维普资讯 http://www.cqvip.com

第23卷 第4期
2000年10月

煤 炭 转 化
COAL CONVERSION

Vol. 23 No. 4
Oct. 2000

活性炭表面化学*

范延臻[1] 王宝贞[2]

摘 要 活性炭表面化学特性对其吸附性能产生显著影响. 主要从以下几方面对活性炭表面化学进行综述：(1) 活性炭表面的主要含氧官能团和含氮官能团；(2) 活性炭表面化学的分析测试技术；(3) 活性炭活化及表面改性技术.

关键词 活性炭，表面化学，官能团，活化，改性

中图分类号 TQ424.1

0 引 言

活性炭吸附被喻为"黑匣子"，其工艺在近几十年来并没有多大的改变，但目前活性炭特别是粒状活性炭（GAC）仍不失为去除水中有机物、嗅味物质、特别是合成有机物（SOC）的有效手段. 尽管用GAC去除水中的SOC有些昂贵，由于它具有安全、有效、易于管理等特点，仍在世界范围内被广泛使用. 美国环保署（USEPA）的饮用水标准的64项有机污染物指标中，有51项将GAC列为最有效技术（BAT）.[1]因此进一步研究应着眼于如何更有效地利用GAC.

活性炭可被用于气相或液相吸附剂以及催化剂的载体. 就活性炭自身来说，影响其吸附性能的不外乎孔隙的物理结构和孔表面的化学结构. 大部分关于活性炭气相吸附的文献表明，在这一类型的相互作用中，活性炭的孔形态（表面积和孔径分布）是主要参数，而表面化学特性的影响不显著；另一方面，在活性炭液相吸附过程中或活性炭作为催化剂载体，炭表面化学特性对吸附性能产生显著影响.[2,3]由于活性炭的化学特性同样对其吸附性能产生重要的影响，目前有关活性炭表面化学的报道越来越多. 本文主要对活性炭的表面官能团、表面化学分析方法以及活性炭的活化与改性等进行综述.

1 活性炭表面官能团

活性炭是由类似石墨的碳微晶按"螺层形结构"排列，由微晶间的强烈交联形成了发达的微孔结构，通过活化反应使微孔扩大形成了许多大小不同的孔隙，孔隙表面一部分被烧掉，结构出现不完整，加之灰分和其他杂原子的存在，使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价，使氧和其它杂原子吸着于这些缺陷上，因而使活性炭产生了各种各样的吸附特性. 对活性炭性质产生重要影响的化学基团主要是含氧官能团和含氮官能团.

1.1 含氧官能团

活性炭表面可能存在的几种官能团见第27页. 图1.[4]并排的羧基(a)有可能脱水形成酸酐(b)；如与羧基或羰基相邻，羰基有可能形成内酯基(c)或乳醇基(d)；单独位于"芳香"层边缘的单个羟基(e)具有酚的特性；羰基(f)有可能单独存在或形成醌基(g)；氧原子有可能简单地替换边缘的碳原子而形成醚基(h). 利用同重氮甲烷的交换反应，同甲醇的酯化反应以及其它反应，已成功地测定了这些官能团的化学结构.[5]

* 国家"九五"科技攻关项目(96-909-03-03-02).

1) 博士生；2) 教授、博士生导师，哈尔滨工业大学，150001 哈尔滨

收稿日期：2000-08-05

维普资讯 http://www.cqvip.com

官能团(a)-(e)表现出不同的酸性. 一般来说，活性炭的氧含量越高，其酸性也就越强. 具有酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性，氧含量低的活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特性.

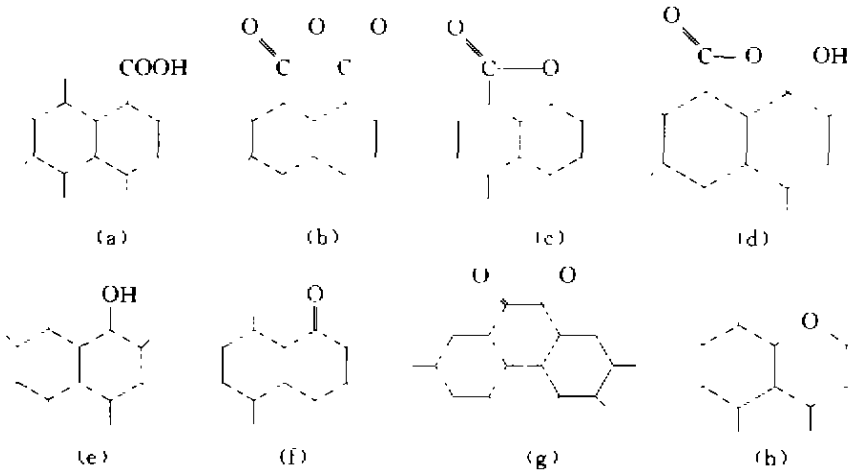

图 1　活性炭表面的含氧官能团

Fig. 1　Surface oxygen groups of activated carbon

(a)——Carboxyl; (b)——Carboxylic anhydrides; (c)——Lactone; (d)——Lactol; (e)——Hydroxyl; (f)——Carbonyl; (g)——Quinone; (h)——Ether

1.2　含氮官能团

活性炭表面的含氮官能团主要取决于活性炭的制备方法. 活性炭表面的氮原子可以通过两种方式引入：(1) 活性炭与含氮试剂反应，如与氨反应；(2) 用含氮原料制备. 活性炭表面的可能存在的几种含氮官能团见图 2.

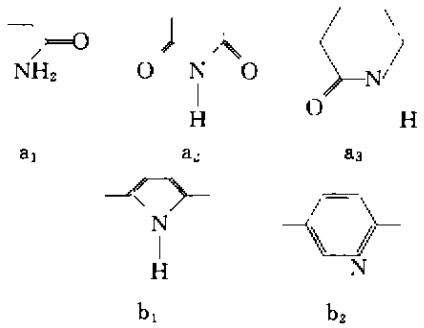

图 2　活性炭表面的含氮官能团

Fig. 2　Surface nitrogen groups of activated carbon

a_1——Amide group; a_2——Imide group; a_3——Lactame group; b_1——Pyrrolic group; b_2——Pyridinic group

2　活性炭表面化学分析技术

活性炭上的主要杂原子为氧，最常见的官能团为羧基、内酯基、羰基和酚羟基. 这些基团使活性炭在水中具有两性的特征. 这种酸碱特征可以通过特殊的滴定技术进行测定，其中最著名的是 Boehm 滴定法.

2.1　Boehm 滴定法

Boehm 滴定法根据不同强度的碱与酸性表面氧化物反应的可能性对氧化物进行定性与定量分析. 一般认为 $NaHCO_3$ (pK $NaHCO_3$=6.37) 仅中和炭表面的羧基，Na_2CO_3 (pK Na_2CO_3=10.25) 可中和炭表面的羧基和内酯基，而 NaOH (pK NaOH=15.74) 可中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基. 根据碱消耗量的不同，可以计算出相应官能团的量. Barton 通过对 KOH 与活性炭酸性表面氧化物的反应以及活性炭浸润焓的研究，认为 KOH 与活性炭酸性表面氧化物的反应为浓度依赖型. 因而对 Boehm 法定量准确性提出了质疑.[6] 只要采取必要的实验手段，电位滴定曲线可获得比 Boehm 滴定更为详尽的信息，且二者符合得很好. 尽管如此，Boehm 滴定这一经典方法仍不失为目前最简便、最常用的活性炭表面化学分析技术.

2.2　零电荷点 PZC

零电荷点(PZC)为表征活性炭表面酸碱性的一个重要参数. PZC 指水溶液中固体表面净电荷为零时的 pH 值，称为零电荷点 (point of zero charge). 而 IEP 为水溶液中固体表面 ζ 电势为零时的 pH 值，称为等电点 (isoelectric point). 如果不存在除 H^+, OH^- 之外的吸附离子，则 $pH_{PZC}=pH_{IEP}$. 如果发生非电势决定离子的特殊吸附，则二者向相反的方向偏移.[7] 阳离子使 PZC 和 IEP 分别向低 pH 值

维普资讯 http://www.cqvip.com

和高 pH 值方向偏移，而阴离子使之向相反方向偏移.[8] 如 Babic 等的研究表明：对阳离子 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附使 PZC 向低 pH 值偏移. PZC 与活性炭酸性表面氧化物特别是羧基有着密切关系，它与 Boehm 滴定存在着很好的相关关系.

PZC 的实验方法主要为酸碱电位滴定法和质量滴定法. 质量滴定法[9]是指在一定离子强度（如 0.1 N NaCl）的水溶液中不断加入一定量的活性炭直至 pH 值不变为止，这一终点 pH 值即为 pH_{PZC}. Noh 等[10]采用不同 pH 初始值（3，6，11）的质量滴定法测定 PZC、认为该法比酸碱电位滴定法有着明显的优势. 分批平衡法[1,7]则更加简便而准确. 为了消除 CO_2 对 pH 的影响，有时需要通过加热去除水中的 CO_2 并在氮气氛中进行测试. 采用酸碱滴定法可同时测定活性炭表面电荷密度.

IEP 一般通过电泳法测定. Newcomb 等[10]认为通过电泳法测得的 IEP 为活性炭的外表面特征，由于 OH^- 和 H^+ 比活性炭的微孔要小，因此，通过滴定法测得的 PZC 对应的是活性炭的全部表面或绝大部分表面特征. 相对低的 pH_{IEP} 表明活性炭的外（大孔）表面比内（微孔）表面的氧化程度更高. PZC 和 IEP 的差别取决于内外表面积之比[11]：比例大，差别大；比例小则差别小.

2.3 傅立叶变换红外色谱法 FTIR

红外色谱法（IR）是对化学基团进行定性和半定量分析的有效手段. 由于活性炭为黑色，对红外线也有着强烈的吸收，一般认为只要炭含量大于 94%就不适合于采用红外色谱分析. 而采用傅立叶变换红外色谱法(FTIR)，并减少测试样品中的活性炭含量，如 1%、0.5%，0.4%，0.3%、0.2%，是活性炭表面官能团定性分析的有力工具，特别是对于结构和组成相对较单一的 ACF 的分析.

2.4 X 射线光电子能谱 XPS

X 射线光电子能谱(XPS)越来越多地用于测定活性炭的官能团. 它通过对特定原子（如 C、N、O）的键能进行扫描而对其化学键进行定性和定量分析.[12]这种方法对样品的化学特性非常敏感，但对炭材料的测定结果往往难以解释、并需要复杂而昂贵的仪器设备和训练有素的试验人员.[13~15]

2.5 气相色谱法

Schwarz 等采用反相气相色谱法[16,17]测定活性炭的表面官能团. 通过测定烯烃和芳香烃在活性炭吸附相上的保留时间，可以计算出它们与炭材料的相互作用参数、该法与 Boehm 滴定及 PZC 测定符合得很好. 由于该法是在气相中进行，因此对测定无水相中作为吸附中心的特殊吸附点非常灵敏. 与水相测定法 Boehm 滴定法及 PZC 一致也表明该法也可以用于对水相中的活性炭表面化学特性的测定.

2.6 表面自由能

通过测定活性炭的接触角（CAM）[18]可以确定活性炭外表面的亲油亲水性和表面自由能. 由于固体内部的分子或原子不可能像液体那样自由移动，因此测定固体表面张力很困难，目前还没有直接可靠的测定方法.[19]表面自由能的测定方法有临界表面张力法（critical surface tension）和固定滴定法（sessile-drop technique）等.

2.7 程序升温脱附 TPD

程序升温脱附是指以一定的升温速率对活性炭进行脱附，并通过红外色谱(TPD-IR)、元素分析[20]或质谱（TPD-MS[21]）对脱附产物（CO，CO_2）进行定量分析. 根据脱附曲线可以计算出含氧量，根据峰的位置不同可以推断出可能存在的含氧基团.

3 活性炭活化和表面改性技术

对活性炭表面化学研究的主要目的是为了弄清影响活性炭吸附的化学因素，从而为活性炭的活化和表面改性提出方向，为活性炭的选型提供依据. 由于活性炭本身及吸附过程的复杂性、这方面的进展并不很大. 可喜的是，由于计算机技术和数学方法的发展、为这方面的研究创造了美好的前景. 分子模拟研究[22]、QSAR（定量构效关系）研究[23]、人工神经网络（ANN）[24]等起到越来越重要的作用.

3.1 活性炭活化技术

活性炭的活化工艺包括物理活化和化学活化. 物理活化是指炭原料的炭化及炭化后采用水蒸气及二氧化碳等活化剂的活化. 而化学活化是一单步过程、即在活化剂的存在下对活性炭进行炭化. 在物理活化过程中，要形成好的活性炭结构必须烧去大量的内部炭. 而化学活化过程中，由于所有活化剂为影响热解并抑制焦油生成的脱水剂、因而可提高

维普资讯 http://www.cqvip.com

活性炭的产量，同时化学活化所需温度往往比物理活化要低. 常用的活化剂为碱或碱土金属以及部分酸，如 KOH、K_2CO_3、Na_2CO_3、$AlCl_3$、$ZnCl_2$、$MgCl_2$、H_3PO_4.[25]不同活化剂及其用量使化学活化法在制备不同孔径分布[26]及不同表面化学特性的活性炭方面变得更加灵活.

3.2 活性炭表面改性

活性炭表面的官能团对其吸附特性产生重大影响，因此研究活性炭的表面特性（酸碱性，亲水性等）对不同物质吸附性能的影响，并根据吸附质的不同对活性炭进行相应的改性有着重要意义. 目前对活性炭的表面改性主要集中在通过氧化提高表面酸性基团上，特别是通过 HNO_3 的氧化.[27]通过氧化提高了表面酸性氧化物的含量，相应地提高了其亲水性，这不利于它对以疏水性为主的有机污染物的吸附. 尽管活性炭的碱性特征可被归因于炭微晶表面的一些含氧基团（如苯并吡喃或吡喃酮型结构），但一般认为活性炭的碱性主要是由于其无氧的 Lewis 碱表面，也就是说，活性炭的碱性主要是由于酸性的含氧基团的缺失，因此可以通过在不同气体中加热活性炭的方法去除表面氧而获得碱性特征. 在 H_2 和 N_2 等惰性气体下高温（大于 700 ℃）处理可达到这一目的.[11] HNO_3 氧化活性炭表面增加羧基等酸性基团的含量[12]，这些基团可以通过高温处理去除而不影响有氧化引起的微孔变化.

Morawski 等[28]采用硝酸对酚基合成炭进行处理，初步的研究结果表明处理后炭对三卤甲烷（THMs）的吸附性能大幅度提高.

Vinke 等[29]采用硝酸、次氯酸和氨对活性炭进行处理. 硝酸是最强的氧化剂，可产生大量的酸性表面基团，而次氯酸的氧化性比较温和，可调整活性炭的表面酸性至适宜值. 经氧化改性的活性炭再经较低温度下（200 ℃）的氨处理，可得到具有较强离子交换性能的碱性表面. 通过氧化，活性炭的表面几何形状变得更加均一，而表面能分布更加不均一.[30]

其它常用的对活性炭进行表面改性的方法还有 H_2O_2 法、$(NH_4)_2S_2O_8$ 法、电化学法、微波辐射法等.

4 结束语

采用不同手段对活性炭表面特性从各种角度进行分析测定，并研究不同表面化学特性对活性炭吸附性能的影响规律，可以针对不同的吸附质及吸附要求对活性炭进行相应地活化及表面改性，使其吸附性能达到最佳.

参 考 文 献

1 Pontius F W. Complying with Future Water Regulations. J AWWA, 1999, 91(3): 46～58

2 Lahaye J. The Chemistry of Carbon Surfaces. Fuel, 1998, 77(6): 543～547

3 Radovic L R, Silva I F, Ume J I *et al*. An Experimental and Theoretical Study of Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electron-Donating Functional Groups by Chemical Modified Activated Carbon. Carbon, 1997, 35(9): 1339～1348

4 Boehm H P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. Carbon, 1994, 32(5): 759～769

5 Kienle H, Bader E. 活性炭及其工业应用. 魏同成译. 北京：中国环境科学出版社，1990. 7～13

6 Barton S S. The Natural of the Reaction Between Aqueous KOH and the Acid Surface Oxides on Porous Carbons. Colloid & Polymer Sci, 1986, 264: 176～181

7 Noh J S, Schwarz J A. Estimation of the Point of Zero Charge of Dimpe Oxides by Mass Titration. J Colloid & Interface Science, 1989, 130(1): 157～164

8 Babic B M, Milonjic S K, Polovina M J *et al*. Point of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Activated Carbon. Carbon, 1999, 37: 477～481

9 Barton S S, Evans M J B, Halliop E *et al*. Acidic & Basic Site on the Surface of Porous Carbon. Carbon, 1997, 35(9): 1361～1366

10 Morris G, Newcombe G. Granular Activated Carbon: The Variation of Surface Properties with the Adsorption of Humic Substances. J Colloid & Interface Science, 1993, 159: 413～420

11 Menendez J A, Phillips J, Xia B *et al*. On the Modification of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbon with Stable Basic Properties. Langmuir, 1996, 12: 4404～4410

12 Jansen R J J, van Bekkum H. XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups on Activated Carbon. Carbon, 1995, 33: 1021

维普资讯 http://www.cqvip.com

~1027

13 Zielke U, Huttinger K J, Hoffman W P. Surface-Oxidized Carbon Fiber Ⅰ: Chemical Modification. Carbon, 1996, 34(8): 999~1005

14 Zielke U, Huttinger K J, Hoffman W P. Surface-Oxidized Carbon Fiber Ⅱ, Characterization of Carbon Fiber Surfaces by the Work of Adhesion/pH Diagram. Carbon, 1996, 34(8): 1007~1013

15 Zielke U, Huttinger K J, Hoffman W P. Surface-Oxidized Carbon Fiber Ⅲ: Interaction with High-Temperature Thermoplastics. Carbon, 1996, 34(8): 1015~1026

16 Jagiello J, Bandosz T J, Schwarz J A. A Study of the Activity of Chemical Groups on Carbonaceous and Model Surfaces by Infinite Dilution Chromatography. Chromatographia, 1992, 33(9~10): 441~444

17 Jagiello J, Bandosz T J, Schwarz J A. Inverse Gas Chromatographic Study of Activated Carbons: The Efedt of Controlled Oxidation on Microstructure and Surface Chemical Functionality. J Colloid & Interface Science, 1992, 151(2): 433~445

18 Huttinger K J, Hohmann-Wien S, Krekel G. Works of Adhesion at the Carbon Fiber Liquid Interface Determined Using a Modified Wetting Technique. Carbon, 1991, 29: 1281~1286

19 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学. 第2版. 北京: 化学工业出版社. 1997 9: 155~157

20 Menendez J A, Xia B, Phillips J *et al*. On the Modification of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: Microcalorimetric, Electrochemical, and Thermal Desorption Probes. Langmuir, 1997, 13: 3414~3421

21 Leon C A, Solar J M, Calemma V *et al*. Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon. Carbon, 1992, 30(5): 797~811

22 Muller E A, Gubbins K E. Molecular Simulation Study of Hydrophilic and Hydrophobic Behavior of Activated Carbon Surface. Carbon, 1998, 36(10): 1433~1438

23 Brasquet C, Subrenat E, Cloirec P L. Selective Adsorption on Fibrous Activated Carbon of Organics From Aqueous Solution. Water Sci Technol, 1997, 35(7): 251~259

24 王连生, 韩鹏鹏. 分子结构、性质与活性. 北京: 化学工业出版社. 1997. 140~176

25 Teng H, Yeh T S, Hsu L Y. Preparation of Activated Carbon from Bituminous Coal with Phosphoric Acid Activation. Carbon, 1998, 36(9): 1387~1395

26 Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: An Overview. Carbon, 1992, 30(7): 1111~1118

27 Tamon H, Okazaki M. Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics. Carbon, 1996, 34(6): 741~746

28 Morawski A W, Inagaki M. Application of Modified Synthetic Carbon for Adsorption of Trihalomethanes from Water. Desalination, 1997, 114: 23~27

29 Vinke P, van Verbree M, Voskamp A F *et al*. Modification of the Surfaces of Gas-Activated Carbon and a Chemically Activated Carbon with HNO_3. Carbon, 1994, 32(4): 675~686

30 Tsutsumi K, Matsushima Y, Matsuoto A. Surface Heterogeneity of Modified Active Carbons. Langmuir, 1993, 9: 2665~2669

SURFACE CHEMISTRY OF ACTIVATED CARBON

Fan Yanzhen and Wang Baozhen

(*Harbin Institute of Technology*, 150001 *Harbin*)

ABSTRACT The surface properties of activated carbons play a significant role especially when these materials are used for adsorption from liquid phases. The present paper gives an overview of the oxygenated functional groups and nitrogenated functional groups. Different ways to assess and identify these groups are compared with emphasis on the chemical methods. The activation and modification of activated carbons are also described.

KEY WORDS activated carbon, surface chemical, functional groups, activation, modification