

S-掺杂微孔活性炭的制备及其吸附性能研究

苏 伟^{1,2} 冉 梦¹ 张 爱¹ 孙 艳³

(1.天津大学化工学院,天津 300350;2.天津市膜科学与海水淡化重点实验室,天津 300350;
3.天津大学理学院,天津 300350)

摘 要 以含 S 聚合物(聚 4-苯乙烯磺酸钠)为前驱体,氯化锌(ZnCl_2)为活化剂,通过控制活化时间、活化温度等条件制备出一系列 S-掺杂活性炭,并对其进行表征和吸附性能测定。结果表明:活性炭具有微孔结构,其孔径主要尺寸在 2nm 以下,活性炭的比表面积在 $625\sim 880\text{m}^2/\text{g}$;适宜的活化条件为:活化剂 ZnCl_2 浓度为 1.00mol/L ,活化时间为 60min,活化温度为 800°C ,制得的 S-掺杂活性炭的比表面积达到 $880\text{m}^2/\text{g}$,孔体积达到 $0.644\text{cm}^3/\text{g}$,高压下,对二氧化碳(CO_2)和甲烷(CH_4)表现出较高的吸附性能。

关键词 S-掺杂微孔活性炭,氯化锌,吸附分离

Preparation of sulfur-doped microporous carbon and its adsorption property

Su Wei^{1,2} Ran Meng¹ Zhang Ai¹ Sun Yan³

(1.School of Chemical Engineering and Technology,Tianjin University,Tianjin 300350;
2.Tianjin Key Laboratory of Membrane and Desalination Technology,Tianjin 300350;
3.School of Sciences,Tianjin University,Tianjin 300350)

Abstract The sulfur-doped microporous carbon(SMC) was prepared by using s-containing poly(sodium 4-styrenesulfonate) as the precursor,and zinc chloride(ZnCl_2) as the activating agent.The influence of activation time,activation temperature and activating agent concentration on the carbon property were investigated.The samples were most of pores which smaller than 2.0nm,its specific surface area was from $625\text{m}^2/\text{g}$ to $880\text{m}^2/\text{g}$.The optimized parameters were at ZnCl_2 concentration of 1.00mol/L ,activation time of 60min and activation temperature of 800°C .CSZ3 showed a high adsorption capacity of carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) at high pressure.

Key words sulfur-doped microporous carbon,zinc chloride,adopting separation

活性炭具有孔隙发达、热稳定性好和成本低等优点,广泛应用于吸附^[1]、电极材料^[2]和催化^[3]等领域。在活性炭中引入杂原子(如 N、P、B、S 等)进行掺杂处理,可以使活性炭的表面化学性质发生变化,从而改善其理化性质^[4-5]。活性炭中杂原子掺杂的方法主要分为两种,一种是通过将活性炭和含杂原子原料进行复合处理,形成复合型材料;另一种是直接对含杂原子材料碳化处理得到掺杂活性炭^[6]。对 N-掺杂活性炭的研究非常多,已经报道了多种结构不同、性能优良的 N-掺杂活性炭,N 的掺入可以提高活性炭对二氧化碳(CO_2)的吸附选择性^[7],还能提高超级电容器的储电性能^[8],增强催化剂的催化

活性和寿命^[9]。S-掺杂活性炭的报道相对较少,主要以复合掺杂为主。Poh 等^[10]通过在硫化氢(H_2S)、二氧化硫(SO_2)和二硫化碳(CS_2)等含 S 气氛中热剥离氧化石墨烯,制得 S-掺杂石墨烯碳材料,成功用作氧化还原反应的电催化剂。Xia 等^[11]以沸石 EMC-2 为模板,采用化学气相沉积法制备出的 S-掺杂活性炭对 H_2 和 CO_2 的吸附选择性很高,在较低覆盖率下 CO_2 的等量吸附热达到 52.9kJ/mol 。Seema 等^[12]采用氢氧化钾(KOH)活化氧化石墨烯/聚噻吩合成材料,得到对 CO_2 具有高效选择性的 S-掺杂活性炭。然而,这些方法都比较复杂,且成本很高。基于此,本研究直接以含 S 聚合物

聚(4-苯乙烯磺酸钠)为前驱体,氯化锌(ZnCl_2)为活化剂来制备 S-掺杂活性炭,与已有的制备方法相比,这种方法更为简单。系统考察活化浓度、活化时间和活化温度等,并对 S-掺杂活性炭吸附 CO_2 、甲烷(CH_4)和氮气(N_2)的性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 材料

聚 4-苯乙烯磺酸钠(PSS),北京华威锐科化工有限公司;盐酸、 ZnCl_2 ,均为分析纯,天津市化学试剂五厂; N_2 、 CH_4 、 CO_2 ,纯度均为 99.999%以上,天津六方工业气体有限公司。

1.2 S-掺杂活性炭制备

首先将 PSS 在氮气保护下于 800°C 碳化 40min,碳化后的材料经 10%(体积分数,下同)盐酸洗涤去除酸溶性的杂质,去离子水水洗至中性,干燥后得到样品,记为 CS。配制一定浓度的 ZnCl_2 溶液,将一定质量的 CS 加入到 ZnCl_2 溶液中进行搅拌、浸渍,控制 CS 和 ZnCl_2 的质量配合比为 1:3,浸渍 10h 后,将物料放入管式炉中进行活化。活化后物料依次经 10%盐酸和去离子水洗涤,干燥,即制得 S-掺杂活性炭,根据不同制备条件,制得的样品分别记为 CSZ1—CSZ9。S-掺杂活性炭的不同制备条件见表 1。

1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对样品进行形貌观察。采用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX-2500 型,日本理学公司)对样品进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,TENSOR27 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用元素分析仪(IR,Vario Micro cube 型,德国艾力蒙塔公司)对样品进行元素分析。采用低压吸附装置(体积法吸附实验装置,实验室自制)^[13-14]测定样品对 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的吸附等温线,吸附压力为 0~0.1MPa。采用 BET 方程计算样品的比表面积。采用相对压力 $P/P^0=0.99$ 时的氮气吸附量计算样品的孔体积。采用定域密度函数理论(DFT)得到样品的孔径分布(PSD)。

2 结果与讨论

2.1 活化条件对比表面积和孔体积的影响

不同制备条件 S-掺杂活性炭的比表面积和孔体积见表 1。从表 1 可知, ZnCl_2 浓度为 1.00mol/g,活化时间 60min,活化温度 800°C 条件下,制得的样品

CSZ3 的比表面积和孔体积相对较大,比表面积达到 $880\text{m}^2/\text{g}$,孔体积达到 $0.644\text{cm}^3/\text{g}$ 。

表 1 不同制备条件 S-掺杂活性炭的比表面积和孔体积

材料	ZnCl_2 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	活化时间/ min	活化温度/ $^\circ\text{C}$	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
CS	—	—	—	307	0.280
CSZ1	0.60	60	800	625	0.148
CSZ2	0.80	60	800	816	0.649
CSZ3	1.00	60	800	880	0.644
CSZ4	1.50	60	800	788	0.527
CSZ5	1.00	30	800	800	0.508
CSZ6	1.00	90	800	736	0.490
CSZ7	1.00	120	800	637	0.426
CSZ8	1.00	60	700	626	0.458
CSZ9	1.00	60	900	833	0.592

2.2 SEM 分析

CS 和 CSZ3 的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,CS 有明显的层状结构。从 1 图(b)可以看出,CSZ3 经过活化已经没有明显的层状结构,外观表现为蓬松有孔的无定型状态。

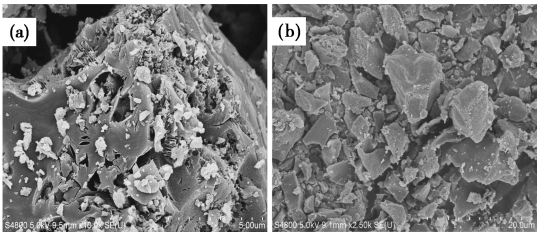


图 1 CS(a)和 CSZ3(b)的 SEM 图

2.3 XRD 分析

CS 和 CSZ3 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,CS 和 CSZ3 的 XRD 谱图中都没有特别尖锐的衍射强峰,说明两种材料主要是无定型非晶材料,但是 CSZ3 材料出现 3 个较小的衍射峰,经过分析可知,分别为闪锌矿型 ZnS 晶体在(1 1 1)、(2 2 0)和(3 1 1) 3 个晶面方向的衍射,这可能是因为经 ZnCl_2 浸渍的 CS 材料在活化过程中生成了少量的 ZnS 晶体;两种材料在 23° 和 43° 时均出现了较宽的衍射峰, 23° 是片层石墨烯在(0 0 2)晶面方向的衍射^[15]; 43° 是石墨在(1 0 0)晶面方向的衍射,这说明在材料的碳化和活化过程中出现了低程度的石墨化,而 CSZ3 材料的衍射峰强度低于 CS 材料,可能是因为 ZnCl_2 活化过程在一定程度上破坏了 CS 材料的石墨化结构。

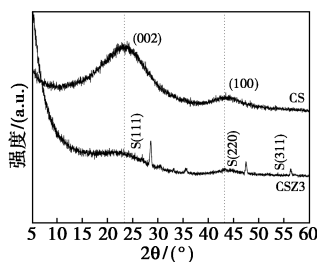


图 2 CS 和 CSZ3 的 XRD 谱图

2.4 FT-IR 分析

CS 和 CSZ3 的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,CS 和 CSZ3 的峰形大体相同,只是在强度上有一定的差异,在 3445cm^{-1} 出现 1 个较宽的特征吸收峰,为分子间氢键的—OH 伸缩振动,可能是因为材料结构上有一些氧化亲水基团,使材料缔合了一些水分子,形成分子间氢键;在 1626cm^{-1} 处出现了 1 个较为明显的 C=C 伸缩振动峰,这是因为 PSS 碳化过程发生了一定程度的石墨化,生成 C=C 双键,这与 SEM 和 XRD 的表征结果相符;在 1120cm^{-1} 、 910cm^{-1} 和 775cm^{-1} 处分别对应 C=S、S—S 和 C—S 的伸缩振动峰^[16]。

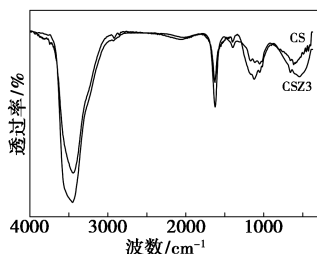
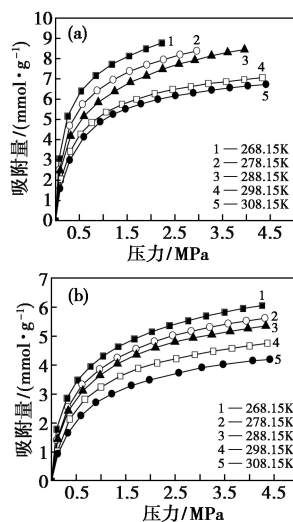


图 3 CS 和 CSZ3 的 FT-IR 谱图

2.5 吸附性能分析

在吸附温度 $268.15\sim 308.15^\circ\text{C}$, 间隔 10°C , 吸附压力范围 $0\sim 4.5\text{MPa}$ 条件下,CSZ3 对 CO_2 和 CH_4 的吸附等温线见图 4。从图可以看出,实验值是由经典的 Langmuir-Freundlich 模型(L-F)进行拟合得到,L-F 模拟结果与实验值非常吻合;CSZ3 对 CO_2 、 CH_4 的吸附等温线均为 I 型等温线,但是吸附机理却不尽相同, CH_4 的临界温度为 190.55°C ,吸附温度远大于临界温度, CH_4 的吸附属于超临界吸附,为单分子层覆盖机理,表现为 I 型等温线, CO_2 的临界温度为 304.21°C ,实验范围内的吸附过程既有超临界吸附,又有亚临界吸附;CSZ3 的孔隙主要是 2nm 以下的微孔,在亚临界温度下的吸附过程为微孔填充,也呈现出 I 型吸附等温线;在吸附温度 308.15°C ,吸附压力范围 4.5MPa 条件下,CSZ3 对 CO_2 、 CH_4 的吸附量分别达到

6.52mmol/g 、 4.20mmol/g 。

图 4 CSZ3 对 CO_2 (a) 和 CH_4 (b) 的吸附等温线
(点为实验值,实线为拟合值)

吸附热是衡量吸附质与吸附剂分子间相互作用强度的物理量,吸附热越大,吸附作用越强,吸附剂的再生也就越困难。本研究采用 5 个不同温度的数据,大大提高了数据的可靠性。根据 Gibbs-Helmholtz 方程计算等量吸附热,在实验范围内,CSZ3 对 CO_2 的等量吸附热在 $24.04\sim 31.25\text{kJ/mol}$,波动较小;而 CSZ3 对 CH_4 的等量吸附热在 $20.05\sim 31.70\text{kJ/mol}$ 波动,总体来说, CO_2 的吸附热大于 CH_4 ,且均低于通常的化学吸附热范围 $40\sim 400\text{kJ/mol}$,这证明 CSZ3 对 CO_2 和 CH_4 的吸附主要为物理吸附。

2.6 吸附分离因子分析

利用理想吸附溶液模型(IAST)^[17] 计算混合气吸附平衡数据,进而估算样品对二元混合气的吸附分离因子。在 298.15°C , 0.27MPa 条件下,样品对 CO_2/CH_4 和 CH_4/N_2 的吸附分离因子见图 5。从图 5(a)可以看出,CS 对 CO_2/CH_4 的吸附分离因子高达 6.21,明显高于其他 4 个样品,CSZ3 对 CO_2/CH_4 的吸附分离因子为 4.00;元素分析结果显示 CS 的硫含量最高,为 3.84%;CSZ1、CSZ3、CSZ7 和 CSZ8 是在 CS 的基础上进行化学活化得到的,含硫量均明显低于 CS,分别为 2.51%、2.14%、2.75% 和 2.66%,活化反应虽然增大了活性炭的孔隙结构,但却降低了活性炭表面含 S 官能团的数量,未经活化的 CS 可能因为含 S 量最高,在材料表面形成较多的含 S 官能团,表面化学影响占据主导^[18],发生 CO_2 分子四极矩和含 S 官能团极性位点间的较强的极点-极点间的相互作用,如酸性 CO_2 分子和

碱性的 C—S 官能团相互作用^[6],从而使得 CS 对 CO₂ 的有较高的选择性。从图 5(b)可以看出,对 CH₄/N₂ 来说,可能因为 CH₄ 分子和含硫官能团相互作用较弱,活性炭对 CH₄/N₂ 的吸附选择性主要由其孔径分布来决定,从图可以看出,CSZ7 对 CH₄/N₂ 的吸附分离因子最大为 3.27,CSZ3 对 CH₄/N₂ 的吸附分离因子为 2.50。

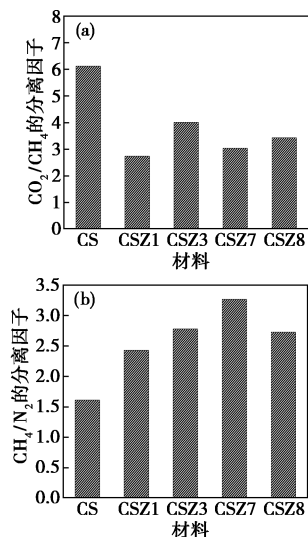


图 5 样品对 CO₂/CH₄ (a)和 CH₄/N₂ (b)的吸附分离因子

3 结论

活化剂 ZnCl₂ 与含 S 聚合物直接反应就可以得到 S-掺杂活性炭,制备工艺大大简化,制得的 S-掺杂活性炭具有微孔结构,孔径在 2nm 以下,在活化剂 ZnCl₂ 浓度为 1.00mol/g,活化时间为 60min,活化温度为 800℃ 的条件下,制得的 S-掺杂活性炭的比表面积可达 880m²/g,孔体积达到 0.644cm³/g,对 CO₂、CH₄ 的吸附量分别达到 6.52mmol/g、4.20mmol/g。S 的掺入可以显著提高活性炭对 CO₂/CH₄ 的吸附选择性,而对 CH₄/N₂ 的吸附选择性影响很小。

参考文献

[1] 张波文,唐晓龙,易红宏,等.改性活性炭吸附去除 NO 实验研究[J].化工新型材料,2015,43(7):111-113.
 [2] Zu C, Li L, Guo J, et al. Understanding the redox obstacles in high sulfur-loading Li-S batteries and design of an advanced gel cathode[J]. J Phys Chem Lett, 2016, 7(7): 1392-1399.
 [3] 杨岳,陈兴汉,侯华芬,等.硝酸改性活性炭纤维负载 TiO₂ 对水中亚甲基蓝的光催化降解研究[J].化工新型材料,2016,44

(7):105-107.

[4] Paraknowitsch J P, Zhang Y, Wienert B, et al. Nitrogen and phosphorus-co-doped carbons with tunable enhanced surface areas promoted by the doping additives[J]. Chem Commun, 2013, 49(12): 1208-1210.
 [5] Shen W, Fan W. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(4): 999-1013.
 [6] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: synthesis and applications[J]. Carbon, 2014, 68: 1-32.
 [7] Sevilla M, Vigón P V, Fuertes A B. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(14): 2781-2787.
 [8] Zhou M, Pu F, Wang Z, et al. Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors[J]. Carbon, 2014, 68: 185-194.
 [9] Shao Y, Sui J, Yin G, et al. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell[J]. Appl Catal B Environ, 2008, 79(1/2): 89-99.
 [10] Poh H L, Simek P, Sofer Z, et al. Sulfur-doped graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in H₂S, SO₂, or CS₂ gas [J]. ACS Nano, 2013, 7(6): 5262-5272.
 [11] Xia Y, Zhu Y, Tang Y. Preparation of sulfur-doped microporous carbons for the storage of hydrogen and carbon dioxide [J]. Carbon, 2012, 50: 5543-5553.
 [12] Seema H, Kemp K C, Le N H, et al. Highly selective CO₂ capture by S-doped microporous carbon materials[J]. Carbon, 2014, 66: 320-326.
 [13] Casco M E, Marínez E M, Silvestre A J, et al. Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure[J]. Carbon, 2014, 67: 230-235.
 [14] Zhou L, Bai S, Su W, et al. Comparative study of the excess versus absolute adsorption of CO₂ on super activated carbon for the near-critical region[J]. Langmuir, 2003, 19: 2683-2690.
 [15] Kiciński W, Dziura A. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: sulfur-doped carbon xerogels[J]. Carbon, 2014, 75: 56-67.
 [16] Macias G A, Valenzuela C C, Gomez S V, et al. Adsorption of Pb²⁺ by heat-treated and sulfurized activated carbon[J]. Carbon, 1993, 31(8): 1249-1255.
 [17] Mishra P, Mekala S, Dreisbach F, et al. Adsorption of CO₂, CO, CH₄ and N₂ on a zinc based metal organic framework[J]. Sep Purif Technol, 2012, 94: 124-130.
 [18] Seredych M, Jagiello J, Bandosz T. Complexity of CO₂ adsorption on nanoporous sulfur-doped carbons-Is surface chemistry an important factor[J]. Carbon, 2014, 74: 207-217.

收稿日期:2016-12-19

修稿日期:2018-01-25