

# 炭分子筛表征现状

车永芳<sup>1</sup>, 张进华<sup>1</sup>, 梁大明<sup>1</sup>, 李兰廷<sup>1</sup>, 李明<sup>2</sup>

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

2. 天地科技股份有限公司 北京中煤矿山工程有限公司, 北京 100013)

**摘要:** 综述了国内外评价炭分子筛的主要方法, 分析了炭分子筛的孔隙结构及表面化学性质对吸附分离性能的影响规律, 讨论了不同吸附理论模型在表征炭分子筛性能方面的优势与不足, 展望了利用  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  等探针分子的吸附等温线表征炭分子筛结构的可行性。

**关键词:** 炭分子筛; 孔隙结构; 表面性质

中图分类号: TD7 X79

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)02-0039-04

炭分子筛(CMS)是一种新型炭质吸附剂<sup>[1]</sup>, 具有接近被吸附分子直径的楔形极微孔。从微观角度看, CMS由一些非常小的类石墨微晶组成。在这些小微晶中, 碳原子呈三角形键接, 微晶本身呈交联状。CMS中的微孔由相邻的微晶底面所产生, 呈狭缝型。与活性炭相比, 炭分子筛的孔径分布均匀, 能够分离立体结构大小有差异的分子。炭分子筛与沸石分子筛的孔隙结构不同, 表面极性也存在较大差异, 因此筛分作用也不相同。炭分子筛表面化学结构和孔隙结构是产生吸附作用的关键。

炭分子筛的吸附性能很大程度上取决于其微结构, 而CMS的微结构主要包括微孔结构、表面化学性质、表面形态及孔隙形貌等, 这些参数为CMS吸附性能表征、制备及CMS吸附机理的研究提供了重要的数据信息, 因此对CMS的微结构进行表征具有重要意义<sup>[2]</sup>。

## 1 炭分子筛孔隙结构解析

CMS的孔隙结构参数主要包括比表面积、孔径、孔径及孔径分布, 主要借助各种吸附理论模型解析的数据对CMS的孔隙结构进行表征。

目前测定CMS微孔的主要方法有分子吸附法, 如低温 $\text{N}_2$ 吸附法。通过容量法测定 $\text{N}_2$ 吸附等温线可求出CMS的比表面积和孔径分布等<sup>[3-4]</sup>。以

凯尔文方程为基础的BJH法和DFI法对中孔范围的解析较为有效, 在微孔范围中, 孔径大约为 $\text{N}_2$ 分子直径的几倍, 已不再适用凯尔文方程, 可用基于 $P_0$ 和 $\ln Y$ 势能理论的Dubinin方程来表达。经Dubinin方程分析可获得CMS的吸附机理、微孔体积以及吸附热等重要信息。根据特征吸附能可推测出微孔直径, 进一步推测出在微孔范围内的孔径分布<sup>[5]</sup>。虽然 $\text{N}_2$ 吸附的测定准确度很高, 但通过实验数据很难准确算出CMS的孔径分布。近年来应用密度函数理论(DFI)计算微孔的孔径分布得到了较为满意的结果。以下介绍较为适合解析炭分子筛孔隙结构的一些吸附理论模型。

### 1.1 Langmuir模型

炭分子筛的吸附等温线一般属于Langmuir型, 与沸石和活性炭类似, 由于炭分子筛由微孔和少量大孔组成, 在低压( $P/P_0 < 1$ )下, 吸附曲线也能较好地重合, 不会出现类似于中孔炭材料毛细管凝聚而引起的迟滞效应。但通过Langmuir型吸附等温线只能推断出该材料的孔隙结构是以微孔为主还是以介孔、大孔为主, 无法与活性炭或沸石等区分。单一气体吸附的Langmuir方程为:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \cdot \frac{1}{P} \quad (1)$$

式中:  $q$  为单位体积吸附剂平衡吸附量;  $q_m$  为单位体

收稿日期: 2011-02-18

作者简介: 车永芳(1987-), 女, 山西吕梁人, 在读硕士研究生, 现在煤炭科学研究总院从事煤炭材料研究工作。

积吸附剂单层吸附量;  $b$  为 Langmuir 常数;  $P$  为压力。

Langmuir 方程是在假定表面均匀的条件下给出的, 对表面不均匀物质的吸附, 其理论假设和实际情况差别很大, 但由于其数学式简单, 吸附方程能较好地拟合吸附曲线, 因而得到广泛运用。Langmuir 方程是假设吸附体系处于动态平衡而得到的等温方程。Donni<sup>6</sup> 以棕榈壳为原料, 用  $K_2CO_3$  活化和苯气相炭沉积的方法制备了一种炭分子筛, 可用于分离  $CO_2/CH_4$ 、 $O_2/N_2$ , 这种炭分子筛含有大量微孔, 对  $N_2$  的吸附等温线为 I 型 Langmuir 吸附等温线。

### 1.2 JC 模型

JC 模型采用 DR 方程确定吸附等温线, DR 方程为:

$$V = V_0 \exp[-(A/\beta E_0)^2] \quad (2)$$

式中,  $V$  为在温度  $T$  和相对压力  $P/P_0$  下凝聚在微孔中的吸附质体积;  $V_0$  为吸附质分子能进入的所有微孔体积;  $A$  为 Gibbs 自由吸附能,  $A = -RT \ln(P/P_0)$ ;  $E_0$  为特征吸附能;  $\beta$  为亲和力系数, 是吸附质吸附势能与苯吸附势能的比值。

由于 DR 方程只适用于均匀微孔材料, 因此 Dubinin 又将 DR 方程扩展为 DA 方程, 使其可适用于非均匀微孔材料。DA 方程为:

$$V = V_0 \exp[-(A/\beta E_0)^n] \quad (3)$$

为了使该方程更适用于微孔介质的非均质性, 将 DR 方程引入到 GA 方程中, 即:

$$V = V_0 \int_0^{\infty} f(B) \exp(-BY) dB \quad (4)$$

$f(B)$  是微孔体积  $V$  对结构参数  $B$  的分布函数, 有:

$$y = A, B = 1/\beta^2 E_0^2 \quad (5)$$

对  $E_0$  与孔径的关系应用最广、最简单的是 Dubinin 和 Stoeckl 提出的关系式:

$$E_0 = 2kw \quad (6)$$

式中,  $w$  是有效孔径;  $k$  值范围为  $8.9 \sim 11.4$  ( $kJ \cdot nm$ )/ $mol$ , 通常取值为  $10$  ( $kJ \cdot nm$ )/ $mol$ 。

Stoeckl 认为  $f(B)$  的分布为正态分布, 可是 Piotrowska 和 Jaroniec 则认为函数  $f(B)$  应该在  $0 \leq B < \infty$  内定义,  $f(B)$  的分布为 Gamma 分布, 即:

$$f(B) = \frac{V_0 \xi^\alpha}{\tau(\alpha)} B^{\alpha-1} e^{-\xi B} \quad (\xi > 0, \alpha > 0) \quad (7)$$

将方程 (2) 和 (6) 带入 (4) 中, 经过 Laplace 变换得到 JC 吸附等温线方程:

$$V = V_0 \left( \frac{\xi}{1+\xi} \right)^\alpha \quad (8)$$

参数  $\xi$  和总微孔体积  $V_0$  可由方程 (8) 拟合实验吸附等温线获得, 可由方程 (7) 确定孔径分布。

JC 方程能较好地拟合在微孔吸附剂上蒸汽的吸附等温线, 但其各项参数不能独立表征吸附剂的吸附特征和微孔结构特征。Paredes<sup>7</sup> 对商品炭分子筛进行了分析, 发现在  $77$  K 下炭分子筛并不吸附  $N_2$ , 但对  $CO_2$  吸附量却很大, 这表明炭分子筛的微孔主要为小于  $0.7$  nm 的极微孔, 用此模型算出该炭分子筛孔容为  $0.22$   $m^3/g$ 。

XG 方程和 DS 方程是在 DR 方程的基础上修饰后的计算式。XG 方程中各参数能够较独立地表征吸附剂的微孔结构特征和吸附特性; DS 方程可用于表征在非均匀微孔吸附剂上蒸汽的吸附等温线, 但不能较为独立地表征吸附特性。

### 1.3 HK 模型

Horvath 和 Kawazoe 在 Everett 和 Pow 的工作基础上提出了 HK 方程<sup>[7]</sup>, 适用于狭缝孔模型, 该模型提出两点假设: (1) 依照吸附压力大于或小于对应的一定值的孔尺寸, 微孔完全充满或完全清空; (2) 吸附相服从 Henry 定律, 表现为二维理想气体。方程为:

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

其中,  $k$  为阿伏加德罗常数,  $k = 6.023 \times 10^{23}$ ;  $R$  为气体常数,  $R = 8.314$   $kJ/mol$ ;  $T$  为实验温度,  $K$ ;  $P$  为平衡压力;  $P_0$  为饱和压力;  $A_s$ 、 $A_a$  为 Kirkwood-Molle 系数;  $\sigma$  为气固原子在相互作用能为零时的距离,  $nm$ ;  $L$  为样品的孔径,  $nm$ ;  $d = d_a + d_s$   $d$  为吸附剂原子直径,  $nm$ ;  $d_a$  为吸附质原子直径,  $nm$ ;  $N_s$  为单位面积上吸附剂原子的个数;  $N_a$  为单位面积上吸附质分子的个数。

刘振宇<sup>[8]</sup> 用 HK 与 DA 2 种模型对煤质吸附剂的孔结构进行表征, 结果表明, 2 种模型对表征微孔及超微孔具有一致性。HK 模型考虑了吸附剂孔壁分子与吸附质分子间的相互作用, 但其假设吸附剂孔壁分子与吸附质分子之间相互作用的各个点上都是相同的却有其局限性。

### 1.4 DFT 模型

DFT<sup>[9]</sup> 是采用非局部密度近似的巨正则蒙特卡罗模拟方法。用 DFT 研究多孔炭质吸附剂孔分布是假设不同大小的孔的吸附是相互独立的前提下, 通过 DFT 算出吸附质在吸附剂的狭缝型孔隙中的

吸附填充度,并应用在吸附容量的积分表达式中。DFT模型方程为<sup>[9]</sup>:

$$V(P) = V_t \int_{H_{min}}^{H_{max}} J(H) \theta(H, P) dH \quad (10)$$

式中,  $V(P)$ 为当相对分压为  $P$ 时的吸附容量;  $V_t$ 为最大吸附量;  $J(H)$ 为孔径从  $H_{min}$ 到  $H_{max}$ 的孔容分布函数;  $\theta(H, P)$ 表示孔径为  $H$ 的均一孔吸附填充程度。

根据密度函数理论计算的吸附填充程度,应用在积分式中,再经过正则化处理可得到吸附剂在0.4~300 nm范围内的孔径分布。Kruk<sup>[9]</sup>, Valladares<sup>[11]</sup>利用DFT方法表征炭分子筛的孔径分布,结果表明,DFT法是一种较为简单且只用一种方法就可以表征整个炭分子筛孔隙范围的方法。在高分辨吸附等温线的基础上,DFT模型优点是对相对压力或孔尺寸范围没有限制,能够表征出材料的全孔分布,可适用于全等温线,将DR-DA模型以及HK模型结合起来,能更有效地表征出炭分子筛的微孔孔径分布。该模型不足之处是运算复杂,还需借助其它相关的数据分析软件。

## 2 炭分子筛表面化学性质及表面形貌的表征

炭分子筛上主要杂原子为氧原子和氮原子,在炭分子筛表面形成一些官能团,这些官能团对炭分子筛的吸附性能产生显著影响,常见的官能团有羧基、内酯基、羟基和酚羟基等。这些官能团决定了炭分子筛的表面性质,表征手段主要有傅立叶变换红外光谱法(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、Boehm滴定法。表面形貌主要通过扫描电镜(SEM)表征,可以清楚地观察到微孔孔径的变化,更好地分析表面形貌对吸附性能的影响。

### 2.1 FT-IR法

红外光谱可以测得分子的转动和振动态,从而得到气体吸附质和固体吸附剂之间键合的性质。由于炭分子筛对红外辐射吸收强,红外光极易被背景吸收,同时表面的不均匀性又增加了对红外光的散射,故一般只要炭质量分数大于94%就不再适合采用FT-IR法进行分析。FT-IR技术是光干涉装置,在整个扫描期间全光谱的辐射始终照射在检测器上,这样就使得分辨率高,光通量大,偏振性较小,可记录快速扫描后的结果,并多次累加<sup>[12-13]</sup>。通过分析样品的谱图,可知样品表面存在的官能团。比如在1046.0  $\text{cm}^{-1}$ , 1103.1  $\text{cm}^{-1}$ , 1117.2  $\text{cm}^{-1}$ , 1138.9  $\text{cm}^{-1}$ 和1229.9  $\text{cm}^{-1}$ 处出现较强的吸收峰,说明CMS上有含氧官能团C—O键;在1700~

1740  $\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰说明还有C=O键存在于CMS表面上。

### 2.2 XPS

XPS能探测炭分子筛表面化学结构,该技术利用Einstein-Aiber的光电效应来测定样品表面元素内层电子的结合能或者原子价电子<sup>[14-15]</sup>。用高能X射线轰击原子,发射出平均逃逸深度为0.5~2 nm的光电子,故XPS只能探测位于炭分子筛表面的原子。通过对特定原子键能的测定不仅可以定量地测出样品表面元素的组成,而且可以大致分析出该元素的结合形式。O1s按照结合能从284.0~285.1 eV, 285.3~287.0 eV, 286.8~288.1 eV, 288.1~290.0 eV到290.2~292.1 eV所对应的基团分别为:石墨炭(C—C—C)、酚类、醇类、醚和C

N基团炭(C—O—C)、羧基或酯类基团炭(C=O)、羧基或酯类基团炭(C—C—OH)和芳香族离域的 $\pi$ 电子炭( $\pi \rightarrow \pi^*$ )。O1s按照结合能可以分为:531.3~531.6 eV对应于C—O(酮、内酯或羧或酯类)化学官能团中氧原子能谱;532.4~532.7 eV对应于酯类、酰胺、羧酸中C—O化学官能团中氧原子能谱和羟基、酯类化学官能团中氧原子能谱;533.6~533.9 eV对应于羧酸类化学官能团中氧原子或化学吸附的氧或水中氧原子能谱。

### 2.3 Boehm滴定法

Boehm滴定法是依据表面氧化基团不同强度的酸碱性及相应酸碱强度的物质间反应的可能性,从而定性与定量地对样品表面含氧官能团进行分析。 $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{p}K=6.37$ )仅可以中和炭分子筛表面的羧基,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{p}K=10.25$ )可中和炭分子筛表面的羧基和内酯基,而 $\text{NaOH}$  ( $\text{p}K=15.74$ )可中和炭分子筛表面的羧基、内酯基和酚羟基<sup>[16-17]</sup>。根据 $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaOH}$ 的消耗量,可计算出对应酸碱强度的官能团的量。

### 2.4 SEM

SEM是利用高倍电子显微镜探测孔内结构特征,对炭分子筛孔隙内部结构进行扫描,主要是探测吸附剂本身的孔结构和吸附质在孔内的吸附情况,可以直观地看到炭分子筛的表面形貌。

通过上述仪器和探测方法可以对炭分子筛表面化学性质和表面形貌做出一些基本判断,为了解炭分子筛的吸附机理及影响提供重要依据。

## 3 结 语

炭分子筛是目前应用非常广泛的吸附剂,炭分

子筛的孔隙结构参数主要包括比表面积、孔径、孔容、孔径分布以及表面形态形貌等, 这些参数对吸附剂性能有重要意义。对炭分子筛的表征, 目前主要是利用各种吸附理论模型分析所测得的吸附等温线, 获得炭分子筛孔隙结构数据。上述方法应用于炭分子筛孔隙结构表征还存在一定的不足, 需继续加大力度发展吸附理论。与  $N_2$  在 77 K 下的吸附等温线为分析基础不同, 考虑到 77 K 下气体难以进入小的微孔, 采用常温、高压下  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  等气体吸附等温线确定炭分子筛孔隙结构的方法是当前研究热点之一。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 阎振华, 曹敏, 王永刚. 炭分子筛的制备和应用[ J ]. 材料科学与工程学报, 2006 24(3): 466—571.
- [ 2 ] 张超, 高才, 鲁雪生. 多孔活性炭孔径分布的表征[ J ]. 离子交换与吸附, 2006 22(2): 187—192.
- [ 3 ] 高尚愚, 陈维译. 活性炭基础与应用[ M ]. 北京: 中国林业出版社, 1984.
- [ 4 ] 朱步瑶, 赵国珍. 界面化学基础[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1996 326—336.
- [ 5 ] 杨晓东, 顾安忠. 活性炭吸附的理论研究进展[ J ]. 炭素, 2000(4): 11—15.
- [ 6 ] J I Paredes A Martínez-Ablons P X Hou. Imaging the structure and porosity of active carbons by scanning tunneling microscopy[ J ]. Carbon 2006 44 ( 2 ): 2469—2478.
- [ 7 ] Horvath G Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon[ J ]. Journal of Chemical Engineering of Japan 1983 16 ( 6 ): 470—475.
- [ 8 ] 刘振宇, 郑经堂. PAN基 ACF的孔结构表征[ J ]. 材料研究学报, 1999 13(5): 475—480.
- [ 9 ] 张利波, 彭金辉. 氢氧化钾活化烟杆制造活性炭及表征[ J ]. 化工进展, 2006 25(4): 150—154.
- [ 10 ] Kruk M Jaroniec M Choma J. Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons[ J ]. Carbon 1998 36 ( 10 ): 1447—1458.
- [ 11 ] Valdaires D L Reinoso F R Zgrablich G. Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution[ J ]. Carbon 1998 36(10): 1491—1499.
- [ 12 ] 刘振宇. 活性炭纤维的微结构解析及其改性研究[ D ]. 太原: 中国科学院山西煤化所, 2001.
- [ 13 ] Biniek S Szymanski G Siedlewski J et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups[ J ]. carbon 1997 35(12): 1799—1810.
- [ 14 ] Kozłowski C Sherwood P M A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibers VII Electrochemical treatment in ammonium salt electrolytes[ J ]. Carbon 1986 24(3): 357—363.
- [ 15 ] Jacques Lahaye. The chemistry of carbon surface[ J ]. Fuel 1998 77(6): 543—547.
- [ 16 ] Domingo García M Lopez Garzon F J Perez Mendoza M. Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon[ J ]. Journal of Colloid and Interface Science 2000 222(2): 233—240.
- [ 17 ] Donni Adinaq Wan Mohd Ashri Wan Daud Mohd Kheireddine Aroua. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore size modification with benzene for methanol selective separation[ J ]. Fuel Processing Technology 2007 88(6): 599—605.

## Study on characterizing methods of CMS

CHE Yong-fang, ZHANG Jin-hua, LIANG Da-min, LI Lan-ting, LIMing

( 1 Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2 Beijing China Coal Mine Construction Engineering Co., Ltd., Tiandi Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100013, China)

**Abstract:** Introduce the main characterizing methods of CMS ( carbon molecular sieves) both in domestic and abroad, including porous structure and its surface chemical properties, which have great influence on its adsorption efficiency. Discuss the advantages and disadvantages of different adsorption theoretical models on characterizing the properties of CMS. Further on, discuss the feasibility of using molecular probes such as  $CO_2$ ,  $N_2$  to characterize the properties of CMS.

**Keyword:** carbon molecular sieves (CMS); porous structure; surface properties