高性能碳微球的研发及其制备条件优化

李艳芳

(吕梁学院化学化工系,吕梁 033001)

摘 要 采用来源广泛且价格低廉的蔗糖为原料,水热合成高性能碳微球(CMSs)。分别考察了料液比、反应温度及反应时间对 CMSs 质量和粒径的影响;并以这 3 个因素为考察对象,进行正交优化试验;同时用扫描电子显微镜对对合成产品的形貌进行了考察。结果表明,合适的料液比、恰当的温度及适中的反应时间才能得到粒径较小、表面平整且分散性好的 CMSs。通过优化实验条件,在料液比 33g/L、反应温度 200℃、反应时间 20h 时,得到平均粒径为 0.65μm 的表面光滑、分散性好的 CMSs。

关键词 碳微球,蔗糖,水热法,条件优化

Preparation of high performance CMSs and optimization of condition

Li Yanfang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering Lvliang University, Lvliang 033001)

Abstract High performance carbon microspheres (CMSs) were preparied by hydrothermal synthesis from sucrose with wide sources and low cost. The effects of solid-liquid ratio, reaction temperature and reaction time on CMSs quality and particle size were investigated. These three factors were studied then to find out the optimal conditions. The morphology of synthetic products was investigated by scanning electron microscopy. The results shown that suitable solid-liquid ratio, appropriate temperature and reaction time that need to be fulfilled to get smaller particle size, smoother surface and better dispersion of CMSs. The optimization of conditions were as follows: when the solid-liquid ratio, reaction temperature and reaction time reached 33g/L, 20 h and 200℃ respectively, smooth surface and good dispersity of CMSs with average particle size of 0.65μm can be obtained.

Key words carbon microsphere, sucrose, hydrothermal method, optimization of condition

碳微球(CMSs)具有结构规整、耐热、导热性能良好、物理与化学性能稳定等优点,是一种工业上广泛应用的碳材料,如制作电极材料、吸附剂材料、燃料电池、催化剂的载体等[1-5]。近年来,高性能 CMSs 越来越受到业界的关注。其中 CMSs 的研发及其条件优化成为研究的热点。

常用的 CMSs 制备方法有乳化法[6]、化学气相沉积法[7]、溶剂热法[8-10]等。前两种方法制备工艺复杂,生成的 CMSs 容易发生粘连融并,且粒度分布较宽,成球率低。在诸多 CMSs 的制备方法中,水热法所用原料价格低廉且容易获得,在制备过程中具有成本投入低、能耗较少、仪器设备易操作、工艺过程无污染等优点,成为目前制备 CMSs 最主要的方法[11-13]。

本研究以蔗糖为碳源,采用水热碳化法,考察料液比、反应温度、反应时间 3 个因素对 CMSs 形态的影响,并通过扫描电镜来研究产物的形貌,用红外光谱分析产物表面的官能团。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

蔗糖、十二水合硫酸铝钾和乙醇,均为分析纯,购自天津光复科技发展有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,JSM6010),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD,XD-2),北京普析通用责任有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,FT-IR-850),港东科技有限责任公司;电子分析天平(AKB-224),赛多利斯科学仪器有限公司;超声波清洗器(SB-5200),宁波新芝生物科技股份有限公司;低速离心机(TDL-40B),上海安亭科学仪器厂;压片机(DF-4),上海佑科仪器仪表有限公司;磁力加热搅拌器(XK78-2),姜堰市新康医疗器械有限公司;

基金项目:吕梁学院教学改革创新项目(JXGG201810);山西省高等学校科技创新项目(2019L0979)

作者简介:李艳芳(1986-),女,工学硕士,讲师,研究方向为新型碳材料和高分子复合材料。

电热恒温鼓风干燥箱(GZX-9246MBE),上海博讯实业有限公司医疗设备厂;激光粒度分布仪(HYL-1076),丹东市恒宇科技有限公司;水热反应釜(聚四氟乙烯内衬,100mL),上海一凯仪器设备有限公司。

1.2 样品制备

采用蔗糖水热合成法进行 CMSs 的制备:先将蔗糖在 80℃下干燥,准确称量,按照一定的料液比配置好溶液,置于聚四氟反应釜中进行水热合成,反应温度设定为 150～275℃、反应时间设定为 4～24h;所得产品在 3000r/min 下离心,然后用去离子水洗涤至中性,于真空干燥烘箱中 100℃下烘干 4h,所得产品即为 CMSs。

1.3 影响因素考察及性能测试

采用单因素实验考察料液比、反应温度、反应时间对 CMSs 粒径的影响。并以这 3 个因素为考察对象,每因素选取 3 个水平,做了 $L_9(3^3)$ 正交试验。采用扫描电子显微镜考察 CMSs 的表面形态,测试电压为 10kV;粒度分析仪测定粒径大小及分布状况;红外光谱采用 KBr 压片法,对产物结构和表面官能团进行分析,分辨率为 $4cm^{-1}$,扫描范围为 $4000～500cm^{-1}$。

2 结果与讨论

2.1 单因素考察 CMSs 粒径的影响因素

2.1.1 料液比对 CMSs 粒径的影响分析

在反应温度为 200℃,反应时间为 24h 的条件下,考察不同料液比对 CMSs 粒径及分布的影响,实验结果见表 1 及图 1。

表 1 料液比对 CMSs 粒径分布的影响

料液比/(g·L^{-1})	11	22	33	44	55	67	78	89
平均粒径/μm	1.82	0.65	0.65	0.70	0.72	0.73	1.70	2.05
90%<a/μm	5.43	1.51	0.86	0.91	0.96	0.95	2.90	2.85
10%<b/μm	0.45	0.44	0.43	0.45	0.48	0.50	0.75	1.12
粒径分布范围/μm	2.76	1.18	0.67	0.71	0.67	0.60	1.28	1.21

由表 1 和图 1 可知,蔗糖料液比对 CMSs 平均粒径的影响较大。由表可见,CMSs 的平均粒径并不是随料液比的增大而增大,而是有一个临界区间,在该临界区间,即在 22～33g/L 时最小,为 0.65μm。由图 1(a)可知,料液比较小(11g/L)及较大(89g/L)时所对应的平均粒径都较大,且分布范围很大,分散性很差。从图 1(b)可知,料液比为 22g/L 时,CMSs 粒径分布范围数值最小,为 0.67μm,且大小最均匀。这是因为蔗糖浓度小于 33g/L 时,形成的

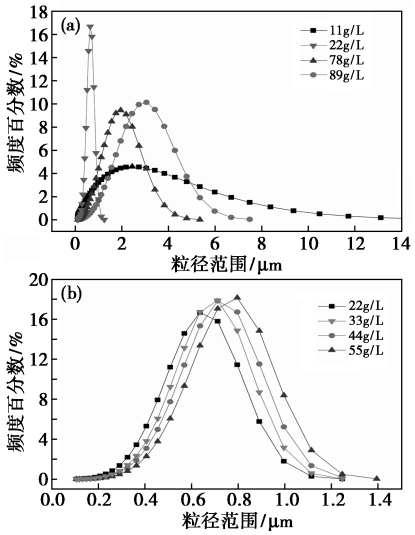

图 1 不同料液比对 CMSs 粒径的影响

[(a)料液比分别为 11、22、78 和 89g/L;
(b)料液比分别为 22、33、44 和 55g/L]

CMSs 非常容易长大;而浓度超过 33g/L 时,分子在溶液中所占比例和碰撞的机会就越大,更易形成粒径较大的微球。

2.1.2 反应温度对 CMSs 粒径的影响分析

在料液比为 22g/L,反应时间为 24h 的条件下,考察不同温度对 CMSs 粒径及分布的影响,结果见表 2 及图 2。由表 2 可知,CMSs 的平均粒径并非随反应温度的增大而增大,而是有一个临界值,在该临界值即 200℃时最小,为 0.65μm。由图 2 可知,在考察温度范围内,反应温度越低(如 150℃),所对应的 CMSs 平均粒径较大,且分布范围很大,分散性很差。而反应温度越高(如 275℃),CMSs 的平均粒径

表 2 反应温度对 CMSs 粒径分布的影响

反应温度/℃	150	175	200	225	250	275
平均粒径/μm	1.43	1.22	0.65	1.10	0.85	1.47
90%<a/μm	2.85	1.95	0.82	1.92	1.37	2.52
10%<b/μm	0.50	0.59	0.39	0.48	0.40	0.67
粒径分布范围/μm	1.64	1.09	0.71	1.28	1.16	1.22

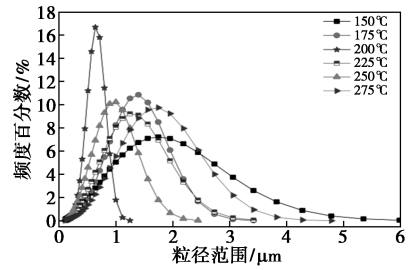

图 2 反应温度对 CMSs 粒径的影响

及分布范围均较大,分散性较差。这说明要得到粒径较小且分散性较好的 CMSs,需要有合适的反应温度。

2.1.3　反应时间对 CMSs 粒径的影响分析

在料液比为 22g/L,反应温度为 200℃的条件下,考察不同反应时间对 CMSs 粒径及分布的影响。结果见表 3 及图 3。由图和表可知,反应时间较短(如 4h)时,得到的 CMSs 粒径极大,且分布异常分散。随着反应时间的延长,CMSs 的平均粒径整体呈现由小到大的趋势,但在 8h 及 12h 时粒径较小。同时,从图 3 可以看出,反应时间为 8h 时,粒径的分布范围很大,分散性很差;而随着时间的延长分布范围变窄,如 16h 和 20h 时粒径分布范围最小,均为 0.55μm;20h 时,CMSs 的平均粒径最小,为 0.49μm。因此,综合平均粒径、分布范围及制备效率等因素,20h 为该条件下制备 CMSs 的最佳反应时间。

表 3　反应时间对 CMSs 粒径分布的影响

料液比/(g·L^{-1})	4	8	12	16	20	24
平均粒径/μm	4.63	0.43	0.43	0.52	0.49	0.60
90%<a/μm	10.53	0.56	0.56	0.66	0.64	0.82
10%<b/μm	1.30	0.29	0.36	0.37	0.29	0.39
粒径分布范围/μm	1.99	0.61	0.69	0.55	0.55	0.71

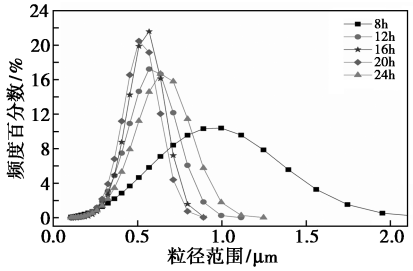

图 3　反应时间对 CMSs 粒径的影响

2.2　正交试验分析

在以上单因素实验的基础上可知,反应需要一定的临界条件。当反应温度低于 150℃时,碳化不能发生;当反应温度在 200℃时,反应时间过短(如 4h),则碳化不完全,且平均粒径较大。浓度的影响亦是如此。只有达到一定的临界条件,反应才能够顺利进行。因此,选取了对反应料液比、反应温度、反应时间 3 个因素中有意义的水平进行 $L_9(3^3)$ 正交试验,因素水平表见表 4,正交实验结果及分析见表 5。

由表 5 的极差分析结果可知,$R_A > R_B > R_C$,即

表 4　因素-水平表

水平	因素		
	A 料液比/(g·L^{-1})	*B* 反应温度/℃	*C* 反应时间/h
1	22	175	16
2	33	200	20
3	44	225	24

表 5　正交实验结果与极差分析

实验号	1	2	3	平均粒径/μm
	A	*B*	*C*	
1	1	1	1	0.86
2	1	2	2	0.72
3	1	3	3	1.10
4	2	1	2	0.72
5	2	2	3	0.78
6	2	3	1	0.75
7	3	1	3	0.93
8	3	2	1	0.88
9	3	3	2	1.06
K_1	2.68	2.51	2.49	
K_2	2.25	2.38	2.43	
K_3	2.87	2.91	2.50	
R	0.62	0.53	0.07	

3 个因素对 CMSs 粒径影响大小依次为:料液比(*A*)>反应温度(*B*)>反应时间(*C*)。可见,3 个因素中,料液比和反应温度对 CMSs 粒径的影响较为显著,其中料液比对 CMSs 粒径的影响最为显著。在正交试验设计的范围内,优化得到的最佳条件为 $A_2B_2C_2$,即料液比 33g/L、反应温度 200℃、反应时间 20h。

2.3　CMSs 的 FT-IR 分析

图 4 为 CMSs 的 FT-IR 谱图,由图可见,CMSs 从糖类分子继承了大量的官能团,3550cm^{-1} 及 3478cm^{-1} 处是 O—H 的伸缩振动吸收峰,在 2917cm^{-1} 处为饱和 C—H 的吸收峰,在 2849cm^{-1} 处为—CH_2—的对称伸缩吸收峰。C═O 键的伸缩

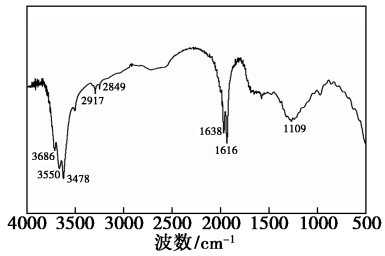

图 4　CMSs 的 FT-IR 谱图

振动在 1850～1600cm^{-1}，且此处的吸收峰较强，因此在该区域的 1616cm^{-1}及 1638cm^{-1}处为 C═O 振动吸收峰，这也是羰基存在的主要依据。表明水热碳化过程中发生了一系列复杂的脱水、聚合、氧化等化学反应，使得水热碳化后所制备的碳微球表面含有丰富的官能团。

2.4 SEM 分析

图 5 为不同条件下蔗糖水热碳化产物的 SEM 图。图 5(a)、(b)和(c)样品的反应温度为 200℃，反应时间为 20h，可看出，料液比过大会引起粒径的急剧增大，样品交联很严重，且单分散性不好。因此，合适的料液比才能得到分布均匀且粒径较小的 CMSs。图 5(d)、(e)和(f)样品的反应时间为 200℃，料液比为 22g/L，可看出，在反应时间为 4h 时几乎得不到碳化产物，成球率非常低；而随着时间的延长，在 16h 和 20h 时，得到的 CMSs 表面趋于光滑，完全没有皱裂现象，且粒径均一，大约都在 0.5μm 左右。图 5(g)、(h)和(i)样品的反应时间为 20h，料液比为 22g/L，可以看出，在温度很低(150℃)时，得到的 CMSs 非常少；而温度过高(250℃)时，得到的碳球分散性很差；在合适的温度(200℃)下，得到的 CMSs 大小均匀，表面也较为光滑，这与粒径分析的结果一致。

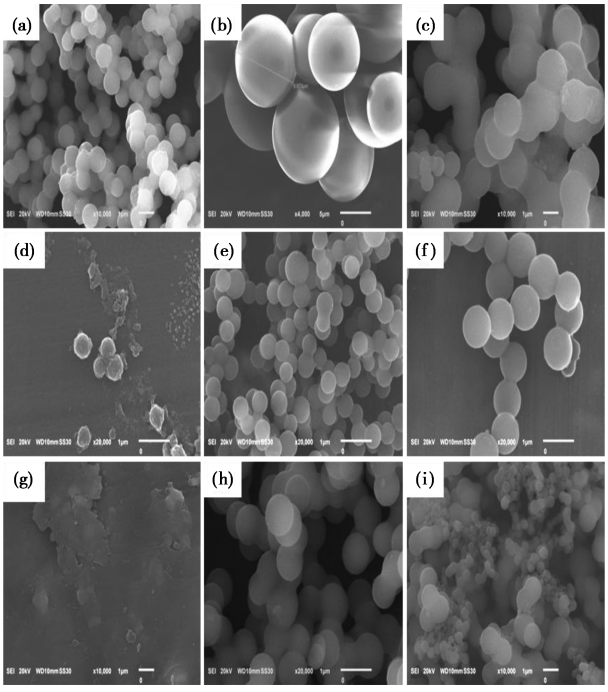

图 5 不同条件下 CMSs 的 SEM 图

[(a)33g/L，×10000；(b)78g/L，×4000；(c)78g/L，×10000；(d)4h，×20000；(e)16h，×20000；(f)20h，×20000；(g)150℃，×10000；(h)200℃，×20000；(i)250℃，×10000]

3 结论

首次采用来源广泛且价格低廉的蔗糖为原料，水热合成了高性能 CMSs，并且考察了料液比、反应温度及反应时间 3 个因素对反应结果的影响。结果表明，过高或过低的料液比或反应温度都能增大 CMSs 的粒径，而反应时间过低时成球率非常低，反之时间过长又不经济，因此选择合适的料液比、反应温度和反应时间有利于 CMSs 的分散性和圆整度。此外，通过优化实验条件，研制出了表面平整、粒径适中、分散性好的 CMSs，为控制 CMSs 的形态提供了科学的实验依据，为其更为广泛的应用打下基础。

参考文献

[1] Li H R，Li F，Deng A M.A solvothermal method to synthesize fluorescent carbon nanoparticles and application to photocatalysis and electrocatalysis[J]. Luminescence，2015，30：740-744.

[2] He W Q，Xiao Y，Cheng J L.Preparation and characterization of olivary carbon by pyrolysis of ethanol with the manganese acetate as promoter via solvothermal method[J].J Mater Sci，2011，46：1844-1849.

[3] Yang Y Z，Liu X G，Ren W F.Solvothermal synthesis and ferromagnetic property of bamboo-shoot-like oriented carbon micromaterials[J].Chinese Sci Bull，2010，55：3838-3841.

[4] 蔡婷婷，刘镕玮，王媛媛，等.镍钴硫化物/碳微球电极的制备与电化学性能测试[J].化工新型材料，2018，46(8)：119-122.

[5] 王素玲，唐朝芳，梁鹏举.Co_3O_4 纳米片/碳微球复合物的制备及其超级电容器性能研究[J].化工新型材料，2017，45(7)：111-113.

[6] Qiao W M，Song Y，Lim S Y，et al.Carbon nanospheres produced in an arc-discharge process[J]. Carbon，2006，44：158-193.

[7] 马艾丽，王晓敏，李天保，等.高性能碳微球的合成与表征[J].电子纤维学报，2006，25(6)：485-489.

[8] Guiotoku M，Rambo C R，Hansel F A.Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials[J]. Materials Letters，2009，63：2707-2709.

[9] Marta Sevilla，Antonio B Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. Chem Eu J，2009，15，4195-4203.

[10] 武宏大，乔庆东，杨占旭.溶剂热法制备球形 MoS_2 材料及其电化学性能研究[J].化工新型材料，2018，46(9)：180-182.

[11] 杨莹，王萌，任素贞.新型碳微球制备和电化学性质研究[J].大连理工大学学报，2014，54(4)：403-407.

[12] 廉优芬，闫碌碌，王羽，等.果糖一步水热合成碳微球固体酸催化纤维素水解[J].Acta Chim Sinica，2014，72：502-507.

[13] 郭亚杰，叶锋，徐顺建，等.分步水热热解合成单分散碳微球[J].化工新型材料，2017，45(12)：89-92.

收稿日期：2018-12-01
修稿日期：2019-02-12