

CO₂ 直接活化法制备 PAN 基活性炭纤维 及其对苯系气体吸附性能的研究

赵世怀^{1,2} 陶 超² 张爱旭² 张旭平² 杨紫博² 张翠翠² 万 勇² 赵晓明³

(1. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

2. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学纺织学部, 天津 300387)

摘 要 以聚丙烯腈(PAN)预氧丝为原料, 采用 CO₂ 直接活化法, 制备了 PAN 基活性炭纤维, 并通过液压成型方式将 PAN 基活性炭纤维制成滤材。通过氮吸附、SEM 和 XPS 对制得的 PAN 基活性炭纤维进行表征。利用自搭建的吸附性能测试系统, 将 PAN 基滤材和以相同成型方法制成的粘胶基滤材进行苯、甲苯的吸附测试。结果表明, 自制的 PAN 基活性炭纤维比表面积为 860 m²/g, 总孔容积为 0.361 m³/g, 最可几孔径为 0.62 nm, 官能团为羟基、醚基、羧基、酯基和类吡啶基团。PAN 基滤材单位表面积对苯和甲苯的饱和吸附量均大于粘胶基滤材, 其吸附活性位比粘胶基滤材多, 更适合用来吸附苯系污染物。

关键词 聚丙烯腈基活性炭纤维, CO₂, 苯, 甲苯, 粘胶基活性炭纤维

Preparation of PAN-based ACF fiber by CO₂ direct activation and the adsorption on benzene

Zhao Shihuai^{1,2} Tao Chao² Zhang Aixu² Zhang Xuping² Yang Zibo²
Zhang Cuicui² Wan Yong² Zhao Xiaoming³

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin polytechnic University,
Tianjin 300387; 3. School of Textiles, Tianjin polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN)-based activated carbon fibers were prepared by CO₂ direct activation. The microfiber structured filter was prepared by wet forming process with PAN-based ACF fiber. The properties of PACF were measured by N₂ adsorption, BET method, scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The adsorption performance of PAN-based filter and the viscose rayon-based filter on the benzene series gas were studied by using the self-built adsorption system. The results showed that the total specific surface area of PACF prepared under the optimum conditions reached 860 m²/g, the total pore volume was 0.361 m³/g, the most probable pore size was 0.62 nm, PACF mainly consisted of hydroxyl, ether, carboxyl, ester and pyridine groups. The saturated adsorption capacities per unit surface area of PAN-based filter on benzene and toluene were higher than those of viscose rayon-based filter, indicating that PAN-based filter had more active sites per square meter than viscose rayon-based filter, and would be more suitable material for the adsorption of benzene series compounds.

Key words polyacrylonitrile-based activated carbon fiber, carbon dioxide, benzene, toluene, viscose rayon-based activated carbon fiber

随着经济的快速发展和城市化进程的推进, 大气污染现象日益严重, 如何有效解决大气污染问题已成为研究人员关注的焦点。挥发性有机化合物(VOCs)是工业中常见的有害物质^[1-3], 主要来源于

石油化工行业废气的排放以及造纸、油漆、涂料和纺织等行业有机溶剂的排放^[4-5]。活性炭纤维(ACF)作为一种新型的功能性纤维, 是继传统粉状活性炭和粒状活性炭之后的第三代活性炭产品, 对有机物

基金项目: 国家自然科学基金(21476172、21206124); 天津市自然科学基金重点项目(12JCZDJC28400); 天津市科技计划项目(15PTSJJC00230); 天津市科技特派员项目(16JCTPJC47600)

作者简介: 赵世怀(1973-), 男, 副教授, 研究生导师, 主要从事有害气体去除方面的研究。

表现出很好的吸附性能,它是以有机纤维为前驱体,经高温碳化和活化制备而成^[6-7],在环境、化工、医药、军工等领域具有广泛的应用前景。目前我国 ACF 前驱体主要以粘胶基为主,聚丙烯腈(PAN)较少。然而粘胶基 ACF 由于抗拉强度较低($0.069 \sim 0.098 \text{ N/mm}^2$)限制了其应用,PAN 基 ACF 强度较高($0.196 \sim 0.490 \text{ N/mm}^2$),但成本较高,因此降低 PAN 基 ACF 的成本具有重要的实际应用价值^[8-10]。

本研究以降低 PAN 基 ACF 成本及提高其吸附性能为目的,从简化制备工艺的角度出发,以 PAN 预氧丝为原料,采用 CO_2 直接活化法^[11]制备了 PAN 基 ACF,并用液压成型技术将其制备成 ACF 滤材。鉴于苯和甲苯等苯系污染物在 VOCs 中的含量大、毒性大^[12-13],利用自搭建的吸附测试装置对所制备的 PAN 基滤材与相同成型方法制成的粘胶基滤材进行苯和甲苯蒸汽吸附性能的对比研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAN 预氧丝(3K,工业品),天津唯多维科技有限公司; CO_2 (工业纯),天津静海县环宇制氧有限公司;苯、甲苯(分析纯),天津市光复精细化工研究所;粘胶基 ACF 丝($1300 \text{ m}^2/\text{g}$,工业品),江苏科净碳纤维有限公司。全自动物理吸附仪(JW-BK200C),北京精微高博科学技术有限公司;场发射扫描电镜(S4800),日本日立公司;X-射线光电子能谱(K-alpha),英国 Thermo Fisher 公司。

1.2 PAN 基 ACF 的制备

将 PAN 预氧丝放置在石英舟上,将石英舟插入水平管式炉中;通入 CO_2 气体,流量为 $50 \sim 120 \text{ cm}^3/\text{min}$,以 $5 \sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度达到实验所需温度 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$,进行 CO_2 直接活化反应。活化 200min 后,自然冷却至室温。将制备的 PAN 基 ACF 取出、称重,放置于真空干燥箱中待用。

1.3 ACF 滤材的制备

参见文献[14],采用液压成型技术分别将制备的 PAN 基 ACF 和市场上的粘胶基 ACF(BET 为 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$)制备成滤材,密封待用。

1.4 ACF 的性能表征

采用自动吸附仪测定样品在 350.15°C 下的氮吸附-脱附等温线,并用 BET 方程和 H-K 法分别计算 ACF 的比表面积及孔径分布;使用场发射扫描电子显微镜观察 ACF 的表面微观形貌;通过 X-射线

光电子能谱确定产品的表面官能团组成。

1.5 ACF 吸附苯系蒸汽的性能测试

为考察制备的 PAN 基 ACF 在吸附法处理苯系污染物中的应用性能,利用自搭建的苯系污染物吸附检测装置,在苯和甲苯蒸汽入口浓度均为 5 mg/mL 、气体流量为 320 mL/min 条件下,测试 PAN 基滤材和粘胶基滤材的吸附数据,并利用吸附穿透曲线积分法计算吸附容量,进一步讨论不同基体的滤材对苯系污染物的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 ACF 的微观形貌分析

图 1 为 PAN 预氧丝和 PAN 基 ACF 的 SEM 图。图 1(a)显示 PAN 预氧丝纤维直径在 $13.75 \mu\text{m}$ 左右;活化后的纤维直径在 $6.25 \mu\text{m}$ 左右[图 1(c)]。随着活化工艺的进行,纤维丝逐渐被刻蚀,直径逐渐变小。由图 1(b)和图 1(d)可以看出,PAN 预氧丝表面较为光滑,活化后的纤维由于 CO_2 气体的刻蚀,表面变得比较粗糙。

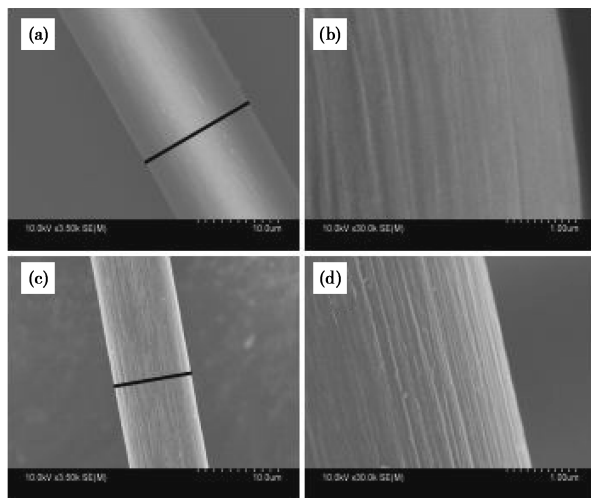


图 1 PAN 预氧丝和 PAN 基 ACF 的 SEM 图
[(a)PAN 预氧丝($\times 3500$);(b)PAN 预氧丝($\times 30000$);
(c)PAN 基 ACF($\times 3500$);(d)PAN 基 ACF($\times 30000$)]

2.2 比表面积及孔径分布分析

PAN 基 ACF 的氮吸-脱附等温曲线见图 2。依据 IUPAC 的分类,吸附等温线属于 I 型吸附等温线。在吸附过程中,在相对压力较低时($p/p_0 < 0.1$),吸附量快速增大,说明 ACF 富含微孔;随着相对压力增大,吸附量基本不变,在脱附过程中无“滞后环”,说明 ACF 中几乎不存在中孔和大孔。由 BET 法计算 ACF 的总比表面积达到 $860 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容积为 $0.361 \text{ m}^3/\text{g}$ 。

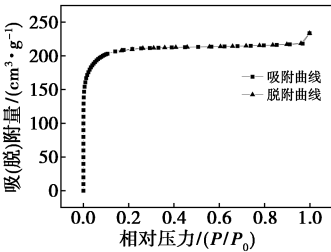


图 2 PAN 基 ACF 的氮吸-脱附等温线曲线图

PAN 基 ACF 孔径分布见图 3。由图可以看出,ACF 孔径分布窄,大部分孔径集中在 0.6nm 左右,一小部分集中在 0.8nm 左右,由 H-K 方程计算可知微孔最可几孔径为 0.62nm,微孔孔容积为 0.320m³/g,进一步证明 CO₂ 直接活化法制备出的 ACF 基本由微孔组成。

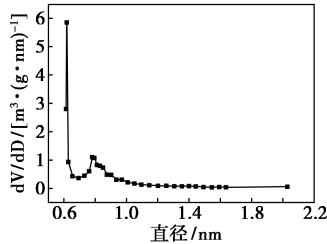


图 3 PAN 基 ACF 孔径分布图

2.3 PAN 基 ACF 表面基团分析

XPS 全扫描可测出 ACF 中除 H 外的元素, PAN 预氧丝、PAN 基 ACF 和粘胶基 ACF 的元素组成见表 1。从 PAN 预氧丝和 PAN 基 ACF 的元素组成可以看出,活化前后的纤维所含元素种类没有变化,基本元素为 C、O、N、以及包裹在纤维表面的 Si,但元素相对含量变化较大。与 PAN 预氧丝相比,活化后的 PAN 基 ACF 中 Si 和 O 元素的含量有所下降,其中 Si 含量大幅度降低,说明预氧丝表面的硅油基本都烧掉了。在成炭过程中,纤维本体内的腈基发生分解,并向纤维表面迁移,使得纤维表面上 N 元素的含量明显上升。

表 1 PAN 预氧丝、PAN 基 ACF 和粘胶基 ACF 元素组成

样品	C/%	O/%	N/%	Si/%
PAN 预氧丝	48.27	22.05	1.70	27.69
PAN 基 ACF	83.67	8.87	3.32	4.13
粘胶基 ACF	88.81	9.63	0.00	1.56

从 PAN 基 ACF 和粘胶基 ACF 元素组成可以看出 PAN 基 ACF 的 O/C 为 0.106、N/C 为 0.040,粘胶基 ACF 的 O/C 为 0.108,不含 N 元素,PAN 基 ACF 的活性基团含量大于粘胶基 ACF 的活性基

团的含量。
为进一步探讨 PAN 基 ACF 表面官能团的存在形式,对 C1s 峰采用自动拟合程序进行了曲线拟合分峰处理(见图 4)。依据 C1s 结合能的大小,可以断定某些官能团的存在并以此归类。由图 4 可知,PAN 基 ACF 的 C1s 主峰位于结合能 284.7eV 处,C1s 峰呈现高结合能方位的拖尾与不对称现象,且拖尾部分没有明显的独立小峰,同时位于高结合能一侧,主峰的斜率略有增大。这是因为 PAN 基试样表面存在多种不同形式的含氧官能团,碳原子上连接氧原子后会向高结合能方向移动。由 C1s 峰分峰处理结果得到,PAN 基 ACF 是类石墨结构,主要官能团为结合能 286.1eV 处的羟基、醚基(—C—O)、类吡啶官能团(—C=N—)和 288.9eV 处的羧基、酯基(—O—C=O)。

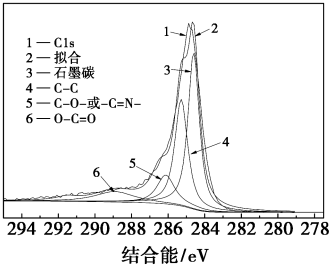


图 4 PAN 基 ACF 的 C1s 峰分峰处理曲线图

2.4 ACF 滤材吸附苯系污染物的性能研究

2.4.1 PAN 基滤材对苯系污染物的吸附

利用 PAN 基滤材(0.42g)作为吸附剂对苯和甲苯进行吸附实验,结果见图 5。从图 5 可以看出,CO₂ 直接活化法制备的 PAN 基滤材对苯和甲苯蒸汽具有良好的吸附效果,穿透曲线均为典型的 S 型曲线,吸附刚开始时,流动相接触新鲜吸附剂,传质在床层入口处开始,在达到出口前,流动相浓度降低到零。入口处的吸附剂接近饱和后,传质在远离入口处开始,随时间推移,传质区逐渐移动到床层的出口端。

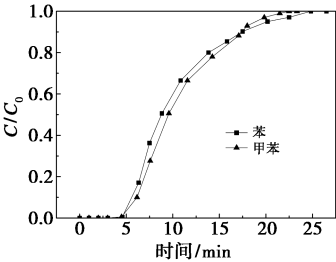


图 5 苯和甲苯在 PAN 基滤材上的穿透曲线图

利用穿透曲线积分法计算 PAN 基滤材对苯的

饱和吸附量为 255.22mg/g,对甲苯的饱和吸附量为 275.25mg/g。

2.4.2 PAN 基滤材和粘胶基滤材吸附苯系污染物对比

相同条件下,不同滤材单位表面积对苯系污染物的饱和吸附量见表 2。从表 2 可以看出单位表面积的 PAN 基滤材对苯系污染物的饱和吸附量大于粘胶基滤材,进一步说明 PAN 基滤材单位表面积上的吸附活性位比粘胶基滤材多,PAN 更适合用来活化制备苯系污染物吸附材料,这与 XPS 所分析的 PAN 基 ACF 所含活性基团更多的结论一致。

表 2 不同滤材单位表面积对苯系污染物的饱和吸附量

吸附质	滤材	
	PAN 基滤材	粘胶基滤材
苯/(mg·m ⁻²)	296.76	246.56
甲苯/(mg·m ⁻²)	320.06	259.44

3 结论

(1)采用 CO₂ 直接活化法成功制备出 PAN 基 ACF,比表面积达到 860m²/g,总孔容积为 0.361m³/g,最可几孔径为 0.62nm。

(2)PAN 基预氧丝的直径在 13.75μm 左右,PAN 基 ACF 的直径在 6.25μm 左右。随着活化工艺的进行,纤维丝直径逐渐变小,比表面积变大;PAN 预氧丝表面较为光滑,活化后的纤维由于 CO₂ 气体的刻蚀表面变得比较粗糙。

(3)PAN 基 ACF 表面基团主要为苯环、羟基、醚基、羧基、酯基和类吡啶基团,且 PAN 基 ACF 的活性基团含量大于粘胶基 ACF 的活性基团的含量。

(4)CO₂ 直接活化法制备的 PAN 基 ACF 单位面积上的吸附活性位比粘胶基 ACF 多,更适合用来

制备苯系污染物吸附材料。

参考文献

[1] 朱彤,尚静,赵德峰.大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用[J].中国科学(中文版),2010,40(12):1731-1740.

[2] Liu H,Man H,Tschantz M,et al.VOC from vehicular evaporation emissions;status and control strategy[J].Environmental Science and Technology,2015,49(24):14424-14431.

[3] Fuertes A,Marban G,Nevskaia D.Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fiber-based monoliths[J].Carbon,2003,41(1):87-96.

[4] Kim Y M,Harrad S,Harrison R M.Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments[J].Environmental Science and Technology,2001,35(6):997-1004.

[5] Yan Y,Peng L,Cheng N,et al.Health risk assessment of toxic VOCs species for the coal fire well drillers[J].Environmental Science and Pollution Research,2015,22(19):15132-15144.

[6] Lee T,Ooi C H,Othman R,et al.Activated carbon fiber-the hybrid of carbon fiber and activated carbon[J].Reviews on Advanced Materials Science,2014,36(2):118-136.

[7] Ryu Z Y,Rong H Q,Zheng J T,et al.Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods[J].Carbon,2002,40(7):1144-1147.

[8] 刘占莲,潘鼎.进展中的活性炭纤维[J].炭素,2002,111(3):14-20.

[9] 曾凡龙,潘鼎.我国活性炭纤维的研究、工业化及前景[J].材料导报,2003,17(10):55-58.

[10] 刘元军,赵晓明,拓晓.聚丙烯腈基预氧丝毡复合材料的力学性能研究[J].材料科学与工艺,2015,23(6):82-86.

[11] 高丽丽.超级电容器用聚丙烯腈基活性炭纤维的直接活化制备及性能研究[D].长春:吉林大学,2014.

[12] 翟金霞,侯俊,胡刚.低浓度苯系物对作业人员血脂的影响[J].中国公共卫生,2002,18(11):1406-1407.

[13] Win Shwe T T,Fujimaki H.Neurotoxicity of toluene[J].Toxicology Letters,2010,198(2):93-99

[14] 施伟,谭毅,曹作喧.低密度碳/碳复合材料的制备和性能[J].机械工程材料,2012,36(11):76-78.

收稿日期:2016-10-17

修稿日期:2017-01-13



(上接第 86 页)

[11] Li C, Shi G. Three-dimensional graphene architectures [J]. Nanoscale, 2012, 4(18): 5549-5563.

[12] Yuan X, Zhang Y, Yang L, et al. Three-dimensional activated graphene network-sulfonate-terminated polymer nanocomposite as a new electrode material for the sensitive determination of dopamine and heavy metal ions [J]. Analyst, 2015, 140(5): 1647-1654.

[13] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels [J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2554-2560.

[14] Deng H, Lin L, Ji M, et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials [J]. Pro-

gress in Polymer Science, 2014, 39(4): 627-655.

[15] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.

[16] Pei S F, Cheng H M. The reduction of graphene oxide [J]. Carbon, 2012, 50(9): 3210-3228.

[17] Ash B J, Schadler L S, Siegel R W. Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites [J]. Materials Letters, 2002, 55(1): 83-87.

[18] Song N J, Chen C M, Lu C, et al. Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(39): 16563-16568.

收稿日期:2017-06-23