

ZrO₂-AC 电极材料制备工艺的确定及性能表征

李海红 王 娟* 李红艳 常 华

(西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘 要 采用浸渍-焙烧法对活性炭(AC)进行载锆改性,选取浸渍浓度、浸渍时间和焙烧温度为影响因子,以比电容为评价指标,通过单因素和正交试验确定 ZrO₂-AC 电极材料的最佳制备工艺,利用 BET、SEM、EDS 及 FT-IR 对载锆前后活性炭材料进行性能表征。结果表明:ZrO₂ 改性活性炭的最佳工艺参数为浸渍浓度 1.5mol/L,浸渍时间 16h,焙烧温度 500℃;活性炭负载 ZrO₂ 后比电容增加了 72.6%,比表面积降低了 12.75%;ZrO₂-AC 电极材料的表面及孔道出现絮状和颗粒状的 ZrO₂,Zr 元素的质量分数为 16.8%,表面形成 Zr—O 键的含氧官能团。活性炭负载 ZrO₂ 后加速了电极双电层的形成,提高了电极材料的电化学性能,可作为电吸附除盐的电极材料。

关键词 浸渍-焙烧法,正交试验,比电容,ZrO₂-AC,比表面积

Preparation and characterization of ZrO₂-AC electrode material

Li Haihong Wang Juan Li Hongyan Chang Hua

(College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Activated carbon (AC) was experiment modified by impregnation-calcination doped ZrO₂ method. The factors including impregnation concentration, impregnation time and calcination temperature were selected. And the specific capacitance was used as the evaluation index to confirm the optimal preparation of ZrO₂-AC electrode material and characterized its properties through the single factor and orthogonal experiment. The materials were analyzed by using brunauer-emmett-teller gas adsorption method (BET), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the optimum parameters: the impregnation concentration was 1.5mol/L, the impregnation time was 16h and the calcination temperature was 500℃. The specific capacitance increased by 72.6% and the specific surface area decreased by 12.75%. The surface and pore of ZrO₂-AC showed flocculent and granular ZrO₂ particles. The weight percentage of Zr element was 16.8%. Meanwhile, Zr—O bond were found on ZrO₂-AC surface. The electrochemical performance was improved after doped ZrO₂. And it can be used as electrode material for electric adsorption technology.

Key words impregnation-calcination method, orthogonal experiment, specific capacitance, ZrO₂-AC, specific surface area

电吸附除盐技术是一种新型的水处理技术,该技术依据的是电容性原理^[1]。因其具有运行能耗低、水利用率高、无二次污染、操作和维护简便等优点,可广泛应用于海水和苦咸水淡化、饮用水净化、水处理和工业用水处理等领域^[2]。

电极材料的选用是电吸附除盐技术的关键,它会直接影响除盐效率、产品的经济成本和生产效益。因此,研发吸附性能好、制备简单且价格低廉的新型电极材料已成为该领域的研究重点与热点^[3]。活性

炭(AC)因其材料来源广泛、制备成本低、孔隙发达等优点成为目前研究最广泛的电极材料。但目前工业生产的 AC 不能直接作为电极材料用于废水除盐,所以为了提高 AC 电极材料的吸附性能或使其拥有特定的电化学性质,可采用负载金属法^[4-5]将 AC 浸渍在金属盐溶液中,待其充分混合后,加入还原剂或在高温下使金属负载在 AC 上,增强对盐离子的吸附能力^[6-7]。研究表明,在 AC 中负载金属离子,可利用 AC 的双电层原理或金属的赝电容效应

基金项目:陕西省科技厅工业公关项目(2014K10-08);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(16JF010);西安市科技计划项目[CXY1517(2)]

作者简介:李海红(1971-),女,硕士,教授,研究方向为新型环保材料研发。

联系人:王娟(1993-),女,硕士研究生,研究方向为新型环保材料研发。

以提高 AC 电极的比电容,从而使得 AC 电极材料的吸附性能增加^[8]。孟庆函等^[9]研究了在高比表面积 AC 上负载 Mn、Cu、Ni 等金属氧化物,其比电容得到明显提高。

本研究采用氧氯化锆对 AC 进行改性处理,利用浸渍-焙烧法制备载锆 AC 电极材料,研究并确定制备 ZrO_2 -AC 复合电极材料的最佳工艺,对负载 ZrO_2 前后的 AC 的理化性能及电吸附性能进行表征分析,以期制备出吸附效率高、吸附容量大及导电性良好的电极材料。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

木质 AC,市售 AC(粉末);盐酸(分析纯),西安三浦精细化工厂;氯化钠(分析纯),成都市科龙化工试剂厂; N,N -二甲基乙酰胺(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;氧氯化锆(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;导电石墨粉,成都艾科达化学试剂有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),太原市迎泽力之原电池销售部。

1.2 仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),郑州市中原科技玻璃仪器厂;数控超声波清洗器(KQ5200DE),昆山市超声仪器有限公司;恒温鼓风干燥箱(CMD-20X),上海琅环实验设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210),上海精宏实验设备有限公司;管式炉(OTF-1200X),合肥科晶材料技术有限公司;比表面积及孔径分析仪(V-Sorb X800),北京金埃谱科技有限公司;热重分析仪(TGA/SDTA851e),瑞士 Mettler-Toledo 公司;扫描电子显微镜(JSM-6510LV),日本电子株式会社;电化学工作站(CHI610D),上海华辰仪器有限公司。

1.3 ZrO_2 -AC 电极材料的制备方法

配制不同浓度的氧氯化锆溶液,依次加入 2g AC;将样品于 30℃ 磁力搅拌器中浸渍(搅拌时间不低于浸渍时间的 1/3)一定时间;对浸渍后的试样进行过滤,再将滤纸置于 60℃ 的干燥箱中烘干;将烘干后的样品在管式炉中于一定温度下焙烧,即可得到 ZrO_2 -AC 电极材料。

1.3.1 单因素试验设计

选择浸渍浓度(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 mol/L)、浸渍时间(6, 12, 18, 24, 30h)和焙烧温度(300, 400, 500, 600℃)三个因素作为影响因子。通过测其比电容确定出最佳单因素。

1.3.2 正交试验设计

在单因素试验的基础上,采用三因素三水平标准正交表 $[L_9(3^3)]$ 确定 ZrO_2 -AC 电极材料的最佳制备条件。具体因素及水平见表 1。

表 1 正交试验设计

水平	因素		
	焙烧温度/℃	浸渍浓度/(mol·L ⁻¹)	浸渍时间/h
1	400	1.3	16
2	450	1.5	18
3	500	1.8	20

1.4 电极材料的理化性能表征方法

利用瑞士 Mettler-Toledo 公司的热重分析仪 TGA/SDTA/851e 确定热处理温度的范围;利用北京金埃谱科技有限公司的 3H-2000PS2 型静态吸附表面积及孔径分析仪测定电极材料的比表面积、总孔容及孔径参数;采用日本电子株式会社的 JMS-6510Lv 扫描电镜观察电极材料的微观形貌;采用 IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪研究材料表面官能团的变化。

1.5 电极的电化学性能测试

采用涂敷法制备 AC 复合电极:先将粘结剂加入到适量有机溶剂中,超声至完全分散后加入 ZrO_2 -AC 粉末和导电石墨粉,磁力搅拌至黏稠状后将其均匀涂敷在导电石墨片上,于烘箱(60℃)烘干 4h 后再置于真空干燥箱(60℃)干燥 6h,最终获得成型 ZrO_2 -AC 电极^[10]。

采用 CHI610D 电化学工作站测定电极的循环伏安电化学性能。电解液为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液,扫描速率为 5 mV/s。根据测定的循环伏安曲线及式(1)计算 AC 的比电容。比电容值的计算公式:

$$C_s = \frac{1}{mv(U_f - U_i)} \int_{U_i}^{U_f} I(U) d(U) \quad (1)$$

式中, C_s 为电极的质量比电容, F/g; m 为活性组分的质量, g; v 为扫描速率, mV/s; I 为电流强度, A; U_i 和 U_f 分别为扫描的起始电压和终止电压, V; $\int_{U_i}^{U_f} I(U) d(U)$ 通过循环伏安曲线围成的图形用 origin 软件进行面积积分计算。

2 结果与讨论

2.1 热重法(TG-DTG)分析

AC 粉末的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。

由图 1 的 TG 曲线可以看出:反应起始温度为 76.51℃,终止温度为 601.65℃;在 0~200℃ 和

400~600℃之间,粉体出现两次质量损失,对应的DTG曲线出现两个明显的吸收峰。在100℃附近

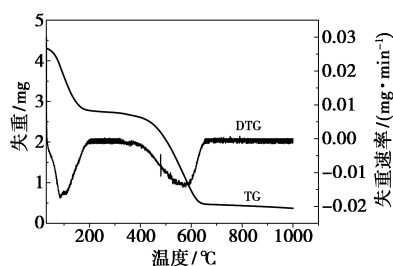


图1 AC粉末的TG-DTG曲线图

出现第一个失重台阶,质量损失量约为35%,这是样品中的有机溶剂和水经高温挥发所致^[11]。在400~600℃出现第二个失重台阶,质量损失量约为50%,主要是在高温下AC被氧化,部分羟基官能团发生了脱水缩合,随着温度的升高质量不断地减少。600℃之后,TG曲线趋于平缓,说明质量不再损失。故所选择的热处理范围为300~600℃。

2.2 制备工艺的确定

2.2.1 浸渍浓度对比电容的影响

浸渍浓度对比电容的影响如图2所示。

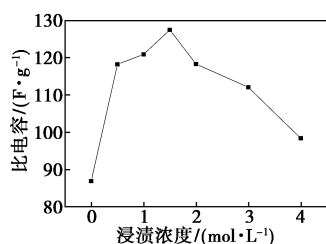


图2 浸渍浓度对比电容的影响

由图2可知, ZrO_2 -AC电极的比电容随着浸渍溶液浓度的增加先增大再降低,当浸渍浓度为1.5mol/L时达到最大值127.46F/g。当溶液浓度过低时,由于负载不均匀导致AC的改性处理不够完全,吸附性能达不到最佳;而当溶液浓度过高时,多余的一些盐离子会附着在AC表面堵塞部分孔道,导致其吸附性能降低。

2.2.2 浸渍时间对比电容的影响

浸渍时间对比电容的影响如图3所示。

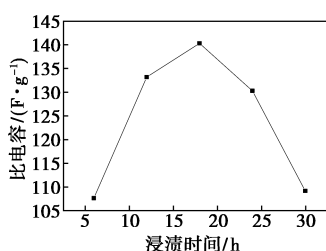


图3 浸渍时间对比电容的影响

由图3可知, ZrO_2 -AC电极的比电容随着浸渍时间的延长先增大再降低,当浸渍时间为18h时达到最大值140.31F/g。AC在锆溶液中的浸渍过程,实质上包括水合氧化锆的形成及沉积两个过程。当浸渍时间太短时,水合氧化锆沉淀不完全或是在AC表面分布不均匀导致其吸附性能达不到最佳;而当浸渍时间太长时,AC表面形成较多的水合氧化锆沉淀,堵塞了AC的孔道,致使其吸附性能降低。

2.2.3 焙烧温度对比电容的影响

焙烧温度对比电容的影响如图4所示。

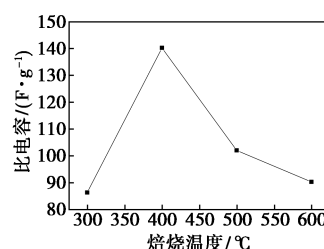


图4 焙烧温度对比电容的影响

由图4可知, ZrO_2 -AC电极的比电容随着焙烧温度的增加先增大再减小,当焙烧温度为400℃时比电容达到最大值140.31F/g。因为在焙烧过程中,高温会对AC的孔隙结构和基本晶型产生影响。在400℃条件下,AC的中孔发生变化,孔道更为丰富;AC的晶体化程度提高,基本微晶增大,所以其吸附性能达到最佳。当焙烧温度过低时,由于达不到反应条件反而会使负载的氧化锆堵塞AC的孔道,导致其吸附性能较差;而当焙烧温度过高时,会引起AC的孔壁坍塌,破坏其孔道结构,AC石墨化程度提高,导致吸附性能下降。

2.2.4 正交试验结果分析

正交试验结果如表2所示。

由表2可知,根据K与R值,三个因素的影响程度依次为:浸渍时间>浸渍浓度>焙烧温度。实验最终确定的最佳工艺参数为:浸渍时间16h、浸渍浓度1.5mol/L、焙烧温度500℃。在此条件下,AC电极材料的比电容高达150.00F/g,比改性前的86.90F/g提高了72.6%。这主要是因为AC负载 ZrO_2 后抑制了电极的物理吸附而提高了电吸附^[12]。极性官能团是物理吸附的主要吸附点,AC浸渍在锆溶液中, ZrO_2 溶液与极性官能团反应,导致极性官能团减少,在一定程度上抑制了物理吸附;而经高温反应后Zr元素会负载在AC表面,引入的锆原子的极性随所加电场而改变,从而增加了电吸

附的吸附基点,电吸附的容量得到明显提高。

表 2 正交试验结果

编号	因素			比电容/ ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
	焙烧 温度/ $^{\circ}\text{C}$	浸渍浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	浸渍 时间/h	
1	400	1.3	16	104.05
2	450	1.3	18	135.50
3	500	1.3	20	105.08
4	400	1.5	18	137.10
5	450	1.5	20	115.15
6	500	1.5	16	150.00
7	400	1.8	20	108.55
8	450	1.8	16	133.60
9	500	1.8	18	126.91
K_1	349.70	344.63	387.65	
K_2	384.25	402.25	399.51	
K_3	381.99	369.06	328.78	
R	34.55	57.62	70.73	

注: K 值表示各水平 3 次实验结果的总和; R 表示极差, R 越大因素影响越大,反之越小。

2.3 比表面积及孔径分布结果分析

ZrO_2 -AC 和 AC 的氮气吸脱附等温线如图 5 所示。比表面积、孔径及孔容等参数见表 3。

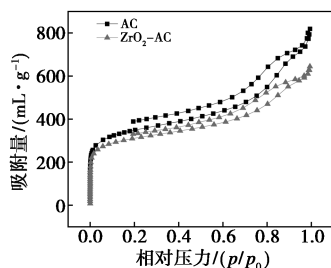


图 5 AC 与 ZrO_2 -AC 的氮气吸脱附等温曲线

表 3 AC 与 ZrO_2 -AC 的比表面积与孔结构参数

样品	多点 BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	最高单点吸附 总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	单点总孔 吸附平均 孔直径/nm	T 图法 微孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC	1205.45	1.267130	4.204669	—
ZrO_2 -AC	1051.77	0.996985	3.791660	0.287989

根据 IUPAC^[13] 的规定,图 5 中 AC 和 ZrO_2 -AC 的吸脱附等温线均为 I 型和 IV 型等温线的结合。在低压区(相对压力 $p/p_0 < 0.1$)吸附等温线快

速上升,在相对压力接近 0.1 时出现吸附平台,属于 I 型吸附曲线,表明 AC 和 ZrO_2 -AC 都含有大量微孔;随着相对压力升高,AC 的等温线上升幅度大,说明 AC 的大孔数量多,而 ZrO_2 -AC 的等温线相对平缓,说明负载 ZrO_2 后中孔数量增多。相对压力大于 0.2 时,样品吸脱附等温线出现分离,在较高的相对压力下,吸附等温线上出现突跃,说明 AC 材料中发生了毛细管凝聚现象。

由表 3 可知:AC 负载 ZrO_2 后比表面积从 $1205.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 降为 $1051.77 \text{ m}^2/\text{g}$,降低了 12.75%;平均孔径由 4.204669 nm 降为 3.791660 nm ,降低了 9.76%;总孔容降低,微孔体积变小。这是因为 ZrO_2 主要沉积在 AC 表面的大、中孔和部分微孔孔口,占据了 AC 的部分孔洞,甚至堵塞了孔洞。这与吸脱附等温线的走势相符。

2.4 扫描电镜(SEM)及能谱(EDS)分析

AC 和 ZrO_2 -AC 粉末的 SEM 图如图 6 所示。

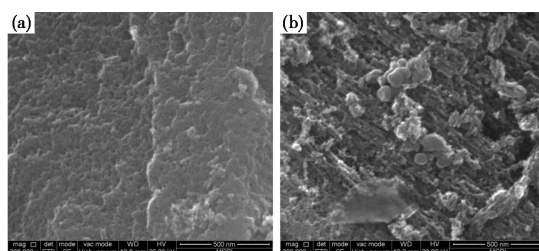


图 6 AC(a)与 ZrO_2 -AC(b)粉末的 SEM 图
[(a)AC($\times 200000$);(b) ZrO_2 -AC($\times 200000$)]

从图 6 可以看出:负载前 AC 表面比较平滑,孔结构致密均匀,说明 AC 具有高的比表面积及良好的负载环境;负载 ZrO_2 后表面变粗糙,还出现许多刻蚀现象,AC 的部分孔洞和缝隙被白色固体堵塞。这是因为 ZrO_2 颗粒在 AC 的孔周边及其凹陷部分呈现不均匀的分布,所以 ZrO_2 -AC 电极材料的比表面积及孔容有所下降。

ZrO_2 -AC 粉末表面的 EDS 分析结果如图 7 和表 4 所示。

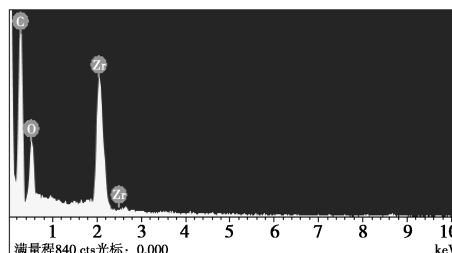


图 7 ZrO_2 -AC 粉末的表面能谱图

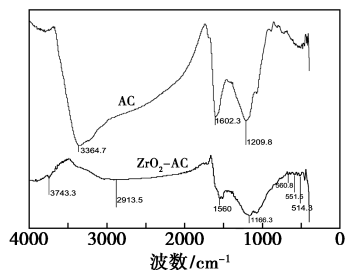
表4 ZrO₂-AC 粉末表面的 EDS 分析结果

元素名称	C	O	Zr
质量分数/%	60.27	22.03	16.80
摩尔分数/%	75.62	21.60	2.77

从图7可以看出,ZrO₂-AC 表面出现了 Zr 元素的能量峰,表明 AC 表面已成功负载 ZrO₂。由表4可知,ZrO₂-AC 材料表面 C、O 和 Zr 元素的质量分数分别为 60.27%、22.03% 和 16.80%,说明 AC 负载 ZrO₂ 后表面官能团发生了变化,致使其表面的元素含量发生了变化。

2.5 红外光谱(FT-IR)分析

AC 及 ZrO₂-AC 的 FT-IR 谱图如图8所示。

图8 AC 和 ZrO₂-AC 的 FT-IR 谱图

由图8可知:AC 在 3364cm⁻¹ 处有宽而强的吸收峰,此峰为其表面羟基(Ar—OH、R—OH、R—COOH)的伸缩振动,这是因为原样中存在残留的有机溶剂和水分;而经处理后的 ZrO₂-AC 在该处的吸收峰明显减弱,说明在处理过程中部分有机溶剂和水分挥发,造成了部分—OH 官能团的分解^[14]。AC 在 1602cm⁻¹ 左右对应的芳香环骨架振动、羧基(—COOH)或羰基(C=O)的伸缩振动均比 ZrO₂-AC(1560cm⁻¹)强烈;同样,AC 在 1210cm⁻¹ 左右对应的醇酚基(C—OH)或醚酯基(C—O—C)或 Si—O 伸缩振动的吸收峰也比 ZrO₂-AC(1166cm⁻¹)的更强。1330~400cm⁻¹ 之间是指纹区,主要包括各种单键的伸缩振动和多数基团的弯曲振动(如 C—O、C—C 键等),该区域的振动相对较弱,说明 AC 中存在多种类型的烃以及含有多种含氧官能团的化合物。ZrO₂-AC 在 514cm⁻¹ 处出现 Zr—O 键伸缩振动吸收峰,表明 ZrO₂ 在 AC 表面发生了化学结合。

3 结论

(1) 实验确定的最佳工艺参数为:焙烧温度

500℃,氧氯化锆浓度 1.5mol/L,浸渍时间 16h;三个因素对电极材料电化学性能的影响程度为浸渍时间>浸渍浓度>焙烧温度。

(2) AC 负载 ZrO₂ 后比电容由 86.90F/g 增加到 150.00F/g,提高了 72.6%;比表面积从 1205.45m²/g 降为 1051.77m²/g,降低了 12.75%;平均孔径由 4.204669nm 降为 3.791660nm,降低了 9.76%。

(3) AC 负载 ZrO₂ 后表面变粗糙,出现刻蚀现象;ZrO₂-AC 表面形成 Zr—O 键,表面含氧官能团含量增加。

参考文献

- [1] 尹广军,陈福明.电容去离子研究进展[J].水处理技术,2002,2(29):63-65.
- [2] 宋卫锋,倪亚明,何德文.电解法水处理技术的研究进展[J].化工环保,2001,21(1):11-15.
- [3] 孙晓慰,朱国富.电吸附水处理技术的原理及构成[J].工业用水与废水,2002,33(4):18-20.
- [4] 梁霞,王学江.活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J].水处理技术,2011,37(8):1-6.
- [5] 邢宝林,谌伦建,张传祥,等.超级电容器用活性炭电极材料的研究进展[J].材料导报,2010,24(8):22-26.
- [6] 王聪,徐基贵,张莉.碳纳米管壁负载金属的研究进展[J].宿州学院学报,2005,20(3):78-81.
- [7] 徐云鹏,田志坚,林励吾.重金属固体催化剂的纳米结构及催化性能[J].催化学报,2004,25(4):331-335.
- [8] 李敏.负载金属活性炭电极材料制备及其除盐性能研究[D].青岛:中国海洋大学,2011.
- [9] 孟庆函.双电层电容器电极材料的制备及电化学性能研究[D].太原:中科院山西煤化所,2002.
- [10] 李海红,董军旗,李红艳.负载 TiO₂ 活性炭电极材料的制备工艺[J].材料科学与工程学报,2014(2):260-263.
- [11] 李海红,杨洁,郭雅妮,等. Al₂O₃/ACF 复合电极材料的制备及性能表征[J].化工学报,2015,66(11):4703-4709.
- [12] 杜菲菲,陈泉源. TiO₂/活性炭复合纳米纤维膜的制备及表征[J].材料导报,2011,25(10):53-58.
- [13] 近藤精一,石川达雄.吸附科学[M].第二版.北京:化学工业出版社,2001,31-81.
- [14] 宋永辉,马巧娜,李欣,等.活化温度对兰炭基活性炭结构与性能的影响[J].材料导报,2016,30(1):34-37.

收稿日期:2017-01-22

修稿日期:2018-01-09