

粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对 Cr(VI)的 吸附性能研究

颜雪琴¹ 蔡金燕^{1*} 潘洪杰²

(1.新疆石河子职业技术学院,石河子 832000;2.新疆天业集团有限公司,石河子 832000)

摘 要 以电厂废弃物粉煤灰和炭化棉秸秆为原料,制备了粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂,考察了粉煤灰与炭化棉秸秆质量比、pH、吸附时间、吸附温度、振荡频率对 Cr(VI)离子吸附性能的影响。通过正交试验设计优化了吸附剂吸附 Cr(VI)工艺,确定最佳工艺为: $m(\text{粉煤灰}):m(\text{炭化棉秸秆})=1:3$ 、吸附温度为 40℃、吸附时间为 25min、pH=4。结果表明,粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对任何浓度的 Cr(VI)离子均有吸附作用,吸附率较高。

关键词 粉煤灰,棉秸秆,吸附剂,吸附率

Study on adsorption property of fly ash-carbonized cotton straw to Cr(VI)

Yan Xueqin¹ Cai Jinyan¹ Pan Hongjie²

(1.Xinjiang Shihezi College of Vocational Technical, Shihezi 832000;
2.Xinjiang Tianye Group Co., Ltd., Shihezi 832000)

Abstract Using fly ash and carbonized cotton straw as raw materials, the adsorbent of fly ash and carbonized cotton straw was prepared, the effects of the mass ratio of fly ash and carbonized cotton straw, pH, adsorption time, adsorption temperature and oscillation frequency on Cr(VI) adsorption were investigated. The process of Cr(VI) adsorption was optimized by orthogonal design. The orthogonal method was used to design and optimize the adsorption process of Cr(VI) ions by the adsorbent. The optimum process was determined to be 1:3 ratio of raw materials ($m_{\text{fly ash}}:m_{\text{carbon cotton straw}}$) and adsorption temperature was 40℃. The adsorption time was 25min and the pH value was 4. The results shown that the fly ash and carbonized cotton straw can adsorb Cr(VI) ions of any concentration with high adsorption rate.

Key words fly ash, cotton straw, adsorbent, absorption rate

重金属污染广泛存在于水体和土壤中,重金属进入环境后不能降解^[1],通过食物链富集在人体内,会损害人体正常的生理代谢,甚至威胁人类健康^[2]。其中 Cr(VI)化合物及其盐类的危害在所有价态铬离子中的毒性最大,具有致突变、致癌的作用^[3]。

新疆是我国产棉大省^[4],每年有大量废弃的棉秸秆^[5]。本研究以电厂废弃物粉煤灰和炭化棉秸秆为原料,制备了粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂,研究吸附剂对 Cr(VI)离子的吸附性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

粉煤灰,取自新疆石河子某电厂;棉秸秆,产自新疆石河子某团场;NaOH,天津市致远化学试剂有限公司;二硫化碳(CS₂),天津市致远化学试剂有限公司;无水乙醇(CH₃CH₂OH),莱阳经济技术开发区精细化工厂;H₂SO₄,天津市致远化学试剂有限公司;HCl,天津市致远化学试剂有限公司;重铬酸钾

基金项目:新疆生产建设兵团职业教育课题——高职分析化学实验中智能盒子的设计与制作,新疆生产建设兵团科技局青年科技创新资金专项(2014CB016)

作者简介:颜雪琴(1982-),女,硕士,讲师,从事天然产物开发与研究工作。

联系人:蔡金燕(1987-),女,硕士,讲师,从事天然产物开发与研究工作。

($K_2Cr_2O_7$), 潍坊芝麻开门化工有限公司; 二甲醚(CH_3COCH_3), 天津市致远化学试剂有限公司; 二苯碳酰二肼($C_{13}H_{14}N_4O$), 上海山浦化工有限公司; HNO_3 , 山西省交城红星化工有限公司, 以上试剂均为分析纯。

双紫外-可见分光光度计(UV1900 型), 上海元析有限公司; 数显鼓风干燥箱(G-903 MB 型), 天津市泰斯特仪器公司; 数显恒温水浴锅(HH-4 型), 常州国华有限公司; 电子分析天平(FX-300i 型), 上海恒刚电子仪器有限公司; 管式马弗炉(1600-20 型), 上海均珂仪器科技有限公司。

1.2 粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂的制备

采用炭化→冷却→活化→洗涤工序制备粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂。

把棉秸秆剪成 2~3cm 的秸秆段, 置于管式马弗炉中, 在氮气氛围下低温炭化 60min。冷却至室温, 破碎过 120 目筛, 密封保存备用^[6]。将粉煤灰置于烘箱中, 于 $(95 \pm 5)^\circ C$ 条件下干燥 60min, 过 120 目筛^[7], 密封保存备用。将干燥的粉煤灰和炭化棉秸秆按比例混合均匀, 得到粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂。用 0.6mol/L 的 HNO_3 浸洗吸附剂, 去除其中的可溶性金属氧化物。活化后的吸附剂颗粒比表面积增加^[8], 再用蒸馏水洗涤至中性, 在烘箱中干燥, 备用。

1.3 实验方法

1.3.1 单因素实验

取 10mL 质量浓度为 $10\mu g/mL$ 的重铬酸钾水溶液, 控制吸附剂成分、pH、吸附时间、吸附剂用量、温度等条件, 研究各因素对 Cr(VI) 离子吸附性能的影响。用二苯碳酰二肼分光光度法^[9]测量吸附后溶液中残余 Cr(VI) 离子的浓度。

1.3.2 正交试验

根据单因素实验结果, 选择影响较大的 4 个因素, 进行四因素三水平正交试验, 得到粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对 Cr(VI) 吸附性能的最佳水平组合。在最佳水平组合条件下, 进行 5 组重复试验, 验证结果的可靠性。

1.3.3 验证试验

在粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子最佳工艺条件下平行提取 6 次, 得到平均吸附率。

1.3.4 吸附能力测试

选择不同质量浓度 Cr(VI) 离子溶液, 在粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 最佳提取工艺条

件下测吸附率, 每组平行测 5 次, 考察吸附剂的吸附能力。

1.3.5 吸附率计算

吸附率计算方法见式(1)^[9]:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为吸附率, %; C_0 为 Cr(VI) 离子的初始质量浓度, $\mu g/mL$; C_t 为吸附后溶液中 Cr(VI) 离子的初始质量浓度, $\mu g/mL$ 。

2 结果与讨论

2.1 绘制标准曲线

以 Cr(VI) 离子质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制 Cr(VI) 离子标准曲线(见图 1)。从图可知, Cr(VI) 离子标准曲线回归方程为 $y = 2.416x + 0.0042$, 相关系数 $R^2 = 0.9992$, 标准曲线回归方程具有统计学意义。

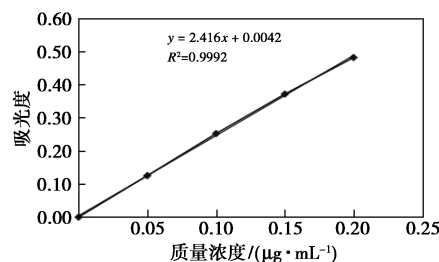


图1 Cr(VI) 离子标准曲线图

2.2 各因素对吸附效果的影响

2.2.1 粉煤灰与炭化棉秸秆质量比对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

将粉煤灰与炭化棉秸秆按照一定比例混合, 粉煤灰与炭化棉秸秆质量比对 Cr(VI) 离子吸附率的影响见图 2。由图可知: 随着炭化棉秸秆质量比的增加, 粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对 Cr(VI) 离子的吸附率逐渐增大; 当粉煤灰质量与炭化棉秸秆质量比达到 1:3 时, Cr(VI) 离子吸附率已达 90.2%, 之后吸附率增加幅度不大。

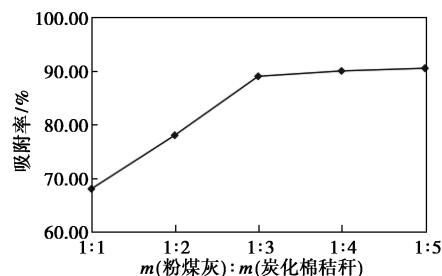


图2 粉煤灰与炭化棉秸秆质量比对 Cr(VI) 离子吸附率的影响

2.2.2 pH 对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

pH 对 Cr(VI) 离子吸附率的影响见图 3。由图可以看出:酸性条件下,随着 pH 的增加,粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子的能力增强^[9], pH=7 时,吸附率最高,为 89.9%;碱性条件下,随着 pH 的增大,吸附率降低。实验结果表明,pH 为中性时,有利于粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子。

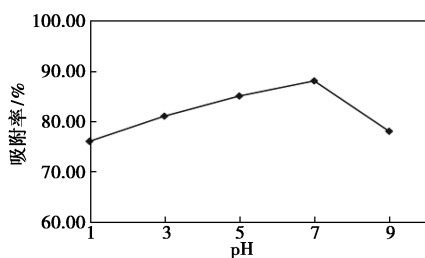


图 3 pH 对 Cr(VI) 离子吸附率的影响

2.2.3 吸附时间对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

吸附时间对 Cr(VI) 离子吸附率的影响见图 4。由图可以看出:随着吸附时间的延长,粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对 Cr(VI) 离子的吸附率逐渐升高^[8];吸附 20min 之后,吸附基本达到平衡,吸附时间超过 20min 后吸附率增加平缓。

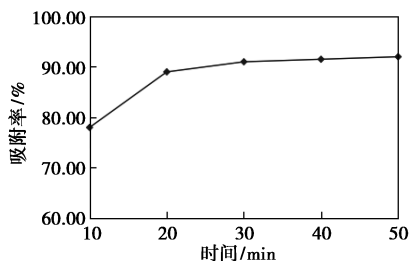


图 4 吸附时间对 Cr(VI) 离子吸附率的影响

2.2.4 吸附温度对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

吸附温度对 Cr(VI) 离子吸附率的影响见图 5。由图可以看出:温度低于 40℃ 时,随着温度的升高,粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对 Cr(VI) 离子的吸附率提高;温度超过 40℃ 后,吸附率反而下降。原因主

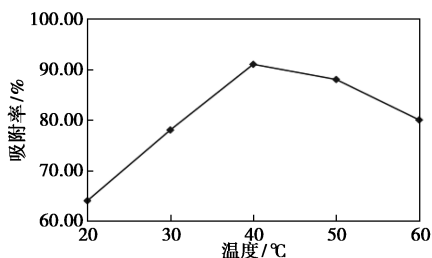


图 5 吸附温度对 Cr(VI) 离子吸附率的影响

要是温度过高,Cr(VI) 离子运动速度加快,被吸附的 Cr(VI) 离子又扩散至溶液中,导致吸附率下降。

2.2.5 振荡频率对 Cr(VI) 离子吸附效果的影响

振荡频率对 Cr(VI) 离子吸附率的影响见图 6。由图可以看出,随着振荡频率的提高,粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子的能力增强。原因是振荡可以增加吸附剂与 Cr(VI) 离子的接触频率,促进对 Cr(VI) 离子的吸附,从节能方面考虑,振荡频率保持在 50r/min 即可。

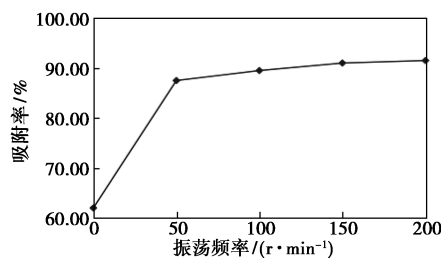


图 6 振荡频率对 Cr(VI) 离子吸附率的影响

2.3 正交试验设计与结果分析

在单因素实验基础上,选择吸附时间、pH、吸附温度、粉煤灰与炭化棉秸秆质量比作为变量因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,正交试验影响因素及因素水平取值见表 1,正交试验设计及试验结果见表 2,正交试验结果极差分析见表 3,正交试验结果方差分析见表 4。

表 1 正交试验影响因素及因素水平取值

水平号	因素			
	A $m(\text{粉煤灰}):$ $m(\text{炭化棉秸秆})$	B 吸附温度/ ℃	C 吸附时间/ min	D pH
1	1:2	35	15	2
2	1:3	40	20	3
3	1:4	45	25	4

表 2 正交试验设计及试验结果

试验号	A $m(\text{粉煤灰}):$ $m(\text{炭化棉秸秆})$	B 吸附温度/ ℃	C 吸附时间/ min	D pH	吸附率/ %
1	1:2	35	15	6	87.5
2	1:2	40	20	7	94.2
3	1:2	45	25	8	95.6
4	1:3	35	20	8	94.2
5	1:3	40	25	6	93.1
6	1:3	45	15	7	90.5

续表

试验号	A $m(\text{粉煤灰}):$ $m(\text{炭化棉秸秆})$	B 吸附温度/ $^{\circ}\text{C}$	C 吸附时间/ min	D pH	吸附率/ %
7	1:4	35	25	7	92.4
8	1:4	40	15	8	92.2
9	1:4	45	20	6	89.9

表 3 正交试验结果极差分析

因素代号	k_1	k_2	k_3	极差 R
A	92.433	92.600	91.500	1.1000
B	91.367	93.167	92.000	1.8000
C	90.067	92.767	93.700	3.6330
D	90.167	92.367	94.000	3.8333

注: k_i 表示 Cr(VI) 吸附率的平均值($i=1,2,3\cdots$); R 表示 Cr(VI) 吸附率最大值与最小值之差。

表 4 正交试验结果方差分析

方差来源	偏差平方和	F 比	F 临界值	显著性
A	2.109	0.166	3.110	* *
B	5.002	0.395	3.110	* *
C	21.362	1.686	3.110	* *
D	22.202	1.753	3.110	* *

注:误差为 50.67。

结合表 2—4 可知,影响粉煤灰-炭化棉秸秆吸附性能的因素由大到小依次为:pH>吸附时间>吸附温度> $m(\text{粉煤灰}):m(\text{炭化棉秸秆})$,pH 对粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子的影响最大,其次是吸附时间。综合上述分析,确定粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子的最佳工艺为: $m(\text{粉煤灰}):m(\text{炭化棉秸秆})=1:3$ 、吸附温度为 40℃、吸附时间为 25min、pH=7。

2.4 验证试验分析

在粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子最佳工艺条件下平行提取 6 次,分别测得糖蛋白提取率为 95.6%、94.9%、96.2%、94.8%、97.1%、95.7%,冬瓜糖蛋白平均提取率为 95.7%,测量结果稳定,说明制备的粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子的最优工艺条件可靠。

2.5 吸附性能研究

选择 Cr(VI) 离子质量浓度为 5μg/mL、10μg/mL、15μg/mL、20μg/mL 的溶液各 10mL,加入粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂,每组平行测 3 组,得到平均吸附率分别为 93.6%、95.3%、96.2%、96.6%,说明制备的粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对任何浓度的 Cr(VI) 离子均有吸附作用且吸附率较高。

3 结论

采用正交试验设计优化了粉煤灰-炭化棉秸秆吸附剂吸附 Cr(VI) 离子的工艺,确定最佳工艺条件为: $m(\text{粉煤灰}):m(\text{炭化棉秸秆})=1:3$,吸附温度 40℃、吸附时间为 25min、pH=4。验证试验结果表明,煤灰-炭化棉秸秆吸附剂对任何浓度的 Cr(VI) 离子均有吸附作用且平均吸附率均大于 93%。以电厂废弃物粉煤灰和炭化棉秸秆为原料制备吸附剂,不仅变废为宝实现了棉秆资源的有效利用,而且降低了吸附剂制备成本。

参考文献

[1] 吐尔逊·吐尔洪,帕提古丽·伊克木,阿热祖古丽·达吾提,等.玉米秸秆基改性生物质活性炭对 Cd 的吸附特性[J].环境污染与防治,2018,40(2):189-192;197.

[2] 王强,陈琛,陈剑宏.利用秸秆原材料制备活性炭吸附材料的工艺研究与应用[J].化工管理,2017(29):28-29.

[3] 刘恩海,刘圣勇,周光辉,等.玉米秸秆制备吸附剂用活性炭性能研究[J].低温与超导,2016,44(5):87-90.

[4] 郑梦桃,羊依金,谭显东,等.棉花秸秆制备活性炭及其吸附性能的研究[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2016,37(1):18-22.

[5] 曾凡,李勇,陈顺强,等.白土-秸秆基活性炭的制备及对垃圾渗滤液 COD 的吸附[J].环境工程学报,2017,11(9):5188-5194.

[6] 蔡金玲.秸秆—污泥基活性炭的制备及其吸附性能研究[D].长沙:中南林业科技大学,2018.

[7] 尉士俊.玉米秸秆基活性炭的制备及甲醛吸附应用研究[D].济南:山东建筑大学,2016.

[8] 药星星,王海芳,卢静,等.NaOH 改性玉米秸秆活性炭吸附苯酚胶剂废水的研究[J].中国胶粘剂,2016,25(3):25-28.

[9] 郭家磊.马铃薯秸秆活性炭的制备及其对水体中典型抗生素的吸附去除研究[D].兰州:兰州大学,2018.

收稿日期:2018-11-29

修稿日期:2020-01-01

消息报道

固体所在 MoS_2 锂离子电池电极材料研究方面取得系列进展

近期,中科院合肥研究院固体所功能材料研究室赵邦传研究员课题组在 MoS_2 锂离子电池 (LIBs) 电极材料研究方面取得系列进展。

可充电锂离子电池在电动汽车、便携式电子产品、储能电网等领域有着重要应用而受到广泛关注。然而,当前商用石墨负极材料由于理论比容量 (372mAh/g) 较低,无法满足人们对电池能量和功率密度的需求、倍率性能较差,不能很好地匹配正极材料以获得最佳的电化学性能。此外,石墨极低的工作电压使 LIBs 工作时存在较大的安全隐患。因此,探索高安全性、高比容量、高倍率性能以及高循环性能的负极材料是当前 LIBs 研究领域的一个热点。

与石墨相比,具有二维/准二维晶体结构的材料由于具有相对安全的工作电压,较大的比表面积、较为丰富的活性位点以及快速的离子/电子转移能力,可被应用于锂离子电池负极材料。作为二维材料的典型代表, MoS_2 具有类石墨烯层状结构和高理论比容量 (669mAh/g)。然而, MoS_2 作为 LIBs 负极材料时存在如因材料导电性不好引起的倍率性能不佳、循环过程中因体积变化大引起稳定性能差等不足。为解决上述问题,课题组对 MoS_2 电极材料开展了改性研究,获得了具有较优越电化学性能的 MoS_2 电极材料。

课题组针对 MoS_2 电极材料导电性较差的问题,利用具有较高导电性的金属 Co 单质和 MoS_2 复合,有效地改善了材料的导电性能,提高了材料的电化学性能, MoS_2/Co 复合材料电极即使在 2A/g 的电流密度下其容量仍能保持在 700mAh/g 以上。为进一步提高电极的循环稳定性,采用 $\text{V}_4\text{C}_3\text{-MXene}$ (迈科烯) 和 MoS_2 进行复合,并结合碳包覆工艺制备了 $\text{V}_4\text{C}_3\text{-MXene}/\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合材料,由于 $\text{V}_4\text{C}_3\text{-MXene}$ 可有效地增强材料的导电性和电极结构的稳定性、碳包覆可进一步稳定材料的结构并增大材料的比表面积,从而显著地改善了电极材料的电化学性能, $\text{V}_4\text{C}_3\text{-MXene}/\text{MoS}_2/\text{C}$ 电极在 1A/g 电流密度下经 450 次循环后其容量可达到 600mAh/g 左右,即使在 10A/g 的电流密度情况下,容量仍能保持在 500mAh/g 左右。

和上述 2H 相 MoS_2 相比, 1T 相 MoS_2 在导电性和层间距上具有优势,但目前 1T 相 MoS_2 的制备过程复杂,且制备获得的 1T 相 MoS_2 也不稳定。他们采用葡萄糖辅助水热法合成了具有少层结构的 1T 相 MoS_2 与碳复合的 1T- MoS_2/C 材料,该 MoS_2 复合材料在 1A/g 电流密度下初始比容量为 920.6mAh/g , 经 300 次循环容量为 870mAh/g , 在 10A/g 大电流密度下比容量仍能保持在 600mAh/g 左右,表现出较为优异的循环和倍率性能。

(新型)

福建物构所锂硫电池隔膜材料研究取得进展

锂离子电池被广泛应用在我们日常生活领域。随着社会发展,传统锂离子电池已经远不能满足我们对能源存储的需求。锂硫电池 (Li-S) 由于高的理论比容量和能量密度,以及硫的低成本和环境友好等优势被视为最有应用前景的高容量存储体系之一。然而, Li-S 电池的商业化应用仍存在一些技术挑战,如固体硫化物的绝缘性,可溶性长链多硫化物的穿梭效应以及充放电期间硫的体积变化大等。这些问题通常导致硫的利用率低,循环寿命差,甚至一系列安全问题。如何大幅提高 Li-S 电池的实际能量密度和循环稳定性已成为当前研究的热点之一。

隔膜也是电池的重要组成部分之一,其作用是导通离子传输并防止电池短路。商业化 PP 隔膜,由于其孔径较大,多硫化物能够较容易地通过,因而不能有效地抑制多硫化物的扩散和穿梭。中科院福建物构所结构化学国家重点实验室王瑞虎研究员课题组利用金属纳米粒的催化效应,以离子聚合物包覆氧化石墨烯为前驱体,通过离子交换和高温焙烧技术制备得到了钴、氮均匀掺杂的多孔碳纳米片复合材料。

该复合材料修饰的隔膜不仅可以物理/化学作用有效阻挡多硫化物穿梭通过隔膜,而且可以起到电催化剂作用,进一步促进被拦截的多硫化物进行催化转化。使用催化效应助力的修饰隔膜,高载硫 ($10.5\text{mg}/\text{cm}^2$) 自支撑电极在 0.1C 的条件下表现出高的放电面容量 ($12.5\text{mAh}/\text{cm}^2$) 和体积比容量 ($1136\text{mAh}/\text{cm}^3$)。该电化学性能优于目前报道的大多数碳基正极材料,实现了锂硫电池硫负载量、体积容量和面容量的同步提升,这对高能量密度锂硫电池的设计构筑具有重要意义。

(新型)

大连化物所研制出高选择透过性超薄分离层复合离子传导膜

近日,中国科学院大连化学物理研究所储能技术研究所 (DNL17) 李先锋研究员、张华民研究员团队研制出高选择透过性超薄分离层复合离子传导膜,该膜兼具高离子传导率与高离子选择性,可大幅提升液流电池性能。

离子传导膜材料是液流电池的关键材料,其作用是阻隔两端活性物质,同时传递载流子形成电池回路。该团队前期突破了传统的“离子交换传递”机理束缚,原创性地提出不含离子交换基团的“离子筛分传导”概念,将多孔离子传导隔膜引入液流电池。并在此基础上围绕高性能多孔离子传导膜结构设计开展了大量研究工作,取得了系列进展。

如何打破膜的离子选择性与离子传导性 Trade-Off 效应,开发出兼具高选择性与高传导性的离子传导膜材料,是液流电池用多孔离子传导膜领域的研究难点。传统相转化所制备的多孔离子传导膜材料一般为非对称结构,孔曲度高、贯通性较差,离子传导率较低。相比之下,复合膜具有

能够单独调控的选择性分离层和支撑层结构,有望突破膜选择性与传导率之间的 Trade-Off 效应,进一步提升液流电池性能。

该工作利用界面聚合技术制备了具有超薄分离层的分离膜。该分离膜由聚酰胺交联网络构成,厚度仅为 180nm。该厚度大幅度降低了离子传递路径,提高了膜选择性。同时,聚酰胺交联网络内部的自由体积介于水合质子与水合钒离子之间,能够高效地阻挡钒离子,同时传递质子,使膜具有高离子选择性。利用该膜材料组装的单电池在 $260\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,能量效率超过 80%。(新型)

天津工业生物所在构建多酶复合体 提高纤维素产电效率方面取得新进展

纤维素是地球上最丰富的可再生资源,可以被用来生产生物燃料和生物基化学品。相对于传统微生物发酵法利用纤维素进行生物制造,体外多酶系统可操作性强、产品得率高、反应速度快,已经被成功应用到催化纤维素完全转化生产肌醇中。但在利用纤维素产电或产氢的体外多酶途径中,由于反应途径活化能高、关键酶比活低、下游反应拉动能力差等原因,导致整个反应体系初始反应速度和转化效率仍受到限制。

近日,中科院天津工业生物技术研究所体外合成生物学中心游淳研究员和朱之光研究员带领的研究团队,通过在纤维素产电体外多酶系统中构建多酶复合体,提高了整个反应体系的产电效率。

在前期设计的利用体外多酶系统将纤维素生物质进行化学计量转化的酶法磷酸解途径基础上,该研究团队将途径中的限速酶(纤维寡糖磷酸化酶)与下游级联酶(葡萄糖磷酸变位酶)构建为不同类型的多酶复合体,其中最优多酶复合体催化纤维素产葡萄糖 6-磷酸的磷酸解的反应速率,能够提高 2.4 倍,将该多酶复合体应用于纤维素产电体外多酶系统中,相对于游离酶系统,电流密度和功率密度分别提高 3.35 倍和 2.14 倍。(新型)

理化所研制出 IPC220 白炭黑 填补国内空白

“20kg 级 IPC220 白炭黑制备工艺稳定,检验项目完整,产品性能满足了国家工程项目的研制需求。IPC220 白炭黑填补了国内高端白炭黑产品的空白,在国内处于领先水平,在国际上先进。”在中科院理化所的产品鉴定会上,该项目通过了成果鉴定。

二氧化硅(俗称白炭黑)是一种无机化工基础原材料。目前,全球二氧化硅产能呈现快速增长的态势。中国是最大的二氧化硅消费市场,是二氧化硅的净出口国,但是对于一些高端需求,如航空、生物医药等高科技领域需求的特种白炭黑基本依靠进口。

中国科学院理化技术研究所突破了“侧向聚集-异相锁固”结构化等三大关键技术,设计制备了高补强、高疏水、高

稳定和低增稠的白炭黑,完成了实验室和工程化研制工作。理化所研制的 20kg 级 IPC220 白炭黑产品经自检和第三方检验,各项理化指标均满足要求。经用户多轮应用考核验证,在十余个国内外备选品种中,IPC220 白炭黑是唯一一个全部满足各项应用需求的产品。(新型)

合肥研究院等构筑高性能 离子掺杂水滑石电催化剂

近期,中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所与南开大学、河南师范大学等单位合作,在离子掺杂水滑石电催化剂研究方面取得新进展,构筑了具有优异氧析出性能的 Cr 掺杂的 CoFe 水滑石电催化剂。

近年来,科研工作者已发展了大量的过渡金属基析氧电催化剂,其中,钴基水滑石具有可调的层间阴离子种类和数量、开放的层状组成结构、氢氧根配体数量可调等特点,是一种非常有潜力的氧析出电催化剂。理论研究已经证实,钴基水滑石的四个氧中间体结合能遵循线性关系,产生过电势约为 350mV,接近理论极限。然而,如何采用有效的策略来打破理论限制变得非常重要且具有挑战性。

为此,固体所的研究人员采取低温水热合成法,成功在导电基底上制备得到了 Cr 掺杂的 CoFe 水滑石电催化剂。该催化剂在碱性环境中具有非常优异的氧析出性能,当电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其过电势仅为 238mV。此外,该电催化剂经 3000 次循环伏安和 20h 计时电流法测试后,仍然保持良好的稳定性。

密度泛函理论(DFT)计算表明,由于 Cr 和 Co 的电负性差异,导致催化剂对 OOH^* 的吸附强度显著降低,打破了 $\Delta\text{GOOH}(\text{OOH}$ 中间体吉布斯自由能)和 $\Delta\text{GOH}(\text{OH}$ 中间体吉布斯自由能)之间的线性关系,从而提高了电催化析氧性能。

该方法还可实现在 CoFe 水滑石中掺杂 Al 和 V,获得的催化剂同样展现了良好的电催化活性。该研究为设计和构筑高效的氧析出电催化剂开拓了新思路,显示了潜在的应用价值。(新型)

上海交大在构建图案化高分子表面 取得新进展

近日,材料领域知名期刊《Advanced Materials》在线发表了上海交通大学化学化工学院印杰-姜学松课题组在聚合物表面微纳图案方面的最新研究进展。

表面褶皱是自然界生物体以及软材料表面常见的图案,是由应力失稳造成的。与各种制备微纳图案的方法如光刻、纳米压印和电子束刻蚀等技术相比,通过褶皱在材料表面构造微纳图案具有十分简单、快捷和低成本等特点,并在材料物性表征、微纳制造、智能表面和柔性器件构筑等方面显示了其独特的应用优势。然而自发形成的褶皱本身通常是无序的,褶皱形貌的无序性限制了褶皱作为图案化技术的发展,如何制备有序的取向褶皱并对其进行动态调控是该

领域的难点。

在基于对动态表面褶皱图案的研究基础上,以可逆交联聚合物网络和弹性体聚二甲基硅氧烷 PDMS 构建硬膜软基体系,课题组提出了通过利用马来酰亚胺的光二聚空间调控 D-A 反应的策略,制备出动态的 3D 正交取向褶皱图案。马来酰亚胺的光二聚不仅能够实现空间调控 D-A 反应,同时导致了反应诱导表面扩散形成光栅图案,进一步通过温度控制可逆 D-A 反应来调控表层的模量,从而使表面褶皱图案具有取向、3D、可程序化动态调控等特征。为了深入研究正交取向褶皱的形成机制,课题组与上海交大机动学院张文明教授团队合作,利用有限元分析的方法对薄膜进行了应力变化的理论计算与模拟,揭示了表面模量的二维分布和应力释放的方向是实现有序取向褶皱的关键。(新型)

南京理工高性能热管理材料研究 获进展

近日,材料领域国际著名期刊《Advanced Materials》在线发表了南京理工大学化工学院吴凯副教授高性能热管理材料的最新研究成果。

聚合物热管理材料具有金属或陶瓷材料不可比拟的性能,比如易加工性、低密度、高柔韧性等。但是,聚合物较低的导热系数以及较差的高温耐受性($>200^{\circ}\text{C}$)极大地限制了其在高温环境下或者针对高功率电子器件的热管理应用。目前,研究者主要将精力集中在设计新型的聚合物/填料复合材料,主要通过优化导热填料的本征化学/物理结构、定构导热填料的三维网络等方式提高聚合物复合材料的导热性能。

南京理工大学化工学院的吴凯副教授一直致力于聚合物复合材料的热管理研究,围绕上述问题提出了一系列提高聚合物复合材料导热性能的新方法:例如构筑贯穿双网络结构、设计隔离双网络结构、二维导热纳米片边缘选择性羟基化的策略等等。(新型)

日本科学家将掺硼纳米金刚石用作 超级电容器电极实现高储能设备

据外媒报道,现在,人们对由电池驱动的设备 and 电器的使用一直在稳步增长,同时也使得对安全、高效和高性能电源的需求在不断上涨。而一种称为超级电容器的电能存储设备最近开始被认为是一种实用、甚至更好的能量存储设备,可以代替目前广泛使用的锂离子电池等储能设备。超级电容器的充放电速度更快,能够持续工作的时间也更长,因而可用于车辆再生制动、可穿戴电子设备等各种应用。

不过,尽管超级电容器的潜力很大,目前仍有一些缺点阻碍其得到广泛应用。主要问题之一就是能量密度低,即单位面积空间所存储的能量不足。一开始,科学家们尝试利用有机溶剂作为超级电容器的电解液(作为传导介质)以解决该问题,提高产生的电压(注意,在能量存储设备中,电压的

平方与能量密度成正比)。但是,有机溶剂很昂贵且导电率低。因此,科学家们认为,也许水电解质会更好。自此,研发配备水电解质的高效超级电容器元件成为了该领域的中心研究课题。最近取得研究突破的科学家 Takeshi Kondo 表示:“如果能够利用不易燃、无毒且安全的水电解质制成高性能的超级电容器,该超级电容器能够整合至可穿戴设备和其他设备,为物联网带来好处。”

Kondo 博士与东京理科大学团队以及日本化学公司 Daicel Corporation 合作,探索利用掺硼纳米金刚石作为超级电容器电极的可能性,电极是电池或电容器中的导电材料,它将电解液与外部电线连接,将电流输送出系统。该研究团队选择该电极材料是基于这样一种认识,即掺硼金刚石具有宽电位窗,能够让高储能设备在长时间内保持稳定。

科学家们采用了一种名为微波等离子体辅助化学气相沉积的技术来制造此类电极,并通过测试验证性能。他们发现,在含有水硫酸电解液的双电极系统中,此类电极产生的电压比传统电池的高得多,因此超级电容器的能量和功率密度也会高得多。此外,他们还发现,即使经过 1 万次的充放电循环,该电极仍然非常稳定。

获得成功之后,科学家们接着探索,如果将电解液变成饱和高氯酸钠溶液,此种电极材料是否会拥有同样的性能。众所周知,饱和高氯酸钠溶液能够产生比传统硫酸电解液更高的电压。实际上,该装置已经产生了更高的电压。(新型)

俄罗斯科学家开发出高性能 生物燃料催化剂

俄罗斯人民友谊大学的化学家合成了一种催化剂,用于生产一种“绿色”生物燃料—— γ -戊内酯。该催化剂以二氧化锆和沸石为基础,将木质纤维素中的乙酰丙酸甲酯转化为 γ -戊内酯方面表现出了很高的催化效率。

γ -戊内酯是一种高热值液体生物燃料,具备与传统石油燃料的兼容性,可直接用于现代汽车,无需对发动机进行修改,因此具有很大的应用潜力。传统生产工艺中,首先从木质纤维素生物质中提取乙酰丙酸甲酯,然后在贵金属催化剂的作用下转化为 γ -戊内酯。含铂、钨和钨的催化剂的高成本是大规模生产这种廉价生物燃料的主要障碍之一。因此,化学家们都试图利用现有的金属来制造可用的催化剂。

研究者创新地从易得的物质——沸石和二氧化锆中获得了一种新的催化剂。锆在自然界中比贵金属更常见,而且提取更简单。锆的年产量约为 30 万 t,而钨的年产量为 20 t。化学家选择由硅、铝和氧组成的沸石作为这种催化剂的载体。沸石由于其具有各种酸位的空腔结构而成为制备纳米复合材料和催化剂的有吸引力的材料。通过将锆盐和沸石进行机械化学混合,然后进行热处理,研究者成功地获得了一种含有氧化锆纳米颗粒的催化剂。这种催化剂有效地降低了 γ -戊内酯生产成本,对其大规模生产具有重要意义。

(新型)