

碱木质素在铁粒子催化下高温热转化产物研究

刘 付 王明杰 陈 瑶* 高建民*

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要 以造纸黑液碱木质素为研究对象,研究了其在铁粒子催化下高温热转化产物,分析了不同热处理温度对其产物的影响。结果表明,经过纯化和预碳化的碱木质素,在 1000℃ 热处理条件下形成了碳包裹铁粒子。随着温度升高,铁粒子表面碳膜产生波浪状起伏,当温度达到 1200℃,形成了薄纱状石墨烯产物,片层厚度约 4nm,层数为 4~8 层。热处理温度的升高有助于提高样品的石墨化程度。在真空氛围下,经过 1200℃ 热处理,样品中以碳纳米管为主要产物。在铁粒子存在下,碱木质素可通过高温热处理制备石墨烯等纳米材料,进一步促进了碱木质素的高值化利用。

关键词 碱木质素,热处理,石墨烯,碳纳米管

Thermal transformation of alkali lignin under the catalysis of iron particle

Liu Fu Wang Mingjie Chen Yao Gao Jianmin

(College of Materials, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract The alkali lignin of paper-making black liquor was taken as the research object. Thermal transformation product was studied under the catalysis of iron particles. The influence of different thermal treatment temperatures on the products were analyzed by experiments. The results showed that after purification and pre-carbonization, alkali lignin formed carbon shells encapsulated iron particles when the thermal treatment temperature was 1000℃. The iron particles surface carbon film showed waviness with the increase in temperature. When the temperature reached 1200℃, gauze-like graphene products were formed, the thickness of approximately 4nm with 4~8 layers. The increase of annealing temperature was help to improve the degree of graphitization. It was found that carbon nanotubes were the main product in vacuum atmosphere after thermal treatment at 1200℃. In the presence of iron particles, alkali lignin can be prepared into graphene nanomaterials. The accomplishment above accelerated the high-value utilization of alkali lignin.

Key words alkali lignin, thermal treatment, graphene, CNTs

碱木质素是造纸黑液中污染物的主要组成,其富含苯环的特有结构是很多高附加值化学品的理想原料,其转化与降解一直是生物质能源利用领域研究的热点和难点。由于其结构复杂,产量巨大,在工业生产中常作为低值燃料而没有得到充分利用,成为一种废弃物而严重污染环境。碱木质素主要是从烧碱法、烧碱萘醌法以及硫酸盐法蒸煮的废液中提炼而来^[1],主要通过燃烧处理并回收蒸煮过程中添加的化学物质,制成化学原料,而加以利用的碱木质素只占极少部分,一般会以低级燃料烧掉或者制成低附加值的产品如絮凝剂^[2]、分散剂等^[3],大规模的

开发利用亟需人们进一步解决。

近年来,以木质素类生物质材料制备高附加值纳米材料引起了广泛的关注。热处理是一种很有前景的转化技术,在高温条件下可以解聚生物质,改变材料内部的显微组织,以获得生物质基高价值产品。由于大部分研究集中在木质素的热裂解、高分子解聚和化学结构领域^[4-6],高温热处理产物研究尚未引起足够的重视。

Mu 等^[7]联合美国农业部林产品实验室和美国密西西比州立大学提出了一种石墨烯纳米薄片制作的新方法。该方法在 1000℃ 条件下,以木质素磺酸

基金项目:国家自然科学基金项目(51572028);北京林业大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017ZY42)

作者简介:刘付(1992-),男,博士,主要研究方向为木材热加工。

联系人:陈瑶(1983-),女,博士,副教授,主要从事木材热诱发变色研究。

高建民(1956-),男,博士,教授,主要从事木材干燥与功能性改良研究。

盐为原料,以铁纳米粒子为催化剂,成功制备了石墨烯纳米薄片,并通过磁选法分离去除产物中的纳米铁粒子^[8],获得多层石墨结构,证明了以木质素磺酸盐制备石墨烯的可能。许多学者通过热退火的方法采用固态碳源在镍(Ni)膜或铜箔表面制备出了石墨烯^[9-12],研究表明退火温度是影响金属催化结晶过程和石墨烯片层品质的重要参数。程金生等^[13-14]采用玉米秆、稻谷壳和甘蔗渣等可再生资源制备活性炭,将其在高纯氩气保护下制备的石墨微晶作为石墨烯新型碳源,经水热及微波工艺制备石墨烯,为基于可再生资源的石墨烯制备开辟了道路。

本研究以碱木质素为原料,在高温和铁粒子的作用下,对碱木质素的热转化产物进行了分析研究,考察反应温度及压力对碱木质素热转化产物组成的影响,并对产物分别进行分析研究。证实了碱木质素高温热转化制备石墨烯的可能性,进一步拓展了碱木质素的高价值应用方向,并讨论了在氩气和真空氛围下产生碳纳米管和层状石墨烯不同产物的原因。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

碱木质素(棕黄色粉末,木质素含量 $\geq 50\% \sim 65\%$),山东淄博盈合化工厂;还原铁粉(100目,分析纯)、浓硫酸(H_2SO_4 , $95\% \sim 98\%$,分析纯)、盐酸(HCl , $36\% \sim 38\%$,分析纯)、氩气(Ar , 99.5%)、去离子水,国药集团化学试剂有限公司。

磁力加热搅拌器(791型),上海南汇电讯器材厂;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;高速多功能粉碎机(HCP-100型),华晨有限公司;管式炉(KTL-1400型),南京大学仪器厂;超声仪(SB2200-T型),上海奥特赛恩斯仪器公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM-7001F型),日本Tokyo公司;X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance型),德国布鲁克公司;拉曼光谱仪(Raman Spectra, Lab RAM HR800型),Horiba公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus-470型),美国Thermo Nicolet公司;原子力显微镜(AFM, Nanoscope III型),美国Weeco公司。

1.2 样品的制备

碱木质素的纯化参照参考文献^[15]。将碱木质素溶于水中,配成约20%的溶液,充分搅拌均匀。此时溶液的pH约12,将混合液于60℃水浴中采用磁力加热搅拌器(791型,上海南汇电讯器材厂)磁

力搅拌30min,并逐渐滴加18% H_2SO_4 ,直至溶液pH调至3左右,随后静置2h,抽滤,经水洗呈中性后采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)60℃干燥2h,即得纯化木质素。

预碳化处理。经过纯化后的碱木质素在氩气保护气氛下采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)500℃处理30min。经过碳化处理后得到的产物为黑色泡沫状固体,将其采用高速多功能粉碎机(HCP-100型,华晨有限公司)粉碎,得到黑色粉末。

分别称取经过预碳化处理后的黑色粉末5g,与1g铁粒子研磨15min使其均匀混合,在氩气保护气氛下采用管式炉(KTL-1400型,南京大学仪器厂)进行高温热处理,采用3个不同处理温度,分别为1000℃、1100℃和1200℃,处理时间为90min。最后选取1个结果较好的温度条件,在真空条件下进行1次热处理。分别收集各个条件下的热处理产物,通过磁选初步实现铁粒子与碳材料的分离,再将产物溶于100mL 10%的HCl中,采用超声仪(SB2200-T型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声处理15min,进一步去除产物中的铁粒子催化剂。采用去离子水洗至中性,经抽滤和干燥后,即制得热处理碱木质素,分装保存。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM-7001F型,日本Tokyo公司)对样品表面形貌进行分析。采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance型,德国布鲁克公司)分析样品的石墨化程度,Cu靶,管电压40kV,管电流100mA, $\lambda = 1.54178\text{\AA}$,扫描范围为 $1 \sim 30^\circ$,扫描速率 $0.02^\circ/\text{s}$ 。采用拉曼光谱仪(Raman Spectra, Lab RAM HR800型,Horiba公司)对样品的结构进行测试,光源532nm,波数范围 $1000 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus-470型,美国Thermo Nicolet公司)观察热处理前后碱木质素的官能团变化。采用原子力显微镜(AFM, Nanoscope III型,美国Weeco公司)观察样品的微观形貌和厚度。

2 结果与讨论

2.1 FESEM分析

在热处理温度为1200℃条件下,碱木质素的FESEM图见图1。从图可以看出,碳层在高温热处理时发生了褶皱变形,在大块的碳材料周围出现了

类似于石墨烯的薄纱状物质,褶皱的层状结构逐渐形成。

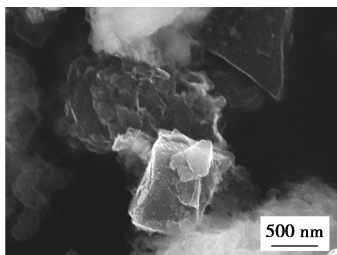


图 1 1200℃热处理碱木质素的 FESEM 图

2.2 XRD 分析

热处理不同温度碱木质素的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,随着热处理温度的升高,碱木质素的衍射峰逐渐变得尖锐,半高宽变窄,衍射角向右偏移,表明石墨微晶尺寸增大,层间距缩小,石墨化程度提高,经 1200℃热处理后,碱木质素的(002)衍射峰变得相当尖锐,相比于经 1000℃和 1100℃热处理后的样品,衍射角向右偏移,半高宽明显变窄,表明 1200℃热处理更有利于碱木质素的催化石墨化。

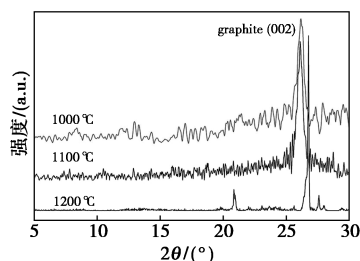


图 2 热处理不同温度碱木质素的 XRD 谱图

2.3 拉曼分析

热处理不同温度碱木质素的拉曼谱图见图 3。从图可以看出,碱木质素的拉曼有 3 个峰,即 1580 cm^{-1} 附近对应石墨结构的 G 峰,和 1300 cm^{-1} 附近对应缺陷的 D 峰,2D 峰是 D 峰的二阶峰,由双振动拉曼散射造成,2D 峰对石墨烯的层数敏感,为非完整单晶石墨材料,D 峰强度可以表征材料中乱层结构碳数量的多少,因此可以用 $I_D:I_G$ 来表征碳材料的石墨化度 R 的高低^[16-17], R 值越小,碳材料的石墨化程度越高,从而反映碱木质素的石墨结构完整度,经过 1000℃、1100℃、1200℃热处理后的碱木质素的 R 值分别为 1.22、1.16、1.13, R 值随着处理温度的升高而呈减小态势,碱木质素的石墨化度得到相应提高,在 2700 cm^{-1} 附近的峰为 2D 峰,2D 峰为双声子共振拉曼峰,该峰与缺陷无关,但与层结构和堆积方式有较大的相关性,因此可以作为鉴别石墨烯和石墨的特征峰,经热处理后的碱木质素具有

类石墨碳层结构^[18],2D 峰的存在进一步证明了在这种类石墨碳层结构中有石墨烯的存在^[19]。

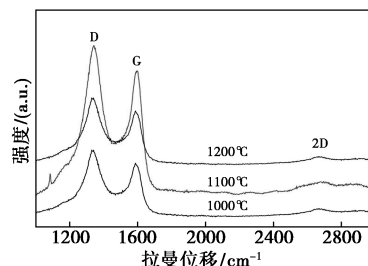


图 3 热处理不同温度碱木质素的拉曼谱图

2.4 FT-IR 分析

热处理不同温度碱木质素、热还原氧化石墨烯的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,经过热处理后的碱木质素在 1610 cm^{-1} 、1517 cm^{-1} 和 1461 cm^{-1} 对应的 FT-IR 特征吸收峰消失,在 1630 cm^{-1} 附近出现归属于 C=C 的伸缩振动峰,在 1384 cm^{-1} 、1058 cm^{-1} 以及 1032 cm^{-1} 附近出现归属于 C—O 的振动吸收峰^[20-22],经 1200℃热处理后,碱木质素的特征吸收峰发生明显变化,其中在 1544 cm^{-1} 处出现了归属于石墨烯骨架结构的特征吸收峰^[23-25],表明 1200℃热处理的碱木质素中有石墨烯的存在。

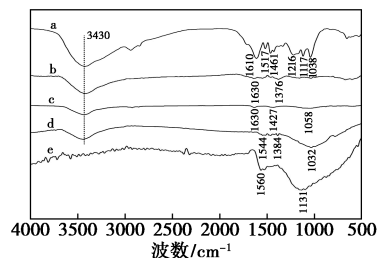


图 4 热处理不同温度碱木质素、热还原氧化石墨烯的 FT-IR 谱图

[(a)碱木质素;(b)1000℃;(c)1100℃;(d)1200℃;
(e)热还原氧化石墨烯]

2.5 AFM 分析

AFM 是表征材料是否为层状结构的有效方法。1200℃热处理碱木质素的 AFM 图见图 5。从图可以看出,热处理碱木质素产物中石墨烯的尺寸

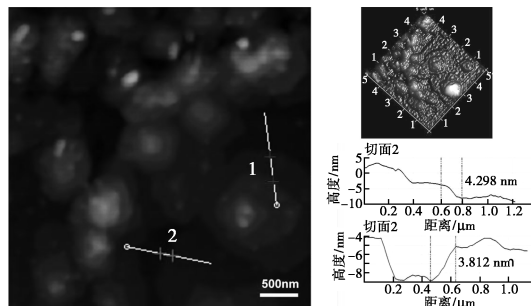


图 5 1200℃热处理碱木质素的 AFM 图

约 $1.2\mu\text{m}$,在云母衬底上片层厚度约 4nm ,由于基底的影响和表面吸附物的存在,单层石墨烯的实际厚度在 $0.5\sim 1.0\text{nm}$ 之间^[26],产物中的石墨烯为 $4\sim 8$ 层。

2.6 真空环境对产物的影响

保持管式炉内气压在 10^{-4}MPa 以下, 1200°C 热处理条件下,碱木质素的 FESEM 图见图 6。从图可以看出,产物中有碳纳米管生成,与其他碳材料混合在一起,基本呈定向排列,管径 $0.5\mu\text{m}$ 左右。

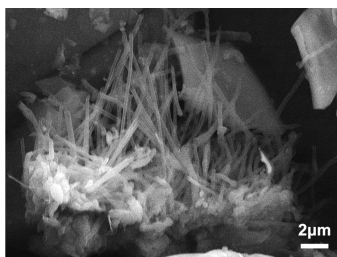


图6 1200°C 真空条件下碱木质素的 FESEM 图

1200°C 真空及常压条件下碱木质素的拉曼谱图见图 7。从图可以看出,在 1200°C 真空及常压条件下,碱木质素的拉曼 G 峰在 1597cm^{-1} 波位处存在 1 个肩峰,这可能是因碱木质素中混杂有碳纳米管而产生的,在 2700cm^{-1} 附近的 2D 峰明显高于常压条件下碱木质素的 2D 峰,说明在真空条件下碱木质素中具有一定石墨片层的堆叠,且堆叠比较规整,可以判断出该 2D 峰产生于碳纳米管的管壁。催化剂颗粒尺寸决定了碳纳米管的直径,采用的催化剂为 100 目的还原铁粉,铁粒子粒径过大,不支持碳纳米管的生长,但在真空条件下,金属铁在反应区高温升华速率加快,与常压氛围下相比,铁粒子升华后的铁原子或原子团簇更多,在富含碳源的环境下,为碳管的生长提供了部分形核点,同时真空环境下石墨烯片层卷曲形成碳纳米管^[27],这可能是产物中出现碳纳米管的原因。

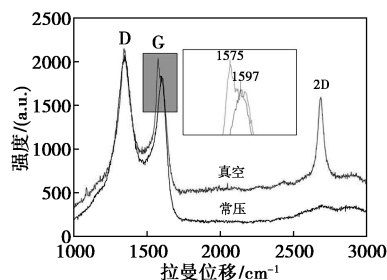


图7 1200°C 真空及常压条件下碱木质素的拉曼谱图

3 结论

采用铁金属粒子作为催化剂对碱木质素进行热

处理。研究表明,随着温度升高,铁粒子表面碳层的波动逐渐加剧,在温度达到 1200°C 条件下,形成了薄纱状石墨烯产物,片层厚度约 4nm ,层数在 $4\sim 8$ 层之间,在反应氛围为真空环境条件下,产物为碳纳米管和其他碳材料的混合物。

通过催化热转化可以将碱木质素转化为石墨烯、碳纳米管等高附加值的纳米碳材料,但如何提高生物质碳纳米材料的产率和品质还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 余慧群,周海,廖艳芳,等.工业木质素的来源及其改性应用进展[J].企业科技与发展,2010(18):19-23.
- [2] 黎载波,王国庆,邹龙生.木质素絮凝剂的研究进展[J].精细与专用化学品,2008(23):17-19.
- [3] Ouyang X, Ke L, Qiu X, et al. Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(1): 1-6.
- [4] 罗海银,田红,唐世斌,等.木质素热裂解特性及动力学研究[J].西北大学学报(自然科学版),2014,44(6):923-929.
- [5] Yuan Z, Cheng S, Leitch M, et al. Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol[J]. Biore-source Technology, 2010, 101(23): 9308-9313.
- [6] 方桂珍,徐凤英,任世学,等. CuO/C 催化还原碱木质素的化学结构特征[J].中国造纸学报,2007,22(1):42-45.
- [7] Mun S P, Cai Z, Zhang J. Fe-catalyzed thermal conversion of sodium lignosulfonate to graphene[J]. Materials Letters, 2013, 100: 180-183.
- [8] Mun S P, Cai Z, Zhang J. Magnetic separation of carbon-encapsulated Fe nanoparticles from thermally-treated wood char[J]. Materials Letters, 2013, 96: 5-7.
- [9] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2008, 9(1): 30-35.
- [10] Wang Y, Chen X, Zhong Y, et al. Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(6): 63302-63304.
- [11] De Arco L G, Zhang Y, Kumar A, et al. Synthesis, transfer, and devices of single- and few-layer graphene by chemical vapor deposition[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2009, 8(2): 135-138.
- [12] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [13] 程金生,万维宏,陈信炎,等.稻谷壳制备石墨烯纳米片及结构表征[J].农业工程学报,2015,31(12):288-294.
- [14] 程金生,黄余燕,万维宏,等.由玉米秆,稻谷壳等可再生资源制备大尺寸石墨烯纳米片[J].化工新型材料,2016,44(8): 254-256.

(下转第 107 页)