

氮掺杂多孔碳材料的制备及其吸附性能研究

赵 静 王苗苗 张建安* 吴明元 吴庆云 杨建军

(安徽大学化学化工学院,安徽省绿色高分子材料重点实验室,合肥 230601)

摘 要 采用细乳液聚合法制备了聚丙烯腈(PAN)微球,以其作为氮掺杂多孔碳材料(NPC)的前驱体,经 ZnCl_2 溶液浸渍后,分别在 450°C 、 600°C 和 700°C 这 3 个不同温度下碳化制得多孔碳材料 NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700。采用透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 N_2 吸附-脱附等方法对样品进行表征。研究了 NPC 对 CO_2 和 Cu^{2+} 的吸附性能。结果表明:所制备的多孔碳材料 NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700 的比表面积大,分别为 $1114\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1644\text{m}^2/\text{g}$ 和 $931\text{m}^2/\text{g}$;氮含量高,质量分数分别为 11.33%、12.12%和 13.35%。制备的 NPC 对 CO_2 及 Cu^{2+} 均有良好吸附的性能。在 0°C 、1atm 条件下,NPC-H450 对 CO_2 的吸附量为 $3.40\text{mmol}/\text{g}$,NPC-H700 在常温下对 Cu^{2+} 24h 的吸附量可达 $62.88\text{mg}/\text{g}$ 。

关键词 细乳液聚合,聚丙烯腈,多孔碳材料,氮掺杂,吸附

Preparation and adsorption property of NPC material

Zhao Jing Wang Miaomiao Zhang Jianan Wu Mingyuan Wu Qingyun Yang Jianjun

(School of Chemistry and Chemical Engineering & Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN) microspheres were prepared by miniemulsion polymerization, which were used as precursors of nitrogen-doped porous carbon materials (NPC). NPC were obtained after impregnation with ZnCl_2 and carbonization at 450°C , 600°C and 700°C , which were sequentially identified as NPC-H450, NPC-H600 and NPC-H700. The samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption-desorption. The adsorption properties of CO_2 and Cu^{2+} onto NPC were investigated. The results showed that NPC with high specific surface areas and high nitrogen content were obtained. The specific surface areas of NPC-H450, NPC-H600 and NPC-H700 were $1114\text{m}^2/\text{g}$, $1644\text{m}^2/\text{g}$ and $931\text{m}^2/\text{g}$, respectively, and the nitrogen contents were 11.33wt%, 12.12wt%, 13.35wt%, respectively. The as-prepared NPC demonstrated good adsorption properties for CO_2 and Cu^{2+} . The adsorption capacity of CO_2 onto NPC-450 was $3.40\text{mmol}/\text{g}$ at 0°C and 1 atm. The adsorption capacity of Cu^{2+} onto NPC-700 was $62.88\text{mg}/\text{g}$ at room temperature for 24h.

Key words miniemulsion polymerization, polyacrylonitrile, porous carbon material, nitrogen doping, adsorption

多孔碳材料是一类以碳为基本骨架的多孔结构材料,拥有封闭或者相互贯通的孔洞而组成的网络结构,既具有碳材料价格低廉、稳定性好的特点,又具有多孔材料比表面积大、孔隙率高的优异性能^[1],广泛应用于吸附、催化剂载体和储能等领域^[2-4]。然而,纯碳材料的亲水性低、化学活性较差,难以满足各种功能材料的需求,向其中引入氮、硫、镍等杂原子,能够改变碳材料表面的化学性质^[5-6]。碳材料中掺杂氮原子可以增加表面的活性位点,改善其亲水性能和孔道结构^[7],还可以增强其对 H_2 及混合气

体中 CO_2 的选择吸附性^[8]。

经过物理或化学活化而碳化各种碳前驱体是多孔碳材料的常见制备方法。用化学活化剂 ZnCl_2 活化可以在较低温度下制备孔隙率高、比表面积大的多孔碳材料^[9-10]。Ucar 等^[11]以石榴籽为碳源,经 ZnCl_2 活化, 600°C 碳化后制得的活性炭比表面积高达 $978\text{m}^2/\text{g}$ 。聚丙烯腈(PAN)因其含氮量高、碳化稳定性好,是优良的氮掺杂碳材料(NPC)的前驱体^[12]。但 PAN 基多孔碳的制备通常需要使用极性强的有机溶剂^[13],如 Chen 等^[14]用 N,N -二甲基甲

基金项目:国家自然科学基金(21044006);安徽省自然科学基金(1408085MKL19)

作者简介:赵静(1984-),女,硕士研究生,主要从事多孔碳材料的研究。

联系人:张建安(1974-),男,副教授,主要从事无机聚合物功能材料的研究。

酰胺(DMF)做溶剂制备了 PAN 基分级孔多孔碳。

在本课题组以前工作的基础上^[4,6,12-13],本研究以丙烯腈(AN)为单体,细乳液聚合形成 PAN 微球,然后浸渍挥发性电解质 ZnCl_2 溶液,再经过预氧化、碳化而制得 NPC。以 PAN 为碳源,采用 ZnCl_2 作为活化剂,兼具溶剂和活化扩孔的双重作用,避免了有机溶剂的使用,碳化时 ZnCl_2 的挥发增加了碳材料的孔隙率,制得的多孔碳材料表面积大、含氮量高,对 CO_2 及 Cu^{2+} 均具有良好的吸附性能。细乳液法制备多孔碳的前驱体,方法简单,易于工业化生产。

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯腈(AN)、二乙烯基苯(DVB)、偶氮二异丁腈(AIBN)、十六烷(HD)、十二烷基硫酸钠(SDS),均为分析纯试剂,天津市光复精细化工研究所;硝酸铜、盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; NaNO_2 、无水乙醇、 ZnCl_2 ,均为分析纯,阿拉丁试剂公司;蒸馏水,自制。

1.2 聚丙烯腈(PAN)微球的制备

具体合成过程如下:将 15.0g AN、0.15g DVB、0.8g HD 和 0.3g AIBN 混合形成油相,称取 0.2g SDS 和 0.05g NaNO_2 溶于 80.0g 水中形成水相。将油相缓慢加入到水相中磁力搅拌 30min 预乳化,然后在冰水浴下利用高速剪切设备(Fluko® FM200 型)在 16000r/min 的剪切速率下均质乳化 5min 形成细乳液。将细乳液转移到装有温度计、回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,搅拌状态下通氮气 30min 以排除体系空气,于 65℃ 恒温反应 8h 制得 PAN 微球,作为氮掺杂碳材料(NPC)的前驱体。

1.3 NPC 的制备

将 1.0g PAN 微球与 ZnCl_2 (质量分数为 60%) 混合磁力搅拌 24h 后,置于烘箱中 60℃ 干燥制得 ZnCl_2 @PAN 复合物,在 280℃ 的空气氛围以 20℃/min 的升温速率预氧化 2h,在氩气氛围中分别于 450℃、600℃ 和 700℃ 下碳化 0.5h,制得 3 种 ZnCl_2 @多孔碳复合物。用 1mol/L 盐酸的醇水溶液处理样品,除去 ZnCl_2 ,多次离心提纯制得 NPC。根据碳化温度的不同,制备的 NPC 分别记为 NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700。

1.4 测试与表征

将 NPC 离心提纯、稀释适当倍数后滴到镀碳铜网上,干燥后采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对碳材料的形貌进

行观察;气体吸附性能采用物理吸附仪(Autosorb I 型,美国康塔仪器公司)测试;采用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Escalab 250 型,美国 Thermo-VG Scientific 公司)分析碳材料的元素组成; Cu^{2+} 浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, IRIS Intrepid II XSP 型,上海铸金分析仪器有限公司)分析。

1.5 气体吸附性能测试

样品测试前在 300℃ 下抽真空处理 12h,测试温度分别为 0℃、25℃ 和 50℃,测试压力均为 1atm。样品的比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法获得,孔径分布情况通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法获得。

1.6 Cu^{2+} 吸附性能测试

取初始浓度为 60mg/L 的 100mL Cu^{2+} 溶液 3 份,分别加入 50mg 的 NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700,于 298K 下恒温水浴振荡器振荡吸附 24h,振荡频率为 150r/min。振荡结束后,取上层清液并用 0.45 μm 的水相针头过滤器除去残余的吸附剂。溶液中剩余的 Cu^{2+} 浓度及其初始浓度用电感耦合等离子体发射光谱仪分析。吸附容量计算公式^[15]见式(1)。

$$q_t = [(C_0 - C_t)V]/m \quad (1)$$

式中, q_t 为 Cu^{2+} 吸附容量,mg/g; C_0 为 Cu^{2+} 溶液初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中的 Cu^{2+} 浓度,mg/L; m 为吸附剂 NPC 的质量,g; V 为溶液体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700 的 TEM 图见图 1。由图可知,所制备 NPC 均具有丰富的孔结构,孔径大小各异,孔道结构不规整,为无定形材料。

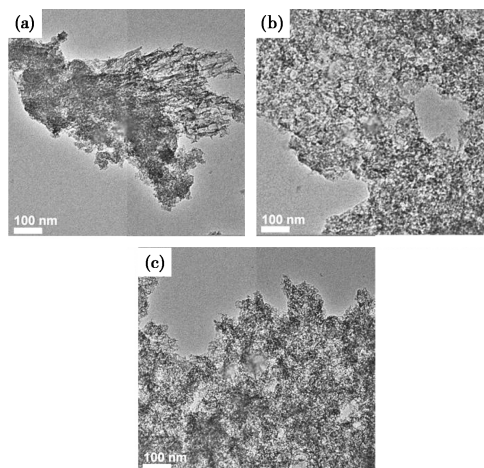


图1 NPC-H450(a)、NPC-H600(b)和 NPC-H700(c)的 TEM 图

2.2 XPS 分析

经 XPS 分析,可以获得 NPC 中各种元素的含量,见表 1。由表 1 可知,以 PAN 为碳源制备的碳材料含氮量高,均大于 10% (wt, 质量分数,下同);碳化程度高,碳元素含量均在 80% 以上。随着碳化温度的升高氮元素含量逐渐增加,氧元素含量则逐渐减少,但锌元素的含量均在 0.5% 以下。

表 1 NPC 的元素分析

样品	化学组成/%			
	C	N	O	Zn
NPC-H450	81.84	11.33	6.46	0.19
NPC-H600	82.27	12.12	5.23	0.20
NPC-H700	81.19	13.35	4.91	0.17

NPC 的比表面积通过 77K 下 N_2 吸附-脱附等温线测得,结果见图 2。由图可知,NPC-H450 的 N_2 吸附-脱附曲线呈现出 I 型,在相对压力 $P/P_0 > 0.2$ 时,等温线平平坦坦,说明材料中含有微孔^[16]。相对压力 $P/P_0 < 0.1$ 时的吸附也归因于微孔的贡献^[2],所以 NPC-H600 也含有部分微孔结构。NPC-H600 和 NPC-H700 的 N_2 吸附-脱附曲线整体呈现出 IV 型,说明有大量介孔存在^[17]。由 BET 及 BJH 计算公式可知,NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700 的比表面积分别为 $1114\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1644\text{m}^2/\text{g}$ 和 $931\text{m}^2/\text{g}$,孔径分别为 2.3nm 、 3.5nm 和 4.6nm ,孔体积分别为 $0.64\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。由此可见,所制备的 NPC 具有丰富的孔道、高的比表面积和大的孔体积。

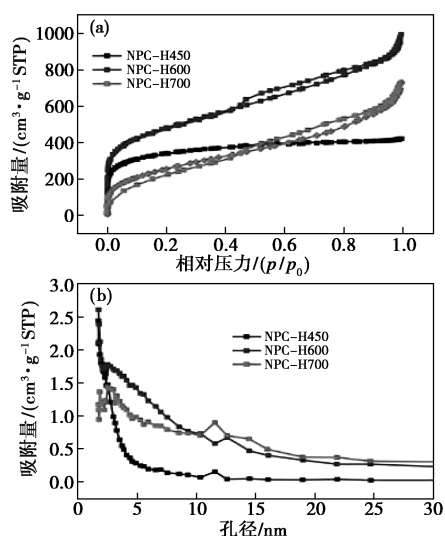


图 2 NPC 的 N_2 吸附-脱附曲线图(a)和孔径分布图(b)

2.3 吸附性能分析

采用静态吸附等温线法,分别探究 NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700 在 0°C 、 25°C 和 50°C , 压

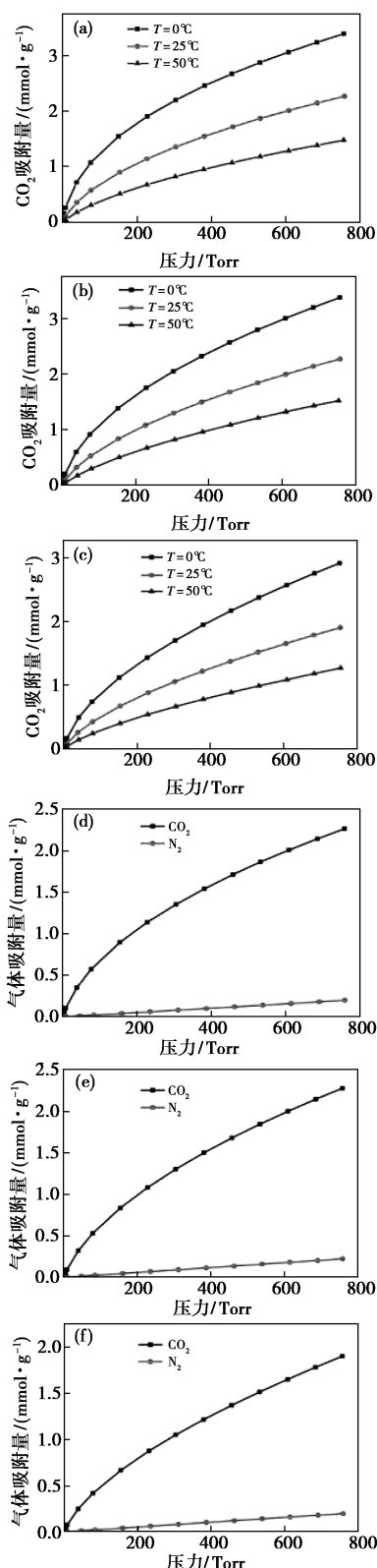


图 3 不同温度下 NPC-450、NPC-600、NPC-700 对 CO_2 的吸附等温线 (0°C 、 25°C 和 50°C) 和 25°C 下三者对 CO_2 及 N_2 的吸附等温线图

[不同温度下对 CO_2 的吸附等温线:(a) NPC-450, (b) NPC-600, (c) NPC-700; 25°C 下三者对 CO_2 及 N_2 的吸附等温线 (d) NPC-450, (e) NPC-600, (f) NPC-700]

力为 1atm 的情况下,CO₂ 的吸附等温线,结果见图 3(a)—(c)和表 2。从吸附温线中可以看出,三者都具有较高的 CO₂ 吸附容量。NPC-H450 与 NPC-H600 在 3 个温度下对 CO₂ 的吸附相差不明显,前者 CO₂ 吸附量较大可能由于其含有大量的微孔,而后者可能是由于其具有大的比表面积、孔体积以及部分微孔结构,且二者的氮含量均比较高(>10%)。由此说明多孔碳对 CO₂ 吸附量的大小与其微孔结构、比表面积和氮含量均密切相关。NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700 对 CO₂ 的选择吸附性测试,在 25℃ 和 1atm 压力下进行,结果见图 3(d)—(e)。由图可见,所制备的 NPC 对 N₂ 的吸附量远远低于对 CO₂ 的吸附量,通过计算可知,CO₂/N₂ 的选择系数为分别为 11.54、10.21 和 9.56,说明所制备的 NPC 具有优异的 CO₂ 吸附选择性。

表 2 不同温度下 NPC 对 CO₂ 及 N₂ 的等温吸附数据

样品	CO ₂ 容量/(mmol·g ⁻¹)			N ₂ 容量(25℃)/(mmol·g ⁻¹)	CO ₂ /N ₂ 选择性(25℃)
	0℃	25℃	50℃		
NPC-450	3.40	2.27	1.48	0.20	11.54
NPC-600	3.38	2.28	1.53	0.22	10.21
NPC-700	2.92	1.90	1.27	0.20	9.56

除 CO₂ 之外,NPC 还可用来吸附重金属离子,NPC-H450、NPC-H600 和 NPC-H700 对 Cu²⁺ 吸附 24h 后的吸附量变化情况见图 4。由图可知,三者的吸附量分别为 52.55mg/g、56.08mg/g 和 62.88mg/g。其中 NPC-H700 对 Cu²⁺ 的吸附最大,结合 NPC 的 XPS 表征结果,可知 NPC-700 的氮元素含量最高(13.35%),这是由于氮元素上的孤对电子能够络合 Cu²⁺ 等重金属离子,从而增大吸附量。

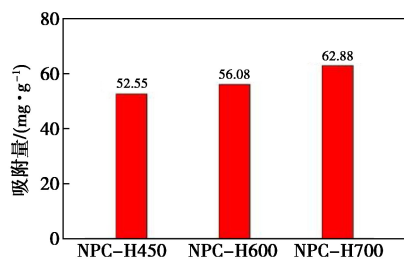


图 4 NPC-H450、NPC-H600、NPC-H700 对 Cu²⁺ 的吸附量变化趋势图

3 结语

以 AN 为单体,采用细乳液聚合法制备了 PAN 微球,将其与 ZnCl₂ 溶液混合,经预氧化、碳化和刻蚀后制得 NPC。所制备的 NPC 含氮量高、孔道丰富、比表面积高且孔体积大,对 CO₂ 及 Cu²⁺ 均有良好的吸附性能。在 0℃、1atm 条件下,NPC-H450

对 CO₂ 的吸附量为 3.40mmol/g,NPC-H700 在常温下对 Cu²⁺ 24h 的吸附量可达 62.88mg/g。

参考文献

- [1] 王苗苗,赵静,张建安,等.纳米多孔碳球的制备及应用进展[J].炭素技术,2018,37(1):1-5.
- [2] Chen P, Wang L K, Wang G, et al. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(12): 4095-4103.
- [3] 李婷,李欣桐,李敏,等.山竹壳基生物活性炭的制备及其吸附性能研究[J].化工新型材料,2016,46(2):213-216.
- [4] Zhang J A, Yuan R, Natesakhawat S, et al. Individual nanoporous carbon spheres with high nitrogen content from polyacrylonitrile nanoparticles with sacrificial protective layers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(43): 37804-37812.
- [5] Liu J, Wickramaratne N P, Qiao S Z, et al. Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres[J]. Nature Materials, 2015, 14(8): 763-774.
- [6] 赵静,王苗苗,张建安,等.纳米多孔碳球的制备与表征[C].苏州:第十三届全国新型炭材料学术研讨会论文摘要集,2017.
- [7] Wu G, Dai C S, Wang D L, et al. Nitrogen-doped magnetic onion-like carbon as support for Pt particles in a hybrid cathode catalyst for fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(15): 3059-3068.
- [8] Sevilla M, Valle-Vigón P, Fuertes A B. N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(14): 2781-2787.
- [9] Alhamed Y A, Bamufleh H S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂[J]. Fuel, 2009, 88(1): 87-94.
- [10] 许继星,黄维秋,王翊红,等.稻壳基脱硅活性炭的制备及其对油气吸附性能研究[J].化工新型材料,2017,47(9):212-214.
- [11] Ucar S, Erdem M, Tay T, et al. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(21): 8890-8896.
- [12] Zhang J A, Song Y, Zhao S, et al. Organosilica with grafted polyacrylonitrile brushes for high surface area nitrogen-enriched nanoporous carbons[J]. Chemistry of Materials, 2018, ASAP, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00577.
- [13] Zhang J A, Song Y, Kopeć M, et al. Facile aqueous route to nitrogen-doped mesoporous carbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(37): 12931-12934.
- [14] Chen G P, Zhai W L, Wang Z H, et al. Fabrication and supercapacitive properties of hierarchical porous carbon from polyacrylonitrile[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 72(6): 204-210.
- [15] Wang X H, Chen C L, Hu W P, et al. Sorption of 243Am(III) to multiwall carbon nanotubes[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(8): 2856-2860.
- [16] 杨明利.氮掺杂多孔炭的制备及其 CO₂ 吸附性能的研究[D].金华:浙江师范大学,2016.
- [17] Park S H, Jung H R, Lee W J. Hollow activated carbon nanofibers prepared by electrospinning as counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, 102(21): 423-428.

收稿日期:2018-04-02