

负载Pd/Cu活性碳纤维的孔结构研究^{*}

符若文, 杜秀英, 黄爱萍

(中山大学材料科学研究所//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州510275)

摘要: 采用吸附仪测定了所制负载金属活性碳纤维的吸附等温线, 然后用不同理论方法对孔径分布进行表征分析。结果表明负载Pd/Cu的活性碳纤维仍以微孔为主, 微孔孔径呈单分布。随着活性碳纤维负载Pd/Cu量的增加, 中孔孔容增大, 纤维孔径分布曲线的举点(峰值)位置略有增加, 平均微孔孔径增大, 但负载量在10%以内时最大微孔孔容和BET比表面积下降。负载Pd/Cu活性碳纤维的孔结构特征与催化反应性能有密切联系。

关键词: 活性碳纤维; 负载金属; 孔结构

中图分类号: TQ424.1; O647.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)01-0046-05

多孔炭材料的孔结构对材料的吸附和反应特性有重要的影响。因此, 准确、有效地表征炭材料的孔结构是长期以来人们所重点开展的基础研究工作之一。文献报道了各种多孔炭的孔结构研究成果, 提出了各种表征孔结构的理论。至今, 常用的吸附等温方程包括 BET 方程^[1]、Langmuir 方程^[2,3]、Dubinin-Radushkevich 方程^[4]等等。对于不同孔结构特点(微孔、中孔)的炭材料, 文献提出了各种计算孔径分布的理论方法, 例如, 主要用于微孔计算的 Horvath-Kawazoe 法^[5]; 适合于中孔分布的 BJH (Barrett, Johner and Halenda) 法^[6], 以及 Dubinin 孔径分布分析法^[4]和密度函数理论(DFT)法^[7]等等。Gregg 和 Sing^[8]对材料的吸附、比表面和孔径的研究进行了系统的总结^[8]。近十多年, 人们采用这些吸附理论表征炭材料的孔结构, 取得了许多有益的结果。

本文作者在前期的工作中, 研制开发了负载金属的活性碳纤维, 实验发现, 这种负载金属的活性碳纤维对 CO 或 NO 的吸附能力有明显的改善, 同时, 它对 CO 和 NO 混合气体有优良的催化氧化还原性能, 这些性能在环境保护等领域有一定的应用前景^[9]。众所周知, 炭材料的孔结构与其吸附性能和负载催化剂的催化特性有重要的关系。然而, 目前, 人们对负载金属后活性碳纤维的孔结构了解不多, 为了深入阐明负载金属的活性碳纤维的孔结构与吸附和催化机理的关系, 本工作采用吸附仪测定

了所制负载金属活性碳纤维的吸附等温线, 然后采用不同理论方法对孔径分布进行表征。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将活性碳纤维(ACF)浸泡在一定浓度的 PdCl₂ 和 Cu(NO₃)₂ 混合水溶液中, 振荡 24 h 后取出, 晾干, 约 110 °C 烘干。将负载 Pd 或 Pd/Cu 的活性碳纤维装填于玻璃柱中, 在 N₂ 保护下加热至 400 °C 处理 180 min, 然后冷却备用。所制金属基活性碳纤维记为: ACF Pd/Cu x。其中 x 为各种条件的编号。

1.2 吸附等温线的测定

采用美国 Micromeritics 公司产 ASAP-2010 自动吸附仪, 高纯 N₂ 为吸附质, 在液氮温度(77.4 K)测定不同压力下 N₂ 的吸附体积, 测试的相对压力(p/p_0) 范围为 10⁻⁶ ~ 0.995。样品测试前经 200 °C 充分脱气处理。

1.3 理论计算

样品的比表面积用 BET 法计算。样品的微孔分布用 HK 法表征。样品的中孔分布用 BJH 法表征。还依据 D-R 方程对各样品的微孔结构进行讨论。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图1为 ACF 和不同负载Pd/Cu含量的3种 ACF-

^{*} 收稿日期: 2001-04-20;

基金项目: 广东省自然科学基金重点资助项目; 教育部跨世纪优秀人材培养计划基金和高等学校骨干教师资助计划项目基金资助

作者简介: 符若文(1958—), 男, 教授, 博士生导师。

Pd/Cu 的吸附脱附等温线，从结果可看到，负载金属前后纤维的吸附等温线接近 BDDT 分类^[8] 的 I 型和 IV 型吸附等温线。这说明纤维的孔结构以微孔为主。等温线滞后回线的存在说明纤维有一定的中孔。负载金属 Pd/Cu 化合物后，等温线的滞后回环增大，说明中孔有所发展。

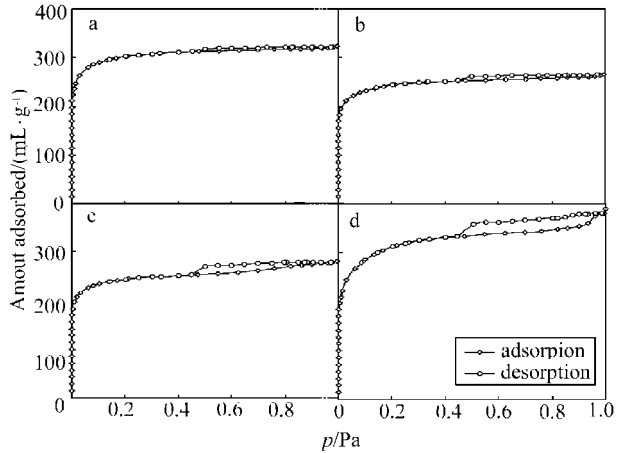


图 1 各样品的吸附等温线

Fig 1 The adsorption isotherms for different samples

从等温线滞后回环的形状看，所有纤维的等温线吸附分支在饱和蒸汽压附近较陡，而等温线脱附分支在相对压力为 0.45 ~ 0.50 之间出现明显的阶梯。文献认为，这种滞后回环应具有平行壁的狭缝状毛细孔的结构特征^[10]。

2.2 微孔孔径分布

材料的微孔孔径分布常用 HK 法分析。图 2 示出用 HK 法计算的 ACF 及其负载 Pd/Cu 金属后的纤维的孔径分布曲线。可以看到，负载金属后纤维的微孔分布曲线形状与原纤维相似，纤维的微孔呈单分布，孔径主要集中在 0.52 nm 附近。

将部分主要的微孔结构参数列于表 1。我们看到当活性碳纤维负载金属后，纤维的最大微孔孔径起始随着负载量增加而明显下降，当负载量达到

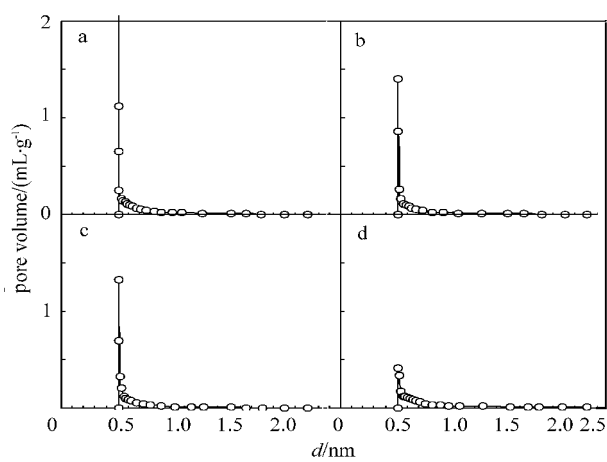


图 2 纤维微孔的 HK 分布曲线

Fig 2 HK desorption dv/dd for different fibers

9.9% 时，最大微孔孔径有增大的趋势，而负载量达 11.5% 后，纤维的最大微孔孔径基本上与原 ACF 一样。用 BET 法计算样品的比表面积(表 1)，它们随金属负载量的变化规律与最大孔径是一致的。

从表 1 还看到，随活性碳纤维负载 Pd/Cu 量的增加，纤维孔径分布曲线的举点（峰值）位置不仅没有下降，反而略有增加，平均微孔孔径也有明显的增大。

作者认为，以上的结果可能与金属负载的机理有密切关系。①负载金属组份时，金属离子并不是首先均匀地覆盖于所有的表面上（如果是这样，微孔的孔径应有所下降），而应该是优先吸附填充在孔径最小的微孔内，根据 Polanyi 的位能理论^[11]，直径越小的微孔具有越强的吸附势。由于微孔直径较小的部分被金属离子填充，造成微孔直径较大部分增多，因而表观上测定的微孔孔径反而增大，而微孔孔径和比表面积下降。②当金属负载量增大到一定程度时，金属离子与 ACF 表面的氧化还原反应中心作用而生成结晶的能力增强，被还原的金属会在纤维表面形成结晶^[12]。由于晶格力的作用，

表 1 纤维的微孔结构参数

Tah 1 The micropore parameters for different fibers

样 品	ACF	ACF-Pd/ Cu-1	ACF-Pd/ Cu-3	ACF-Pd/ Cu-4	ACF-Pd/ Cu-5
Pd/Cu 总负载量/%	2.8	7.8	9.9	11.5	
最大微孔孔径/(mL·g ⁻¹)	0.462	0.372	0.373	0.383	0.472
孔径分布曲线举点/nm	0.51	0.52	0.52	0.53	0.52
举点处的微分孔径/(mL·g ⁻¹)	25.35	1.4019	1.3306	0.8445	0.4177
平均孔径/nm	0.551	0.552	0.545	0.556	0.619
BET 表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1016	820	816	842	1073

吸附于微孔中的金属化合物被迁移到表面结晶，金属的结晶微粒之间也会构成一些孔径稍大的孔隙（下文中 BJH 所表征的中孔含量也明显增加），氧化性金属离子还会与周围的碳反应生成一些孔隙。因此，ACF-Pa/Cu-5 的微孔孔径分布峰值比 ACF-Pa/Cu-4 反而略有减小，但平均微孔孔径增大，最大微孔孔容和 BET 表面积最大到原 ACF 的水平。图 3 所示纤维的累积微孔孔容与孔径关系曲线的结果与以上的分析是一致的。

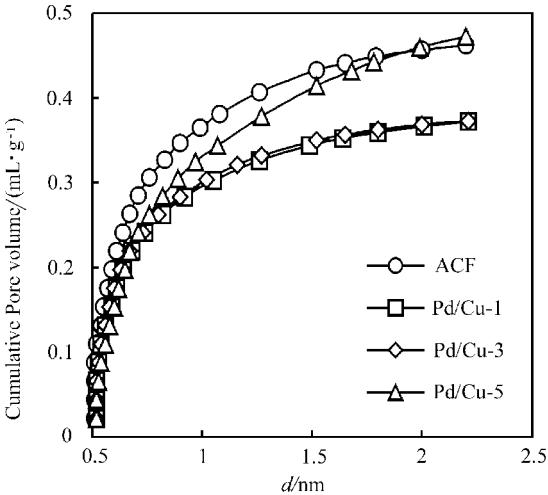


图 3 HK 法测定的累积孔容
Fig. 3 HK cumulative pore volume

2.3 中孔孔径分布

采用 BJH 法对纤维的中孔部分的孔结构进行分析，结果见图 4 所示。BJH 法计算孔径 1.7~300 nm 的累积孔容，结果列于表 2。从图 4 和表 2 看到，当金属总负载量较小时（2.8%），纤维的中孔分布对比原 ACF 变化很小。而当金属总负载量上升到 7.8%~9.9% 时，1.7~300 nm 的累积孔容逐渐上升，孔径 3.8 nm 处的峰值增大。当负载量达 11.5% 时，累积孔容和 3.8 nm 处的峰值显著提高。这说明，金属负载量达到一定程度后，金属组份在纤维表面形成一些多孔性的颗粒。这些颗粒直径是比较小的，用扫描电镜观察时一般看不到金属颗粒。只有金属负载量很大时（如 11.5%），能观察到的一些 0.1~0.5 μm 的颗粒。

在研究负载 Pd/Cu 金属的活性碳纤维对 CO/NO 混合气体的催化转化性能时发现，当 Pd/Cu 总负载量较小时（如 2.8%）纤维的催化能力较小，但当 Pd/Cu 总负载量大于 10% 时，纤维的催化效率也反而下降⁹。从本文上述有关微孔和中孔结构特征的

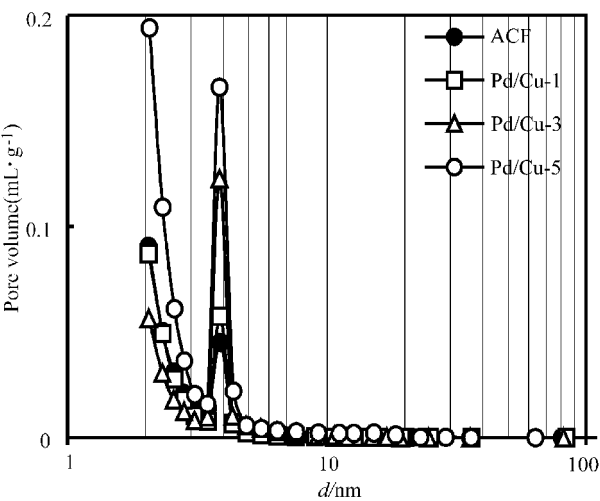


图 4 脱附分支的 BJH 孔径分布曲线
Fig. 4 BJH desorption dv/dd pore volume

表 2 BJH 法计算的 1.7~300 nm 的累积孔容
Tab. 2 The cumulative pore volumes from 1.7 nm to 300 nm calculated by BJH method

样品	ACF	ACF-Pd/ Cu-1	ACF-Pd/ Cu-3	ACF-Pd/ Cu-4	ACF-Pd/ Cu-5
总负载量/%	0	2.8	7.8	9.9	11.5
峰值 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.0451	0.0573	0.122	0.129	0.166
累积孔容 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.0917	0.0915	0.1173	0.1558	0.2624

分析可知，当 Pd/Cu 总负载量较小时，金属化合物主要吸附填充在较小孔径的微孔深处，CO/NO 混合气体要扩散到微孔的深部进行反应会存在一定的障碍，加上负载量小时催化活性中心少，所以纤维的催化能力较小。随着负载量的增大，微孔不断被填充，形成了合适微孔深度，这时纤维产生大量纳米级的催化活性中心（填充在微孔内的金属），同时在催化中心表面构成纳米空间（未被填满的微孔），这种结构特征赋予负载金属活性碳纤维优良的催化反应性能。人们发现^[13]，在较温和的条件下活化所获比表面积较低的 ACF 在其它相同的条件下负载金属后，它比高比表面积者催化活性更高，这是由于前者的微孔较浅，更容易形成纳米催化中心和合适的纳米催化空间的缘故。

当 Pd/Cu 总负载量较高时（如 Pd/Cu 总负载量为 10% 以上），这时金属化合物迁移到表面形成较大的结晶颗粒，它们的催化能力推测应小于微孔中的纳米催化中心。因此，这时的催化效率下降是容

易理解的。

2.4 D-R 曲线

Sing 等^[14]及 Kakei 等^[15]认为, Dubinin-Radushkevich 曲线是由 3 至 4 组不同斜率的直线组成, 这些曲线分别代表了氮在不同直径微孔上的吸附过程。曲线的折点分别出现在 $\lg^2(p/p_0)$ 为 5.75, 1.69 和 0.27 (p/p_0 为 0.004, 0.05 和 0.3) 的位置。从 $\lg^2(p/p_0)$ 在 9~5.75 (对应的 p/p_0 为 0.001~0.004) 是孔径极窄的双层孔 (2 个氮分子直径) 的吸附 (通常记为 L 段), 吸附势较高 (10~21 kJ/mol)。 $\lg^2(p/p_0)$ 在 5.75~1.69 (对应的 p/p_0 为 0.004~0.05) 对应于氮分子在 3 层孔或 4 层孔 (3 个或 4 个氮分子直径) 上的单层吸附 (通常记为 M 段), 吸附势略低。 $\lg^2(p/p_0)$ 在 1.69~0.27 (对应的 p/p_0 为 0.05~0.30) 是已经单层吸附了氮分子的孔空间填充氮 (通常记为 H 段), 吸附势较低。根据 D-R 方程作 ACF 和 ACF Pd/Cu 纤维的 $\lg V \sim \lg^2(p/p_0)$ 图 (图 5)。从图中看到 ACF 和 ACF-Pd/Cu 的 DR 曲线也可分为几个阶段, 但直线范围与前述文献有所不同。① $\lg^2(p/p_0) < 0.27$ ($p/p_0 > 0.3$) 的曲线段 (称为 S 段)。这段对应与中孔或大孔的吸附^[16]。② $\lg^2(p/p_0)$ 在 0.27~3.33 (p/p_0 在 0.3~0.015) 的直线段, 它主要对应于 H 段, 覆盖部分 M 段。③ $\lg^2(p/p_0)$ 在 3.33~16 (p/p_0 在 0.015~0.0001) 的直线段, 线性范围较宽, 它主要对应于 L 和 M 段。这可能与样品的微孔分布很窄有关系。④ $\lg^2(p/p_0)$ 在 16~25 (p/p_0 在 0.0001~0.00001) 的直线段。它可能与纤维的分子筛效应有关^[16]。⑤ $\lg^2(p/p_0) > 25$ ($p/p_0 < 0.00001$) 的突跃段。这阶段的吸附机理还有待研究。

比较 ACF 和 ACF Pd/Cu 的 DR 曲线看到, ACF, ACF Pd/Cu-1 及 ACF Pd/Cu-3 的曲线在 ②~⑤ 阶段基本一致, 说明它们有相同的微孔类型, 只是后两者的微孔孔容较小一些 ($\lg V$ 小一些)。此外, ACF Pd/Cu-1 和 ACF Pd/Cu-3 在 ① 阶段 (S 段) 增强, 说明中孔增加。ACF Pd/Cu-5 曲线的 S 段更突出, 说明中孔更丰富。这些结果与前述讨论是一致的。

3 结 论

负载 Pd/Cu 的活性碳纤维仍以微孔为主, 微孔孔径呈单分布, 主要集中在 0.52 nm 附近。这与原活性碳纤维的微孔结构基本相同。随着活性碳纤维

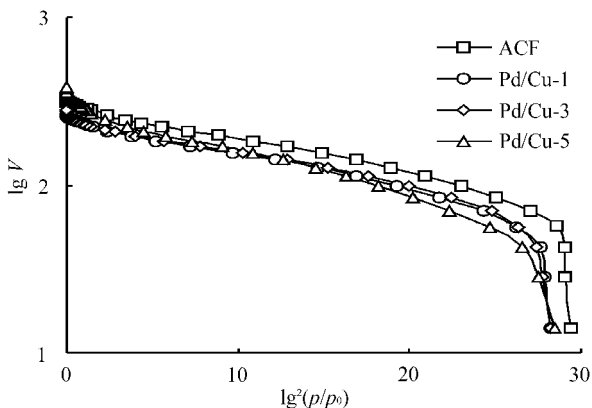


图 5 ACF 和 ACF-Pd/Cu 的 D-R 曲线

Fig 5 The D-R plots of ACF and ACF-Pd/Cu

负载 Pd/Cu 量的增加, 中孔孔容增大, 纤维孔径分布曲线的举点 (峰值) 位置略有增加, 平均微孔孔径明显增大, 但负载量在 10% 以内时最大微孔孔容和 BET 比表面积下降。载 Pd/Cu 活性碳纤维的孔结构特点与催化反应性能有密切联系。

参考文献:

- [1] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. J Am Chem Soc, 1938, 60: 309-319.
- [2] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solid and liquids. I. Solid-adsorption of gases by solids [J]. J Am Chem Soc, 1916, 38: 2221-2295.
- [3] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. J Am Chem Soc, 1918, 40: 1361-1403.
- [4] DUBININ M. Progress in surface and membrane science 9 [M]. New York: Academic Press, 1975.
- [5] HORVATH G, KAWAZOR K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon [J]. J Chem Eng Japan, 1983, 16(6): 470-475.
- [6] 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]. J Am Chem Soc, 1951, 73: 373-380.
- [7] 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 [J]. Carbon, 1989, 27: 853-861.
- [8] GREGG S J, SING K S W. Adsorption, surface area and porosity [M]. New York: Academic Press Inc, 1982.
- [9] 符若文, 杜秀英, 曾汉民, 等. 负载金属基活性碳纤维对

- 一氧化氮和一氧化碳的吸附及催化性能研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 1—12.
- [10] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚——固体的表面与孔[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 118.
- [11] 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计[M]. 鹿政理译. 北京: 化学工业出版社, 1983: 35. [12] FU R W, ZENG H M, LU Y. The reduction property of activated carbon fibers[J]. Carbon, 1993, 31(7): 1089—1094.
- [13] 陆耘, 陈移山, 符若文, 等. 以活性碳纤维为载体的催化剂对 NO 的催化还原作用三. 铜—钴复合催化剂[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(2): 119—126.
- [14] CARROTT P J M, ROBERTS R A, SING K S. Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons[J]. Carbon, 1987, 25(1): 59—68.
- [15] KAKEI K, OZEKI S, SUZUKI T, et al. Multi-stage micro-pore filling mechanism of nitrogen on microporous and micro-graphitic carbons[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86(2): 371—376.
- [16] YU Z Y, ZHENG J T, WANG M Z, et al. Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT[J]. Carbon, 1999, 37: 1257—1264.

Studies on the Pore Structure of Metal Coating Activated Carbon Fibers

FU Ruo-wen, DU Xiu-ying, HUANG Ai-ping

(Materials Science Institute //Key Laboratory for Polymeric Composite
and Functional Materials of the Ministry of Education,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The pore distribution of metal coating activated carbon fibers were analyzed by HK, BJH and Dubinin theories from the nitrogen adsorption isotherms measured by auto adsorption meter. The results indicated that the palladium/copper coating activated carbon fiber mainly contains micro-pores which present narrow distribution. When the coating amount of palladium/copper increases, the volume of middle-pores of the fiber increases and the peak diameter of pore distribution and mean micro-pore diameter increase slightly. However, the maximum micro pore volume and BET surface area of the fiber will decrease as the metal content rises to over 10%. There is a close relationship between the pore structure of metal coating activated carbon fiber and its catalytic reaction ability.

Key words: activated carbon fibers; metal coating; pore structure