

活性炭担体表面改性实验研究

钟正坤, 孙颖, 陈银亮

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用气化处理和浓 HNO_3 表面氧化法进行活性炭担体 (AC) 表面改性的实验研究, 并对改性前后的 AC 样品进行红外光谱分析、热解吸实验和 BET 比表面积测量。实验结果表明: 采用气化和浓 HNO_3 表面氧化均可在 AC 表面引入氧原子, 形成更多表面含氧基团; 浓 HNO_3 表面氧化使 AC 增重, 气化使 AC 失重, 气化还能引起 AC 的比表面积增大和表面微孔结构变化。

关键词:活性炭担体; 表面改性; 表面基团分析; 热解吸

中图分类号: TL278; TQ131.11 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2004)S0-0154-04

Research on the Surface Modification of Activated Carbon Carriers

ZHONG Zheng-kun, SUN Ying, CHEN Yin-liang

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

Abstract: Activated carbon carriers were gasified with a gas flow of 5% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ in the range of 385 ~ 425 °C and oxidized with concentrated HNO_3 under controlled conditions. Characterization of the surface chemical functional groups by infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption (TPD) suggests that both the gasification and concentrated HNO_3 oxidation could introduce oxygen atoms to the carbon surface and then increase its surface oxygen functional groups. Additionally, nitrogen adsorption isotherms at 77 K and the results from TPD indicate that the gasification increases the micropore volume and probably change the mesopore surface structure.

Key words: activated carbon carrier; surface modification; functional group characterization; temperature-programmed desorption

活性炭 (AC) 具有独特的微孔结构, 比表面积大, 化学稳定性好, 是一种重要的非均相催化剂担体。AC 承载的过渡金属催化剂 (Pt/C、Mo/C、Ni/C 等) 不仅在石油精炼、汽车尾气净

化以及一些加氢脱硫工艺过程中得到了广泛应用^[1,2], 而且在核能领域有着潜在的应用价值。用 Pt/C 和聚四氟乙烯 (PTFE) 疏水材料制备的 Pt/C/PTFE 疏水催化剂, 可直接应用于氢气

收稿日期: 2004-04-15; 修回日期: 2004-05-11

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金资助课题 (20030867)

作者简介: 钟正坤 (1965 -), 男, 四川什邡人, 副研究员, 博士研究生, 氢同位素化学专业

与液态水之间的氢同位素交换,在重水生产、含氚重水处理和含氚重水氚提取等氢同位素分离过程中具有良好的应用前景^[3,4]。

大量研究表明,AC表面的含氧官能团对其表面金属粒子的分散和稳定具有重要作用^[5,6]。经表面改性处理后,AC表面沉积金属粒子的分散度明显增大,可大幅度提高AC担载金属催化剂对加氢脱硫过程的催化活性^[7]。近年来,国外学者对AC表面改性及其表面含氧官能团分析进行了大量研究^[8,9],国内也有相关研究的报道^[10]。为获得性能更好的AC担体,制备高分散态的AC担载型金属催化剂(Pt/C),并进一步研制性能优良的Pt/C/PTFE疏水催化剂,开展AC表面改性研究是很有必要的。本工作采用气化和浓HNO₃表面氧化法对椰壳型AC进行表面改性实验研究。

1 实验部分

1.1 活性炭的气化

将适量AC样品装入加热管中,在通高纯氮气(99.999%)条件下,加热至425℃,干燥2h,冷却后准确称量。将样品在5%O₂+N₂流中进行加热气化处理。气化结束后,将样品在高纯氮气流过条件下冷却至室温,准确称量,减重法测得样品质量变化(m)。取出样品并快速准确称重,得到气化AC的质量(m),气化质量变化率由下式计算:

$$m(\%) = \frac{m}{m + m} \times 100\%$$

3种气化样品的编号及气化条件如下:GAC-1,385℃加热6h;GAC-2,425℃加热7h;GAC-3,425℃加热15h。

1.2 浓HNO₃表面氧化

快速准确称量在120℃下干燥4h的AC、GAC-1、GAC-2和GAC-3样品,按每克样品25mL的比例加入12mol/L浓HNO₃进行表面氧化。氧化反应温度为65℃,反应时间2h。得到的氧化样品用大量去离子水进行多次超声洗涤至pH=6,110℃下烘干。将氧化处理后样品依次编号为NAC、NGAC-1、NGAC-2和NGAC-3。

1.3 表面官能团分析及BET比表面积测定

取少量样品,采用KBr压片法制样,在傅

立叶变换红外光谱仪(FT-IR)上进行样品官能团分析(德国Bruker公司产TENSOR 27型红外光谱仪)。样品表面官能团热解吸(TPD)采用热重(TG)和差热扫描分析(DSC)法(德国Netzsch公司产STA409 CD型热分析仪)。TPD升温速率为10℃/min;温度范围为室温(14℃)~1300℃。样品比表面积采用静态压差法进行测量,由液氮温度下样品吸附N₂气的吸附等温线计算其BET比表面积。

2 结果与讨论

2.1 改性处理后样品的质量变化

表1列出了AC样品经表面改性处理前后的质量变化。由表1可见,气化处理使AC样品失重,且失重比随着处理温度升高和时间的延长而增大,说明气化过程不仅使AC表面氧化,而且有气体产生。这一过程可能伴随表面微孔结构的变化。相反,用浓HNO₃氧化时,样品质量增加,表明在AC表面引入了氧原子而形成了更多的含氧官能团^[10]。

2.2 改性处理后样品的红外光谱

3种气化处理样品(GAC-1、GAC-2和GAC-3)的红外光谱(FT-IR)分析结果(图1)表明:AC样品经气化处理后,在1300cm⁻¹~1000cm⁻¹之间的红外吸收强度依次增大,表明在AC表面可能有环醚和内酯生成,同时在1570cm⁻¹处的红外吸收逐渐增强,属于醌类的特征吸收峰。因此,气化处理可能使AC表面形成含醚、内酯和醌类等含氧基团。

表1 AC样品经表面改性处理的质量变化

Table 1 Mass variations of the AC samples after surface modification

样品编号	处理方法	改性	改性	质量变
		前重/g	后重/g	
GAC-1	气化	8.52	8.28	-2.82
GAC-2		8.71	7.91	-9.18
GAC-3		14.10	11.81	-16.2
NAC	浓HNO ₃ 氧化	4.028	4.296	6.653
NGAC-1		3.457	3.593	3.934
NGAC-2		3.403	3.511	3.174
NGAC-3		3.786	3.889	2.721

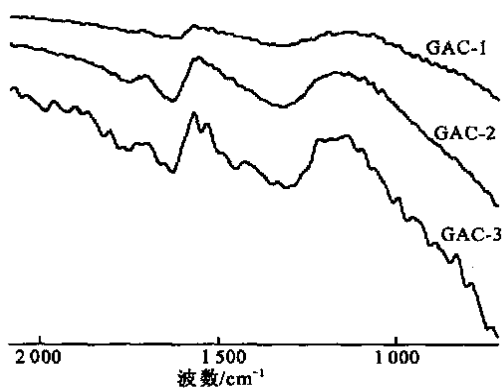


图1 3种气化样品的 FT-IR 谱

Fig. 1 FT-IR spectra of the GAC-1, GAC-2 and GAC-3

经不同改性处理后 AC 样品的 FT-IR 分析结果示于图 2。由图 2 可见:1) 用浓 HNO_3 处理后的样品在 $1750 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 之间及 $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 之间的红外吸收均明显增强,表明有羧酸、羧酸酐及羧酸酯的生成。这些结果与文献报道相吻合^[8~10];2) NGAC-3 样品 $750 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间的红外吸收明显增强,属于多氧环醚类的特征吸收峰,这一结果表明,AC 样品经气化处理后,再用浓 HNO_3 进行表面氧化处理,可使气化处理过程中形成的支链结构进一步环化,产生多氧环醚;3) 在高纯氩保护气体中经 1300°C 高温热处理后的样品 (TAC) 的红外吸收谱图表明,上述各特征吸收区的红外吸收峰消失或明显减弱,但热处理后样品外观并无明显变化,这说明活性炭上的含氧基团

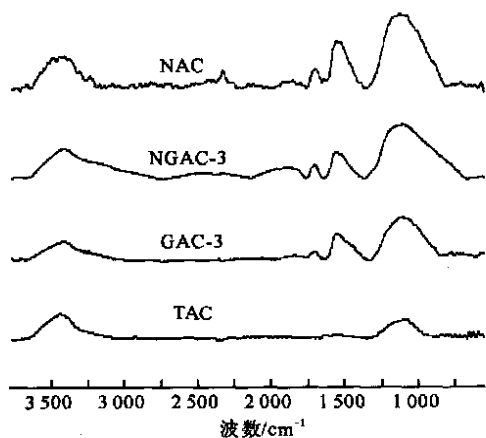


图2 各种处理样品的 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR spectra for the modified AC samples

确实存在于其表面,并且是可以通过热解吸 (TPD) 而去除的。

2.3 改性后样品热解吸及 TG 和 DSC 曲线

两种气化处理样品 (GAC-1 和 GAC-3) 的 TPD 结果示于图 3~5。由图 3 可以看出,样品的气化失重比越大,其总失重率 (TG) 越大。经 385°C 气化处理 6 h 的样品 (GAC-1, 点划线的) TG 总失重率约为 20%, 而于 425°C 气化处理 15 h 的样品 (GAC-3, 实线) 总失重率达到 40%。

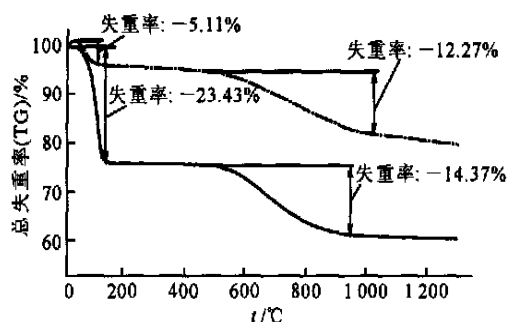


图3 两种气化 AC 的 TG 分析曲线

Fig. 3 TG curves for GAC-1 and GAC-3 samples
点划线——GAC-1; 实线——GAC-3

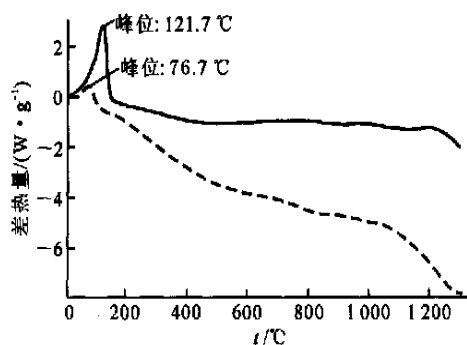


图4 两种气化 AC 的 DSC 分析曲线

Fig. 4 DSC curves for GAC-1 and GAC-3 samples
虚线——GAC-1; 实线——GAC-3

DSC 分析 (图 4) 显示,第 1 个 TG 峰为吸热峰,其热解吸温度为 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ (图 3, 4), 可以推断为样品吸附水的 TPD 峰。比较吸附态水峰可以看出,随着气化程度的增加 (样品失重比增大),样品的吸水量大幅度增加,吸附水的热解吸温度相应升高,预示着样品的比表面积随气化程度的增加而增大,且增加部分主要是微孔及中孔的比表面积。两个样品在 200°C 以上的温度范围内均出现放热峰 (图 4), 它们应

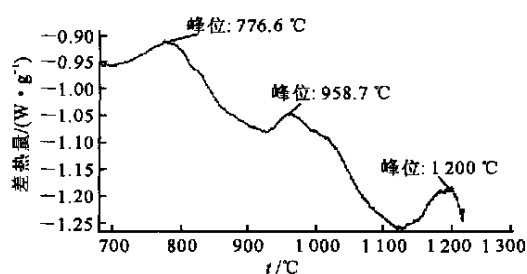


图5 样品 GAC-3 在 700~1300 范围内的 DSC 分析曲线

Fig. 5 DSC curve for GAC-3 in the range of 700~1300

为 CO 和 CO₂ 峰^[8,9]。在 200 °C 以上, GAC-1 的 TG 总失重率为 12.27%, 而 GAC-3 的 TG 失重率则增加到 14.37%, 表明随着气化程度增加, 在 AC 表面引入的氧原子数越多, 产生含氧基团的数量则随之增大。GAC-3 在 700~1300 °C 之间的 DSC 分析结果(图 5)表明, 在 776、958 及 1200 °C 分别出现 3 个明显分开的放热峰, 它们分别对应于内酯、环醚及醌的分解温度^[8,9], 从而验证了上述 FT-IR 的分析结果, 证实了气化过程有内酯、环醚和醌类基团生成的结论。

2.4 处理前后 AC 样品的比表面积

实验测得样品 AC 和 GAC-3 在液氮温度下对 N₂ 气的吸附等温线示于图 6。从图 6 可以看出, 在相应平衡压力下, GAC-3 的吸附量明显大于 AC, 且这种差异随着 N₂ 气平衡压力的降低而增大。由吸附等温线计算得到 AC 和 GAC-3 的 BET 比表面积分别为 987 m²·g⁻¹ 和 1093 m²·g⁻¹。这些结果表明, 对 AC 进行气化处理可使其比表面积增大, 这为增加其表面金属铂粒子沉积的有效空间提供了实验依据。

3 结论

实验证实, 活性炭担体(AC)表面含有一定数量的含氧官能团, 经不同的化学方法处理, 可对其表面进行修饰(表面改性)。用浓 HNO₃ 进行表面氧化, 可在 AC 表面引入氧原子, 产生更多表面含氧官能团; 采用气化方法处理, 不仅能使 AC 表面氧化形成一些含氧官能团, 而且能

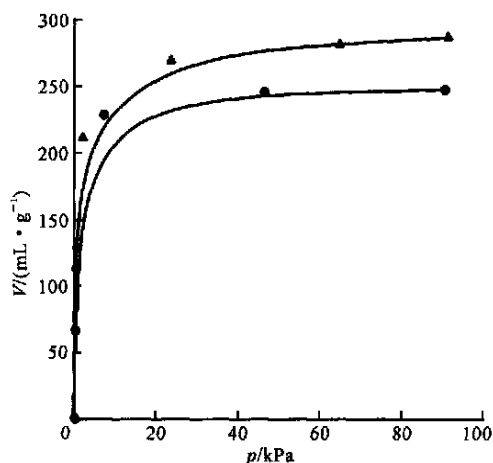


图6 AC 和 GAC-3 样品的 N₂ 气吸附等温线

Fig. 6 Nitrogen adsorption isotherms for AC and GAC-3 samples
温度: 77 K
—GAC-3; —AC

够对 AC 表面的微孔结构进行修饰, 增大其比表面积, 有利于获得更多适宜于表面金属铂粒子沉积的有效空间。

参考文献:

- [1] Gates BC. Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95: 511~522.
- [2] Derbyshire FJ, Beer VHJ, Abotsi GMK. The Influence of Surface Functionality on the Activity of Carbon Supported Catalysts[J]. Advanced Catalysis, 1986, 27: 117~131.
- [3] James DH, Butler JP, Molson FWR. Ordered Bed Packing Module[P]. US Patent: 4471014, 1984-09-11.
- [4] Ionita G, Stefanescu I. The Separation of Deuterium and Tritium on Pt/SDB/PS and Pt/C/PTFE Hydrophobic Catalysts[J]. Fusion Technology, 1995, 28: 641~646.
- [5] Ehrberger P, Walker PL. Carbon as a Support for Catalysts[J]. J Catalysis, 1978, 55: 63~70.
- [6] van Dam HE, van Bekkum H. Preparation of Platinum on Activated Carbon[J]. J Catalysis, 1991, 131: 335~349.
- [7] Calafit A, Laine J, Lopez-Agudo A, et al. Effect of Surface Oxidation of the Support on the Thior

(下转第 174 页, Continued on p. 174)

- Decay Curves Part Counting During Sampling [J]. Nucl Instrum Methods, 1994, A348: 177 ~ 182.
- [8] 卢希庭, 胡济民. 原子物理[M]. 北京: 原子能出版社, 1983. 26 ~ 30.
- [9] DM 希梅尔布劳. 实用非线性规划[M]. 张义燊等译. 北京: 科学出版社, 1981. 376 ~ 394.
- [10] 胡毓达. 非线性规划[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 192 ~ 198.
- [11] 郑 权, 蒋百川, 庄松林. 一个求总极值的方法[J]. 应用数学学报, 1978, 1(4): 161 ~ 163.
- [12] 李伟生, 袁双贵, 许树威, 等. 新丰中子核谱¹⁸⁵Ta的递次衰变曲线分析[J]. 核电子学与探测技术, 1993, 13(增刊): 288 ~ 290.
- [13] 李伟生, 袁双贵. 新核素²³⁷Th 递次曲线分解[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(2): 180 ~ 183.

(上接第 157 页, From p. 157)

- phene Hydrodesulfurization Activity of Mo, Ni, and NiMo Catalysts Supported on Activated Carbon[J]. J Catalysis, 1996, 162: 20 ~ 30.
- [8] Pradhan B K, Sandle N K. Effect of Different Oxidizing Agent Treatments on the Surface Properties of Activated Carbons[J]. Carbon, 1999, 37: 1 323 ~ 1 332.
- [9] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, et al. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons[J]. Carbon, 1999, 37: 1 379 ~ 1 389.
- [10] 钟正坤, 邢丕峰, 傅中华, 等. 碳基吸附剂对氡同位素的吸附行为研究() [J]. 原子能科学技术, 2003, 37(1): 42 ~ 45.