

氧化还原活性碳纤维的研究进展

胡显奎, 林少全, 刘振兴*, 冯开才
(中山大学化学与化工学院, 广州 510275)

摘要:就氧化还原碳纤维的制备及其结构、影响氧化还原容量的因素、氧化还原机理等方面进行了综述,并做了研究前景展望。

关键词:活性碳纤维;氧化还原容量;制备;结构;氧化还原机理

70 年代末,随着国民经济和国防尖端技术的发展,一种新型的吸附材料——活性碳纤维(ACF)或称纤维状活性炭(FAC)问世。这种碳纤维在结构、制法和应用上不同于耐高温的增强复合材料的碳纤维。它与传统的颗粒状的活性炭相比,具有碳含量高、比表面积大、微孔发达、孔径分布窄等优点,能加工成不同的结构形式。因而,活性碳纤维已在环境保护、废水废气净化、溶剂回收、放射性物质及微生物的吸附、生物酶固定、防毒器材、贵金属回收等方面得到了广泛的应用。

Jayson 和 Sangster 在研究活性碳纤维对水溶液中铬金属的吸附时,曾观察到 ACF 对五价铬离子的吸附量比三价铬离子的吸附量大 10 多倍,并且观察到五价铬离子被吸附到 ACF 上以后有 20% 以上的五价铬离子会变成三价状态,但他们并没有考虑到引起这种现象的原因是否与 ACF 表面的含氧官能团及非氧官能团的氧化还原性能有关^[1]。而中山大学的曾汉民、符若文等人^[2~4]则率先注意到 ACF 氧化还原性能的存在,并从 ACF 的氧化还原规律性、氧化还原机理、氧化还原动力学以及应用开发等各方面开展了大量的科学研究工作,结果表明氧化还原功能是 ACF 的基本特性之一。

在环境保护呼声越来越高的今天,人们对金矿的氢氰酸盐浸出法的公害和潜在的危机感到不安,并一直在寻找能代替氢氰酸盐的无毒提洗剂。汤顺清等人^[5]合成了一种硫脲基螯合纤维,其含硫量为 2.9mmol/g,它对 Au^{3+} 的吸附量达 960mg/g(40℃)。X 射线衍射表明,纤维能把 Au^{3+} 还原成单质金,脱附实验结果表明,溶液 pH 值为 1~2 时,纤维对吸附态 Au^{3+} 的还原率达 90% 以上;在扫描电子显微镜下可观察到吸附态金聚集成粒状。但硫脲基纤维吸附速度比树脂慢,他们推测与硫脲基纤维是由 PVA 纤维开始经多步反应制得,致使其比表面积大大降低以及氧化还原速度慢有关。

与普通还原剂不同,ACF 对不同氧化金属离子具有不同的氧化还原容量。与弱氧化金属离子反应后的 ACF 还可以进一步与强氧化性离子进行氧化还原反应。ACF 的氧化还原容量与氧化性金属离子的电子结构无关,但与电极电位有关。ACF 的氧化还原和吸附是两个独立而又有一定联系的过程。

以下将对氧化还原活性碳纤维的制备及其结构,影响 ACF 氧化还原容量的因素、氧化还原机理等方面进行综述。

作者简介:胡显奎(1975—),男,内蒙古宁城县人,1997 年毕业于中山大学高分子系,同年考取该校高分子系研究生,攻读硕士学位,主要从事高聚体研究,已发表论文 5 篇;

* 通讯联系人。

1 氧化还原活性碳纤维的制备

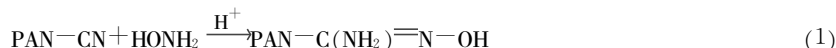
活性碳纤维的整个制备过程可以归纳为以下三个主要过程:

原料纤维→(1)预处理阶段→可碳纤维→(2)碳化阶段→碳纤维→(3)活化阶段→活性碳纤维

其中,预处理的目的是使某些纤维在高温碳化时不致于熔融分解以及能改善产品的得率和性能。预处理的方法一般有两种。一种是低温预氧化,使其形成稳定的结构(如聚丙烯腈,沥青,PVA纤维);另一种是使有机纤维浸渍无机盐溶液,提高纤维的热稳定性或降低纤维的碳化温度(如粘胶纤维)^[6]。碳化是活碳纤维制备的重要步骤之一。一般在500~850℃甚至更高的温度下进行。在碳化过程中,原材料的有机成分被破坏,含碳量不断升高,孔结构初步形成。活化是使ACF生成丰富微孔和高比表面积及形成含氧官能团的主要过程。其活化的方法主要有:(1)气体活化法,使碳纤维在高温下与氧化性气体(水蒸汽,CO₂)等反应^[7];(2)化学活化法,在脱水剂的作用下,原材料的H和O被选择性或完全性的脱除。H₃PO₄、ZnCl₂、K₂CO₃是常用的活化剂。此种方法活化时,碳化和活化作用常常是同时进行的,活化温度不会高于650℃^[8]。

制备氧化还原活性碳纤维同样要先进行预处理,而后进行接枝反应或者进行化学转化,从而使其具有氧化还原功能。如含N、S基团的有机氧化还原活性碳纤维有两种制备方法:

(a)直接功能化,如式(1)所示^[9]:



(b)接枝后功能化,又可分为纤维接枝苯乙烯、氯甲基化功能化和纤维接枝引进环氧基后功能化。如式(2)所示:



以反应性氯甲基化纤维为基体,经胺化反应可以得到含胺基或乙二胺基的功能化纤维^[10]。ZnO-SACF是通过SACF浸入Zn(Ac)₂溶液,然后于800℃热处理后形成的^[11]。ZnCl₂活化所制备的ZCACF比一般水蒸汽活化的SACF对贵金属具有更强的氧化还原吸附能力,除此之外,ZCACF还可在较低的温度下制备,产品的得率高,为SACF的3倍多,且纤维不易粉化,红外分析表明,ZCACF上具有较多的如较强还原性基团,在被Au³⁺氧化后,生成可检测出的羰基基团^[12]。

2 氧化还原活性碳纤维的结构

关于氧化还原活性碳纤维的结构,目前人们研究的还比较少。符若文等人曾做了大量的研究,认为ACF最少应具有三种结构单元^[13]:(1)为物理吸附中心,它主要是微孔中石墨微晶的晶面;(2)为氧化还原反应中心,它主要是微孔中石墨微晶的晶棱;(3)为氧化还原产物的结晶中心,它主要是纤维表皮的一些结晶引发点。三种结构单元的相互关系已被证实,据此,他们提出了一种新的结构模型——井状孔结构模型(图1)。

ACF的微孔呈方型,上、下两个平面为微晶石墨层的平面,它的不饱和力场方向与平面的法线方向一致。这两个平面提供ACF绝大部分的表面积和物理吸附中心。两个侧面为微晶石墨层的棱边,是氧化还原中心的所在点。氧化金属离子与侧面上的官能团反应,然后产物转移到纤维表面

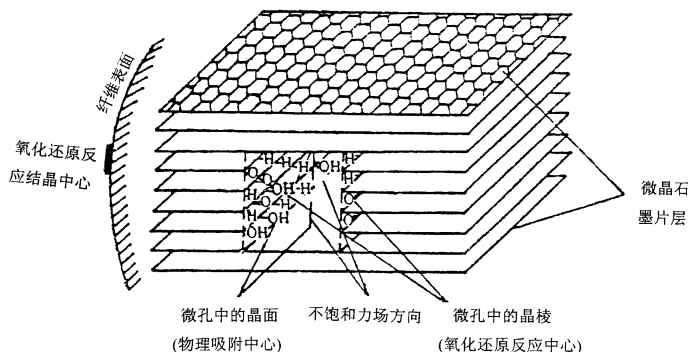


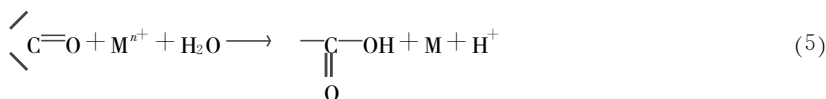
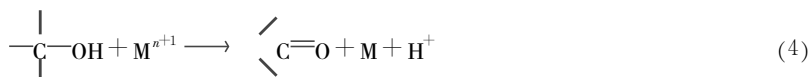
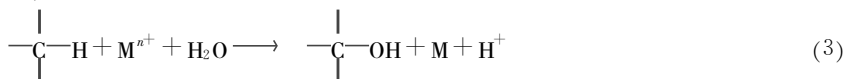
图 1 ACF 的井状孔结构模型示意图

的结晶中心结晶。这种井状孔结构模型能很好地解释 ACF 的氧化还原特性、比表面积变化、物理吸附性能及其相互间的关系。

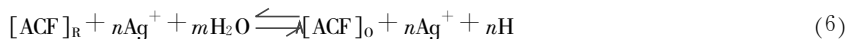
3 影响 ACF 氧化还原容量的因素

氧化还原容量是指单位质量的纤维氧化还原金属离子的能力,其单位一般为 mmol/g。

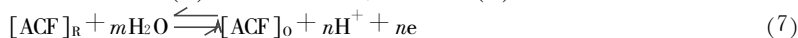
凡是能提高氧化剂(Ag^+ 、 Au^{3+} 等)电极电位或降低还原剂 ACF 电极电位的因素(如浓度、pH 值等)均有利于 ACF 氧化还原容量的提高。活性碳纤维 ACF 氧化还原吸附贵金属离子 M^{n+1} (n 为正整数)的机理可用下列反应式来表达:



对一价正离子 Ag^+ , 其与 ACF 的氧化还原反应可用一个通式来表示:



式中 $[\text{ACF}]_{\text{R}}$ 和 $[\text{ACF}]_{\text{O}}$ 分别代表 ACF 表面上还原性基团和氧化性基团。对于反应式(3): $n=2, m=1$, 对于反应式(4): $n=1, m=0$, 对于反应式(5): $n=1, m=1$ 。反应式(6)可看成两个电对:



由 Nernst 公式, 反应式(6)的氧化还原电动势(E)可表示为:

$$E = E^0 + 2.303RT[\lg \alpha_{\text{Ag}} + \lg(\alpha[\text{ACF}]_{\text{R}}/\alpha[\text{ACF}]_{\text{O}}) + n\text{pH}]/nF$$

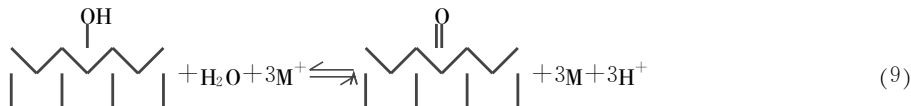
可见, E 值取决于两个电对的标准电极电位之差(E^0)、反应温度(T)、 Ag^+ 的活度、ACF 表面还原性基团和氧化性基团的活度以及溶液的 pH 值。从热力学上分析, 要使反应(6)朝右边进行, 则 E 必须大于零, 且 E 越大, 氧化还原强度越强^[14]。

3.1 比表面积的影响

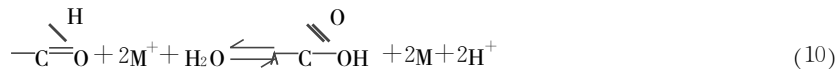
ACF 的氧化还原容量随比表面积变化不大^[12]

3.2 水的影响

水对氧化还原容量影响甚大^[15],从ACF结构研究成果可知^[16],ACF表面除含氧官能团外,还存在大量类似萘、蒽、菲上的 α -H、 β -H的C-H基团。萘、蒽、菲等稠环芳烃上的 α -H、 β -H较容易被氧化为C-OH。因此,有水存在时,ACF表面大量活泼C-H基团参与了氧化还原反应,其反应可示意为(9)式:



反应中水作为氧的给予体,使C-H的氧化反应能够进行,从而使ACF的氧化还原容量大大增加。从反应式(3)可知,ACF中类似于萘、蒽、菲等稠环芳烃上的C-H在水中氧化还原反应时势必使ACF的含氧量上升。采用元素分析仪测定氧化还原反应前后ACF的含氧量变化,结果表明,反应后含氧量大大增加,进一步证实了ACF表面C-H在水溶液中参与氧化还原反应的设想(因为氢醌氧化为醌的过程不会使ACF的含氧量增加)。此外,在有水存在时,强氧化剂还能使ACF表面的醛基进一步氧化为羧基,可示意为(10)式:



羧基在一定条件脱羧后留下的C-H又可重新参与反应,这样使ACF的氧化还原容量进一步增加。

在无水体系中,C-H基团不能反应,而只有其C-OH基团被氧化为C=O,显然氧化还原容量较小。

3.3 pH值的影响

汤顺清等人^[5]以反应性氯甲基化PVA纤维为基体,经胺化反应后可以得到含胺基或乙二胺基的功能纤维。静态吸附实验结果表明,在pH=2.0时,乙二胺基纤维对 Au^{3+} 的吸附量达到最大(620mg/g),含胺基纤维的吸附量为248mg/g;WAXD证实它们对 Au^{3+} 都有还原作用,含乙二胺基纤维对吸附态 Au^{3+} 的还原百分率最大值为91%(pH=4.0),而含胺基纤维在pH=2.0的还原百分率为100%。但pH<0.6后,含乙二胺基纤维对 Au^{3+} 无还原作用。 Au^{3+} 在水溶液中一般以 AuCl_4^- 络合阴离子的形式存在,因此含氯原子的阴离子型吸附剂对 Au^{3+} 有很好的吸附作用。

3.4 ACF的氧化还原容量与含氧官能团变化没有明显的规律

所有ACF的含氧官能团含量都远小于它的氧化还原容量,特别是对 Au^{3+} 的氧化还原容量比它的官能团含量大20倍。为此,符若文等人^[15,17]提出,虽然ACF的氧化主要是靠其表面的含氧基团的作用,但是ACF表面的含氧基团及芳烃上的 α -H、 β -H易被氧化为酚羟基,并随之参与了对金属离子的还原作用,因此使其氧化容量增大。

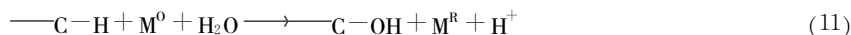
3.5 金属离子的影响

ACF的氧化还原容量与氧化性金属离子的电子结构无关,但与它们的电极电位有关。

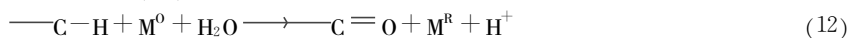
4 ACF的氧化还原机理

在这方面中山大学材料所进行了系列的研究。研究表明,ACF的氧化还原性能与它的表面官能团有关^[18]。

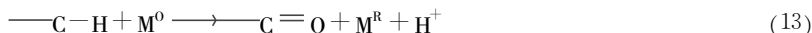
(1)ACF表面发生氧化还原反应时,至少包括两类反应过程,一是叔H氧化成C-OH基团的反应,如(11)式:



二是叔 H 氧化为 C=O 基团的反应, 如(12)式:



或:



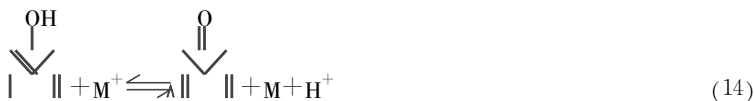
注: 在以上三式中, M^0 表示氧化态的金属离子(如 Au^{3+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 等); M^{R} 表示还原态的金属离子或单质(如 Au 、 Ag 、 Hg^+ 、 Fe^{2+} 等)。

在强烈的氧化条件下, 还会有部分基团最终被氧化为 CO_2 而挥发掉。

(2) 当 AF 表面含氧基团浓度(含氧量)达一定值时, 同种氧化剂进一步氧化不会明显增加含氧量。但改用更强的氧化剂时, 表面含氧量会增大到另一新的平衡值。

(3) 在 ACF 表面存在一系列电极电位不同的氧化还原基团(或反应中心), 如 C—H, C—OH 或 C—C 单键。即使是相同的基团(或反应中心), 由于所处环境不同, 电极电位也不一样。因此, 在不同氧化还原体系中, ACF 表面参与反应的基团(或反应中心)种类和浓度都不一样, 这是 ACF 氧化还原容量随所用氧化剂电位变化而改变的主要原因。

另外, 曾有文献^[19,20]指出炭的氧化还原性能是氢醌反应的结果, 可示意为(14)式:



但是, 在 ACF 的氧化还原反应历程中, 这种氢醌-醌的反应仅占一小部分。

曾汉民、符若文等人借助 X 光电子能谱、X 射线衍射等研究了棉粘胶基活性碳纤维(CACF)对水溶液中 HgCl_2 的吸附特征^[21]。结果表明, CACF 表面具有氧化还原性质; CACF 对水溶液中 HgCl_2 的吸附历程是包括氧化还原反应、沉淀吸附、络合平衡、离子交换等的综合平衡过程; CACF 对 Hg_2Cl_2 的吸附是多分子层的结晶吸附, 吸附力不仅是色散力, 而且包括晶格力。有利于结晶生成的因素都将有利于吸附。

外加物质也将对 ACF 的氧化还原性能产生影响。岳中仁等人研究了活性碳纤维 ZnO-SACF 的制备及其对 Ag^+ 的氧化还原吸附^[22]。结果表明, ZnO-SACF 比 SACF 具有对 Ag^+ 更高的氧化还原吸附量。外加 ZnO 的实验发现, ZnO 本身并不吸附 Ag^+ , 但却参与了氧化还原反应, 中和氧化还原体系所释放出的 H^+ , 提高了体系的 pH 值。可以认为, pH 值的提高有利于 SACF 电极电位的减小, 从而提高 SACF 对 Ag^+ 的还原能力。他们还认为, 由 SACF 制备 ZnO-SACF 时, SACF 上的 C=O 和 COO^- 基团被部分脱去, 使 ZnO-SACF 上的 O/C 原子比减小, 使 C—O 基本保持不变。 ZnO-SACF 在吸附 Ag^+ 和 Au^{3+} 时, 纤维上的还原性基团主要是 C—OH, 其被 Ag^+ 氧化后主要生成 C=O; 而被 Au^{3+} 氧化后, 部分生成 C=O, 部分生成 COOH 。

5 展望

有关各种产业用途开发的关键是高性能化, 高耐久性, 轻量化, 小型化, 进而从地球环境保护的观点进行再循环。因此, 要求化纤的特性也要满足这些关键的要求。即化纤要适应有更高水平的强度、模量等力学性能, 耐药品性、耐热性、耐气候性、耐疲劳性这些性能的要求。

对于氧化还原活性碳纤维仍有待深入研究的问题有: (1) 有关氧化还原 ACF 的电化学问题, 氧

化还原电对及电极电位等;(2)氧化还原 ACF 的脱附及再生问题;(3)氧化还原 ACF 的氧化还原反应机理和动力学问题;(4)氧化还原 ACF 的氧化还原吸附与离子交换和螯合的相互关系,金属离子的还原率问题;(5)氧化还原 ACF 的应用技术的研究开发问题等。

参考文献:

- [1] Jayson G G, Sangster J A. Carbon, 1993, 31(3): 407.
- [2] 曾汉民, 符若文. 水处理技术, 1989, 15(3): 132.
- [3] Ruowen Fu, Hanmin Zeng. International Carbon Conference, Extended Abstracts and Programme, Paris, July, 1990, 210, 206, 174, 212.
- [4] 符若文, 曾汉民. 合成纤维工业, 1990, 13(3): 31.
- [5] 汤顺清, 陆耘, 曾汉民. 离子交换吸附, 1995, 11(1): 34.
- [6] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制备、性质及其应用. 北京: 科学出版社, 1984, 220.
- [7] Everett D H, Redmann E, Miles A J. Fuel, 1963, 42: 219.
- [8] Dadlec O, Verbanikova A, Zukal A. Carbon, 1970, 8: 321.
- [9] 曾汉民, 郭锡坤, 吴桂强. 环境科学丛刊, 1984, 5(2): 11.
- [10] 汤顺清, 陆耘, 曾汉民. 离子交换与吸附, 1996, 12(3): 202.
- [11] 岳中仁, 陆耘, 符若文, 等. 离子交换与吸附, 1995, 11(4): 326.
- [12] 岳中仁, 陆耘, 曾汉民. 离子交换与吸附, 1995, 11(3): 210.
- [13] 符若文, 曾汉民. 水处理技术, 1990, 16(3): 202.
- [14] 岳中仁, 陆耘, 符若文, 等. 离子交换与吸附, 1995, 11(5): 395.
- [15] 符若文, 曾汉民. 合成纤维工业, 1990, 13(3): 31.
- [16] 王茂章, 贺福, 编著. 碳纤维的制造性质及其应用. 北京: 科学出版社. 1984.
- [17] Ruowen Fu, Hanmin Zeng, Yun Lu. Carbon, 1995, 33(5): 65.
- [18] 符若文, 曾汉民. 合成纤维工业, 1992, 15(2): 48.
- [19] J. B. 道奈, A. 沃埃特著, 王梦蛟, 等译. 炭黑, 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [20] 蔡树森, 黄起, 编著. 贵金属分析. 北京: 冶金出版社. 1984.
- [21] 曾汉民, 符若文. 水处理技术, 1989, 15(3): 132.
- [22] 岳中仁, 陆耘, 符若文, 等. 离子交换与吸附, 1995, 11(2): 151.

Progress of Studies on Redox Activated Carbon Fiber

HU Xian-kui, LIN Shao-quan, LIU Zhen-xing, FENG Kai-cai

(School of Chemistry and Chemistry Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The research on preparation and structure of redox activated carbon fiber was reviewed. The effects of the redox capacity and the redox theory of activated carbon fiber were also summarized. Finally the prospect of the redox activated carbon fiber was briefly discussed.

Key words: Activated carbon fiber; Redox capacity; Preparation; Structure; Redox theory