

木质基活性微球炭的制备与表征

商俊博 董子航 赵广杰*

(北京林业大学材料科学与技术学院,木材科学与工程北京市重点实验室,北京 100083)

摘 要 以杉木为原料制备木质基活性微球炭,考察了微球前驱体的热稳定性、化学结构及活性微球炭的孔结构参数等性能的变化。热重分析表明:随着固化温度的升高,微球前驱体热失重最大反应速率峰温逐渐向高温方向偏移;红外光谱分析表明:固化过程中脱水缩合反应形成的交联结构增强了前驱体的热稳定性;比表面积和孔隙度分析表明:活性微球炭具有典型的微孔结构和不规则的中孔结构,比表面积随着固化温度的升高而先增大后减小。固化温度 75℃ 时的活性微球炭的比表面积最大为 1502m²/g,微孔孔容和中孔孔容分别为 0.488cm³/g 和 0.261cm³/g。

关键词 木材,热稳定性,活性炭,微球,孔隙结构

Preparation and characterization of wood-based activated carbon microsphere

Shang Junbo Dong Zihang Zhao GuangJie

(Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract The wood-based activated carbon microspheres were prepared from Chinese fir. The thermal stability, chemical structure of precursors and the pore structure parameters of activated carbon microspheres were investigated. The results showed that as the curing temperature raised, the peak temperature of maximum reaction rate was gradually shifted to higher temperature. FT-IR analysis showed that the crosslinking structure from dehydration condensation reactions enhanced the thermal stability of precursors. The BET analysis showed that the activated carbon microspheres had a typical microporous structure and irregular mesoporous structure, and the specific surface area was first increased and then decreased as the curing temperature increased. When the curing temperature was 75℃, the maximum specific surface area value was 1502m²/g, the micropore and mesopore pore volumes were 0.488cm³/g and 0.261cm³/g, respectively.

Key words wood, thermo-stability, activated carbon, microsphere, pore structure

球形活性炭作为一种具有良好理化性质的活性炭材料,具有表面光滑、填充密度高、耐磨性好、滚动性好和流动阻力小等优点,在环境保护、化学防护、生物医学和电化学等领域应用广泛^[1-2]。随着化石资源的日益枯竭和生态环境的不断恶化,以生物质资源替代化石资源制备高附加值炭材料越来越受到关注。木材作为一种可再生的生物质材料,是制备活性炭材料的良好来源^[3-4]。

以木材液化物为原料合成的前驱体内部分子交联程度较低,热稳定性差,需要进行增强热稳定性处理。刘春玲等^[5]将热塑性酚醛树脂纤维在甲醛和盐酸的混合液中进行固化交联,具有高度交联化的酚

醛纤维在热解过程中低分子物质的逸出量少,参与交联缩合的分子越多,有利于六方晶系炭的形成和炭化产率的提高。尹江苹等^[6]将木材液化物初始纤维进行化学固化处理,处理后的原丝结晶度提高,热解失重率降低,主要因为原丝在固化过程中进一步形成了网状交联结构。马晓军等^[7]研究发现固化液中碳正离子向纤维内部的扩散速度和原丝内部分子交联反应的程度关系密切。采用固化处理的方式能够增强酚醛树脂固化微球三维骨架结构的强度,对活化产物的机械强度及吸附性能也产生了重要影响^[8]。本研究探讨了以木材液化技术为手段制备木质基活性微球炭,考察了固化工艺对前驱体热稳定

基金项目:中央高校基本科研业务费(2017PT11);北京林业大学大学生创新创业训练计划(X201810022096)

作者简介:商俊博(1984-),男,博士,主要从事木质炭材料的研究。

联系人:赵广杰(1953-),男,教授,主要从事木质炭材料的研究。

性、化学结构及对活化产物的表面形貌、孔隙结构等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要材料

杉木木粉,将杉木木材用植物粉碎机加工成木粉,在 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 的干燥箱中烘干 12h 以上,放入干燥皿中冷却至室温待用;苯酚(分析纯),北京笃信精细制剂厂;磷酸(85%,分析纯)、盐酸(37%,分析纯),北京化工厂;聚乙烯醇(PVA,化学纯,聚合度 1750 ± 50),北京益利精细化学品有限公司。

1.2 木质基活性微球炭的制备

1.2.1 微球制备

向木酚质量比为 1:4 的杨木木粉和苯酚混合物中加入 8%(按苯酚的质量比,wt,质量分数,下同)的磷酸,匀速搅拌并快速升温至 160°C 后,液化 2.5h。待液化完毕并冷却至室温,过滤分离后倒入预先加热至 65°C 的含有 6% 聚乙烯醇溶液的反应釜中,搅拌转速 400r/min,反应 2h 后将产物倒入砂芯漏斗中(G3 型)进行抽滤。之后放入真空干燥箱(温度 45°C 、真空度 0.1MPa)进行烘干得到木材液化物微球。

1.2.2 固化处理

将木材液化物微球分别放入预先加热至 55、65、75、85 和 95°C 的固化液中,保温处理 2h。使用砂芯漏斗(G3 型)进行过滤,再用蒸馏水反复清洗后,放入真空干燥箱(温度 45°C 、真空度 0.1MPa)烘干得到木质基固化微球。

1.2.3 炭化/活化处理

将固化产物放入活化炉中,在 N_2 (流速 100mL/min)保护下以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 600°C ,保温 1h;之后以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 800°C ,通入水蒸汽(流量 3.12g/min),保温 1h。活化结束后关闭水蒸汽,待活化炉内温度降至室温,得到木质基活性微球炭。

1.3 性能测试与表征

采用热重分析仪(TG-DTG, TGA 1/1600HT 型,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司),在高纯 N_2 (流量为 30mL/min)的保护下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度,加热到 800°C ,对样品进行热稳定性测定;在干燥条件下,通过 100 目筛的样品与去除结晶水的 KBr 晶体按质量比 $M(\text{木粉}):M(\text{KBr})=1:100$ 的比例放入玛瑙研钵内,混匀后反复磨细,然后取少许磨细的样品在压片机上压成透明的薄片,采用傅里

叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型,德国 Bruker 公司)对薄片进行分析;将样品在 300°C 下进行脱气处理 3h 以除去样品孔内的水分或挥发性化合物,然后用比表面积和孔隙率分析仪(Autosorb-IQ,美国 Quantachrome 公司)在 77K 下测量 N_2 吸附/解吸等温线;使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)模型计算相对压力(P/P_0)范围为 0.05~0.3 的 N_2 吸附等温线的比表面积(S_{BET})^[9],根据相对压力为 0.995 时的氮气吸附值计算总孔体积(V_{tot})^[10],根据 T-plot 法和 Barrett-Joyner-Halenda 方法分别计算微孔和中孔比表面积(S_{micro} 、 S_{meso})及孔容(V_{micro} 、 V_{meso}),使用密度泛函理论方法计算孔径分布^[11];采用扫描电子显微镜(SEM, S-3400N 型,日本日立公司)对样品进行表面形貌及结构的测定及分析,表面形貌通过在真空条件下喷金进行观察,使用电压为 10kV,放大倍数为 1500—2000。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG 分析

不同固化温度处理的木材液化物固化微球的 TG-DTG 曲线见图 1。由图可知,室温至 100°C 时,所有试样均出现了较小的热失重,主要是水分的逸出。不同固化温度处理的木材液化物固化微球的热失重率基本一致。 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间, TG 曲线出现微小的变化,主要是木材液化物固化微球受热熔融产生了一些小分子产物。 200°C 以上,热解失重曲线急剧下降,说明此阶段热解质量损失最大。随着固化温度的升高,木材液化物固化微球热失重最大反应速率降低,且逐渐向高温偏移,表明固化温度较低时,木材液化物固化微球的热失重较为集中,热解速率快。固化温度 95°C 处理的木材液化物固化微球热失重最大反应速率峰温为 408°C ,而固化温度 55、 65°C 处理的木材液化物固化微球热失重最大反应速率峰温分别为 345°C 、 340°C 。因此,随着固化温度的升高,木材液化物固化微球内部分子交联程度增大,耐热性增强。

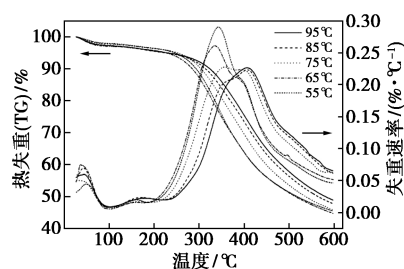


图 1 不同固化温度处理的木材液化物固化微球的 TG-DTG 曲线图

固化温度 95℃ 处理的木材液化物固化微球热解残余率最高为 48.9%，85℃ 时的热解残余率为 47.77%，其他固化温度处理下的热解残余率均低于 46%，表明经过高温处理的木材液化物固化微球内部分子链交联程度更高，热稳定性更强。固化温度越高越有利于化学固化程度的提高，这可能是由于固化液中碳正离子的运动速率随着固化温度的升高而加剧，加快了进入木材液化物固化微球内部的速率，促进木材液化物固化微球内外形成较为致密的交联结构。

2.2 FT-IR 分析

不同固化温度处理的木材液化物固化微球的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知，随着固化温度的升高，3430~3400 cm^{-1} 处羟基特征吸收峰强度逐渐减弱，峰形变宽；1454 cm^{-1} 处苯环骨架振动特征吸收峰强度减弱，表明木材液化物固化微球中酚羟基之间、酚羟基与固化液中碳正离子之间发生了脱水缩合反应；1610 cm^{-1} 处苯环骨架振动特征吸收峰和 1358 cm^{-1} 处羟基特征吸收峰先增强后减弱，表明温度过低时，化学溶液中的碳正离子活性较低，进入微球内部的速率较慢。随着温度升高，固化反应逐渐加速。当温度过高时，化学固化液容易在木材液化物固化微球表面形成较为致密的固化层，不利于其内部交联结构的进一步进行。

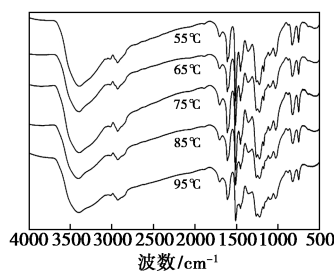


图 2 不同固化温度处理的木材液化物固化微球的 FT-IR 谱图

随着固化温度的升高，2930 cm^{-1} 处亚甲基键特征吸收峰强度先增强后减弱，1101 cm^{-1} 处次甲基醚键、1030 cm^{-1} 处羟甲基特征吸收峰强度先减弱后增强，说明木材液化物固化微球中的次甲基醚键和羟甲基在酸性条件下转化为亚甲基键。825 和 752 cm^{-1} 处芳环取代后 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰强度随着固化温度的升高而减弱，说明固化溶液中的碳正离子与苯环上的活性氢原子发生脱水缩合反应形成新的交联结构。

2.3 SEM 分析

木质基固化微球和活性微球炭的 SEM 图见

图 3。由图可得，活化前后微球球形变化不大。固化处理使其表面形成了较为致密的固化层，活化之后的微球表面孔隙相对较多，内部结构经过水蒸汽蚀刻后产生了更丰富的孔隙结构。

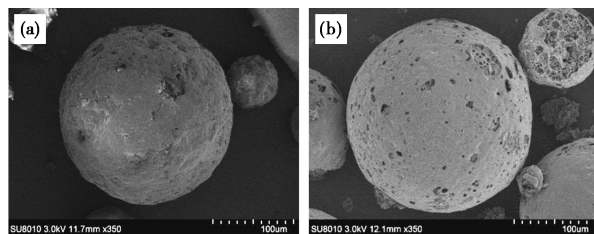


图 3 木质基固化微球(a)和活性微球炭(b)的 SEM 图

2.4 比表面积和孔隙结构分析

不同固化温度对活性微球炭 N_2 吸附/脱附曲线变化的影响见图 4。根据 IUPAC 分类，由图可知，图中的等温吸附曲线属于 I 型曲线，低压区吸附量快速增大，表明该样品具有典型的微孔结构。中压区出现较为明显的滞后回环，表明样品中存在不规则的中孔结构^[12]。等温线都表现出“knee”型趋势，表明样品中的中孔孔径较小。 N_2 吸附量在 75℃ 时达到最大 512 cm^3/g 。

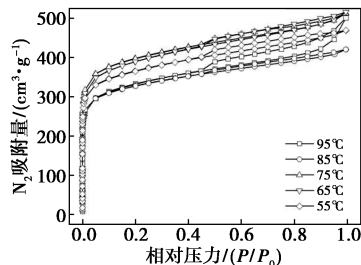


图 4 不同固化温度对活性微球炭 N_2 吸附/脱附等温曲线的影响

表 1 列出了不同固化温度处理后活性微球的炭孔结构参数。由表可知，比表面积随着固化温度的升高先增大后减小，从 55℃ 的 1383 m^2/g 增长到 75℃ 的 1502 m^2/g ，后降低至 95℃ 的 1248 m^2/g 。固化温度为 75℃ 时，活性微球炭总孔容达到 0.792 cm^3/g ，微孔孔容和中孔孔容分别为 0.488 和 0.261 cm^3/g ，主要是固化温度过高时，固化微球表面形成了较为致密的固化层，阻碍了固化液进入微球内部，降低了微球内部的交联，对活化过程中水蒸汽分子的进入形成了一定的阻碍；固化温度较低时，微球内部固化交联程度较低，在活化过程中孔隙容易发生塌陷，从而对孔结构产生影响。因此，75℃ 处理有利于得到微孔比表面和微孔孔容更大的活性微球炭，而 65℃ 时活性微球炭的中孔比表面积和中孔

孔容更大。

表 1 不同固化温度处理的活性微球炭孔结构参数

固化 温度/ ℃	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{meso}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
95	1248	968	0.396	213	0.341	0.775
85	1239	982	0.398	191	0.215	0.650
75	1502	1202	0.488	224	0.261	0.792
65	1460	1135	0.464	244	0.288	0.798
55	1383	1088	0.440	220	0.243	0.729

不同固化温度对木质基活性微球炭孔径分布的影响见图 5。由图可知,不同固化温度处理后活性微球炭孔径分布变化情况基本一致,微孔孔径分布主要集中在 0.5~1.4nm 之间,中孔孔径主要集中在 2~7nm 之间。

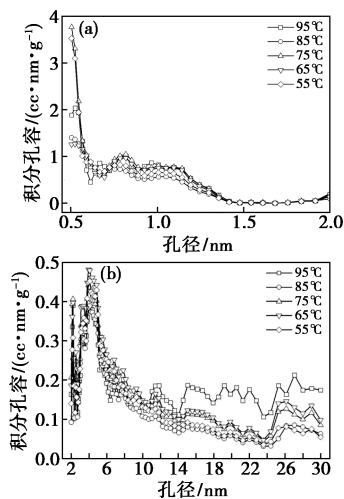


图 5 不同固化温度对木质基活性微球炭孔径分布的影响
[(a) 0~2nm; (b) 2~30nm]

3 结论

(1)随着固化温度的升高,固化微球热失重最大反应速率降低,并逐渐向高温方向偏移。95℃处理的固化微球热失重最大反应速率峰温最高为 408℃,热解残余率分别为 48.9%。

(2)固化溶液中碳正离子的活性随着固化温度升高而加剧,并与苯环上的活性氢原子发生脱水缩合反应形成新的交联结构,增强了前驱体的热稳定性。

(3)不同固化温度处理后活性微球炭的 N_2 吸

附/脱附曲线属于 I 型曲线,具有典型的微孔结构和不规则的中孔结构。比表面积随着固化温度的升高而先增大后减小。75℃时活性微球炭的比表面积最大为 1502 m^2/g ,总孔容 0.792 cm^3/g ,微孔孔容和中孔孔容分别为 0.488 和 0.261 cm^3/g 。活性微球炭的微孔孔径分布主要集中在 0.5~1.4nm 之间,中孔孔径在 2~7nm 之间。

参考文献

- [1] 沈曾民,张文辉,张学军,等.活性炭材料的制备与应用[M].北京:化学工业出版社,2008,127-131.
- [2] Alcantara R, Lavela, P, Ortiz G F, et al. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2005, 8(4): 222-225.
- [3] 徐保明,张弘,唐强,等.木质素基碳纤维制备方法的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(4):23-26.
- [4] Huang Y X, Ma E N, Zhao G J. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 69: 447-455.
- [5] 刘春玲,郭全贵,史景利,等.酚醛纤维交联程度对碳纤维结构和性能的影响[J].材料研究学报,2006,20(3):245-249.
- [6] 尹江苹,赵广杰.固化处理对木材液化物碳纤维原丝的微观构造及热稳定性影响[J].复合材料学报,2013,30(2):50-55.
- [7] 马晓军,刘辛燕.基于 FT-IR 的木质碳纤维原丝固化增强机理的研究[J].林产化学与工业,2012,32(5):19-23.
- [8] 杨骏兵,凌立成,刘朗.固化和炭化条件对酚醛树脂球形活性炭机械强度与吸附性能的影响[J].炭素技术,1999,27(4):10-14.
- [9] Okada K, Yamamoto N, Kameshima Y, et al. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 262: 179-193.
- [10] Azargohar R, Dalai A K. Steam and KOH activation of biochar: experimental and modeling studies[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110(2-3): 413-421.
- [11] Lastoskie C, Gubbins K E, Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbon: a density functional theory approach[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(18): 4786-4796.
- [12] 金彦任,黄振兴.吸附与孔径分布[M].北京:国防工业出版社,2015,87-105.

收稿日期:2018-06-07

修稿日期:2018-08-03