸附已经基本达到饱和, 曲线上出现吸附平台, 表明微孔在吸附时起主要作用。由于苯是非极性分子, 在样品表面发生的是物理吸附, 饱和吸附量主要取决于吸附剂的比表面积和微孔体积, 因此增重百分率 $\text{SACF} > \text{BAC} > \text{SSAC} > \text{CAC4}$ 。对于非极性或弱极性物质在微孔吸附剂上的吸附行为, 可以用 D-R 方程来描述【42】。

样品的甲醇蒸汽吸附等温线所呈现的吸附特征与苯蒸汽略有差异, 刚开始时曲线随相对压力增大上升也很快, 但吸附速率远远不如苯; P/P_0 超过 0.2 后, 吸附增重率仍继续增加, 只不过增长趋势变缓, 直至接近饱和蒸汽压时吸附仍未完全达到饱和, 看不到明显的吸附平台出现。这是因为与苯不同, 甲醇分子具有很强的极性。在低相对压力下, 甲醇浓度较低, 吸附质与吸附剂表面基团之间的相互作用较弱, 以微孔吸附为主, 吸附量主要受微孔体积影响; 而在曲线的后半段, 在较高的甲醇浓度下, 由于活性炭表面存在的大量含氧官能团对极性甲醇分子吸附的增强作用, 使吸附量继续缓慢增加。这一阶段样品的表面化学结构对吸附的贡献较大, 吸附剂的表面官能团含量越高, 吸附质的极性对吸附量的影响越显著。对于甲醇蒸汽的饱和吸附量 (增重百分率), 有 $\text{SACF} > \text{BAC} > \text{CAC4} > \text{SSAC}$ 。

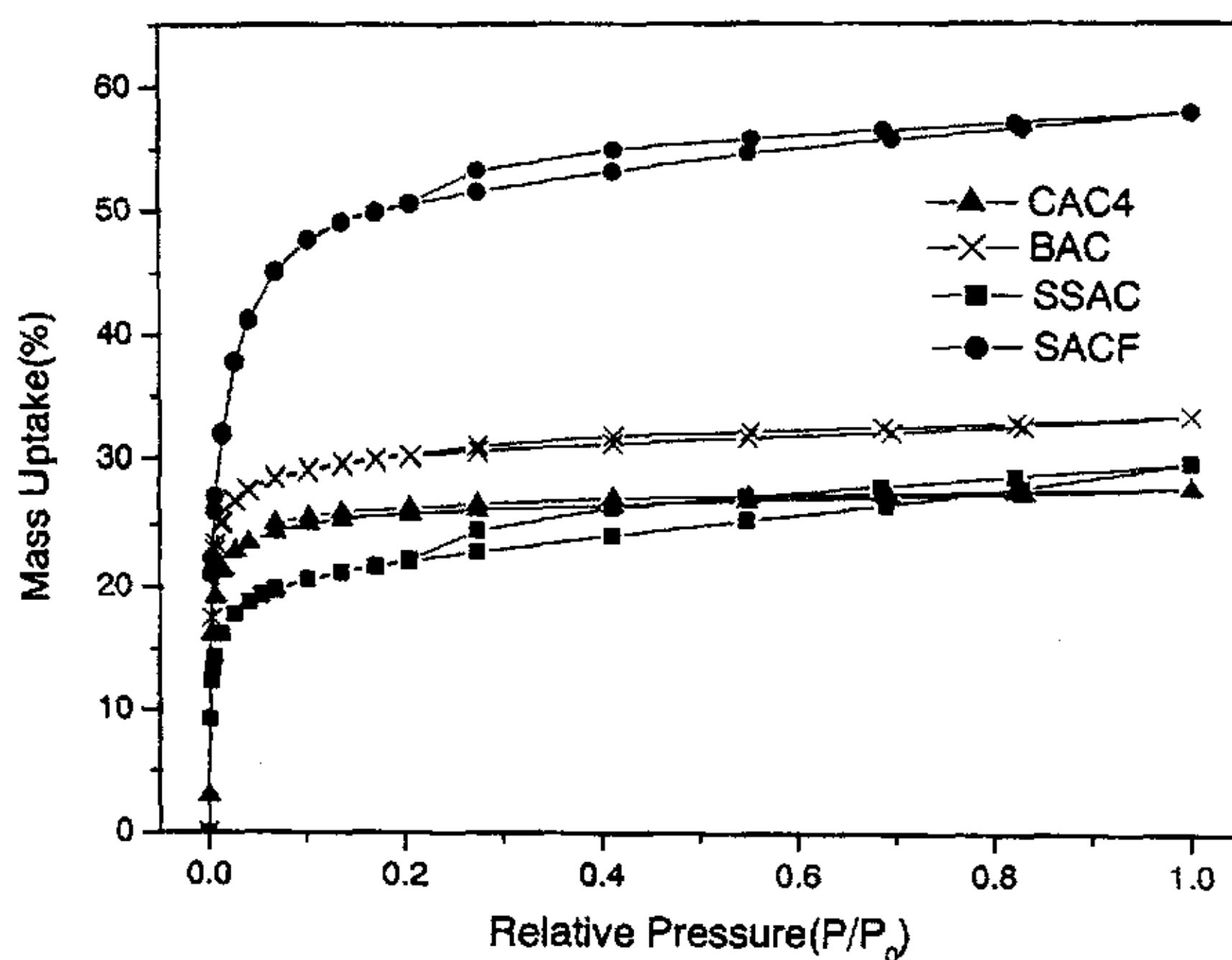


图 4-19、几种活性炭对苯蒸汽的吸附等温线 (30°C)

Fig.4-19 The adsorption isotherms of bezene on different activation carbons (30°C)

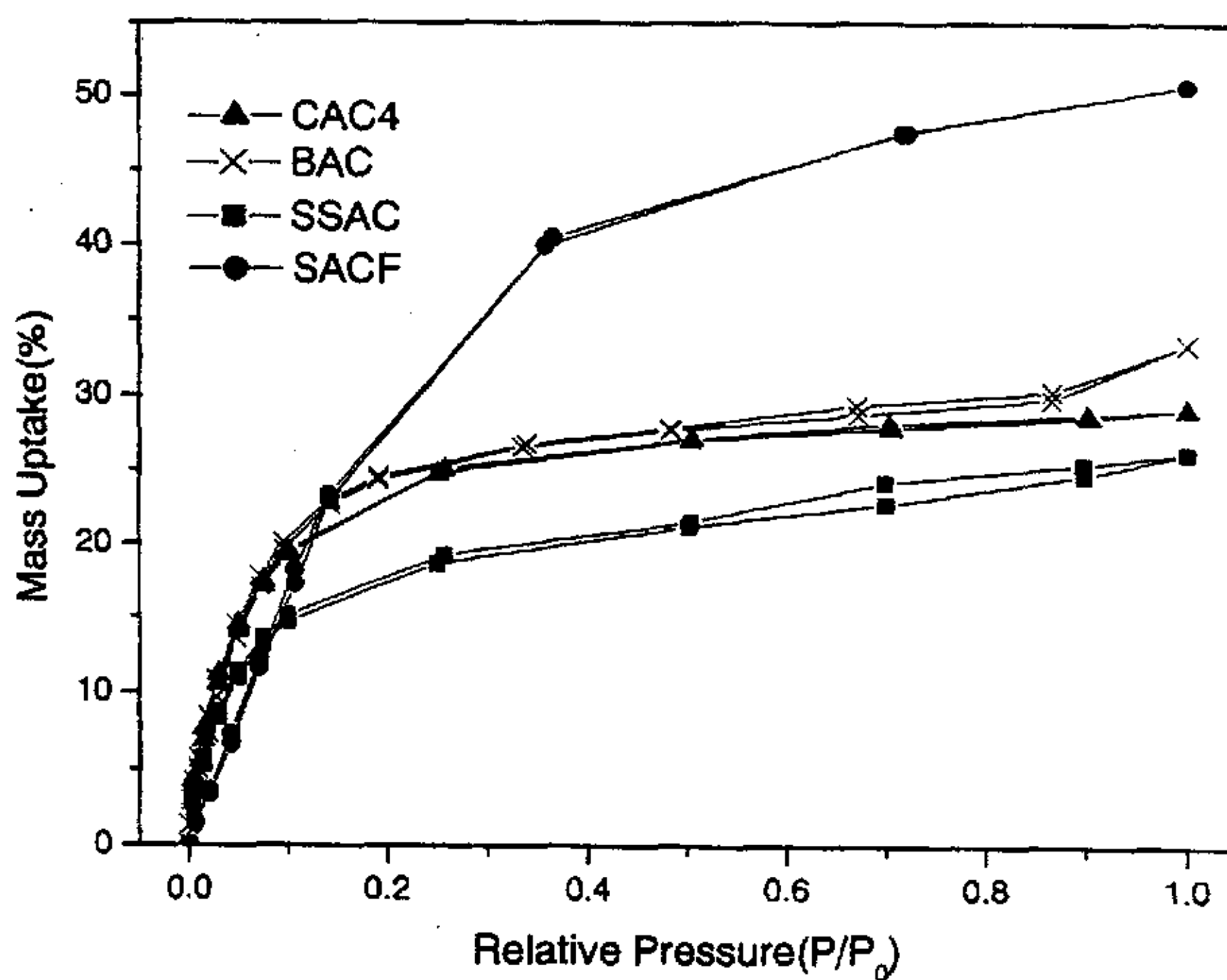


图 4-20、几种活性炭对甲醇蒸汽的吸附等温线 (30°C)

Fig.4-20 The adsorption isotherms of methanol on different activation carbons (30°C)

4.5 小结

- 1、SSAC 与其他几种植物基活性炭一样，都具有良好的液相吸附性能，对水溶液中的碘、苯酚和亚甲基蓝有较高的吸附量。随着活化时间的延长和活化温度的上升，比表面积增大，吸附量也提高；
- 2、SSAC 含有较多的中孔，因此能有效吸附分子尺寸较大（2.09nm）的维生素 B12 分子，吸附量明显高于以微孔为主的 CAC4 和 BAC，而且活化程度越高，中孔体积越大，对 V_{B12} 的吸附量也随之提高；SACF 也具有较发达的中孔结构，中孔体积和平均孔径更大，因此吸附量比 SSAC 更高。用 Freundlich 和 Langmuir 等温方程对其吸附等温线进行拟合呈良好线性，表明 V_{B12} 在样品上的吸附可能为单分子层吸附；
- 3、所有活性炭都具有一定的氧化还原特性，能将溶液中的 Au^{3+} 还原为单质 Au 并吸附在表面上，还原吸附量 $SACF > BAC > SSAC > CAC4$ ，还原率均达到 50% 以上，并表现出良好的吸附选择性。研究发现，吸金后的样品表面既存在可被丙酮-HCl 混合液洗脱的 Au^{3+} ，也存在单质 Au，表明吸附过程中同时发生了物理吸附和化学（氧化还原）吸附。还原吸附量不仅与样品的比表面积和孔结构有关，还受其表面化学官能团的影响；
- 4、XPS 分析结果表明，吸金后 SSAC 表面含氧量（O/C 比值）提高，C—O 键的相对含量减少，而 C=O 和 O—C=O 的相对含量增加。据推断，吸附过程中大量的 C—H 被氧化为 C—OH、C=O、COOH 等基团，使表面含氧量提高；C—OH 可被进一步氧化为 C=O 或 COOH，在一定条件下还能发生脱羧反应生成 CO_2 而挥发掉；
- 5、SSAC 对多种有机溶剂饱和蒸汽具有良好的吸附-脱附性能，大致上吸附量随着样品的比表面积提高而增加。其中对醇、酮等极性分子的摩尔吸附量较高，可能与其表面含氧官能团对极性吸附质的亲合力有关。几种活性炭的吸附量依次为：SACF>BAC>SSAC>CAC4。它们在不同分压下对非极性的苯蒸汽和极性的甲醇蒸汽的吸附等温线呈现出不同的吸附特征。样品表面含氧官能团含量越高，吸附质的极性对吸附量的影响越明显。

第五章、纳米碳与纳米金刚石的结构与特性研究

爆轰法合成金刚石是近十几年发展起来的一项新技术,用这种方法获得的是纳米级的金刚石粉。在本章中我们先对爆轰后收集的黑灰 S0 用稀酸处理,除去其中所含的金属等杂质,得到纳米碳粉 S1,它是无定形碳、石墨和金刚石的混合物;再将 S1 用强氧化剂——浓硝酸和铈盐溶液进行提纯,除去其中的石墨和无定形碳部分,即可获得纯度较高的纳米金刚石粉,分别称之为 S2 和 S3,并采用多种现代分析测试手段如 X-射线衍射、红外光谱、Raman 光谱、热重分析、差热分析和高分辨透射电镜等对上述制备的样品的结构与特性进行了研究和表征。

5.1 X-射线衍射 (XRD) 分析

爆轰后所收集到的黑色固体产物 S0 中,其主要成分除金刚石外,还含有石墨和无定形碳以及其他一些非碳杂质。从图 5-1 中 S0 的 X-射线衍射谱图上看到,除石墨和金刚石的衍射峰外,还出现很多的杂质峰,整个谱线的背底较高,说明有较多的无定形碳存在。能谱分析结果显示, S0 中所含的非碳成分主要是 S、Si 和 K、Ca、Fe、Mg 等金属杂质。用稀 HCl 对 S0 加热回流数小时,得到黑色的碳粉 S1,重量约减轻 10%,其 XRD 谱图上的杂质峰消失,且谱线的背底降低,表明非碳杂质和部分无定形碳被有效去除。在 $2\theta = 26^\circ$ 附近出现石墨的 (002) 衍射峰, $20\sim 30^\circ$ 之间的鼓包对应于碳的非晶态部分,另外三个衍射峰分别对应于立方金刚石的 (111)、(220) 和 (311) 三个晶面,表明 S1 是石墨、无定形碳和纳米金刚石的混合物,通称为纳米碳粉。为除去 S1 中的石墨和无定形碳,提高金刚石的纯度,我们用强氧化剂对 S1 进行处理,经多次水洗烘干后得到灰色的纳米金刚石粉,用浓硝酸处理的称为 S2,用 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ + 稀 HNO_3 处理的称为 S3。据报道,硝酸法提纯的得率约为 50%,而本工作用铈盐提纯的得率为 62.5%。这两种方法得到的产物其 XRD 衍射谱图非常相似,在 $20\sim 30^\circ$ 范围内基本观察不到明显的石墨峰和非晶包,只是分别在 $2\theta = 43.6^\circ$, 75.3° 和 91.5° 附近出现三个展宽的衍射峰,分别对应于立方金刚石的 (111)、(220) 和 (311) 三个晶面,表明爆轰法获得的是立方结构的金刚石而不包含六方金刚石,这一点与石墨高压相变合成的金刚石是不同的。谱线的展宽主要是由于晶粒的纳

米级小尺寸和晶体结构中的高密度缺陷和晶格畸变引起的【163】。此外，纳米金刚石的形成过程中经历了爆轰产物的膨胀骤冷阶段，固相碳经历了液态微滴相态，由于散热不均和相变而在晶粒中有较强的残余微应力存在，这些微应力也是导致谱线宽化的原因之一【164】。

表 5-1 是在 S1~S3 中加 Si 标样校准，扣除入射线中 $K\alpha_2$ 线以及仪器本身引起的峰宽化因素后测得的一些微晶结构参数，其中晶面间距 $d_{(hkl)} = \lambda / 2\sin \theta_{(hkl)}$ ，晶粒尺寸用 Scherrer 公式计算： $L_{(hkl)} = k\lambda / \beta_{(hkl)}\cos \theta_{(hkl)}$ （ λ 为入射波长， $\beta_{(hkl)}$ 为衍射线（hkl）峰的半高宽， $\theta_{(hkl)}$ 为该衍射峰对应的衍射角， $k=0.9$ ）。可以看到，用爆轰法得到的纳米金刚石的晶胞常数比常规块体金刚石的标准值略大，其原因可能有两方面：一是因为纳米金刚石中有大量的缺陷，部分的碳原子晶格被氧、氮、氢等杂原子占据，造成晶格局域性畸变和膨胀；另一方面，纳米金刚石具有大量的表面悬键，也会使表面结构区晶胞常数增大【165】。由 Scherrer 公式算出的晶粒尺寸约为 3.8~4.2nm，说明样品 S1~S3 中金刚石确实是以纳米尺寸存在。

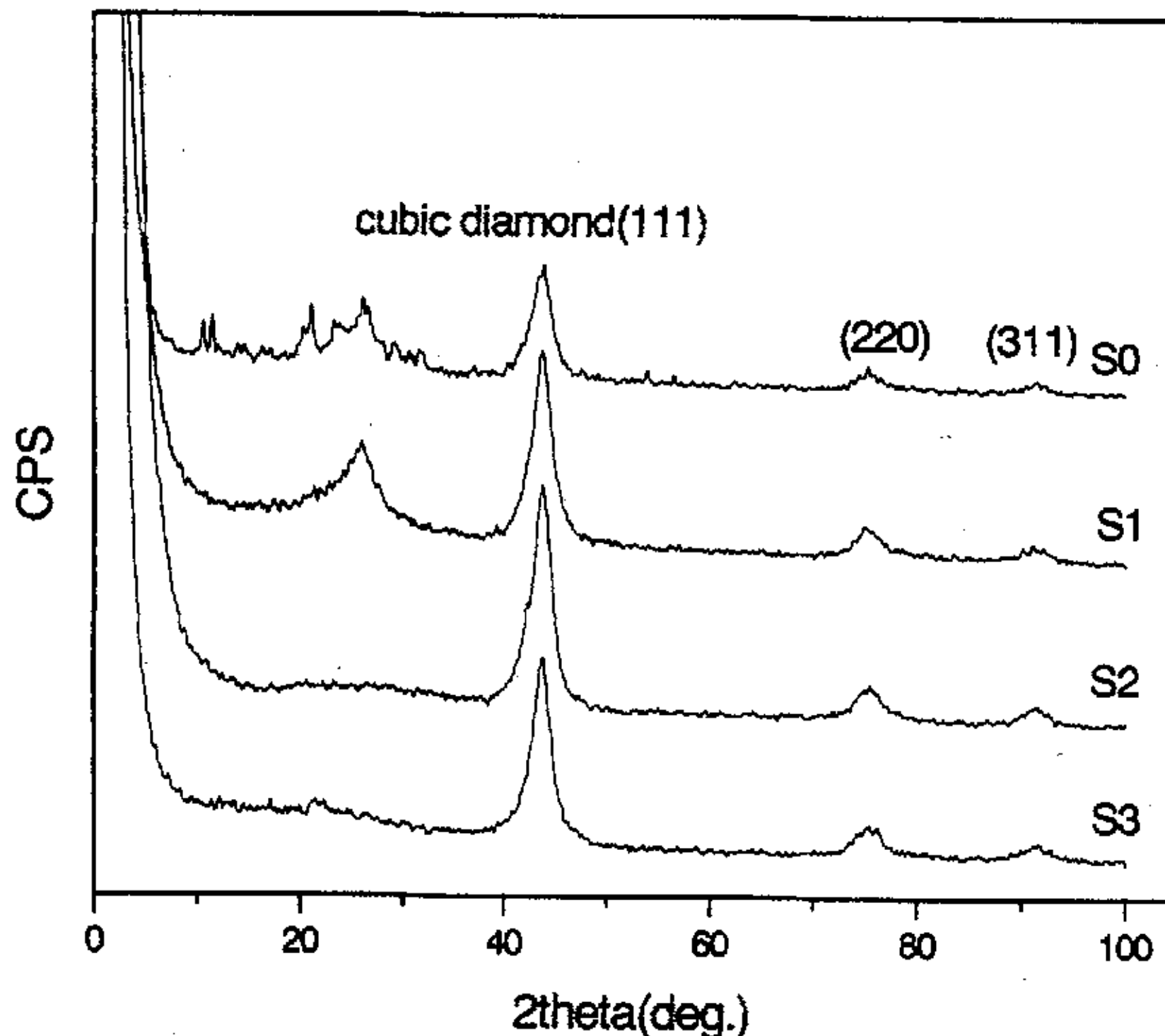


图 5-1、样品的 X-射线衍射谱图

Fig.5-1. X-ray diffraction patterns of the samples

表 5-1、样品的微晶结构参数

Table 5-1. Crystallite structure parameters of the samples

Sample	d_{111} (nm)	d_{220} (nm)	d_{311} (nm)	L_{111} (nm)
S1	0.2066	0.1263	0.10803	3.946
S2	0.2064	0.1264	0.10782	4.170
S3	0.2065	0.1260	0.10771	3.877
Normal diamond	0.2060	0.1261	0.10754	—

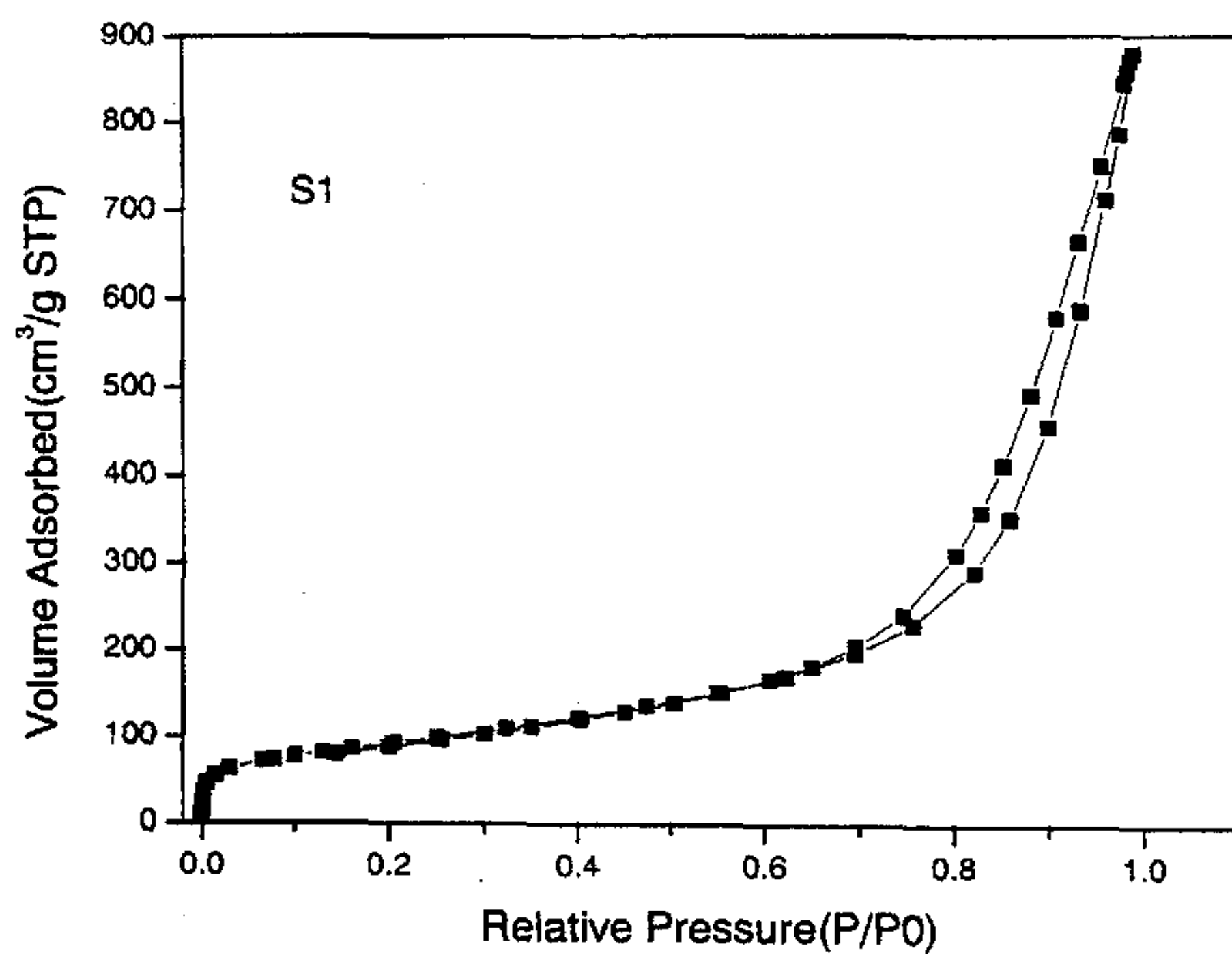
5.2 孔结构分析

爆轰过程的瞬时性决定了其产物为纳米级的颗粒，这种纳米颗粒极易团聚，微粒间随机地相互碰撞粘结在一起，形成了疏松而多孔的结构，因而具有一定的比表面积。用 BET 方程计算的 S1 比表面积为 $305.5\text{m}^2/\text{g}$ ，氧化处理后比表面积略有下降，用浓硝酸处理的 S2 为 $293.7\text{m}^2/\text{g}$ ，用铈盐处理的 S3 为 $251.8\text{m}^2/\text{g}$ 。它们的低温氮吸附等温线（图 5-2（a）～（c））均呈现 IUPAC 分类的（II）型吸附等温线特征。曲线的前半段缓慢上升并向上凸，在后半段由于发生了毛细凝聚，吸附量急剧增加，直到接近饱和蒸气压时仍未达到吸附饱和，表明在其表面上发生了多层吸附，样品中含有 5nm 以上的较大孔隙【166】。从表 5-2 样品的孔结构分析结果也看到，S1～S3 中微孔含量很少，微孔表面积和微孔体积都很低，结构中以中孔和大孔为主，微粒之间形成的孔隙平均直径约十几 nm。结合 DFT 法可以更清楚了解样品孔分布的情况，图 5-3 的孔径分布曲线显示，三个样品的孔分布基本相同，除有少量 1.3nm 的微孔以外，其余都是 3nm 以上的中孔和大孔，而且集中分布在 17nm 附近，这与用公式 $\bar{D}=4V_t/S_{\text{BET}}$ 算出的结果大致相符。

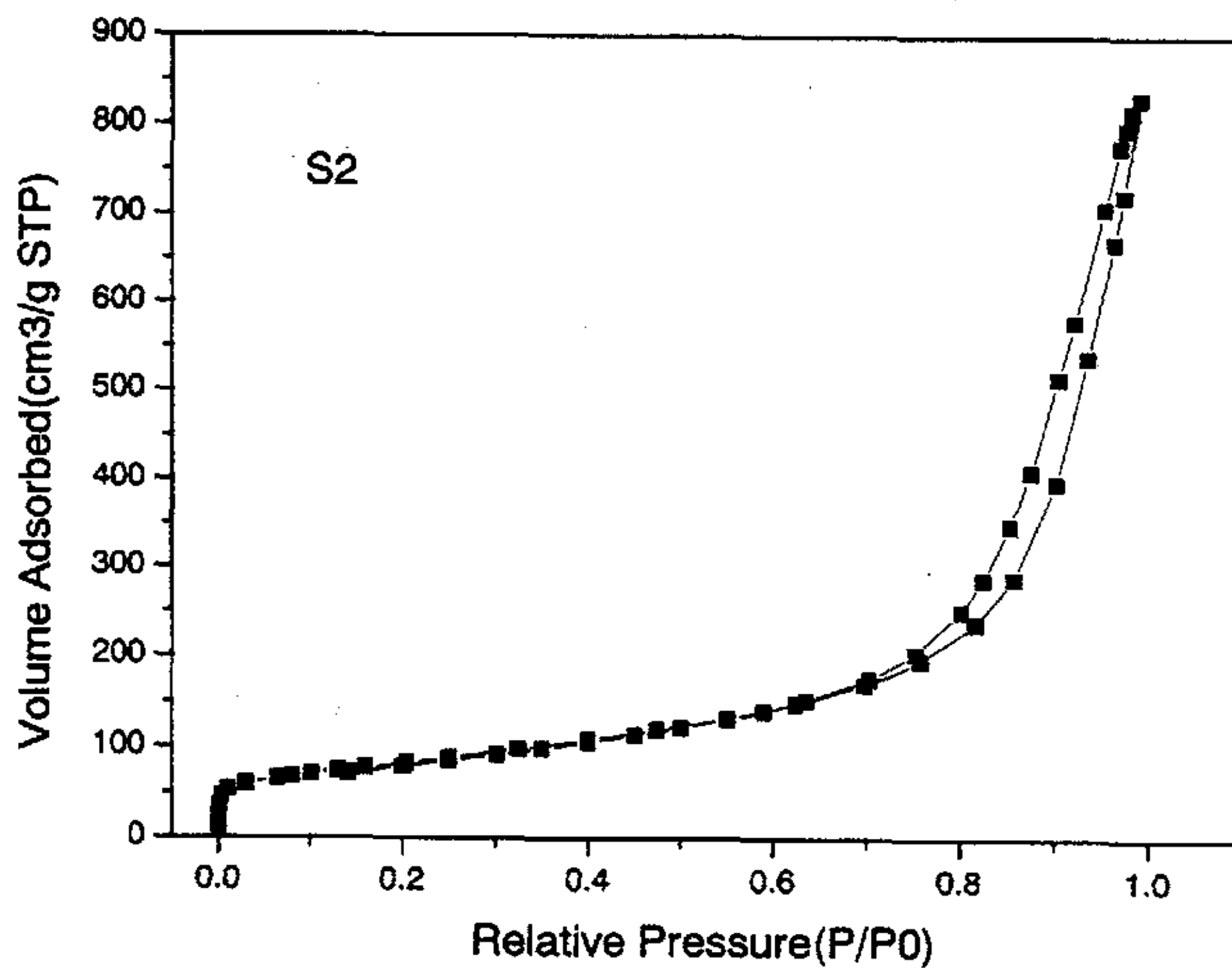
表 5-2、样品的孔结构参数

Table 5-2. Pore parameters of the samples

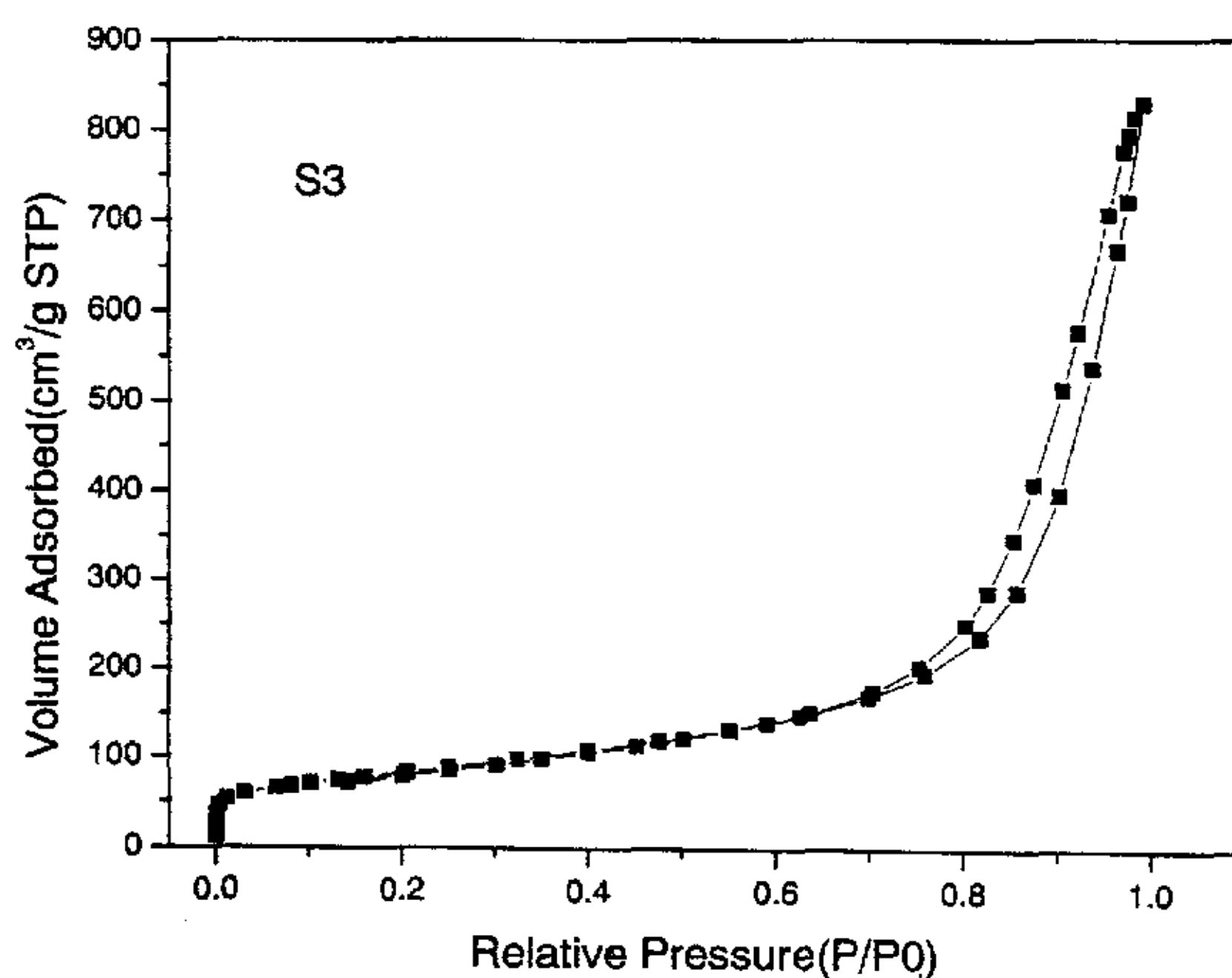
sample	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	$\bar{D}$ (nm)	t-method			H-K		BJH		
				S_{mi}	S_{ex}	V_{mi}	V_{mi}	MPD	S_{me}	V_{me}	$\bar{D}_{\text{me}}$
				(m^2/g)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(nm)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(nm)
S1	305.5	1.174	15.37	6.3	299.2	0.00008	0.122	0.76	384.4	1.181	12.29
S2	293.7	1.283	17.48	19.8	273.9	0.0073	0.119	0.68	366.2	1.289	14.08
S3	251.8	0.999	15.87	13.7	238.1	0.0041	0.102	0.76	307.0	1.005	13.09



(a).



(b)



(c)

图 5-2、样品的低温氮吸附等温线

Fig.5-2. Adsorption-desorption isotherms of N_2 on the samples

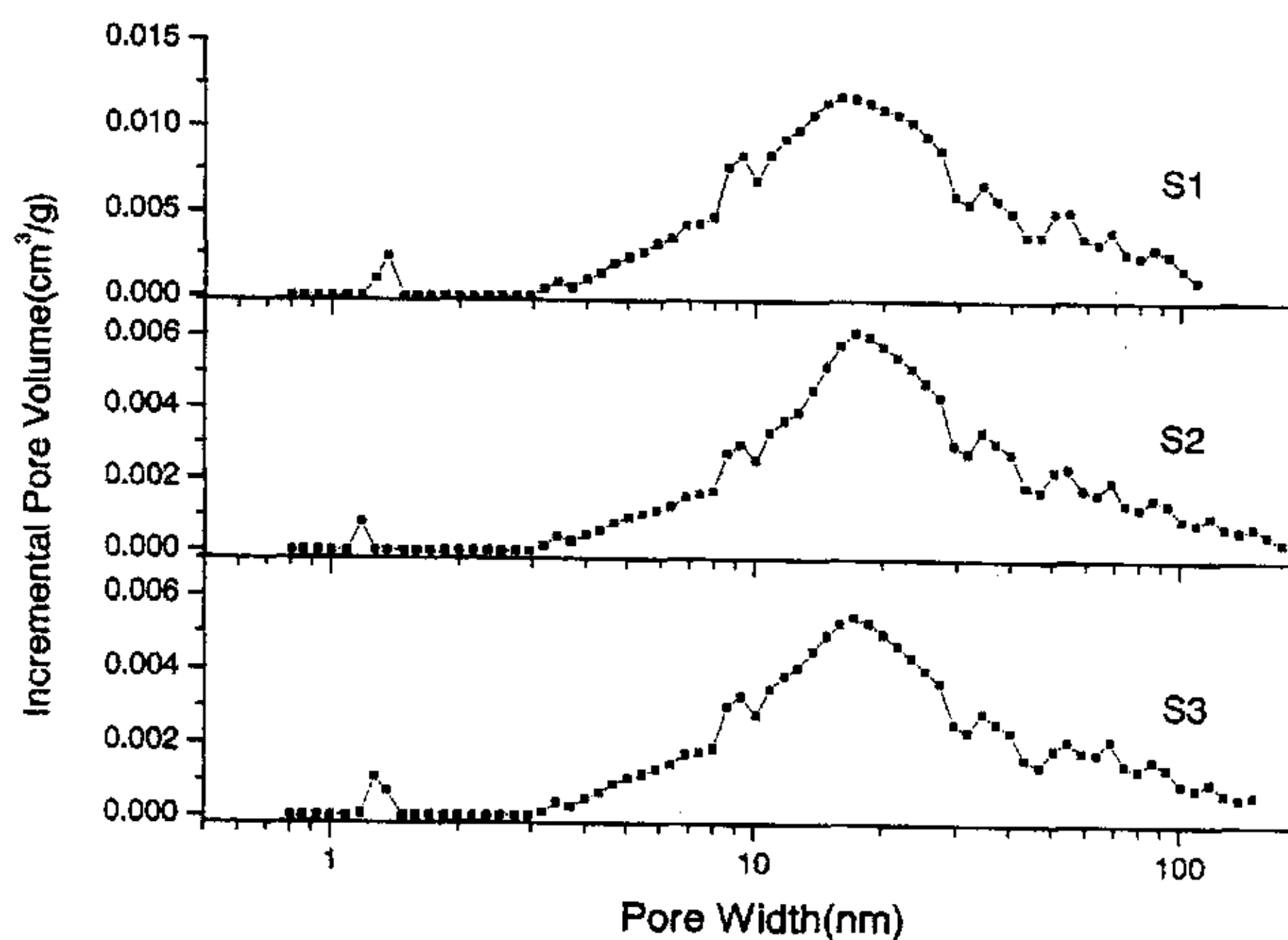


图 5-3、样品的 DFT 孔分布曲线

Fig.5-3. Pore size distribution curves of the samples by DFT

5.3 化学组成与结构

5.3.1 化学组成

表 5-3 的元素分析结果表明, 样品中各元素的含量为: C80~88%, H1~2%, O8~15%, N2~3%。S1 用氧化剂处理后, C 含量下降, 而 O 含量提高。铈盐的氧化性比浓硝酸强, 所以 S3 的含氧量提高比 S2 更为明显, 从氧化前的 8% 增加到 15%。能谱分析显示, S1~S3 中除 C、H、O 和 N 元素以外, 还含有少量的 S、Si、Fe 等杂质, 其中用铈盐氧化的 S3 虽经多次水洗后仍不可避免地残留有微量的 Ce, 如表 5-4 所示。这些杂质的存在可能对样品的性能有一定的影响, 仍须作进一步的具体分析。

表 5-3、样品的元素分析结果

Table 5-3. Element analysis results of the samples

Content(%) Sample	C	H	O	N
S1	87.15	1.98	8.12	2.75
S2	86.28	1.18	10.25	2.29
S3	80.82	2.00	14.93	2.25

表 5-4、样品中杂质元素的相对百分含量

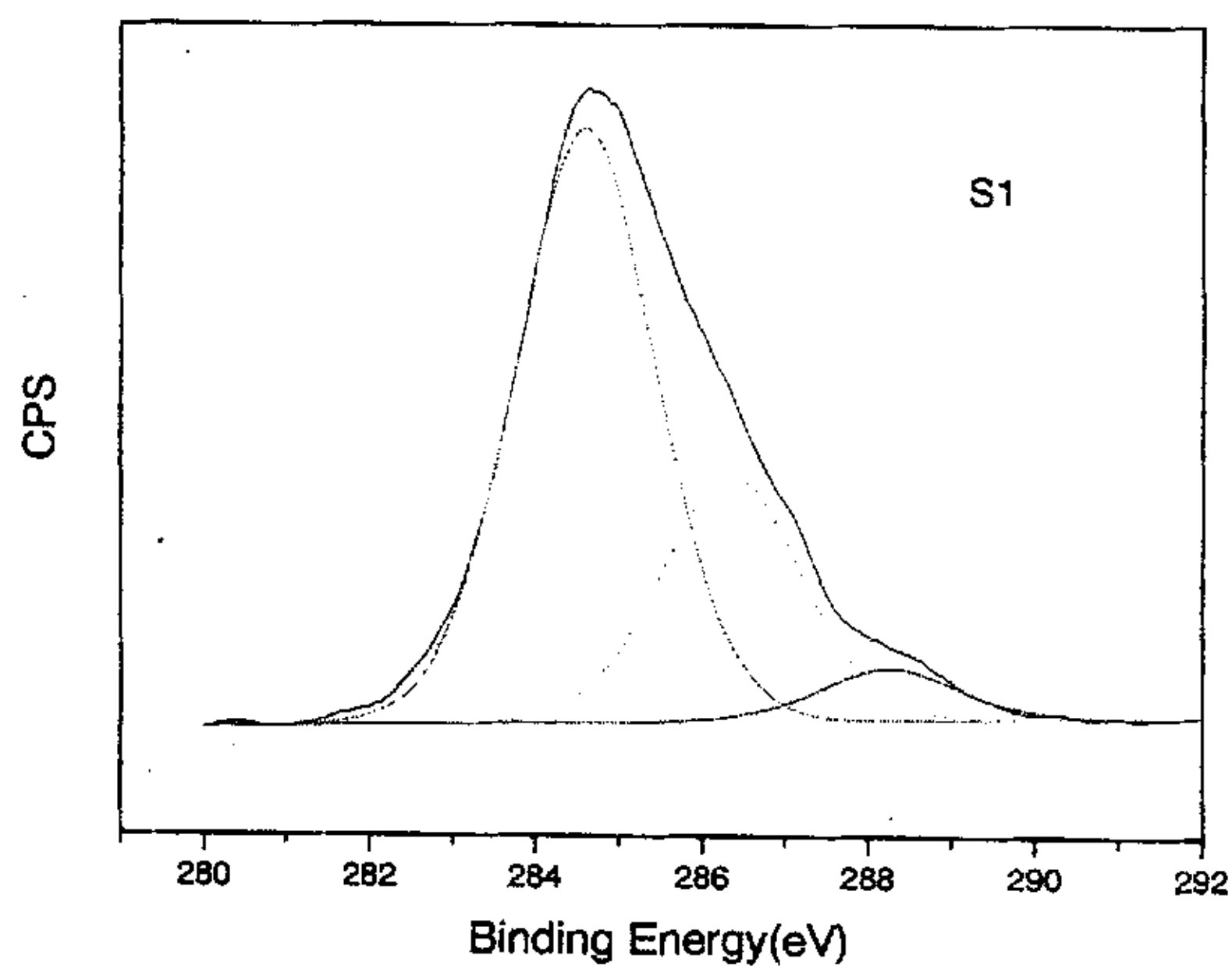
Table 5-4. The relative content of impurity elements in the samples

Content(%) Sample	Si	S	Cl	Fe	Ce
S1	13.3	47.56	22.34	16.79	-
S2	29.46	35.55	-	34.99	-
S3	9.13	8.26	5.67	25.49	51.45

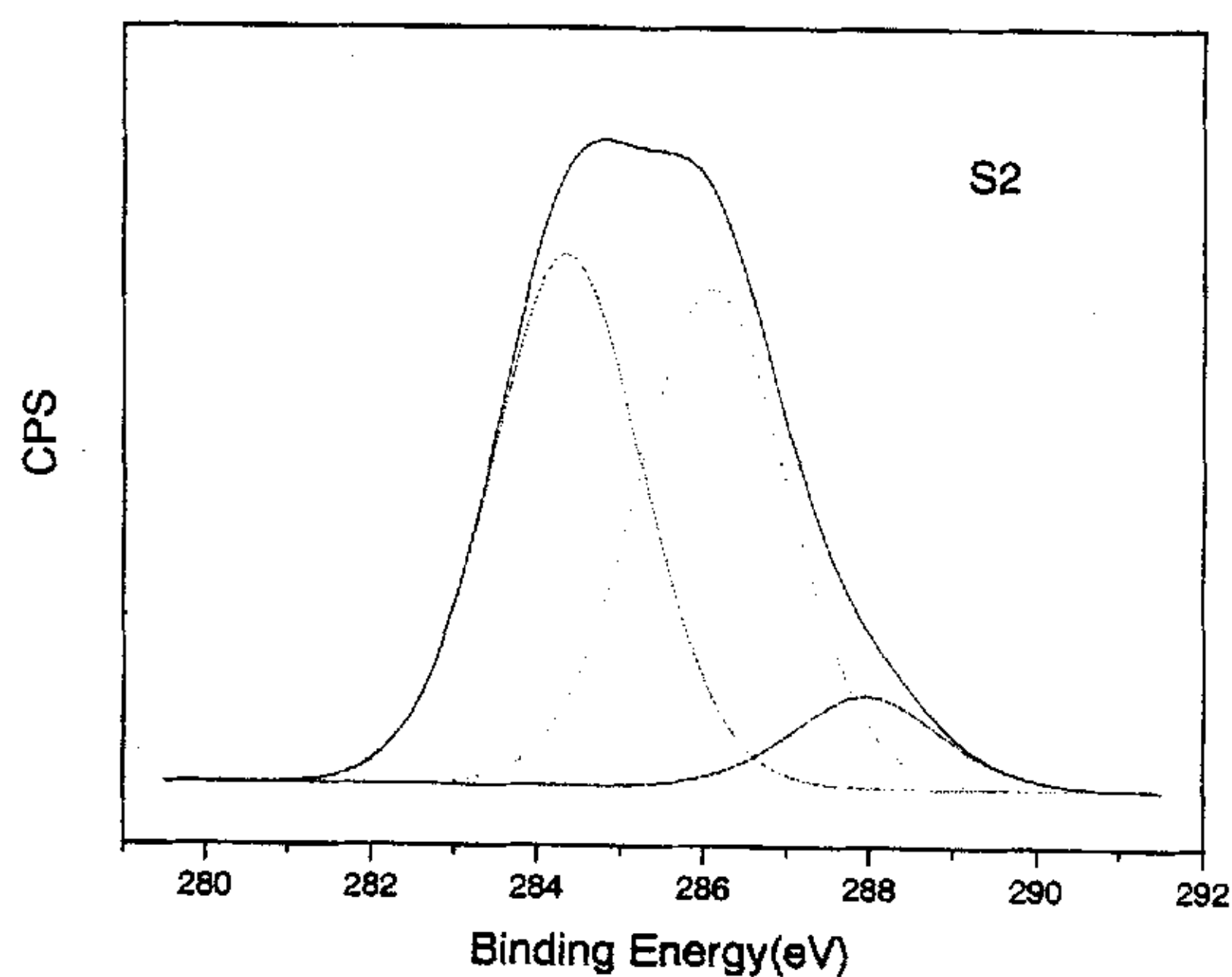
5.3.2 X-射线光电子能谱分析

样品的 X-射线光电子能谱 (XPS) 分析也证实, 爆轰产物为含有相当多表面含氧官能团的类金刚石。S1 中 O 和 C 的比例约为 0.10, 用强氧化剂处理后 O/C 比值可提高到 0.15。对各样品的 XPS-C1s 谱图进行分峰拟合, 结果如图 5-4 (a) ~ (c) 和表 5-4 所示。可以看到, 氧化处理后表面含氧基团的数量大大增加, 说明氧化剂不仅能将 S1 中的石墨和无定形碳除去, 还能将金刚石中的 C-H 氧化为 C-O、C=O 等含氧基团, 使表面含氧量提高。使用的氧化剂不同, 表面含氧基团的变化也有所不同。用浓硝酸氧化主要是使单键氧官能团 C-O(结

合能 286.2eV) 含量增加, 从 S1 的 27.6% 增至 S2 的 44.5%, 双键氧官能团 C=O (结合能 288.0eV) 的含量也略有上升; 而用铈盐氧化的 S3 则表现为双键氧官能团 C=O 明显增多, 这是因为 Ce^{4+} 在酸性溶液中具有很强的氧化性, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的标准电极电位达到 1.61V (硝酸的标准电极电位 $\sim 0.9\text{V}$), 能把生成的 C—O 进一步氧化成 C=O, 所以 C—O 含量前后变化不大, 而 C=O 含量显著提高。



(a)



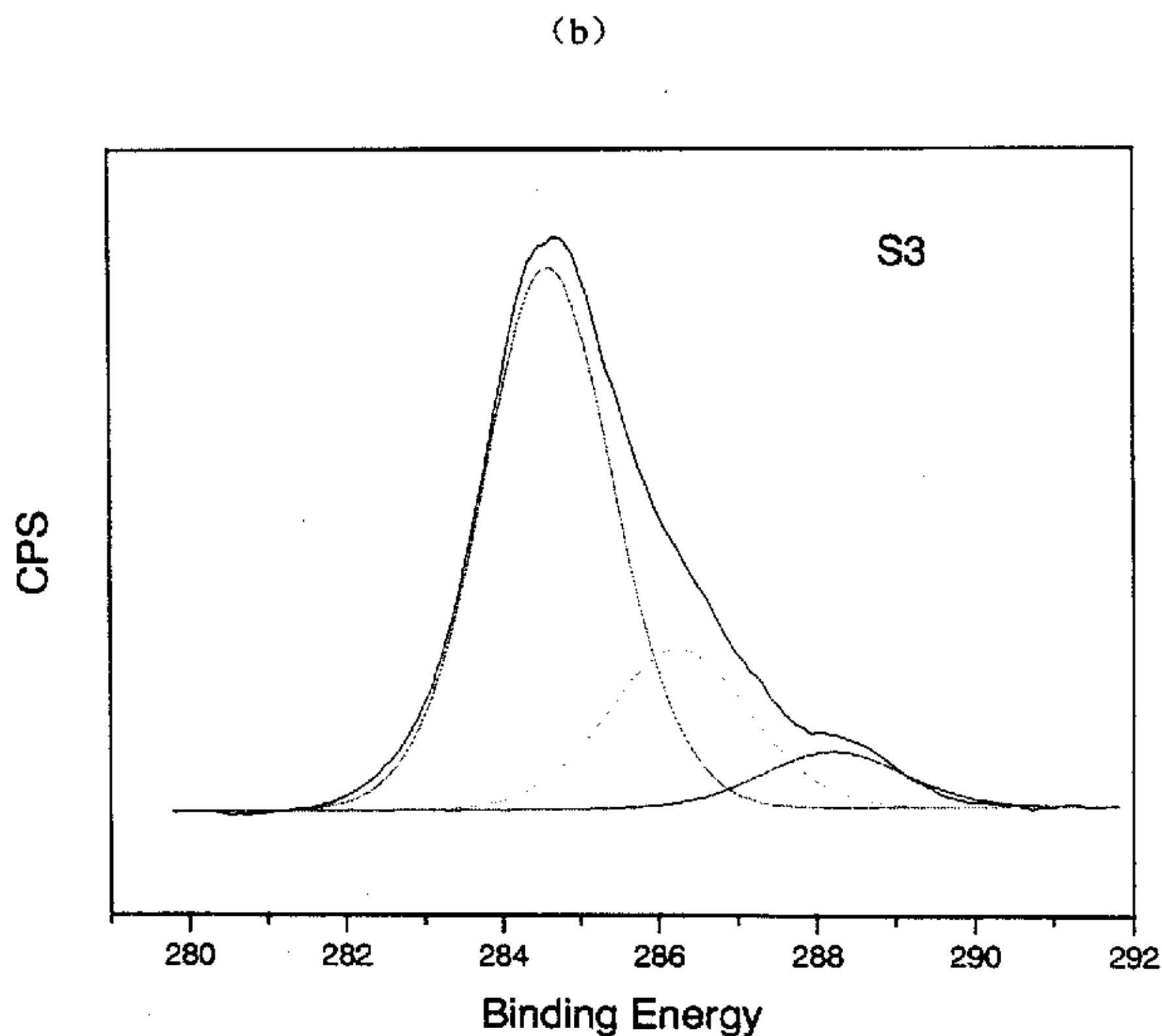


图 5-4、样品的 XPS-C1s 谱图

Fig.5-4. XPS-C1s spectra of the samples

表 5-5、样品的 C1s 谱分峰拟合结果

Table 5-5. Curve fit results of C1s spectra of the samples

Sample	Groups from C1s Fitting / AT%			O/C Atomic Ratio
	C—H or C—C	C—O	C=O	
	(B.E=284.4eV)	(B.E=286.2eV)	(B.E=288.0eV)	
S1	66.7	27.6	5.7	0.103
S2	47.5	44.5	8.0	0.158
S3	57.8	28.4	17.8	0.151

5.3.3 红外光谱

测定样品的红外吸收光谱可对其化学结构作进一步的分析【167】。图 5-5 中 S1 因含有石墨和无定形碳而呈黑色，故谱线的背底较高，仅能观察到几处较强的吸收峰，包括 3430cm^{-1} 附近来自于表面吸附水分子—OH 伸缩振动的宽吸收带， 1770cm^{-1} 附近可归属于 C=O 的伸缩振动吸收峰及位于 1124cm^{-1} 的 C—O 伸缩振动吸收峰。用强氧化剂除去石墨和无定形碳后得到灰色的纳米金刚石，谱图的背

底大大降低, 吸收峰强度增大, 除了上述的基团外, 还可以观察到 2830cm^{-1} 、 2905cm^{-1} 和 2950cm^{-1} 附近出现的 C—H 伸缩振动吸收带, 以及 1630cm^{-1} 处的强吸收峰, 它可归属于吸附水分子的转动振动吸收。红外光谱分析表明, 爆轰法制备的纳米碳和纳米金刚石中存在着羟基、羰基、羧基、醚基和酯基等含氧基团, 这可能是由于纳米颗粒表面原子配位不饱和所造成的。比较 S2 和 S3 的 IR 谱图可以发现, 不同的纯化处理方法对表面官能团的种类和数量有影响。S3 在 1124cm^{-1} 的 C—O 吸收峰强度明显比 S2 减弱, 表明铈盐的强氧化性可将 C—O 进一步氧化为 C=O 甚至 CO_2 挥发掉, 这与 XPS 得出的结论是一致的。

5.3.4 Raman 光谱

图 5-6 为样品的激光 Raman 光谱图。图中 S1 在 1350cm^{-1} 和 1589cm^{-1} 附近出现双峰, 并在低波数一端存在拖尾现象, 形成非对称的 Raman 波谱。其中位于 1327cm^{-1} 处的是碳 sp^3 结构的纳米金刚石特征峰, 而另一位于 1589cm^{-1} 的散射峰对应于碳 sp^2 结构的纳米石墨。S1 中石墨含量较高, 故 1600cm^{-1} 处的峰强度较大, 而且 S1 的 Raman 谱在 $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间存在一不明显的弱、宽吸收带, 产生于样品中所含的微量 sp^2 结构的非晶态碳, 说明 S1 是纳米金刚石、纳米石墨和无定形碳的混合物。

用浓硝酸和铈盐纯化后的 S2 和 S3, 其 Raman 光谱的形状与 S1 类似, 在 1320cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 附近出现两个宽化的 Raman 峰分别对应于纳米金刚石和纳米石墨, 与 S1 相比, 石墨峰的强度大大降低, 在低波数处有拖尾并明显不对称。虽然在 S2 和 S3 的 XRD 谱图上已基本观察不到石墨的衍射峰, 但在 Raman 光谱上仍有 sp^2 石墨的表现, 说明氧化处理后仍有石墨残留。但由于金刚石的 Raman 散射截面一般是石墨的 $1/50\sim 1/60$ 【168】, 从而可以判断 S2 和 S3 中 sp^2 结构的石墨含量是相当低的。有学者认为, 在爆轰过程中有两种结构的石墨生成, 一种是由液碳经结晶成核而成, 结晶程度较好; 另一种来源于生成的金刚石在爆轰产物膨胀过程中的石墨化, 结晶程度较差, 这部分结晶较差的石墨中有的被金刚石的晶格所截留, 因此去除比较困难【169】。

图 5-7 是常规块体金刚石的标准 Raman 光谱图, 可以看到金刚石的 Raman 特征峰出现在 1331cm^{-1} 位置。与之相比, S2 和 S3 的金刚石 Raman 峰向低波数方向移动了约 10cm^{-1} , 而且半高宽显著增大, 一般认为金刚石的纳米尺寸效应是

造成 Raman 峰宽化及位移的主要原因。

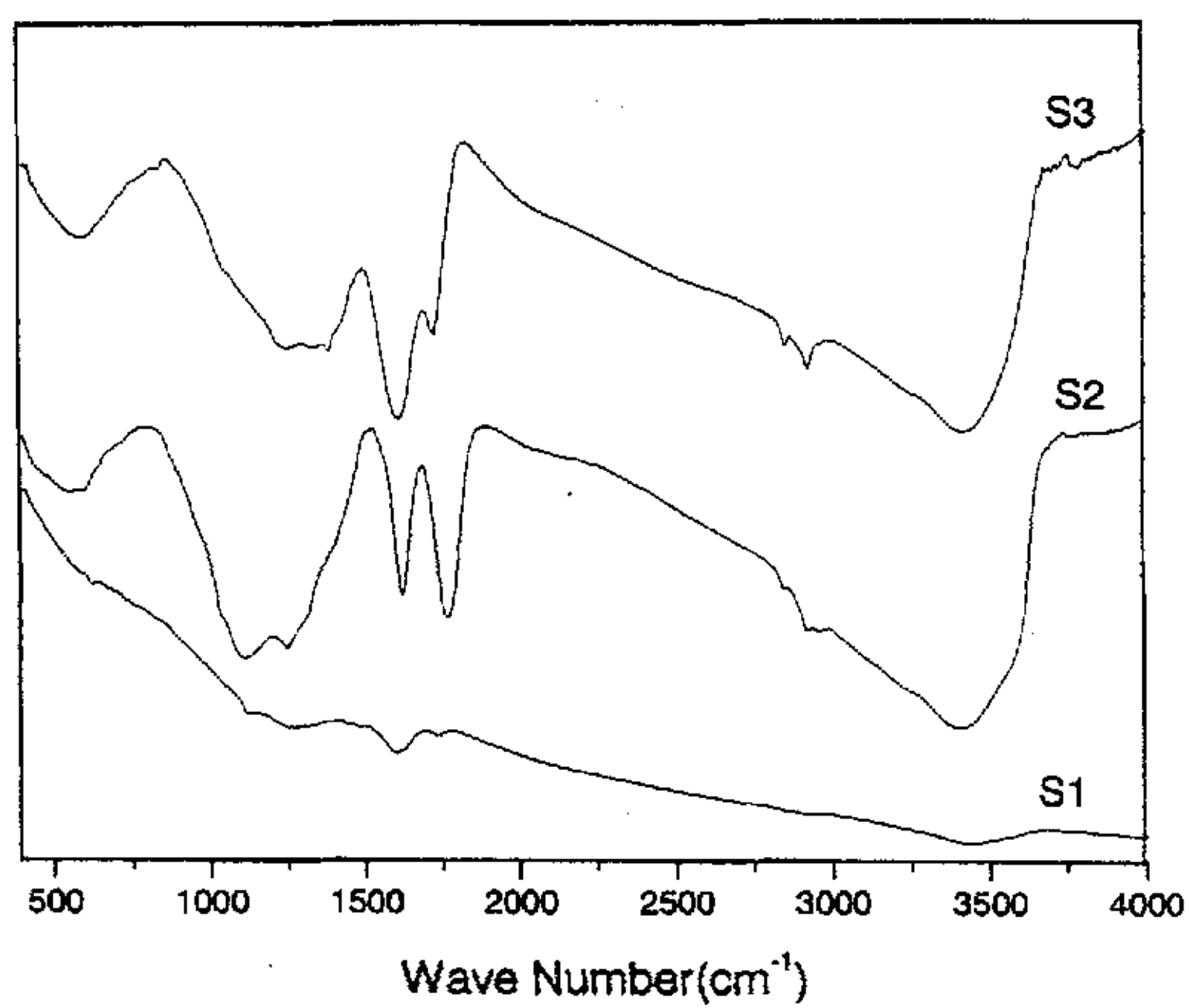


图 5-5、样品的红外光谱图
Fig.5-5 IR spectra of the samples

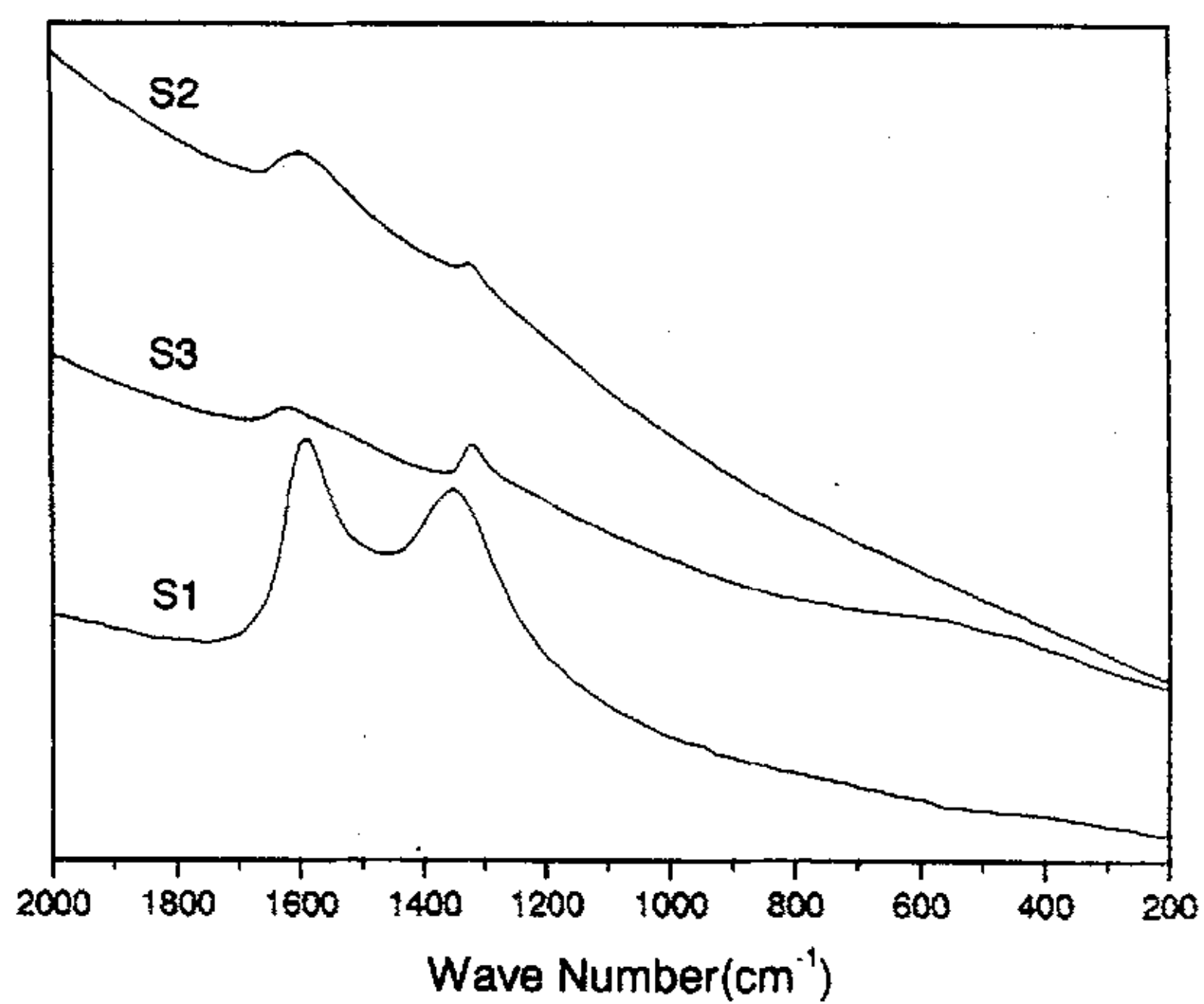


图 5-6、样品的 Raman 光谱图
Fig.5-6 Raman spectra of the samples

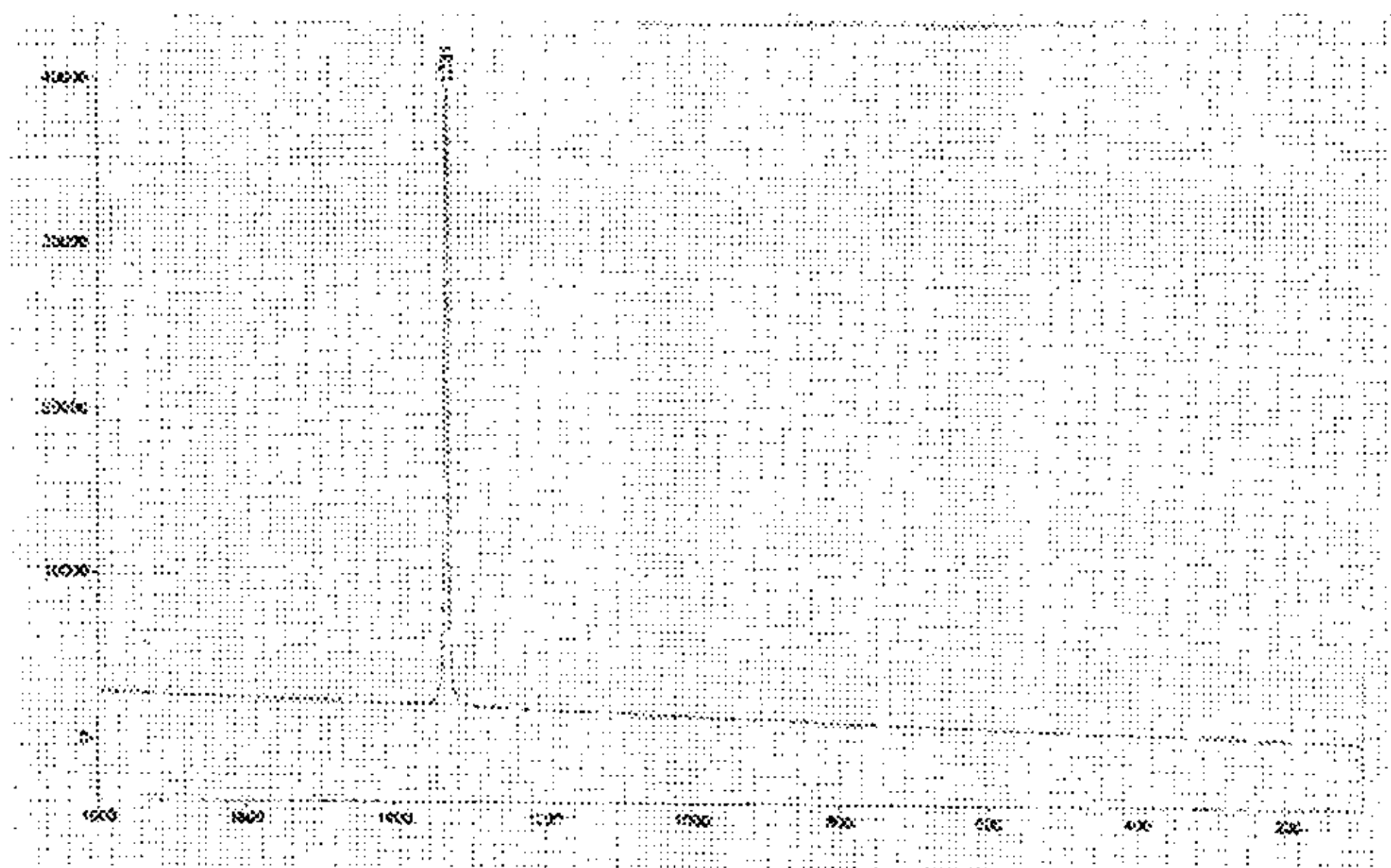


图 5-7、金刚石的标准 Raman 光谱图

Fig.5-7 Raman spectra of normal diamond

5.4 热分析

为了考察纳米碳和纳米金刚石的热稳定性，我们测定了 S1~S3 在空气气氛中的热重 (TG) 和差热 (DTA) 曲线，如图 5-8、图 5-9 所示。在 500℃ 以前，随着温度的上升，样品缓慢失重，此时脱去的主要是物理吸附水等易挥发的成分，累计失重约 5~10%；当在空气中加热至 500℃ 左右时，样品的失重率随温度升高急剧增加，氧化反应速度迅速提高，相应的 DTA 曲线上出现一强放热峰。S1 中含部分石墨和无定形碳，起始氧化温度 T_b 约为 477.5℃，S2 和 S3 的 T_b 分别为 487.9℃ 和 504.9℃，均远远低于块体金刚石的表面起始氧化温度 600~800℃【170】。可见，当金刚石的颗粒尺寸降到纳米级时，其氧化反应活性明显高于一般金刚石。这一失重放热过程一直持续到大约 600℃ 结束，TG 曲线上出现平台，DTA 的放热峰减退，表明样品已经基本上被完全氧化为 CO₂ 气体。S2 与 S3 相比，S2 失重 50% 时的温度为 552.3℃，S3 则为 527.2℃；S2 的终止氧化温度 T_s 为 598.8℃，而 S3 的 T_s 比 S2 低 13℃，为 585.9℃，这些都说明了纯化方法对纳米金刚石的热稳定性有影响，用浓硝酸处理的纳米金刚石的热稳定性要比用钪盐处理的好。以上的热分析结果表明，在实际应用中，样品的使用温度应在 500℃ 以下。

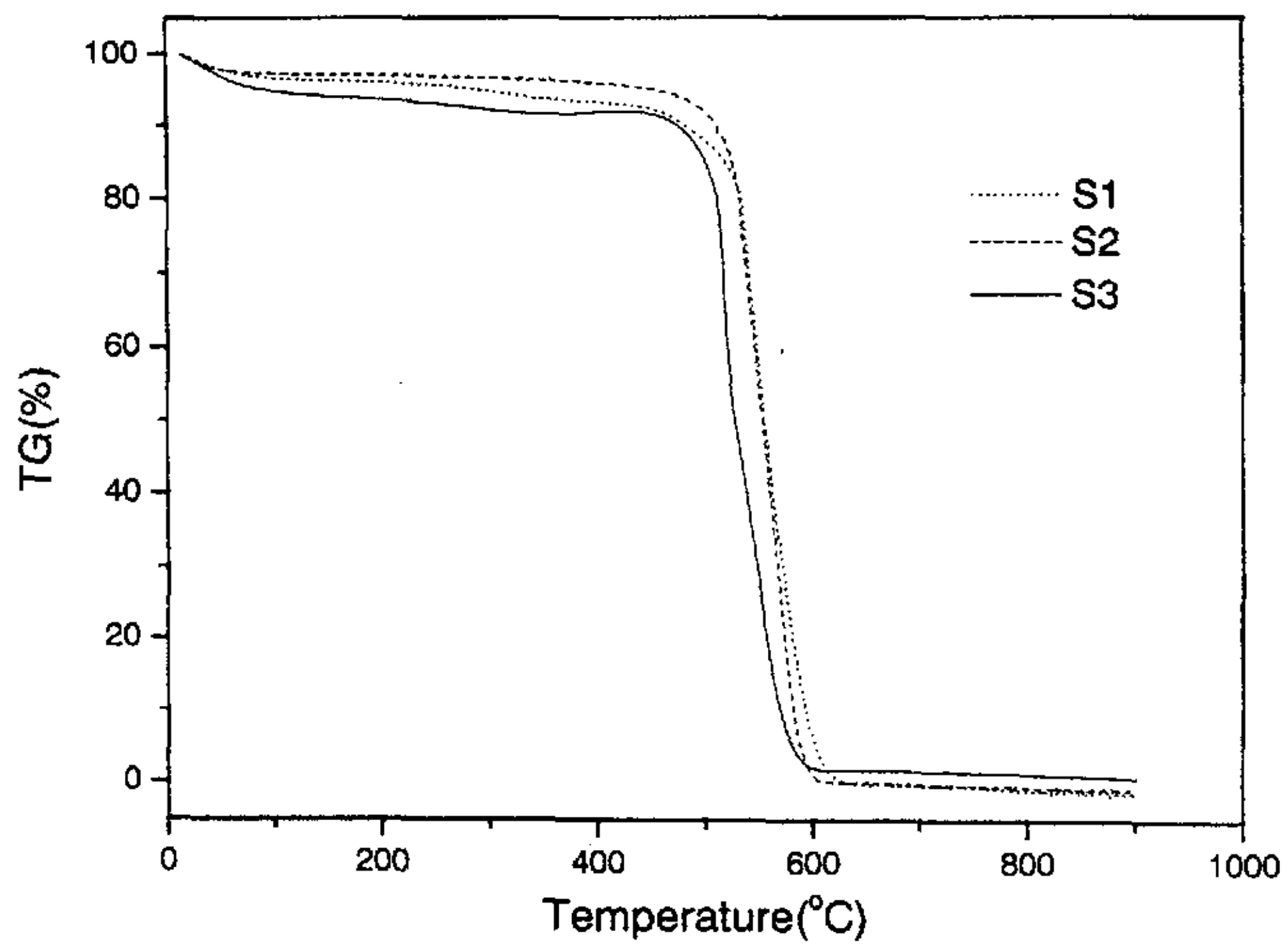


图 5-8、样品的 TG 曲线
Fig.5-8 TG curves of the samples

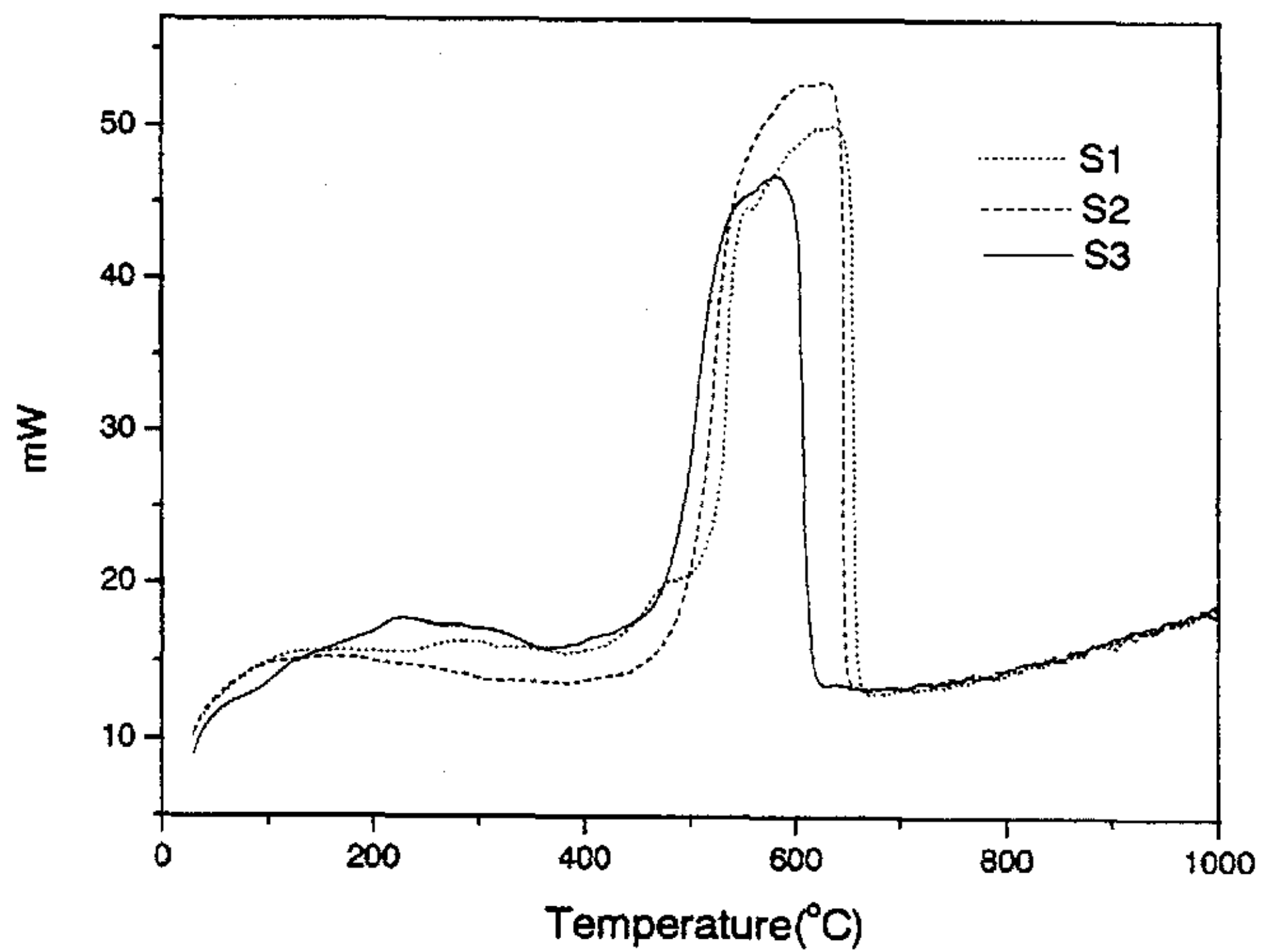


图 5-9、样品的 DTA 曲线
Fig.5-9. DTA curves of the samples

5.5 表面形貌

图 5-10 (a) ~ (c) 为样品的高分辨透射电镜照片。从图中可见, S1 的粒径约为 2~6nm。因为 S1 中除纳米金刚石外, 还含有石墨和无定形碳等, 所以粒度大小不是很均匀; 氧化提纯后得到的纳米金刚石颗粒大小相对较均一, 呈较规整的球形, 用浓硝酸处理的 S2 粒径约为 3~4nm, 而用钨盐处理的 S3 粒径约为 3~5nm, 与 XRD 分析结果大致相同。样品的扫描电镜照片表明, 这种纳米粒子极容易发生团聚, 形成微米或亚微米尺寸的团聚体, 如图 5-11 (a) ~ (c) 所示。目前对这种团聚的性质还没完全弄清, 初步认为是在微粒之间形成了氧桥键。为了更好地开发这种纳米金刚石的应用性能, 必须对其解团聚进行更深入的研究。

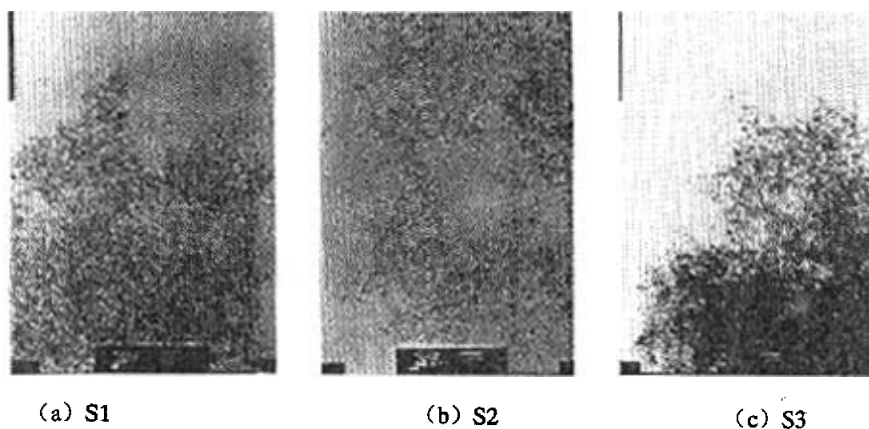


图 5-10、样品的透射电镜 (TEM) 照片

Fig.5-10 TEM micrographs of the samples

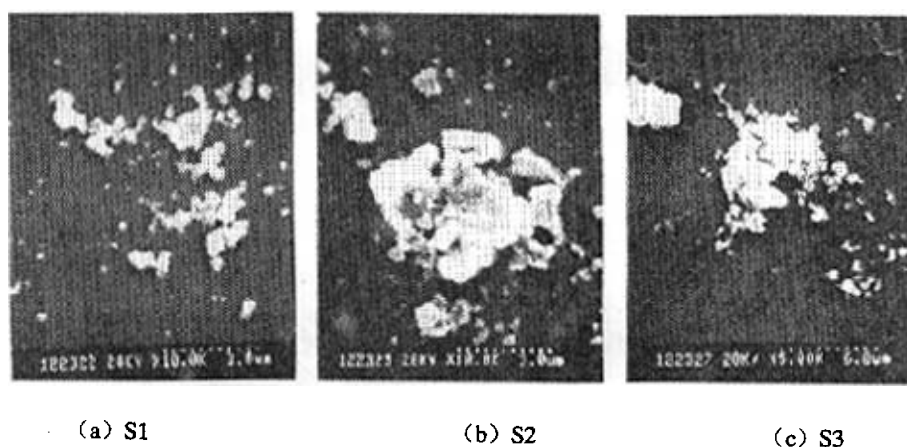


图 5-11、样品的扫描电镜 (SEM) 照片

Fig.5-11. SEM micrographs of the samples

5.6 吸附性能

从以上的分析知道, 纳米碳粉和纳米金刚石具有一定的比表面积, 且化学活性很高, 因此应具有较强的吸附能力。表 5-6 列出了 S1~S3 对各种有机溶剂饱和蒸汽的静态吸附性能。可以看到, 纳米碳和纳米金刚石对四氯化碳、氯仿、苯、正己烷和乙醇、丙酮、乙酸等七种有机蒸汽均具有良好的吸附性能, 吸附量 $S1>S2>S3$ 。与椰壳基活性炭 CAC4 相比, 虽然其比表面积和微孔体积远远不及 CAC4, 但对某些有机蒸汽的吸附量却与后者相当, 甚至超过后者, 表明微孔对吸附的影响不大。据推断, 样品中存在大量的表面基团和高密度的晶格缺陷, 而且本身为纳米尺寸, 故呈现出很高的表面活性, 在有机蒸汽的吸附中起着重要的作用。

对比各种有机溶剂蒸汽的吸附量发现, 样品对卤代烷有较高的吸附量, 尤其是氯仿, 其重量吸附量达到 1000mg/g 以上, 比 CAC4 要高得多; 样品对极性有机蒸汽(醇、酮、酸)的吸附性能明显优于非极性的苯和环己烷, 而且吸附质的极性越大(乙酸>丙酮>乙醇), 摩尔吸附量越高。这可能是由于样品中含有较丰富的表面含氧官能团, 对含氧的吸附质分子具有良好的亲合性, 吸附质的极性越大, 越有利于两者之间的相互作用。

前面的孔结构分析结果表明, 纳米金刚石以中孔为主, 微孔含量极少, 因而其吸附特征应与活性炭等微孔型吸附剂有所区别。为此, 我们研究和比较了椰壳基活性炭 CAC4 和用浓硝酸提纯的纳米金刚石 S2 在不同分压下对甲醇及苯蒸汽的吸附等温线, 如图 5-12、图 5-13 所示。可以看到, 两者的吸附等温线形状明显不同, CAC4 的两种有机蒸汽吸附等温线都属于 (I) 型, 说明在 CAC4 上发生的是微孔吸附, 因吸附质分子的极性不同, 吸附等温线的形状略有差异; 有机蒸汽的极性大小对 S2 吸附等温线的影响并不如 CAC4 那么明显, 苯和甲醇的吸附等温线形状基本相同, 均呈现出 (II) 型和 (IV) 型吸附等温线的特征, 反映的是中孔固体上气体分子的物理吸附行为。在较低的相对压力下, 增重率随 P/P_0 的增大而缓慢上升; 在较高的相对压力下, 由于过渡孔(中孔)发生毛细凝聚而充填, 增重率迅速增加, 至接近饱和蒸汽压时仍未达到吸附饱和, 并且脱附分支与吸附分支之间形成滞后回环, 表明样品中存在发达的中孔, 与孔结构分析结果相吻合。纳米金刚石本身具有较强的吸附活性, 在本实验条件下, 对苯和甲醇的

吸附增重率高达 66.1% 和 31.0%。CAC4 的比表面积虽然较高,但其吸附性能比 S2 弱,对苯和甲醇的吸附增重率分别为 29.3% 和 25.1%。

表 5-6、样品对有机溶剂蒸汽的静态吸附量 (30℃)

Table 5-6. The adsorption capacities of organic vapors onto the samples (30℃)

Adsorbate	Formula	B.P.(℃)	Adsorption Capacity /mg · g ⁻¹ (mmol · g ⁻¹)			
			S1 (305.5m ² /g)*	S2 (293.7m ² /g)	S3 (251.8m ² /g)	CAC4 (844.7m ² /g)
Carbon-Tetrachloride	CCl ₄	76.8	907.8(5.89)	523.8(3.40)	463.9(3.01)	475.6(3.09)
Chloroform	CHCl ₃	61.3	1195.1(10.00)	1030.6(8.62)	1166.4(9.76)	499.5(4.18)
Benzene	C ₆ H ₆	80.1	266.9(3.42)	206.8(2.65)	206.1(2.64)	419.3(5.38)
n-Hexane	n-C ₆ H ₁₄	69	283.7(3.38)	241.4(2.87)	234.1(2.79)	247.0(2.87)
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	78.5	141.7(3.08)	119.0(2.58)	122.8(2.67)	271.0(5.89)
Acetone	CH ₃ COCH ₃	56.2	409.6(7.06)	361.0(6.22)	327.0(5.64)	291.2(5.02)
Acetic acid	CH ₃ COOH	118.1	437.2(7.29)	388.2(6.47)	362.4(6.04)	—

*样品的 BET 比表面积

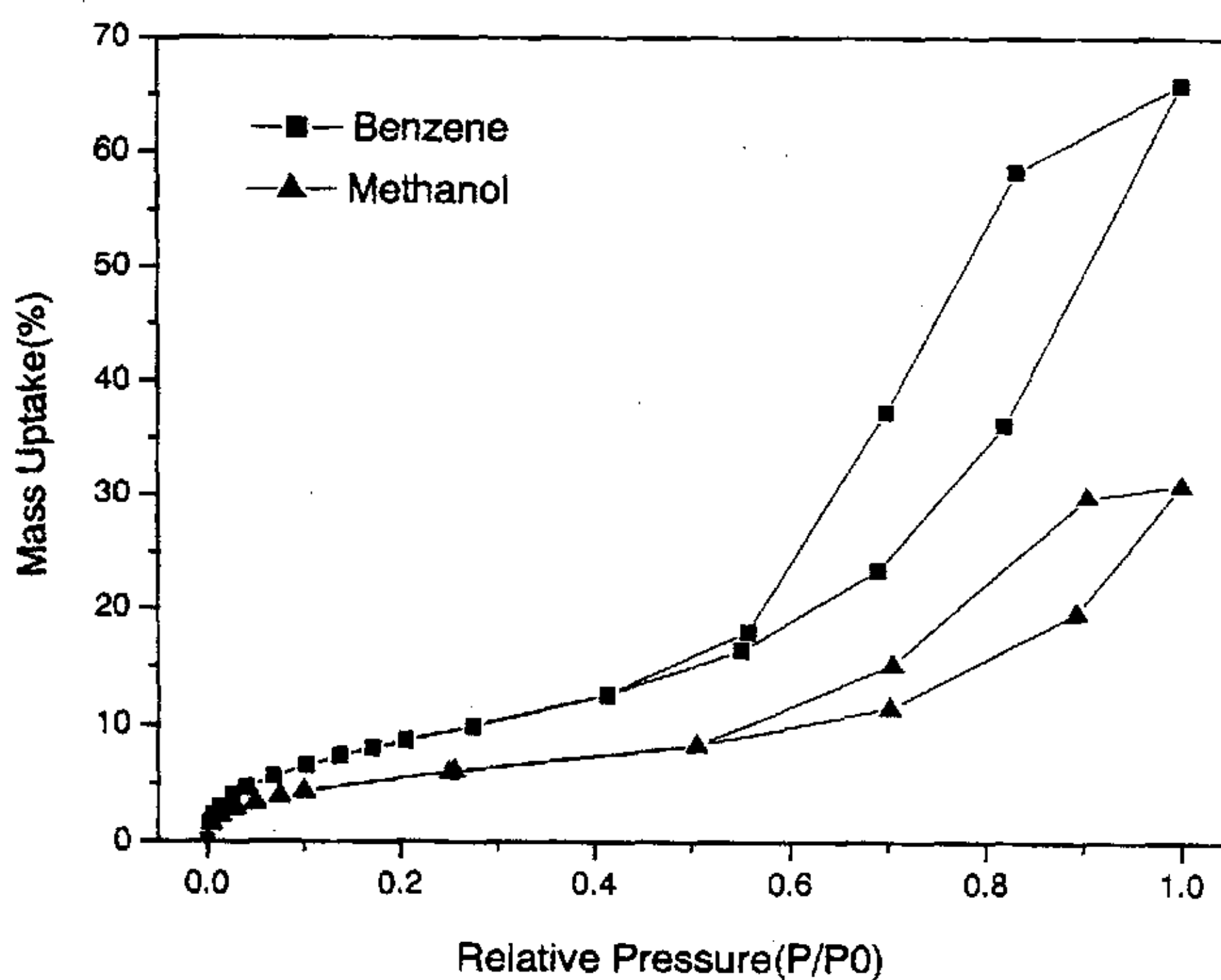


图 5-12、S2 对甲醇和苯的吸附等温线 (30℃)

Fig.5-12. The adsorption isotherms of methanol and benzene on S2 (30℃)

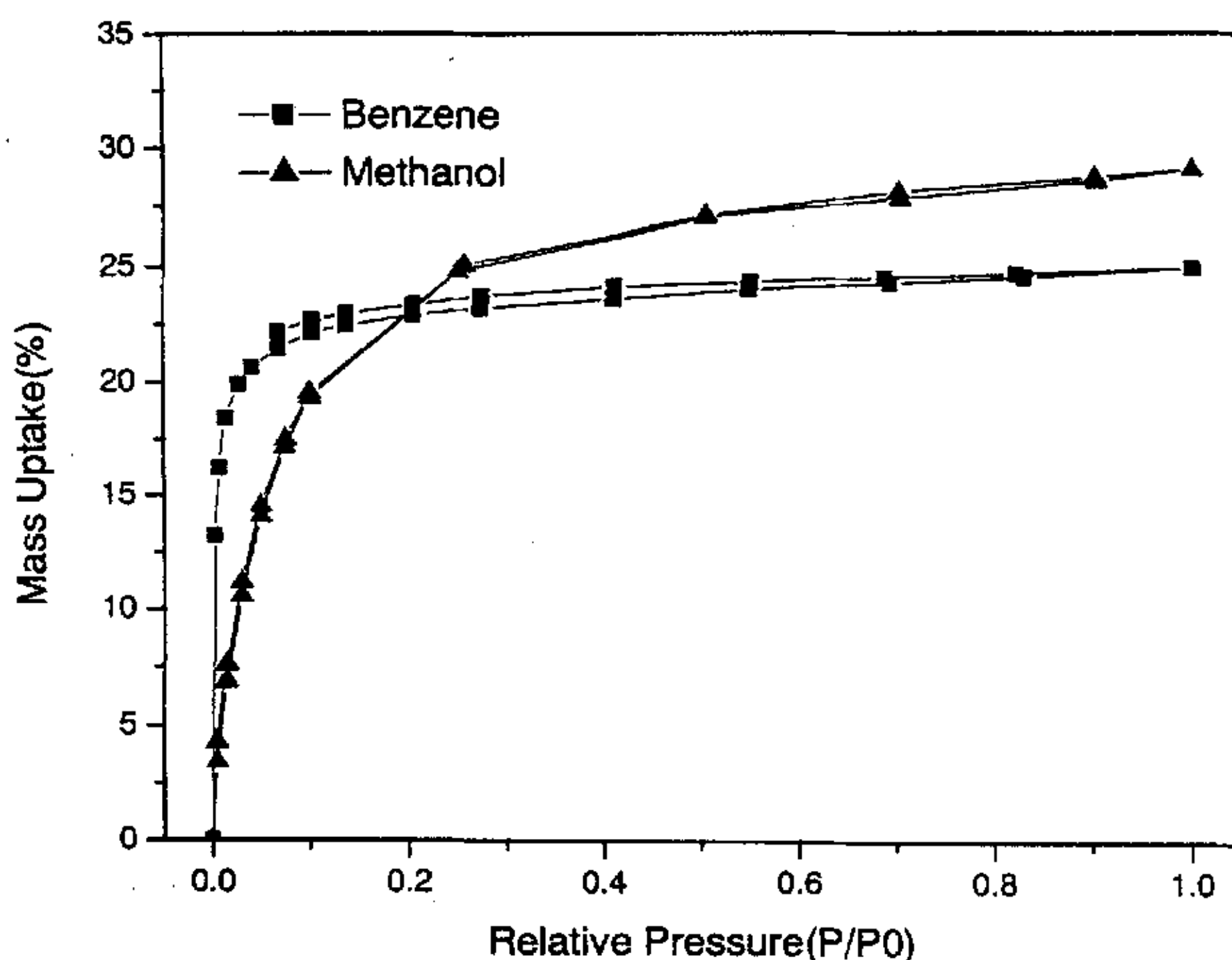


图 5-13、CAC4 对甲醇和苯的吸附等温线 (30°C)

Fig.5-13. The adsorption isotherms of methanol and benzene on CAC4 (30°C)

5.7 小结

- 1、在爆轰的瞬间高温高压条件下可制得纳米级的金刚石。爆轰后收集的黑灰中除了纳米金刚石外，还含有石墨、无定形碳和少量金属等非碳杂质。用酸加热回流除去金属杂质得到纳米碳粉 S1，再分别用强氧化剂浓硝酸和铈盐处理去除石墨和无定形部分，可获得纯度较高、浅灰色的纳米金刚石 S2 和 S3；
- 2、XRD 分析表明，爆轰法获得的是立方结构的金刚石而不包含六方金刚石，其晶胞常数比常规块体金刚石略大，晶粒尺寸约为 3.8~4.2nm；这种纳米金刚石粒子极易团聚，形成疏松而多孔的结构，比表面积 $S1 > S2 > S3$ 。孔结构分析结果显示，三个样品的孔径分布基本相同，都仅含少量微孔，以中孔和大孔为主，且孔径都集中在 17nm 附近；
- 3、元素分析结果表明，样品中各元素含量为 C80~88%，H1~2%，O8~15%，N2~3%。用氧化剂处理后含氧量提高，表面含氧官能团的数目大大增加，这些基团包括羟基、羰基、羧基、醚基和酯基等。不同的氧化提纯方法对表

面官能团的种类和数量有影响，用浓硝酸处理主要是使 C—O 增多，而用铈盐处理则表现为 C=O 的增多；

- 4、S1~S3 在空气中的热稳定性较差，100℃~500℃有缓慢氧化，500℃以上时急剧氧化失重，在 DTA 曲线上出现强放热峰，直至 600℃烧尽。用浓硝酸处理的 S2 热稳定性要比用铈盐处理的 S3 稍好；
- 5、从电镜照片上看，这些纳米粒子呈较规整的球形，S1 的粒径约为 2~6nm，浓硝酸处理的 S2 粒径约为 3~4nm，用铈盐处理的 S3 粒径约为 3~5nm。它们主要以微米或亚微米尺寸的团聚体形式存在；
- 6、由于具有大量的表面基团和高度的晶格缺陷，加上纳米尺寸效应，样品呈现很强的化学活性和吸附能力。虽然比表面积不高，但其对有机溶剂蒸汽的吸附量较大，对某些有机蒸汽的吸附量甚至超过比表面积和微孔体积比它高得多的椰壳基活性炭 CAC4，说明在纳米金刚石的吸附中微孔起的作用不大，吸附量主要受中孔结构和表面化学性质的影响，但有关吸附机理仍有待进一步深入研究；
- 7、用铈盐氧化法能够对爆轰灰进行有效的提纯，所制备的纳米金刚石结构与性能和浓硝酸法获得的产物相近。与浓硝酸提纯相比，铈盐提纯的得率更高。反应可在较低的温度（40~60℃）下进行，而且操作简单、安全，对设备的要求低，环境污染较小。如果氧化前先用酸处理去除部分无定形碳和金属杂质，可以提高提纯效率。但这种提纯方法的缺点是处理时间较长，而且铈盐用量较大，使提纯成本增加。

第六章、结论

1. 剑麻茎基活性炭的制备及其结构表征

以剑麻茎为原料, 采用水蒸汽活化方法, 通过改变活化条件, 制备出一系列剑麻茎基活性炭 (SSAC)。孔结构分析结果表明, SSAC 中除微孔外, 还含有一定量的中孔, 延长活化时间和升高活化温度可使 SSAC 的比表面积提高, 并有利于中孔的形成, 但收率和强度降低; SSAC 属于类石墨微晶乱层结构, 其表面存在着较丰富的含氧官能团, 约占总碳原子数的 30%, 与氧结合的碳原子主要以酚羟基或醚基、羰基、羧基或酯基等形式存在。

2. 剑麻茎基活性炭吸附性能的研究

实验结果表明, SSAC 具有优良的吸附性能, 其碘值、苯酚和亚甲基蓝吸附量以及对各种有机蒸汽的吸 (脱) 附率等均接近甚至略优于比表面积相近的 CAC4, 并具有氧化还原功能, 能将吸附在表面上的部分 Au^{3+} 有效地还原为 Au 单质, 有望在气、液相吸附, 黄金的冶炼和回收等某些用途上部分取代椰壳活性炭。虽然其吸附和氧化还原能力仍远远比不上 SACF, 但在相同的制备条件下, 其得率是后者的 4 倍, 而且原料价廉易得, 具有优良的性能/价格比, 强度也比 SACF 大。此外, SSAC 含有较丰富的中孔, 在分离吸附大分子物质 (如维生素 B12 等)、催化剂载体和电池电极材料等方面也有很好的应用前景。

3. 纳米碳与纳米金刚石的结构与特性研究

研究表明, 用爆轰法可获得立方结构的纳米金刚石, 晶胞常数比常规块体金刚石略大, 纳米粒子的粒径约为 3~5nm, 极容易发生团聚; 其表面存在大量的含氧基团, 加上纳米尺寸效应, 因而表现出很强的表面化学活性和吸附能力, 对多种有机溶剂蒸汽均有较高的吸附量, 但在空气中的热稳定性较差; 用铈盐氧化法能够对爆轰黑灰进行有效的提纯, 获得纯度较高的纳米金刚石, 其结构与性能和浓硝酸法获得的产物十分相近。与浓硝酸提纯相比, 铈盐提纯的得率更高。反应可在较低的温度 (40~60℃) 下进

行，而且操作简单、安全，对设备的要求低，环境污染较小。如果氧化前先用酸处理去除部分无定形碳和金属杂质，可以提高提纯效率。但这种提纯方法的缺点是处理时间较长，而且铈盐用量较大，使提纯成本增加。

参考文献

- 【1】 王茂章, 新型碳材料, 碳的多样性及碳质材料的开发, 1995, (4): 1
- 【2】 [日]炭素材料学会编, 高尚愚, 陈维译, 活性炭基础与应用, 北京: 中国林业出版社, 1984
- 【3】 H. Kienle, E. Bader (德) 著, 魏同成译, 活性炭及其工业应用, 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 【4】 张文辉, 袁国军, 梁大明, 活性炭新产品开发势在必行, 煤质技术, 1998, (5): 14
- 【5】 加璐, 程代云, 新型碳材料, 制备活性炭的资源开发, 1994, (4): 15
- 【6】 郑经堂, 张引枝, 王茂章, 多孔炭材料的研究进展及前景, 化学进展, 1996, 8 (3): 241
- 【7】 [日]立本英机, 安部郁夫编, 高尚愚译, 活性炭的应用技术——其维持管理及存在问题, 南京: 东南大学出版社, 2002
- 【8】 曾汉民, 符若文, 功能材料, 纤维状活性炭材料的进展, 1991, 22 (6): 321
- 【9】 Abbott William F., Method for carbonizing fibers, US3053775, 1962
- 【10】 曾汉民, 丛广民, 刘益群, 玉占君, 甘蔗渣粘胶基活性炭纤维的结构和性能研究, 合成纤维工业, 1984, 7 (5): 16
- 【11】 曾汉民, 符若文, 合成纤维工业, 粘胶纤维接枝聚丙烯腈活性炭纤维的研究, 1985, 8 (3): 13
- 【12】 曾汉民, 符若文, 合成纤维工业, 沥青基活性炭纤维制备及结构与性能的研究, 1987, 10 (5): 10
- 【13】 曾汉民, 陆耘, 朱世平, 活性炭纤维 SACF 的制备和对金属离子的吸附性能, 材料科学进展, 1991, 5 (1): 75
- 【14】 曾汉民, 郭锡坤, 吴桂强, 空心活性炭纤维 SNACF 的吸附特性研究, 环境科学丛刊, 1984, 5 (2): 11
- 【15】 符若文, 曾汉民, 陆耘, 叶挺恩, 活性炭纤维纸的研究, 合成纤维工业, 1989, 12 (4): 6
- 【16】 曾汉民, 陆耘, 朱世平, 用活性炭纤维回收、提取黄金, CN 1043161A, 1990
- 【17】 曾汉民, 符若文, 水处理技术, 1985, 11 (6): 23; 1989, 15 (3): 132; 1990, 16 (1): 14; 16 (3): 202; 1992, 18 (1): 39; 18 (2): 102

- 【18】 Ruowen Fu, Hanmin Zeng, Yun Lu, The reducing property of activated carbon fiber and its application in the recovery of gold, *Mineral Engineering*, 1993, 6(7): 721
- 【19】 Ruowen Fu, Hanmin Zeng, Yun Lu, The reduction property of activated carbon fiber, *Carbon*, 1993, 31(7): 1089
- 【20】 贺福, 活性炭纤维的特性及其应用, *化工新材料*, 1989, 3: 1
- 【21】 刘杰, 林宏云, 活性炭纤维的研究进展, *新型碳材料*, 1986, (3): 23
- 【22】 陈赛璐, 王充付, 贾磊, 王德禧, 活性炭纤维的制备及性能, *炭素技术*, 1988, 2: 9
- 【23】 贺福, 活性炭纤维的应用开发, *炭素*, 1990, 4: 5
- 【24】 刘振宇, 郑经堂, PAN 基活性炭纤维研究及展望, *化工进展*, 1998, (1): 18
- 【25】 F.Rodriguez-Reinoso and M.Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 1992, 30(7): 1111
- 【26】 Kouiehl Mlura, Kenji Hashimodo, A model representing the change of pore structure during the activation of carbonaceous materials, *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, 1984, 23: 138
- 【27】 Hitchcock, J etc., Fibrous active carbons from coir, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 1983, 33A:157
- 【28】 Kimoto Shiyouchi, Production of activated carbon fiber, JP58013722, 1983
- 【29】 Minami Mitsuru, Production of activated carbon, JP1141815, 1989
- 【30】 Wennerberg Arnold N, O'Grady Thomas M, Active carbon process and composition, US4082694, 1978
- 【31】 白石稔, 表面, 1992, 30 (9): 748
- 【32】 乔文明, 查庆芳, 刘朗, 沥青基高比表面积活性炭吸附性能的研究, *炭素技术*, 1994, (3): 1
- 【33】 虞继舜, 周菊武, 欧阳曙光, 煤沥青基高比表面积活性炭的研究, *炭素技术*, 1996, (3): 12
- 【34】 岳中仁, 陆耘, 曾汉民, KOH 活化制备活性炭纤维的研究, *功能材料*, 1996, 27 (4): 372
- 【35】 Caturla F., Molina Sabio M., Rodriguez-noso F., Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$, *Carbon*, 1991, 29(7): 999

- 【36】 Molina Sabio M., Rodriguez-noso E., Caturla F., Development of porosity in combined acid-carbon dioxide activation, *Carbon*, 1996, 34(4): 457
- 【37】 杨全红, 郑经堂, 王茂章, 张碧江, 微孔炭的纳米孔结构和表面微结构, *材料研究学报*, 2000, 14 (2): 113
- 【38】 K.Kaneko, Y. Fujiwara, K. Nishikawa, Micropore swelling of activated carbon fiber during water adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, 127(1): 298
- 【39】 Kaneko Kasumi, Suzuki Takaomi, Phase transition of nitrogen molecules filled in micropores of micrographite carbons, *Langmuir*, 1989, 5(3): 879
- 【40】 Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solid and liquids.I. Solid-adsorption of gases by solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38:2221
- 【41】 Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60:309
- 【42】 李国希, 活性炭纤维微孔结构分析方法, *新型炭材料*, 2001, 16 (1): 76
- 【43】 Horvath G., Kawazor K., Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, 1983,16(6): 470
- 【44】 Barrett E. P., Joyner L. S., Halenda P. P., Determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from N isotherms, *J. Am. Chem.Soc.*, 1951,73: 373
- 【45】 Seaton N. A., Walton J.P.R.B., Quirke N., A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbon from nitrogen adsorption measurements, *Carbon*, 1989, 27: 853
- 【46】 Zhenyu Ryu, Jingtang Zheng, Maozhang Wang, Bijiang Zhang, *Carbon*, 1999, 37: 1257
- 【47】 Gregg S.J., Sing K.S.W.著, 高敬琮等译, 吸附、比表面与孔隙率, 北京: 化学工业出版社, 1989
- 【48】 H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Surface oxide of carbon, *Angew.Chem. internat.Edit.*, 1964,3(10): 669
- 【49】 Jansen R.J.J., van Bakkum H., XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon*, 1995, 33: 1021
- 【50】 Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P., Surface-oxidized carbon fiber:III. Characterization of carbon fibers surface by the work of adhesion/pH diagram, *Carbon*, 1996,34(8):

- 【51】 Jagiello J., Bandosz T.J., Schwarz J.A., A study of the activity of chemical groups on carbonaceous and model surfaces by infinite dilution chromatography, *Chromatographia*, 1992, 33(9~10): 441
- 【52】 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 活性炭纤维孔结构控制和表面改性, 离子交换与吸附, 1997, 13 (4): 353
- 【53】 Miura K., Hayashi J., Hashimoto K., Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives, *Carbon*, 1991, 29: 653
- 【54】 Vyas S.N., Patwardhan S., Vijayalakshmi S., Gangahar B., Carbon molecular sieves from bituminous coal by controlled coke deposition, *Carbon*, 1992, 30: 605
- 【55】 Jones C.W., Koros W.J., *Carbon*, 1994, 32: 1419
- 【56】 Y.Kawabuchi, S.Kawano, I.Mochida, Molecular sieving selectivity of activated carbons and activated carbon fibers improved by chemical vapor deposition of benzene, *Carbon*, 1996, 34(6): 711
- 【57】 Kapoor A., Yang R.T., *Chem.Eng.Sci.*, 1989, 44(8):1723
- 【58】 M.M.A.Freitas, J.L.Figueiredo, Preparation of carbon molecular sieves for gases separations by modification of the pore size of activated carbons, *Fuel*, 2001, 80: 1
- 【59】 常俊玲, 刘洪波, 唐冬汉, 张红波, 中孔活性炭材料的研究进展, *材料导报*, 2002, 16 (3): 49
- 【60】 Marsh H., Rand B., *Carbon*, 1971, 9: 63
- 【61】 张引枝, 樊彦贞, 贺福, 王茂章, 张碧江, 添加剂种类对活性炭纤维中孔结构的影响, *炭素技术*, 1997, 4: 11
- 【62】 Hisashi Tamai, Takeshi Yoshida, Masahiko Sasaki, Hajime Yasuda, Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex, *Carbon*, 1999, 37: 983
- 【63】 Levendis Y.A., Plagan P.C., Synthesis, formation and characterization of micron-sized glassy carbon spheres of controlled pore structure, *Carbon*, 1989, 27: 265
- 【64】 张引枝, 樊彦贞, 贺福, 王茂章, 张碧江, 炭黑添加剂对活性炭纤维中孔率的影响, *炭素技术*, 1997, 6: 5
- 【65】 Ma Zhixin, Takashi Kyotani, Akira Tomita, Synthesis methods for preparing microporous

- carbons with a structural regularity of zeolite Y, Carbon, 2002, 40(13): 2367
- 【66】 Kyotani T., Nagai T., Inoue S., Tomita A., Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels, Chem.Mater., 1997,9: 609
- 【67】 Tamon H., Ishizaka H., Suzuki J., Extended abstract In: international symposium on carbon, Tokyo, Japan: The carbon society of Japan, 1998: 152
- 【68】 Hall C.R., Holmes R.J., The preparation and properties of some activated carbons modified by treated with phosgene of chlorine, Carbon, 1992, 30(1): 173
- 【69】 Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P., Surface-oxidized carbon fiber: II.Chemical Modification, Carbon, 1996,34(8): 999
- 【70】 T.C.Golden, S.Sircar, Activated Carbon adsorbent for PSA driers, Carbon, 1990,28(5):683
- 【71】 Christian L.M., Kelly R.B., Jame E., Kenneth L.F., Surface chemistry, pore size and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia, Carbon, 2001, 39: 1809
- 【72】 杜秀英, 陆耘, 符若文, 曾汉民, 载锰活性碳纤维 SACF-Mn 的制备及其对乙基硫醇的吸附性能的研究, 离子交换与吸附, 1999, 15 (5): 397
- 【73】 徐志达, 曾汉民, 冯仰桥, 活性碳纤维的制备及其负载钴盐后脱除硫醇的性能, 石油化工, 1999, 28 (8): 520
- 【74】 陆耘, 陈移山, 符若文, 曾汉民, 以活性碳纤维为载体的催化剂对 NO 的催化还原作用, 离子交换与吸附, 1994, 10 (1): 32; 41; 10 (2): 119
- 【75】 王强, 中山大学博士论文, 1997
- 【76】 岳中仁, 陆耘, 符若文, 曾汉民, 活性碳纤维 ZnO-SACF 的制备及其对 Ag⁺的氧化还原吸附, 离子交换与吸附, 1995, 11 (2): 151
- 【77】 陈水挟, 曾汉民, 活性碳纤维对银离子还原吸附能力的改进, 离子交换与吸附, 2001, 17 (5): 316
- 【78】 Hall P.G., Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water, Carbon, 1985,23(4): 353
- 【79】 Oya A., et al., Carbon, 1993,31(1): 71; 1993,31(8): 1243; 1994,32(1): 107
- 【80】 古可隆, 活性炭应用 (一), 林产化工通讯, 1999, 33 (4): 37
- 【81】 Kisamori S., Mochida I., Roles of surface oxygen groups on poly(acrylonitrile)-based activated carbon fibers in SO₂ adsorption, Langmuir, 1994, 10: 1241

- 【82】 Mochida I., Korai Y., Shirahama M., Kawano S., et al., Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers, Carbon, 2000, 38: 227
- 【83】 Tsuji Kazuhiko, Shiraishi Ikuo, Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke, Fuel, 1997, 76(6): 549; 555
- 【84】 CA 133: 195664q, Buczek Bronislaw, Czepirski Leszek, Activated carbon in energy storage systems, Przem.Chem., 2000, 79(7): 234
- 【85】 曾汉民, 符若文, 活性碳纤维对水溶液中二氯化汞氧化还原吸附机理的研究, 水处理技术, 1989, 15 (3): 162
- 【86】 王莹, 曾汉民, 陆耘, 吸附条件对几种活性碳纤维氧化还原吸附 Cr (VI) 的影响, 水处理技术, 2000, 26 (3): 154
- 【87】 许景文, 活性炭在水处理中的新应用, 净水技术, 1998, 48 (2): 28
- 【88】 张引枝, 郑经堂, 王茂章, 多孔炭材料在催化领域中的应用, 石油化工, 1996, 25 (6): 438
- 【89】 Juntgen H., Activated carbons as catalyst support: a review of new research results, Fuel, 1986, 65(10): 1436
- 【90】 吴开金, 活性炭用作抗癌药缓释剂的研究与应用, 林产化学与工业, 1998, 18 (3): 23
- 【91】 Egashira M., Takatsuji H., Okada S., Yamaki J., Properties of containing Sn nanoparticles activated carbon fiber for a negative electrode in lithium batteries, Journal of Power Sources, 2002, 107(1): 56
- 【92】 王茂章, 多孔炭材料在电双层电容中的应用, 新型碳材料, 1995, (1): 1
- 【93】 Gneiner NR, Phillips DS, Johnson JD, Volk F, Diamond in Detonation soot, Nature, 1988, 333: 440
- 【94】 Л я м к и н А Е, П е т р о в Е А, Э р ш о в А П, С а к о в и ч Г В, С т а в е р А М, Т и т о в В М, Д А Н С С С Р, 1988, 302, 611~613
- 【95】 徐康, 薛群基, 炸药爆炸法合成的纳米金刚石粉, 化学进展, 1997, 9 (2): 300
- 【96】 王柏春, 朱永伟, 陈立舫, 许向阳, 沈湘黔, 爆轰产物法合成纳米金刚石研究现状, 矿冶工程, 2002, 22 (3): 96
- 【97】 П е т р о в Е А, С а к о в и ч Г В, Б р ы л я к о в П М, Д А Н С С С Р, 1990, 313: 862

- 【98】 Bogdanov S.V., Moroz E.M., Korobov Yu A., Inorg.Mater., 1995,31: 742
- 【99】 Misonochnikov Aleksandr, Rumyantsev Boris V, Method for production of ultra-dispersed diamond, RU2036835, 1995
- 【100】 徐康, 金增寿, 饶玉山, 纳米金刚石粉制备方法的改进——水下连续爆炸法, 含能材料, 1996, 4(4): 175
- 【101】 А н и с и ч к и н В Ф, М а л ь к о в И Ю, Т и т о в В М, Д А Н С С С Р, 1988,303: 625
- 【102】 М а л ь к о в И Ю, Ф и з. Г о р. В з р., 1991, 27(5): 136
- 【103】 К о л о м и й ч у к В Н, М а л ь к о в И Ю, Ф и з. Г о р. В з р., 1993, 29(1): 120
- 【104】 М а л ь к о в И Ф, Ф и л а т о в Л Е, Т и т о в В М, Л и т в и н о в Б В, Ч у в и л и н А Л, Т е с л е н к о Т С, Ф и з. Г о р. В з р., 1993, 29(4): 131
- 【105】 А н и с и ч к и н В Ф, Д о л г у ш и н Д С, П е т р о в Е А, Ф и з. Г о р. В з р., 1995, 31(1): 109
- 【106】 Anisichkin VF, Dolgushin DS, Petrov EA, The effect of temperature of the growth of ultradispered diamonds atade to nation front, Fizika Goreniyai Vzryva, 1995, 31(1): 109
- 【107】 马峰, 恽寿榕, 陈权, 陈鹏万, 装药及外界保护介质对炸药爆轰合成超微金刚石的影响. 爆炸与冲击, 1998, 18(4): 289
- 【108】 赵升, 恽寿榕, 陈权等, 马赫反射效应在炸药爆轰合成金刚石中的应用, 高压物理学报, 1997, 11 (2): 110
- 【109】 Kulkarni A, Shrotriya K, Cheng AP, Electrical properties of diamond thin films grown by chemical vapor deposistion technique, Thin Solid Film, 1994, 253: 141
- 【110】 陈鹏万, 恽寿榕, 黄风雷, 陈权等, 爆轰合成纳米超微金刚石的提纯方法研究, 功能材料, 2000, 31 (1): 56
- 【111】 Г У Б А Р Е В И Ч Т М, К О Р Ж Е Н Е В С К И Й А П, Г А М А Н О В И Ч Д Н, П Р О М Ы Ш Л Е Н Н Ы Й К О М П Л Е К С П О П Р О И З В О Д С Т В У У Л ь Т Р А Д И С П Е Р С Н Ы Х А Л М А З О В. С В Е Р Х Т В Е Р Д Ы Е М А Т Е Р И А Л Ы, 1998(4): 17
- 【112】 王大志, 徐康, 贾云波等, 纳米金刚石及其稳定性, 无机材料学报, 1995, 10 (3): 281

- 【113】 Fabiak K., Maar-Stumm M., Blank E., *Diamond and Related Materials*, 1993, 2: 722
- 【114】 T.Jiang, K.Xu, FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation, *Carbon*, 1995, 33(12): 1663
- 【115】 陈鹏万, 恽寿榕, 黄风雷, 陈权, 马峰, 爆轰合成纳米超微金刚石的特性表征, *材料研究学报 (增刊)*, 2000, 14 (1): 94
- 【116】 Vereschagin A.L., Sakaovich G.V., Komarov V.F., *Diamond and Related Materials*, 1993, 3: 160
- 【117】 А н и с и ч к и н В Ф, М а л ь к о в И Ю, Т и т о в В М, Д А Н С С С Р, 1990, 314: 879
- 【118】 К о з ы р е в Н В, Б р ы л ь к о в П М, С у с Ч, Ш т е й н М А, Д А Н С С С Р, 1990, 314: 889
- 【119】 Van Thiel M., Ree E.H., *J.Appl.Phys.*, 1987, 62: 1761
- 【120】 Badziag P., Ellis W.F., Gneiner N.R., *Nature*, 1990, 343: 244
- 【121】 Yamada K., *Carbon*, 1994, 32(4): 665
- 【122】 Malkov Y., Formation of diamond from the liquid phase of carbon, *Fizika Goreniya: ivzryva*, 1993, 29(4): 131
- 【123】 李世才, 池军智, 黄风雷等, 影响超细金刚石尺寸长大的限制机理, *北京理工大学学报*, 1997, 17(5): 552
- 【124】 陈权, 恽寿榕, 炸药爆轰合成纳米金刚石及其应用, *人工晶体学报*, 2000, 29(1): 90
- 【125】 Guslienکو Yu A., Luchka M.V., Savvakın G.L., Composite electrolytical coatings on the basis of iron group metals, RU2026892, 1995
- 【126】 Makarchenko Leonid V., Method of preparing of chrome-based composition coatings, RU2031982, 1995
- 【127】 小林寿政, 含金刚石的复合镀液, 日本公开特许, 平 8-337883, 1995
- 【128】 阎逢元, 张绪寿, 薛群基, 徐康, 一种新型的减摩耐磨电镀层, *材料研究学报*, 1994, 8 (6): 573
- 【129】 冶银平, 陈建敏, 徐康, 含纳米金刚石的复合镍刷镀层的摩擦学特性, *表面技术*, 1996, 25(4): 27
- 【130】 相英伟, 张晋远, 金成海, 化学复合镀纳米金刚石粉的研究, *材料工程*, 2000, 4:

- 【131】 刘晓新,周刚,文潮,孙德玉,纳米金刚石对橡胶力学性能的影响,特种橡胶制品, 2001, 22 (5): 14
- 【132】 Сакович Г.В., Брыляков П.М., Верещагин А.Л., Комаров В.Ф., Ж.В.с.с.Хим.Общ., 1990, 35: 600
- 【133】 Чеповецкий И.Х., Будник С.Н., Сверхтвёрд.Матер., 1994, (3): 62
- 【134】 Ouyang Q., Okada K., Nano-ball bearing effect of ultra-fine particles of cluster diamond, Appl.Surf.Sci., 1994, 78: 309
- 【135】 张传安,乔玉林,池俊成,于军,含纳米金刚石润滑油减摩抗磨添加剂的摩擦学性能,中国表面工程, 2002, 55 (2): 29
- 【136】 Komarof V.F., Sakovich G.V., Synthetic diamond-based polishing suspension for semiconductor, PCT Int.Appl.WO94/22970, 1994
- 【137】 Maruyama M., Preparation of diamond polishing liquids, 日本公开特许,平 718250, 1995
- 【138】 Chkhalo N.L., Fedorchenko M.V., Krulyakov E.P., et al., Ultradispersed diamond powders of detonation nature for polishing X-ray mirrors, Nucl.Instr.Methods Phys.Res.A., 1995,359: 155
- 【139】 金洙吉,王黎钦,齐毓霖,磁流体研磨法研磨陶瓷珠的试验研究,哈尔滨工业大学学报, 1995, 27(3): 130
- 【140】 胡志孟,雒建斌,温诗铸,高峰,陈大融,纳米金刚石用作磁头抛光材料的研究,材料保护, 2001, 34 (12): 11
- 【141】 Zhu W., Kochanski G.P., Jin S., Low-field electron emission from undoped nanostructure diamond, Science, 1998, 282(20): 1471
- 【142】 三岛直志,深贝俊夫,河崎佳明,电子写真感光体,日本公开特许,平 0728267, 1995
- 【143】 Makita H., Nishomura K., Jiang N., et al., Ultrahigh particle density seeding with nanocrystal diamond particles, Thin Solid Films, 1996, 281-282: 279
- 【144】 Kossovsky N., Gelman A., Hnatyszyn H.J., et al., Surface modified diamond nanoparticles as antigen delivery vehicles, Bioconjugate Chem., 1995, 6: 507
- 【145】 曾汉民,陆耘,朱世平,活性碳纤维 SACF 的制备和对金属离子的吸附性能,材料科学进展, 1991, 5 (1): 75

- 【146】 中华人民共和国药典 (第二部), 1990
- 【147】 复旦大学编, 物理化学实验, 人民教育出版社, 1978
- 【148】 王茂章, 贺福编著, 碳纤维的制造、性质及其应用, 北京: 科学出版社, 1984
- 【149】 陈水挟, 中山大学博士学位论文, 1999
- 【150】 刘振宇, 郑经堂, 王茂章, 张碧江, PAN 基活性炭纤维的表面及其孔隙结构解析, 化学物理学报, 2000, 13 (4): 473
- 【151】 Carrott P J M, Roberts R A, Sing K S W, Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons, Carbon, 1987, 25 (1): 59
- 【152】 Kakei K, Ozeki S, Suzuki T and Kaneko K, Multi-stage micropore filling mechanism of nitrogen on microporous and micrographitic carbons, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, 86 (2): 371
- 【153】 Marsh H, Carbon, 1987, 25 (1): 49
- 【154】 周贵恩编著, 聚合物 X 射线衍射, 合肥: 中国科技大学出版社, 1989
- 【155】 Biscoe J, Warren B E, J. Appl. Phys., 1942, 13: 364
- 【156】 符若文, 曾汉民, X 射线光电子能谱研究活性碳纤维表面结构, 合成纤维工业, 1990, 13 (5): 19
- 【157】 Chien-To Hsieh, Hsisheng Teng, Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, Carbon, 2000, 38: 863
- 【158】 张引枝, 贺福, 王茂章, 张碧江, 中孔活性炭纤维对 VB12 的吸附性能研究, 离子交换与吸附, 1997, 13 (5): 454
- 【159】 孙兴家, 活性炭吸附金的机理、应用及工艺管理, 黄金科学技术, 1994, 2 (5): 34
- 【160】 符若文, 曾汉民, 活性碳纤维氧化还原机理初探, 合成纤维工业, 1990, 13 (3): 31
- 【161】 符若文, 曾汉民, 活性碳纤维表面氧化还原机理研究, 合成纤维工业, 1992, 15 (2): 48
- 【162】 曾汉民, 陆耘, 朱世平, 何志红, 活性碳纤维 SACF 对有机溶剂蒸汽吸附性能的研究, 离子交换与吸附, 1990, 6 (1): 45
- 【163】 V.L.Kuznetsov, M.N.Aleksandrov, et.al, Study of ultradispersed diamond powders obtained using explosion energy, Carbon, 1991, 29: 665

- 【164】 陈权, 马峰, 恽寿榕, 黄风雷, 爆轰法合成超微金刚石的 X 射线衍射研究, 材料研究学报, 1999, 13 (3): 317
- 【165】 王大志, 徐康, 贾云波, 燕红等, 纳米金刚石及其稳定性, 无机材料学报, 1995, 10 (3): 281
- 【166】 严继民, 张启元, 高敬琮著, 吸附与凝聚——固体的表面与孔 (第二版), 北京: 科学出版社, 1986
- 【167】 T.Jiang, K.Xu, FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation, Carbon, 1995, 33(12): 1663
- 【168】 Nemanich R J, Glass J T, Lucovsky G, et.al, J.Vac.Sci.Technol., 1988, A6:1783
- 【169】 陈鹏万, 恽寿榕, 黄风雷, 陈权, 马峰, 爆轰合成纳米超微金刚石的 Raman 光谱表征, 高压物理学报, 1999, 13 (1): 59
- 【170】 科顿, 威尔金森著, 北京师范大学等译, 高等无机化学, 北京: 人民教育出版社, 1980

附录：在学期间完成的论文或成果

➤ 发表论文情况

- 1、陈凤婷，安小宁，曾汉民，“活性碳纤维氧化还原吸附铈的研究”，《材料导报——纳米及新材料专辑》，2003，17：262~266；
- 2、陈凤婷，曾汉民，“几种植物基活性炭材料的表面结构与吸附性能比较（I）——孔结构表征”，《离子交换与吸附》，2004，20（2）：104~111；
- 3、陈凤婷，李诗敏，曾汉民，“几种植物基活性炭材料的表面结构与吸附性能比较（II）——表面化学结构与吸附性能研究”，《离子交换与吸附》（已接受）；
- 4、陈凤婷，李诗敏，曾汉民，“纳米碳与纳米金刚石的结构与特性研究”（待发表）；

➤ 申请国家发明专利一项

曾汉民，陈凤婷，“剑麻茎基活性炭的制备方法”，申请号：03139771.9

致 谢

本论文是在尊敬的曾汉民教授的悉心指导下完成的。在这三年来，曾老师渊博的学识、丰富的经验、敏锐的洞察力和诲人不倦的精神给予了我极大的启发和帮助，使我深受教益，并在不断的学习中成长与进步，论文中的每一处内容都体现着导师的关怀与爱护。在此，谨向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢。

同时我要感谢陈水挟教授、符若文教授、汤丽鸳老师、黄爱萍老师在论文过程中给予我的指导和帮助；感谢材料所所有老师对我的教导；还要感谢中国科技大学结构成分分析中心吴建新老师、季明荣老师，中山大学测试中心林木良老师，中国科学院广州地球化学研究所的王英老师对本论文测试工作给予的大力支持，在此表示诚挚的谢意。

此外，感谢安小宁博士后、萧耀南博士、刘国军博士、董先明博士、张淑婷博士、张斌博士、赵斌博士、许瑞梅硕士、胡傲硕士、吴丁财同学、刘宁同学和梁小波同学在学习和生活中提供了许多帮助和有益的交流；感谢李诗敏师妹、雷勇强师弟、刘晓方师弟、徐伟师弟和梅振东师弟在实验方面给予的协助。

最后，我要特别感谢我的家人、同学和朋友们，感谢他们多年来对我的关心、鼓励和支持，使我能够顺利地完成硕士研究生课程，愉快而充实度过了三年美好的时光，这将成为我人生中最难忘的记忆。

陈凤婷

二零零四年五月

于康乐园

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈凤娟

日期：2004年6月9日