

## 氟化活性炭纤维对极性分子的吸附

李国希<sup>1</sup> 金子克美<sup>2</sup> 东原秀和<sup>3</sup>

(1. 湖南大学 2. 日本千叶大学 3. 日本信州大学)

**摘 要** 将活性炭纤维 (ACF) 与氟气反应制备出氟化活性炭纤维 (FACF)。根据将 FACF 与参照试样 XPS 的对比, 碳原子是以  $sp^3$  杂化轨道同氟原子形成共价键。  $\alpha_s$  图分析氮吸附等温线的结果表明, ACF 氟化后其比表面积和微孔容积都显著降低, 微孔宽度基本不变。 ACF 的水吸附等温线呈 V 型, 而 FACF 对水的吸附量极小; FACF 的微孔表面具有完美的憎水性和高稳定性。乙醇和甲醇在 ACF 上的吸附等温线是 I 型, 在 FACF 上接近于 I 型, 但吸附量显著降低。

**关键词** 氟化活性炭纤维 憎水性 极性分子 吸附

**分类号** TQ424

**文章编号** 1005-3093(2002)01-0093-06

## ADSORPTION OF POLAR MOLECULES ON FLUORINATED ACTIVATED CARBON FIBERS

LI Guoxi<sup>1\*</sup> Kaneko Katsumi<sup>2</sup> Touhara Hidekazu<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082

2. Faculty of Science, Chiba University, Chiba 263, Japan

3. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda 386, Japan)

Manuscript received Dec 20, 2000; in revised form July 2, 2001.

\* To whom correspondence should be addressed, Tel: (0731)8821213,

E-mail: guoxili@zlcn.com

**ABSTRACT** Fluorinated activated carbon fibers (FACF) were prepared from activated carbon fiber (ACF) reacting directly with fluorine. Compared XPS of FACF with that of reference materials, carbon atom is  $sp^3$  hybridization, and is combined with fluorine by covalent bond. The result of  $\alpha_s$  plots for nitrogen adsorption showed that the specific surface area and micropore volume of FACF were remarkably lower than those of ACF, but the micropore width was not changed. Type V isotherm is observed from the adsorption of water on ACF, however, the amount of water adsorbed on FACF is small. Fluorinated micropore possesses a perfect hydrophobicity and a high stability. The adsorption isotherms of ethanol and methanol on ACF are type I and those on FACF are close to type I, but amount of adsorption was markedly decreased by fluorination.

**KEY WORDS** fluorinated activated carbon fiber, hydrophobicity, polar molecule, adsorption

活性炭纤维具有很均匀的狭缝型微孔和很大的表面积, 显示出优异的分子吸附性, 是研究微孔中分子行为的理想吸附剂材料<sup>[1~3]</sup>。按照非极性气体分子在活性炭纤维上吸附的微孔填充机理, 由于微孔的两个相对壁面相距很近, 表面势能重叠, 使吸附量大大增加。因此, 即使非极性气体分子的相对压力很低, 在活性炭纤维上的吸附量也很大。而极性气体分子(例如水)在相对压力低时, 吸附量很小, 但在相

2000 年 12 月 20 日收到初稿; 2001 年 7 月 2 日收到修改稿。

本文联系人: 李国希, 长沙市 410082, 湖南大学化学化工学院

对压力较高时,水分子与活性炭纤维表面的含氧官能团形成氢键,以及与已吸附的水分子形成氢键,水分子也能够填充活性炭纤维微孔<sup>[4~6]</sup>.

东原秀和在较低温度下将活性炭纤维和氟气反应,制得了氟化活性炭纤维<sup>[3,7,8]</sup>.这种新物质的特点是表面能很低,具有特殊的表面结构,其电子结构完全不同于活性炭纤维.随着氟化程度的变化,其性质可以从金属(离子型化合物)变为半导体(半离子型化合物)到绝缘体(共价键层状化合物).因此通过控制其C-F键性质和电子状态,这种新物质可以用做绝缘体、电池活性物质、轻质高导电性物质等.本文制备氟化活性炭纤维,研究其对氮、乙醇、甲醇和水的吸附行为以及吸附机理.

## 1 实验方法

将赛璐珞基活性炭纤维(KF1500, Toyobo, 记为ACF)在温度383K真空干燥2d后,在303~423K和101.3kPa条件下与氟气反应24~100h,获得各种氟化活性炭纤维(分别记为FACF-A, FACF-B和FACF-C,通称为FACF),以反应前后的质量增加表征其氟化程度(表1).

表 1 氟化活性炭纤维的制备条件

Table 1 Synthetic conditions of fluorinated activated carbon fibers (fluorine pressure = 101.3kPa)

sample	reaction temperature/K	reaction time/h	composition	color
ACF	-	-	C	black
FACF-A	303	100	C <sub>1.6</sub> F	brown black
FACF-B	373	24	C <sub>1.4</sub> F	brown
FACF-C	423	48	C <sub>1.13</sub> F	yellowish white

用岛津 ESCA-850 型光电子谱仪测量 FACF 和 ACF 试样(以及参照试样 C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONa 和 LiF)的 XPS,使用 MgK $\alpha$ (7kV, 30mA)X 射线源.测定前用 Au4f<sub>7/2</sub>(83.6eV)校正仪器. XPS 的峰值位置用 C1s 的标准结合能(284.6eV)进行电荷修正.将试样在 10 mPa 和 383 K 下预处理 2 h,用质量法测定 FACF 和 ACF 的各种气体吸附等温曲线,吸附氮气的温度为 77 K,吸附水、乙醇和甲醇的温度为 303 K.使用无孔炭黑的高精度氮气吸附数据做标准将研究试样的氮气吸附等温曲线转换为  $\alpha_s$  图<sup>[9,10]</sup>,以测定试样的比表面积、外表面积和微孔容积.利用质谱分析相对压力  $P/P_0=0.95$  时经 FACF 及 ACF 吸附后的水蒸气成分.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FACF 的微孔构造

由表 1 可见,随反应温度升高,氟化程度增加,试样颜色也随含氟量增加呈现黑褐色、褐色和黄白色. FACF 和 ACF 在 77K 时的氮气吸附结果表明氟化显著降低了氮吸附量,但仍然呈现出典型的 I 型吸附等温线,说明在 FACF 中仍然以微孔为主.虽然各种 FACF 试样的氟化程度不同,但它们的氮吸附量却几乎相同.在表 2 中,微孔容积是根据液氮密度 0.808 g·cm<sup>-3</sup> 计算的;假定微孔为狭缝型、根据微孔宽度 =  $2W_0/A$  计算出微孔宽度<sup>[11]</sup>,其中  $W_0$  为微孔容积,  $A$  为内表面积,等于总比表面积与外表面积之差.  $\alpha_s$  图分析结果表明,活性炭纤维的氟化大大降低了比表面积、外表面积和微孔容积,微孔宽度则没有显著改变;而在氟化活性炭的情况下,即使氟化程度很低,孔径分布也有很大的改变<sup>[12]</sup>.

### 2.2 结合状态

由图 1 可知, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONa 除了在 284.1eV 处的基本峰外, 在 291.2 和 293.4eV 处呈现两个

表 2 由  $\alpha_s$  图测得的 FACF 和 ACF 的微孔参数  
Table 2 Micropore structures of FACF and ACF obtained from  $\alpha_s$  plots

sample	specific surface area/ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	external surface / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	micropore volume / $\text{ml g}^{-1}$	micropore width / $\text{nm}$
ACF	1390	60	0.64	0.96
FACF-A	490	20	0.22	0.94
FACF-B	425	30	0.19	0.96
FACF-C	440	30	0.19	0.93

峰, 且 291.2eV 峰的左边明显不对称, 即在 289.4eV 附近有一个小峰. 在  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$  分子中, 在不同的碳原子上以共价键结合了数目不同的氟原子, 其中有 3 种处于不同化学环境的碳原子含  $\text{CF}_2$  基最多. 在 XPS 图上  $\text{CF}_2$  基的峰应最高, 所以 291.2eV 处的峰归属于  $=\text{CF}_2$  的 C1s. 一般地, 所结合原子的电负性大, 其化学位移也大. 氟的电负性比氧大, 所以  $-\text{CF}_3$  的结合能应最大, 293.4eV 峰可归属于  $-\text{CF}_3$  的 C1s, 于是剩下的在 289.4eV 附近的峰归属于  $-\text{COONa}$  的 C1s.

根据 FACF 试样和  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$  C1s XPS 峰的位置, 可将试样 FACF-B 的 289.4eV 峰归属于 CF 的 C1s, FACF-C 的 291.3eV 峰归属于  $\text{CF}_2$  的 C1s. FACF-B 的 F1s 结合能稍低于  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$  和 FACF-C 的, 高于  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$  的, 但都远高于 LiF(表 3). 东原秀和研究和比较了石墨、金刚石、 $(\text{C}_2\text{F})_n$  以及 LiF 等物质的 XPS, 认为这个碳原子是  $\text{sp}^3$  杂化, 以共价键同氟原子结合, 而图 1 中 FACF-B 在 286.7eV 处的小峰, 归属于在  $\text{C}_2\text{F}$  中没有直接同氟原子结合的碳原子, 这个碳原子处于  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  杂化轨道的中间状态<sup>[3,7,8]</sup>. 虽然 ACF 在这个位置也有一个通常归属于 C-OH 等含氧基团的肩峰, 但是在氟化处理过程中这些含氧基团应基本脱附掉了, 这可从 FACF-B 是独立的峰、ACF 是肩峰得到证明.

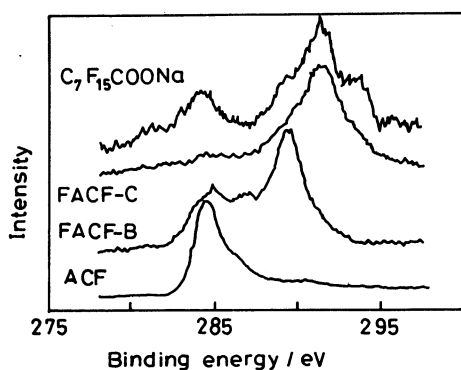


图 1 FACF、ACF 和  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$  C1s 电子的 XPS

Fig.1 XPS of C1s electron for the FACF, ACF and  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$

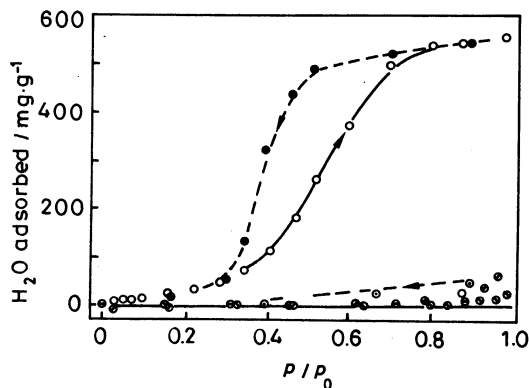


图 2 FACF 和 ACF 在 303K 的水吸附等温曲线

Fig.2 Water adsorption isotherms of FACF and ACF at 303K  
( $\circ, \bullet$ ): ACF, ( $\odot, \ominus$ ): FACF-A, ( $\otimes, \omin�$ ): FACF-B, open symbol: adsorption, solid symbol: desorption

表 3 ACF、FACF 和参照试样的 C1s 和 F1s 的结合能  
Table 3 Binding energies of C1s and F1s electrons of ACF, FACF and reference materials

sample	C1s		F1s
	binding energy/eV	assignment	binding energy/eV
ACF	284.5	C	-
FACF-B	284.7	C	688.0
	286.7	C2F	
	289.4	≡CF	
FACF-C	284.5	C	689.8
	291.3	=CF <sub>2</sub>	
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COONa	284.1	C	688.5
	289.4	-COONa	
	291.2	CF <sub>2</sub>	
	293.4	-CF <sub>3</sub>	
LiF	-		685.8
K16256 <sup>[13]</sup>	290.6	≡CF	688.2
	293.1	-CF <sub>3</sub>	
S200	291.0	=CF <sub>2</sub>	
F-ACF(293K) <sup>[7]</sup>	285.9	=C <sub>2</sub> F	687.4
F-ACF(373K)	289.1	=CF	688.0
Graphite	284.2	C	-
Diamond	286.5	C	-

### 2.3 氟化对极性分子吸附的影响

由图 2 可见, 水在 ACF 上呈 V 型吸附等温线, 并有一个显著的脱附滞后环. FACF-A、FACF-B 在相对压力  $P/P_0=0.7$  以下不吸附水, 相对压力为 1 时吸附量也很小; FACF-C 则完全不吸附水. 这表明, ACF 氟化后其表面憎水性变得很强, 且随着氟化温度的提高, 表面憎水性变得更完美. Watarabe 和 Hall 曾经发现氟化活性炭在水蒸气中不稳定, C-F 键水解并形成氟化氢<sup>[14,15]</sup>. 对经 FACF 及 ACF 吸附后的水蒸气的质谱成分分析表明, FACF 试样的稳定性很高.

由氮气和水的吸附可见, 非极性氮分子在 FACF 上的吸附符合微孔填充机理. 极性水分子的吸附却不同, 氟化微孔表面对水分子表现出很强的排斥性. 乙醇和甲醇的分子中含有一个非极性烷基和一个极性羟基. 在 ACF 上, 乙醇和甲醇呈 I 型等温吸附线, 吸附类似于氮气, 符合微孔填充机理; 在 FACF 上, 乙醇的吸附量小, 且增加较慢, 到  $P/P_0=0.3$  时才接近吸附饱和, 且吸附可逆 (图 3); 甲醇的吸附类似于乙醇, 但随压力增加吸附量增加得更慢.

对符合微孔填充机理的吸附可用 Dubinin-Radushkevith(DR) 式解析:  $\ln W = \ln W_0 - (RT/\beta E_0)^2 \ln^2(P_0/P)$ , 其中  $W$  为相对压力  $P/P_0$  时的吸附量,  $W_0$  为微孔容积,  $\beta$  为亲和系数,  $E_0$  为特征吸附能. 微孔填充率为  $1/e$  时的等量吸附热为  $q_{st,\theta=1/e} = \beta E_0 + \Delta H_v$ <sup>[16,17]</sup>, 其中  $\Delta H_v$  为蒸发热. 对于 ACF 和 FACF-A, 除因在高相对压力区发生外表面吸附外, 氮、乙醇和甲醇的吸附都呈良好的线性关系. 对于 FACF-B, 对氮的吸附仍呈良好的线性, 对乙醇的吸附基本呈直线, 但对甲醇的吸附是曲线 (图 4). 不能用 DR 式解析 FACF-C 吸附乙醇、FACF-B 和 FACF-C 吸附甲醇. 在表 4 中, 微孔容

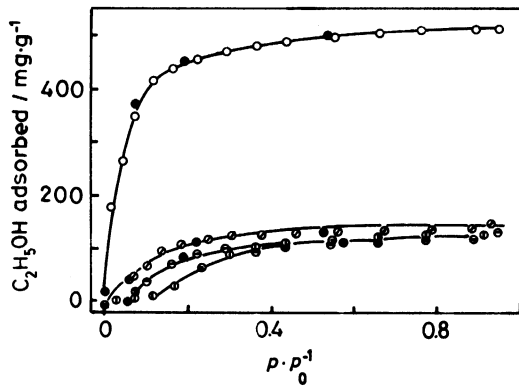


图 3 FADF 和 ACF 在 303K 的乙醇吸附等温曲线

Fig.3 Ethanol adsorption isotherms of FADF and ACF at 303K

(○, ●): ACF, (□, ⊕): FADF-A, (◇, ⊗): FADF-B, (◇, ⊙): FADF-C  
open symbol: adsorption, solid symbol: desorption

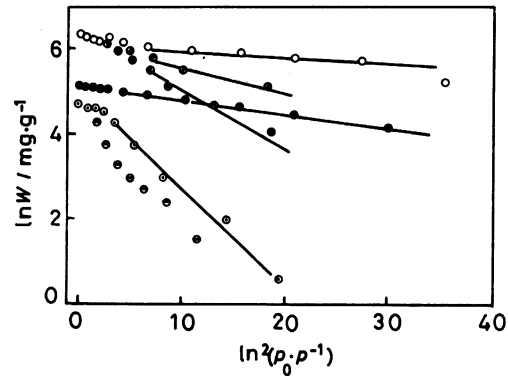


图 4 FADF-B 和 ACF 吸附氮、乙醇和甲醇的 DR 图

Fig.4 Dubinin-Radushkevich plots for nitrogen, ethanol and methanol isotherms on FADF-B and ACF.

(○, ●): nitrogen, (□, ⊙): ethanol, (◇, ⊕): methanol  
open symbol: ACF, solid symbol: FADF-B

积是根据乙醇和甲醇的密度 0.7827 和 0.7839 g·cm<sup>-3</sup> 计算得到的. 对同一吸附剂, 由氮、乙醇和甲醇求得的微孔容积基本一致, 符合 Gurvitsch 规律<sup>[17]</sup>; 从氮到甲醇、乙醇, 随着分子量增加,  $\beta E_0$  和  $q_{st, \theta=1/e}$  的值增加. 随着氟化程度提高, 吸附氮的  $\beta E_0$  和  $q_{st, \theta=1/e}$  值不变, 但吸附乙醇和甲醇时减小很大, 这是由于增加氟化, 表面对极性羟基的排斥增加、降低了吸附分子与表面之间的吸引力, 引起吸附热的减小.

表 4 由 DR 图测得的氮、乙醇和甲醇的  $W_0$ (DR)、 $\beta E_0$  和  $q_{st, \theta=1/e}$  值

Table 4  $W_0$ (DR),  $\beta E_0$  and  $q_{st, \theta=1/e}$  of nitrogen, ethanol and methanol adsorption calculated from DR plots

sample	N <sub>2</sub>			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			CH <sub>3</sub> OH		
	$W_0$ (DR) /ml·g <sup>-1</sup>	$\beta E_0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$q_{st, \theta=1/e}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$W_0$ (DR) /ml·g <sup>-1</sup>	$\beta E_0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$q_{st, \theta=1/e}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$W_0$ (DR) /ml·g <sup>-1</sup>	$\beta E_0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$q_{st, \theta=1/e}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
ACF	0.67	4.17	9.77	0.69	9.98	48.58	0.69	6.79	42.09
FADF-A	0.22	4.17	9.77	0.25	6.42	45.02	0.20	4.58	39.88
FADF-B	0.19	3.67	9.27	0.18	5.33	43.93	-	-	-
FADF-C	0.19	3.88	9.48	-	-	-	-	-	-

### 3 结 论

赛璐珞基活性炭纤维与氟气可以在较低温度下反应得到氟化活性炭纤维, 碳原子以 sp<sup>3</sup> 杂化轨道同氟原子形成共价键. 氟化活性炭纤维的比表面积显著减小、微孔宽度基本不变, 其表面具有完美的憎水性和高稳定性. 氟化赛璐珞基活性炭纤维对氮气为 I 型吸附, 对水几乎不吸附, 对乙醇和甲醇接近于 I 型吸附, 但氟化显著降低了吸附量.

## 参 考 文 献

- 1 K.Kaneko, K.Shimizu, T.Suzuki, J.Chem.Phys., **98**(9), 8705(1992)
- 2 J.Imai, M.Souma, S.Ozeki, T.Suzuki, K.Kaneko, J.Phys.Chem., **95**(20), 9955(1991)
- 3 YANG Quanhong(杨全红), ZHENG Jingtang(郑经堂), WANG Maozhang(王茂章), ZHANG Bijiang(张碧江), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **14**(2), 113(2000)
- 4 G.Li, K.Kaneko, S.Ozeki, H.Touhara, F.Okino, R.Ishikawa, M.Kanda, Langmuir, **11**(3), 716(1995)
- 5 M.Dubin, Carbon, **18**, 355(1980)
- 6 K.Kaneko, N.Kosugi, H.Kuroda, J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, **85**(11), 869(1989)
- 7 H.Touhara, K.Kadono, S.Fukami, N.Watanabe, Journal of the Chemical Society of Japan, **9**, 1805(1985)
- 8 H.Touhara, K.Kadono, N.Watanabe, J.Braconnier, J.Electrochem.Soc., **134**(5), 1071(1987)
- 9 K.Kaneko, C.Ishii, M.Ruike, H.Kuwabara, Carbon, **30**(7), 1075(1992)
- 10 LI Guoxi(李国希), New Carbon Materials(新型炭材料), **16**(1), 76(2001)
- 11 N.Setoyama, M.Ruike, T.Kasu, T.Suzuki, K.Kaneko, Langmuir, **9**(10), 2612(1993)
- 12 V.Fedotov, A.Loskutov, J.Appl.Chem.(USSR), 661.183 : 546.162(1984)
- 13 S.Mori, W.Morales, NASA Technical Paper 2910, (1989)
- 14 N.Watanabe, T.Nakajima, H.Touhara, Graphite Fluorides (Amsterdam Elsevier Press, 1988) p.93
- 15 C.Hall, R.Holmes, Colloids Surf., **58**, 39(1991)
- 16 K.Kaneko, K.Murata, Adsorption, **3**, 197(1997)
- 17 LIU Zhenyu(刘振宇), ZHENG Jingtang(郑经堂), WANG Maozhang(王茂章), ZHANG Bijiang(张碧江), Journal of Materials Research(材料研究学报), **13**(5), 477(1999)