

# 水热法制备炭球—活性炭复合材料

刘守新, 孙剑

(东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以商品活性炭和葡萄糖为原料, 采用水热合成方法, 在活性炭表面和孔内合成纳米炭球, 制得富含含氧官能团的炭球—活性炭复合材料. 通过低温液氮( $N_2/77K$ )吸附测定了炭球—活性炭复合材料的比表面积和孔容、孔径分布. 以 SEM 观测材料表面形貌. 采用 FTIR、XPS 分析复合材料的表面官能团结构. 以水相中无机 Cr(VI) 的去除测试材料的吸附性能. 结果表明: 葡萄糖水热处理后在活性炭表面生成炭球, 活性炭孔隙结构降低, 炭球尺寸和分布受葡萄糖溶液浓度影响较大, 活性炭表面生成以—OH 为主的含氧官能团. 炭球—活性炭复合材料对 Cr(VI) 的单位质量和单位面积吸附容量最高分别为原料活性炭的近 4 倍和 95 倍.

**关键词:** 葡萄糖; 水热; 炭球; 活性炭; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

## Carbon Sphere/Activated Carbon Composite Materials Prepared by Solvothermal Method

LIU Shou-Xin, SUN Jian

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Using glucose and commercial activated carbon (AC) were as starting material, carbon sphere was synthesized on the surface and interior of pores of AC by solvothermal method and a new composite carbon material was prepared which was rich in oxygen-containing functional groups. Nitrogen adsorption isotherm and SEM were used for the observation of pore structure and surface morphology. FTIR and XPS were used for oxygen-containing functional groups analysis. Cr(VI) was used as inorganic metal ion model for adsorption capacity measurement. The results show that micrometer carbon sphere rich in oxygen-containing functional groups can be effectively anchored on the surface of AC. The obtained carbon composites exhibit remarkable enhanced adsorption capacity for Cr(VI) in terms of per mass or per surface area, which is approximately 4 and 95 times of that for  $AC_{raw}$ , respectively. The size and dispersion of carbon spheres are dependent on the concentration of glucose, as well as the generated oxygen-containing functional groups. With the increase of glucose concentration, the porosity decreases and the number of oxygen-containing functional groups increases and C—OH becomes dominant.

**Key words:** glucose; solvothermal; carbon sphere; activated carbon; composite

制备具有特定的孔结构和表面官能团及其复合功能型的新型炭质吸附材料, 是当今炭材料领域的研究热点和前沿问题<sup>[1-6]</sup>. 金属离子的吸附主要取决于活性炭的孔结构和表面化学结构<sup>[5,7-8]</sup>. 活性炭表面化学结构主要由表面含氧官能团的数量和性质决定. 含氧官能团为金属离子的活性吸附点<sup>[9-10]</sup>, 取决于炭本身的性质和其氧化历程<sup>[11-12]</sup>. Rivera 等<sup>[12]</sup>发现,  $Cr^{3+}$  吸附量增加与活性炭表面含氧官能团数量

呈正比. 在高于正常的苷化温度(110 ~ 120℃)条件下, 在 160 ~ 180℃ 下将葡萄糖进行水热处理, 葡萄糖发生芳化和炭化反应<sup>[13]</sup>, 得到球形胶束, 胶束进一步生长, 得到球核或球形粒子<sup>[14-16]</sup>. 将葡萄糖在 500℃ 下水热处理 12h, 制得  $\phi(1 \sim 2) \mu m$  的炭微球, 炭微球结构规整, 得率接近 100%, 且炭表面形成大量 C=O、C=C 和 O—H 键, 其中还原性的官能团 CHO 和 OH 可与  $Ag^+$  发生银镜反应, 制得核—壳型贵金属

复合纳米炭材料<sup>[16-18]</sup>. Mi 等研究也证实<sup>[18]</sup>, 在葡萄糖溶液的水热处理过程中发生了炭化反应, 制得表面有大量的 COO—和 CHO 基团的单分散纳米炭球.

本工作拟以商品活性炭和葡萄糖为原料, 采用水热合成方法, 制得富含含氧官能团的炭球—活性炭复合材料, 并以  $\text{CrO}_4^{2-}$  为模型物评价其对无机金属离子的吸附性能.

1 实验部分

1.1 炭球—活性炭复合材料的制备

以唐山建新活性炭厂的椰壳活性炭为原料(比表面积为  $868.8\text{ m}^2/\text{g}$ , 粒径  $2\sim4\text{ mm}$ ). 将该活性炭水洗以除去表面浮尘和杂质, 在  $105^\circ\text{C}$  恒温干燥 24h, 储于干燥器中备用(标为  $\text{AC}_{\text{raw}}$ ). 将干燥后炭样置于石英反应器中于水平管式电炉内空气气氛中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  由室温升至  $400^\circ\text{C}$ , 恒温 4h 后自然冷却至室温, 然后称取  $0.5\text{ g}$  该炭样加入到  $30\text{ mL}$  不同浓度 ( $0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  和  $1.0\text{ mol/L}$ , 分别标为  $\text{AC}_{01}$ 、 $\text{AC}_{03}$ 、 $\text{AC}_{05}$ 、 $\text{AC}_{07}$  和  $\text{AC}_{10}$ ) 葡萄糖水溶液中, 超声分散 10min 后  $25^\circ\text{C}$  恒温振荡 24h, 然后置于  $40\text{ mL}$  Teflon 密封高压釜中  $180^\circ\text{C}$  反应 5h. 自然冷却至室温后以乙醇和去离子水分别洗涤 3 次,  $105^\circ\text{C}$  恒温干燥 10h 备用.

1.2 炭球—活性炭复合材料的表征

采用康塔公司的 Quantachrome Autosorb-1 自动吸附仪, 以液氮为吸附介质,  $77.4\text{ K}$  时测试不同压力下的吸附体积, 相对压力范围为  $10^{-6}\sim1.0$ , 所有样品测试前均在  $100^\circ\text{C}$  脱气 2h. BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )按照

BET 方程计算, 总孔孔容以  $P/P_0=0.95$  时的吸附量换算成液氮体积计算. SEM 测试在 QUATA200 型扫描电镜上进行. 利用美国物理电子公司生产的 PHI5700 型光电子能谱仪测试材料的表面组成、化学态及元素含量, X 射线源采用  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{ eV}$ ) 射线, 采用污染碳  $\text{C1s}$  ( $E_{\text{a}}=284.62\text{ eV}$ ) 作能量校正. 利用美国尼力高公司生产的 MANGNA560 型傅立叶变换红外光谱仪研究材料表面官能团变化情况, KBr 压片.

1.3 平衡吸附试验

分别取  $30\text{ mL}$  浓度为  $0.2\sim3.0\text{ mmol/L}$  的  $\text{CrO}_4^{2-}$  溶液和  $0.2\text{ g}$  活性炭放入  $50\text{ mL}$  锥形瓶中, 于  $25^\circ\text{C}$  条件下以  $150\text{ 次}/\text{min}$  恒温振荡 36h. 吸附达到平衡后离心分离, 取上层清液测量  $\text{Cr(VI)}$  浓度. 根据  $\text{Cr(VI)}$  浓度变化计算活性炭的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 SEM 测试结果

由图 1 可以看出, 在活性炭表面有大量炭球生成, 炭球在活性炭表面及大孔入口处呈不均匀分布. 与单一葡萄糖溶液水热处理时生成粒径均匀的炭球不同, 活性炭表面炭球尺寸及其均匀程度受葡萄糖溶液浓度影响显著. 在葡萄糖溶液浓度较低 ( $<0.5\text{ mol/L}$ ) 时, 炭球在活性炭表面呈单层分布, 尺寸分布较宽, 直径在  $50\sim200\text{ nm}$  之间. 随葡萄糖溶液浓度增加, 炭球粒径逐渐增大并趋于均匀. 当葡萄糖溶液浓度为  $0.7\text{ mol/L}$  时, 活性炭表面已经完全被炭球覆盖, 并可以看出新炭球在紧密堆积的第一

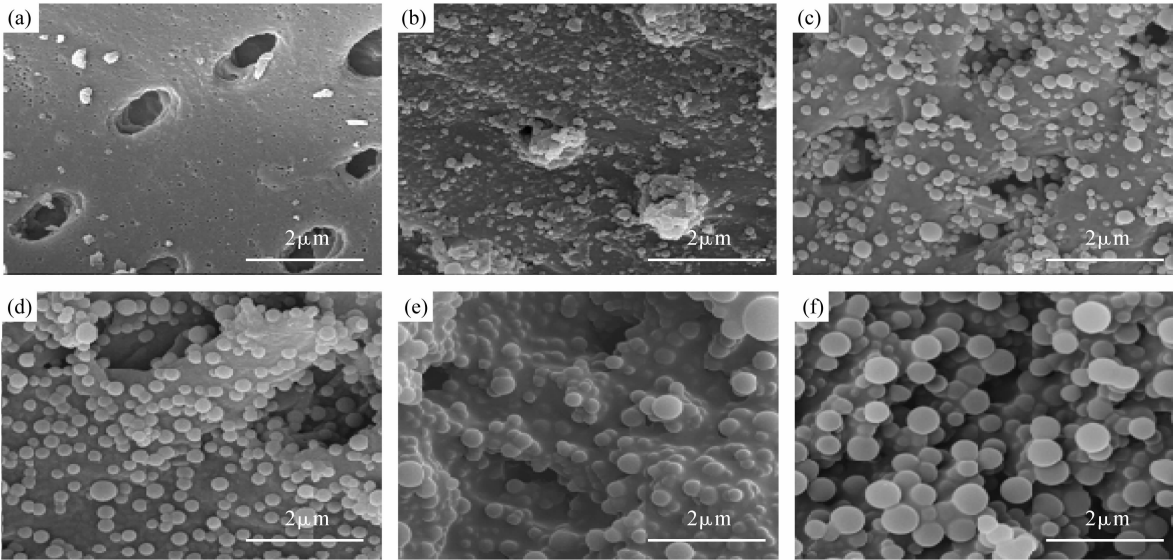


图 1 炭球—活性炭复合材料的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of the as-prepared carbon sphere/AC composites  
(a)  $\text{AC}_{\text{raw}}$ ; (b)  $\text{AC}_{01}$ ; (c)  $\text{AC}_{03}$ ; (d)  $\text{AC}_{05}$ ; (e)  $\text{AC}_{07}$ ; (f)  $\text{AC}_{10}$

层炭球表面生成并长大( $\phi 300 \sim 500\text{nm}$ ). 当葡萄糖溶液浓度增加到  $1.0\text{mol/L}$  时, 可以看到明显的多层炭球堆积结构.

## 2.2 FTIR 测试结果

由于含有葡萄糖或部分脱水葡萄糖, 水热合成得到的炭球表面含有大量  $\text{—OH}$  和  $\text{C=O}$  官能团<sup>[14-18]</sup>. 与活性炭表面紧密键合的少量聚合葡萄糖也可增加活性炭表面官能团数量<sup>[14-16]</sup>.

图2为各炭球—活性炭复合材料的 FTIR 谱图. 对于未改性活性炭, 其表面官能团数量较少, 除  $\text{O—H}$  吸收峰外, 几乎无其他明显特征峰. 对于炭球—活性炭复合材料,  $3400\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C—OH}$  或吸附水的  $\text{O—H}$  振动峰和  $1060\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C—OH}$  强度明显增大<sup>[19]</sup>. 由此表明, 复合材料表面羟基数量较活性炭有较大幅度增加.  $1640\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{C=O}$  的特征峰<sup>[20]</sup>, 由此也证实了复合材料表面含氧官能团的存在. 对照  $\text{C}_{\text{raw}}$ 、 $\text{C}_{01}$  和  $\text{C}_{05}$  可以看出, 活性炭经葡萄糖溶液中水热处理后,  $1380\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{COO—}$  的特征峰, 随着葡萄糖溶液浓度增大, 该峰强度逐渐增强.

## 2.3 孔径结构

图3为  $\text{AC}_{\text{raw}}$ 、 $\text{AC}_{01}$  和  $\text{AC}_{10}$  的  $\text{N}_2$  吸附等温线.  $\text{AC}_{\text{raw}}$  和  $\text{AC}_{01}$  表现出了典型的微孔结构, 吸附等温线呈 I 型, 在低压区 ( $P/P_0 < 0.1$ ) 时吸附曲线就迅速上升, 发生微孔内吸附; 但  $\text{AC}_{01}$  的吸附容量下降显著, 表明水热处理过程中其中相当一部分孔隙被堵塞. 另外, 对比二者的滞后环形状可以发现,  $\text{AC}_{01}$  的中孔数量远少于  $\text{AC}_{\text{raw}}$ . 而  $\text{AC}_{10}$  在低压区几乎不发生吸附, 其吸附等温线接近无孔固体<sup>[21]</sup>. 孔结构数据测试表明:  $\text{AC}_{\text{raw}}$ 、 $\text{AC}_{01}$  和  $\text{AC}_{10}$  比表面积分别为  $868.8$ 、 $441.0$  和  $21.2\text{m}^2/\text{g}$ , 孔容积分别为  $0.62$ 、 $0.30$  和  $0.03\text{cm}^3/\text{g}$ .

## 2.4 XPS 测试结果

不同葡萄糖溶液浓度条件下制得炭球—活性炭复合材料的 XPS 谱的  $\text{O}1s$  和  $\text{C}1s$  (未列) 测试表明: 随着葡萄糖溶液浓度的增加, 除相对含量外, 各试样中

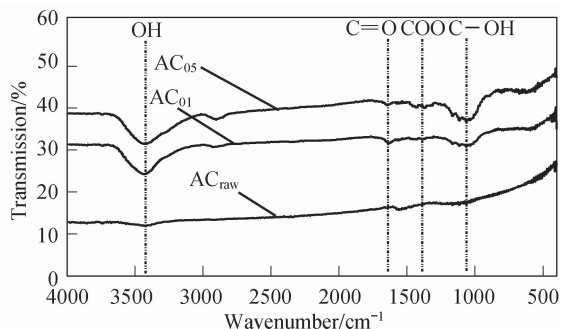


图2 炭球—活性炭复合材料的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of the as-prepared carbon sphere/AC composites

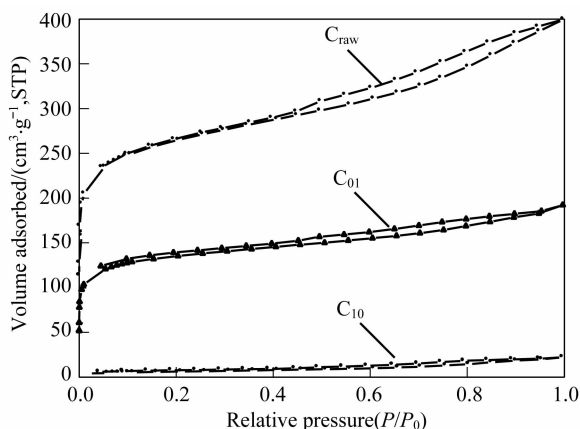


图3 炭球—活性炭复合材料的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the as-prepared carbon sphere/AC composites

$\text{O}1s$  和  $\text{C}1s$  谱峰的位置发生了规律性变化,  $\text{O}1s$  和  $\text{C}1s$  峰均向高结合能方向移动, 由此表明, 在水热处理过程中发生了较为复杂的化学变化.  $\text{O}1s$  峰的 XPS 图分峰处理结果如图4所示.  $530.9\text{eV}$  对应于  $\text{C=O}$ ,  $532.2\text{eV}$  对应于  $\text{C—O}$ ,  $533.7\text{eV}$  对应于  $\text{C—OH}$ ,  $534.3\text{eV}$  对应于  $\text{COOEt}$ <sup>[14-18]</sup>. 可以看出,  $\text{C=O}$  和  $\text{C—O}$  的峰强度逐渐降低,  $\text{C—OH}$ 、 $\text{COOEt}$  的峰强度逐渐增大. 复合材料表面生成了大量的羟基和酯基官能团. 但对于  $\text{C}_{10}$ , 其表面含氧官能团以  $\text{C—OH}$  为主.

图5为  $\text{C}1s$  的分峰结果.  $285.3\text{eV}$  是  $\text{sp}^3$  杂化碳原子的  $\text{C}1s$  峰,  $284.3\text{eV}$  对应于碳氢键 ( $\text{C—C}$ 、 $\text{C—H}$ ),  $286.5\text{eV}$  对应于  $\text{C—OH}$ ,  $288.6\text{eV}$  对应于  $\text{COOEt}$ ,  $290.9\text{eV}$  对应于  $\text{COOH}$ <sup>[14-18]</sup>. 表明活性炭在葡萄糖水溶液中水热处理后, 其表面出现碳氢键特征峰,  $\text{C—OH}$ 、 $\text{COOEt}$  峰强度逐渐增大, 当葡萄糖溶液的浓度为  $1.0$  时, 其表面碳原子主要以  $\text{C—OH}$ 、 $\text{COOEt}$  状态存在, 并以  $\text{C—OH}$  为主.

## 2.5 吸附性能

图6为炭球—活性炭对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附等温线. 单位质量和单位面积吸附剂的最大吸附容量如表1所示. 可以看出, 水热处理制得的复合材料对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附容量显著提高.  $\text{AC}_{01}$  表现出最高单位质量吸附容量  $0.4834\text{mmol/g}$ , 是  $\text{AC}_{\text{raw}}$  的近4倍. 随后随葡萄糖溶液浓度增加, 其吸附容量下降. 这可能是因为其孔隙结构迅速下降所致. 由此也表明: 丰富的表面化学官能团结构和相对发达的孔隙结构是  $\text{AC}_{01}$  表现出最高吸附容量的主要原因. 对于一个好的吸附剂, 除单位质量的吸附容量高以外, 单位面积的吸附容量也应该高<sup>[4-6]</sup>. 考虑到这一点对照  $\text{AC}_{\text{raw}}$  和  $\text{AC}_{10}$  可以发现,  $\text{AC}_{10}$  表现出最高单位面积吸附容量  $1.3523 \times 10^{-2}\text{mmol/m}^2$ , 是  $\text{AC}_{\text{raw}}$  的近95倍.

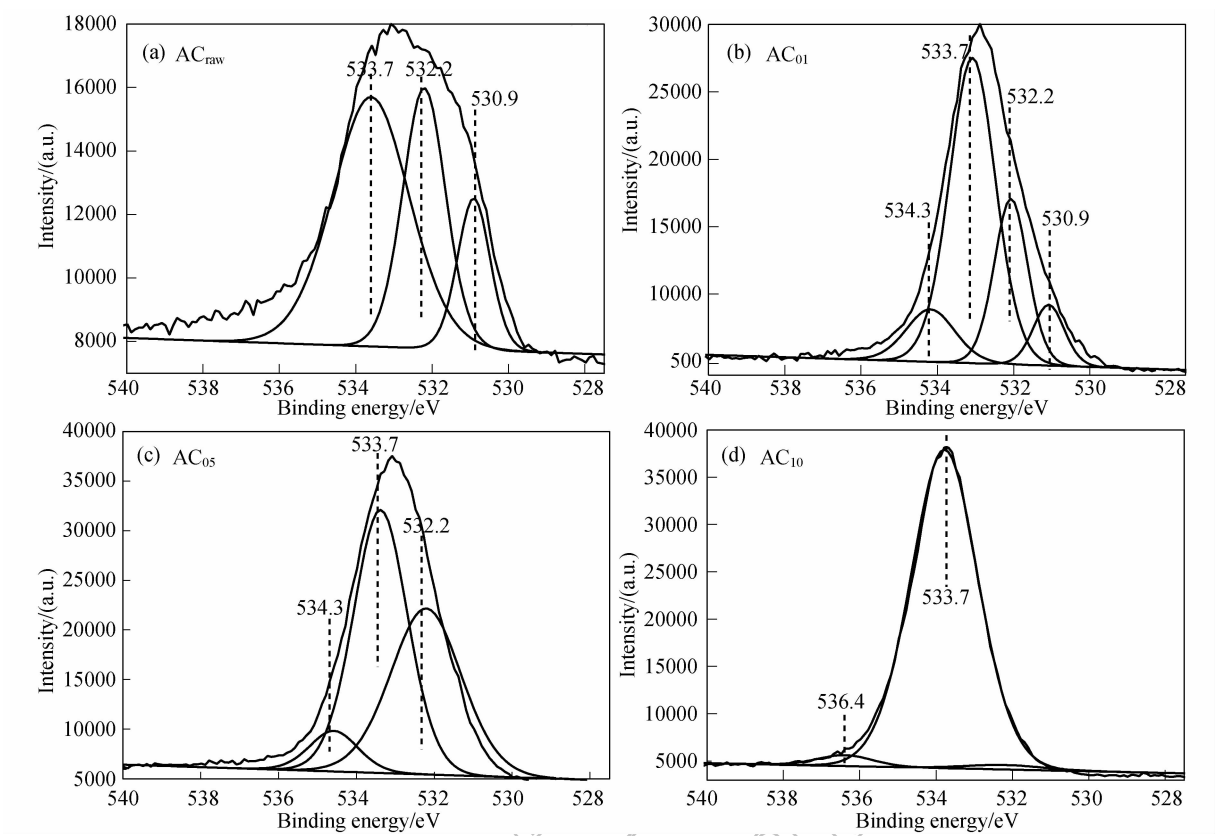


图 4 炭球—活性炭复合材料 XPS 谱图的 O1s 分峰结果  
Fig. 4 Deconvolution of O1s of the prepared carbon sphere/AC composites

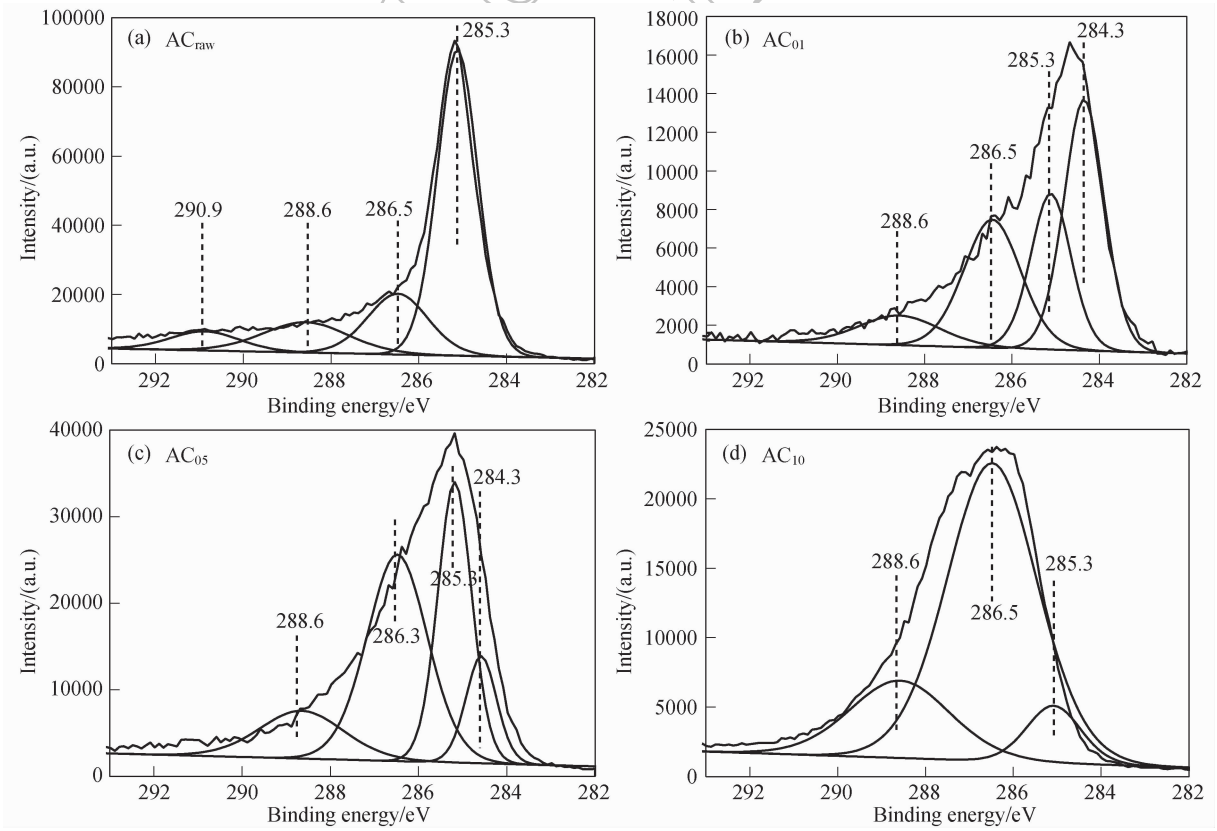


图 5 炭球—活性炭复合材料 XPS 谱图的 C1s 分峰结果  
Fig. 5 Deconvolution of C1s of the prepared carbon sphere/AC composites

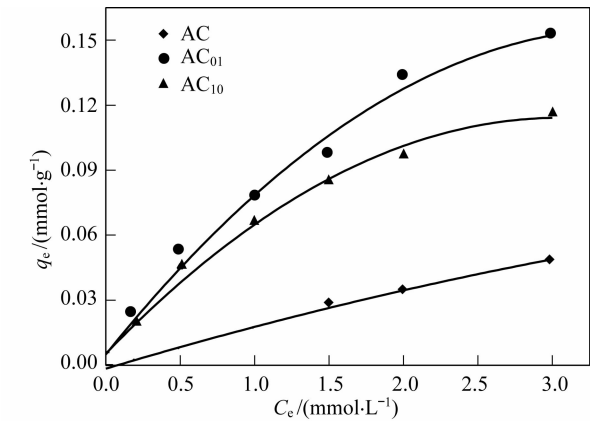


图 6 炭球—活性炭复合材料对  $\text{CrO}_4^{2-}$  的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of  $\text{CrO}_4^{2-}$  on the as-prepared carbon sphere/AC composites

表 1 炭球—活性炭复合材料对  $\text{CrO}_4^{2-}$  的吸附性能

Table 1 Adsorption properties of  $\text{CrO}_4^{2-}$  on the prepared carbon sphere/AC composites

Sample	$\text{CrO}_4^{2-}$ adsorption capacity / (mmol · g <sup>-1</sup> )	$\text{CrO}_4^{2-}$ adsorption capacity / (mmol · m <sup>-2</sup> )
AC <sub>raw</sub>	0.1236	$1.4227 \times 10^{-4}$
AC <sub>01</sub>	0.4834	$1.0961 \times 10^{-3}$
AC <sub>03</sub>	0.3585	$1.0070 \times 10^{-2}$
AC <sub>05</sub>	0.3462	$1.2020 \times 10^{-2}$
AC <sub>07</sub>	0.2554	$1.0641 \times 10^{-2}$
AC <sub>10</sub>	0.2867	$1.3523 \times 10^{-2}$

3 结论

以葡萄糖为原料,采用水热合成方法,在活性炭表面和孔内合成纳米炭球,制得了富含含氧官能团的炭球—活性炭复合材料。在葡萄糖溶液浓度较低时,炭球在活性炭表面呈单层分布,尺寸分布较宽,其直径在 50~200nm 之间。随葡萄糖溶液浓度增加,炭球粒径逐渐增大且趋于均匀,并呈多层炭球堆积结构。复合材料表面有大量含氧官能团,随着葡萄糖溶液浓度增加,以 C—OH 为主的含氧官能团增多,复合材料孔隙结构逐渐降低,当葡萄糖溶液浓度增加到 1.0mol/L 时,其孔隙几乎全部被堵死。复合材料对 Cr(VI)的吸附容量显著提高。AC<sub>01</sub>表现出最高单位质量吸附容量 0.4834mmol/g,是 AC<sub>raw</sub> 的近

4 倍。AC<sub>10</sub> 表现出最高单位面积吸附容量  $1.3523 \times 10^{-2} \text{mmol/m}^2$ ,是 AC<sub>raw</sub> 的近 95 倍。丰富的表面化学官能团结构和相对发达的孔隙结构是 AC<sub>01</sub> 表现出最高单位质量吸附容量的主要原因。与传统活性炭改性方法对照可以发现,本法简单高效、环境友好。

参考文献:

[1] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. *Carbon*, 1999, **37**(9): 1379-1389.

[2] Park S J, Park B J, Ryu S K. *Carbon*, 1999, **37**(8): 1223-1226.

[3] Park S J, Jang Y S. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2002, **249**(2): 458-463.

[4] 刘守新, 孙承林. *化学通报*, 2004, **67**(12): 898-903.

[5] Valdes H, Sanchez M, Rivera J, et al. *Langmuir*, 2002, **18**(6): 2111-2116.

[6] Aggarwal D, Goyal M, Bansal R C. *Carbon*, 1999, **37**(12): 1989-1997.

[7] Das D D, Mahapatra R, Pradhan J, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2000, **232**(2): 235-240.

[8] Babel S, Kurniawan T A. *Chemosphere*, 2004, **54**(7): 951-967.

[9] Jia Y F, Thomas K M. *Langmuir*, 2000, **16**(3): 1114-1122.

[10] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I. *Carbon*, 2003, **41**(2): 323-330.

[11] Sanchez Polo M, Rivera Utrilla J. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(17): 3850-3854.

[12] Rivera Utrilla J, Sanchez Polo M. *Water Res.*, 2003, **37**(14): 3335-3340.

[13] Sakaki T, Shibata M, Miki T, et al. *Bioresource Technol.*, 1996, **58**(2): 197-202.

[14] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. *Carbon*, 2001, **39**(14): 2211-2214.

[15] Xu Y J, Gisela W, Liu X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(1): 1-7.

[16] Sun X M, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(5): 597-601.

[17] Wu S Y, Ding Y S, Zhang X M, et al. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(9): 2171-2177.

[18] Mi Y Z, Hu W B, Dan Y M, et al. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(8/9): 1194-1196.

[19] Garvie L A J. *Carbon*, 2006, **44**(1): 158-160.

[20] Hu J G, Wang Z X, Zhang W, et al. *Carbon*, 2006, **44**(8): 1581-1583.

[21] Peng Q, Dong Y J, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(26): 3027-3030.