

文章编号: 1000-324X(2006)06-1339-06

## 鼠李糖脂碳吸附剂的制备及其吸附性能的研究

李 劲<sup>1</sup>, 何姣莲<sup>1</sup>, 时进刚<sup>2</sup>, 陈振华<sup>1</sup>, 曾光明<sup>2</sup>

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘 要:** 以蔗糖和硅酸钠分别作为碳、硅凝胶的前驱体, 经溶胶 - 凝胶反应形成硅凝胶和蔗糖聚合物的混合网络结构, 高温炭化后将二氧化硅刻蚀去除, 制备了一种以中孔径为主的多孔碳材料, 其孔径可以通过反应条件的改变控制在 8~25nm 范围内, 经过扫描电子显微镜的观察以及低温氮气吸附等温线分析发现, 在蔗糖 / 硅摩尔比为 0.33、溶胶 pH 值为 3、凝胶温度为 80°C、炭化温度为 850°C 时, 所制得的中孔碳 BET 表面积为 597.63 m<sup>2</sup>/g、孔容及中孔率好, 对鼠李糖脂有良好的吸附性。

**关 键 词:** 多孔碳; 模板法; 鼠李糖脂; 孔结构

**中图分类号:** TQ424 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来表面活性剂在人们生产、生活过程中使用的越来越广泛, 很多合成表面活性剂使用排放后对于土壤水质、浮游生物以及人类的生态环境会产生严重的干扰<sup>[1,2]</sup>。与化学合成的表面活性剂相比, 生物表面活性剂如鼠李糖脂具有很多独特的优异性能: 表面和界面活性强、稳定性好, 对于生态系统的毒性低、可以进行生物降解, 能减少对环境的二次污染、有利于环境污染治理<sup>[3,4]</sup>。但是, 目前生物表面活性剂生产费用高, 其中从发酵液中提取分离费用占总费用的 60%~70% 左右, 使生物表面活性剂的推广应用受到了限制。因此, 高效、低成本的提取方法的研究对发展生物表面活性剂的生产和应用具有十分重要的意义。

多孔材料可提供特异的分子场和高比表面积受到人们的日益关注<sup>[5,6]</sup>。多孔碳具有比表面积大、孔隙率高度发达等特性, 能吸附各种气态、液态化学物质, 在色谱分离、生化工程等领域得到广泛的应用<sup>[7,8]</sup>。国际纯化学与应用联合会 (IUPAC) 依据吸附分子的尺寸将孔分为: 大孔 (>50nm); 中孔 (2~50nm); 微孔 (<2nm)<sup>[9]</sup>。目前多孔碳中主要产品活性碳大多是由微孔组成, 适用于小分子的吸附和分离; 对于大分子吸附物质则需要中孔或大孔材料<sup>[10,11]</sup>。模板法是制备中孔径多孔碳的有效方法<sup>[12~15]</sup>, 它通过模板间有机物炭化和最终的炭化物与模板的分离, 改变纳米级的空间大小和形状, 从而能在纳米水平上调控碳材料的孔结构、控制孔径分布, 碳质材料的物理化学性质稳定, 而且成分单一、生物相容性好、无污染, 因此将多孔碳设计成吸附剂用于生物发酵工程中的吸附分离具有许多其他吸附材料不具备的优良性能。

本文采用模板法通过溶胶 - 凝胶反应形成蔗糖聚合物 /SiO<sub>2</sub> 的复合物, 将模板间纳米空间的有机物蔗糖聚合物炭化后与模板分离, 制备了一种中孔径多孔碳用作提取鼠李糖脂

收稿日期: 2005-11-24, 收到修改稿日期: 2006-02-08

基金项目: 湖南大学校自然科学基金 (521101782); 化学生物传感与计量学国家重点实验室开放基金

作者简介: 李 劲 (1968-), 男, 博士后, 副教授. E-mail: ljnhd@hnu.cn

的吸附材料. 这种工艺能在纳米水平上调控碳材料的孔径结构, 得到的中孔碳对鼠李糖脂具有良好的吸附和脱附性能.

## 2 实验部分

### 2.1 主要原料

蔗糖、盐酸、氢氧化钠、乙醇 (分析纯, 长沙市有机试剂厂出产), 硅酸钠 (分析纯, 西安化学试剂经销站), 鼠李糖脂通过铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 发酵培养制得.

### 2.2 中孔径多孔碳的制备

称取一定量的硅酸钠, 溶于蒸馏水中配成 20% 的硅酸钠溶液, 于 70°C 将蔗糖加入溶液中, 完全溶解后搅拌加入浓 HCl 溶液, 逐渐生成白色絮状沉淀. 继续加入浓 HCl 直到达到 pH 为 3.0, 然后放入恒温箱中凝胶化, 得到淡黄色或褐色块状固体或粉末, 然后进行隔氧炭化, 以 3°C/min 升温速度从室温到 200°C, 在 200°C 保温 12h, 之后以 5°C/min 升温速度升温到 850°C, 再保温 3h 炭化得到了 C/SiO<sub>2</sub> 复合物. 炭化产物在沸腾的 NaOH 的酒精溶液中处理 20min, 然后用蒸馏水洗至中性, 烘干后即得到了中孔碳.

### 2.3 样品的表征

(1) X 射线衍射分析: 丹东射线仪器有限公司的 Y-500 型衍射仪.

(2) 扫描电子显微镜 (SEM): 日本 JSM-5610 型扫描电子显微镜.

(3) BET 比表面积, 孔径分布测定: 美国 BeckMan Coulter 公司的 SA3100 型比表面积分析仪分析得到. 实验中比表面积由 BET 法得出, 微孔孔容和微孔表面积由 t-plot 法得到, 总孔容减去微孔孔容为非微孔孔容, 中空孔径分布由 BJH 法计算得到. 中孔率由  $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$  计算近似得到.

(4) 鼠李糖脂吸附值测定: 取 0.50g 制备的多孔碳与 10mL 鼠李糖脂培养液充分混合 30min 后过滤, 将多孔碳用 10mL 的氯仿甲醇溶液 (2:1, v/v) 解吸附并过滤, 滤液自然风干得到黄色固体即鼠李糖脂. 加入 2mL 蒸馏水溶解所得鼠李糖脂, 再加入 1mL 6% 苯酚溶液混合均匀, 再边摇动边加入 5mL 浓硫酸溶液, 冷却 20min 后取 1mL 混合溶液稀释至 10mL, 用 722S 型分光光度计测定溶液的吸光度. 根据制得的工作曲线可以得到鼠李糖脂的含量.

## 3 结果和讨论

### 3.1 中孔碳吸附剂孔径的控制

#### 3.1.1 孔径的形成

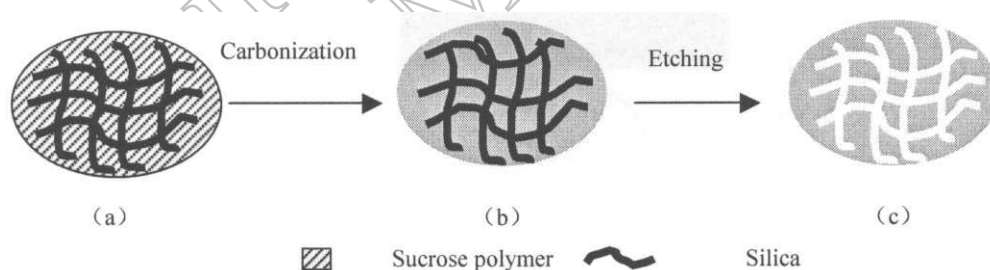


图 1 硅酸钠和蔗糖制备中孔径多孔碳示意图

Fig. 1 Schematic diagram for the synthesis of mesoporous carbon from silicate and sucrose

实验的中孔碳吸附剂的形成机理如图 1 所示. 蔗糖和硅酸钠混合均匀后在盐酸的催化作用下生成两者聚合物的混合物, 如图 1 中 (a) 所示. 炭化过程中形成了蔗糖炭和二氧化硅

的复合结构, 这个过程中产生了大量的微孔与一部分中孔, 如图 (b) 所示, 由于蔗糖是含有芳核结构的高分子, 其炭化属于固相炭化, 炭化后能保持原材料外形和超微细结构<sup>[16]</sup>. 刻蚀除去模板后生成大量的中孔, 如图 (c) 所示.

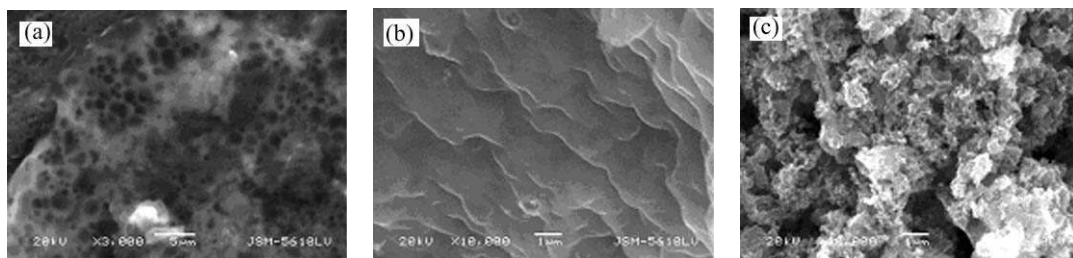


图 2 制备过程中各样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM micrographs of the mesoporous carbon samples in preparing process  
(a) Samples after sol-gel reaction; (b) Samples after carbonization; (c) Samples after etching

图 2 为制备样品的 SEM 照片, 其中 (a) 是溶胶 - 凝胶反应后样品的 SEM 图片, 可以看到硅胶和蔗糖聚合物形成了均匀的复合物; (b) 是样品 (a) 炭化后的照片, 其中蔗糖聚合物已经转化为碳, 而二氧化硅包含在其中; (c) 是将样品 (b) 用 NaOH 溶液刻蚀去除二氧化硅模板后的照片, 可以看到二氧化硅骨架去除后, 留下了大量空隙.

刻蚀过程中样品的 XRD 图谱分析如图 3 所示. 实验制得的中孔碳为无定形非晶碳, X 衍射曲线如图 3(c) 所示. 从图 3((a)~(c)) 可以看到, 随着刻蚀时间的增加, 模板物的晶体衍射峰越来越不明显, 说明 NaOH 溶液能有效地去除复合物中的  $\text{SiO}_2$  形成孔隙. 实验表明用 50% 的酒精溶液配制的 1mol/L 浓度的 NaOH 溶液来煮沸处理炭化复合物, 20min 可以达到理想的刻蚀效果.

### 3.1.2 孔径分布的影响因素

表 1 为不同蔗糖 / 硅摩尔比制备的中孔碳各种孔结构. 从表中可以看到, 随着原料配比中硅含量的增加, 制得的中孔碳 BET 表面积和孔容在一定程度上增加. 当蔗糖 / 硅摩尔比为 0.33 时, BET 表面积和孔容达到最大值, 说明了二氧化硅凝胶网络起到了很好的模板作用. 但是太多的二氧化硅会降低比表面积, 因此在蔗糖 / 硅摩尔比为 0.16 时, 比表面积和孔容又有所降低. 随着原料配比中蔗糖含量的增加, 微孔孔容增加、孔径减小. 这主要是因为蔗糖含量少所形成的蔗糖聚合物在硅凝胶骨架中不连续, 得到的蔗糖碳相分散, 而硅相对含量较多为连续相. 当去掉二氧化硅骨架后, 不连续的蔗糖之间形成较大的空隙. 蔗糖含量多时, 碳趋向为连续相, 二氧化硅骨架结构为分散相从而得到的多孔碳孔径减小. 从表 1 中还可以看到, 中孔孔容远是微孔孔容的 3 倍以上, 说明用硅凝胶网络作为模板能有效制备出以中孔为主的多孔碳, 中孔率在 75% 以上.

溶胶 pH 值对中孔碳表面积及孔结构产生很大的影响. 在酸性条件下制备的多孔碳的比表面积和孔容比在碱性和中性条件下制备的多孔碳要高. 硅酸钠在 pH 为 7.0 左右的水溶

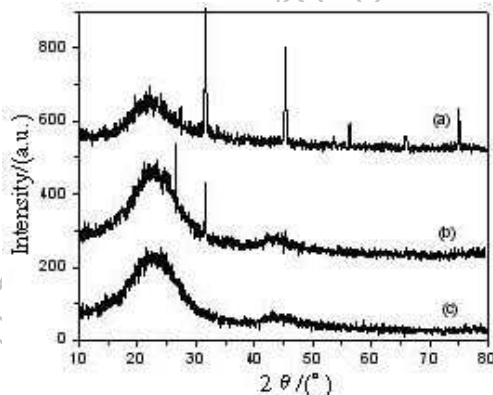


图 3 中孔碳的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the mesoporous carbons

(a) Samples without etching; (b) Etching for 10min; (c) Etching for 20min

液中生成硅酸, 硅酸分子内通过分子内缩合形成多聚硅酸溶胶, 缩合过程中生成  $\text{OH}^-$ , 所以酸性条件将有利于硅溶胶的形成. 在我们的实验中酸是蔗糖聚合的催化剂, 反应过程中若蔗糖聚合速度比硅胶的缩聚速度慢, 碳 / 二氧化硅复合相中碳相将不连续, 去除二氧化硅骨架后会出现坍塌, 从而不利于中孔的形成; 反之, 硅胶的聚合速度比蔗糖的聚合速度慢则不利于形成有效的硅模板网络. 因此两者聚合速度的匹配对中孔碳的形成非常重要. 实验表明, 在 pH 值为 3 时两者的聚合速度匹配最好, 能够得到最大的 BET 表面积和孔容, 中孔率大, 孔径分布峰值在 16nm 左右.

表 1 不同蔗糖 / 硅摩尔比制备的中孔径多孔碳的 BET 表面积和孔容

Table 1 BET surface area and pore volume of porous carbons prepared under various sucrose/ silica mol ratio.

Sucrose/ silica (mol ratio)	pH	$S_{\text{BET}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}$ / $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}$ / $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}$ / $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Meso- porosity /%	Mesopore size/nm
0.16	1	521.36	204.53	0.81	0.71	0.10	87.7	20.17
0.33		574.68	242.71	0.97	0.86	0.11	88.8	17.02
0.65		541.73	309.30	0.84	0.70	0.14	83.2	15.89
0.97		518.94	298.90	0.60	0.45	0.15	75.0	8.30

Note:  $S_{\text{BET}}$  refers to the BET specific surface area.  $S_{\text{micro}}$  is the specific surface of micropores.  $V_{\text{total}}$ ,  $V_{\text{meso}}$  and  $V_{\text{micro}}$  are the volumes of total pores, mesopores and micropores, respectively. Mesoporosity= $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$

胶凝温度对多孔碳的制备也有很大的影响. 胶凝温度太低时, 胶凝反应的时间太长容易引起硅凝胶与蔗糖聚合物的分离; 凝胶温度太高则蔗糖发生炭化, 不利于其缩聚. 我们比较了在 60、80、100、120°C 的温度下胶凝制备的中孔碳的吸附性能, 结果发现蔗糖 / 硅摩尔比 <0.5, 80°C 的胶凝温度较好; 但在蔗糖 / 硅摩尔比 >0.5, 100°C 的凝胶反应温度比较好. 与其他因素相比, 胶凝温度对中孔碳的比表面积和孔容影响不大, 但对于多孔碳的孔径分布有一定的影响, 胶凝温度较高时, 在溶胶 - 凝胶过程中会产生二次硅胶粒子, 从而有利于生成大孔, 因此我们以 80°C 作为凝胶反应温度用于中孔碳的制备. 炭化温度对中孔碳的表面积和孔容产生很大的影响. 我们在 600、850、1000°C 三个炭化温度制备了中孔碳吸附剂, 发现在 850°C 炭化得到的中孔碳吸附值最好. 炭化温度过高时, 二氧化硅成为连续相, 刻蚀后并不能有效的产生孔隙, 从而降低了产物的比表面积. 而炭化温度太低会出现炭化不完全、炭化中间产物残留较多、蔗糖结构不够稳定等现象, 从而影响了多孔碳的孔径结构、降低了材料的比表面积以及吸附性能.

### 3.2 中孔径多孔碳的氮气等温吸附性能

图 4 是市售本质活性碳和我们所制备的多孔碳的氮吸附脱附等温线, 可以看到活性碳吸附量随相对压力的增大急剧上升, 吸附速率相当快, 在  $P/P_0 \leq 0.1$  时已经达到饱和吸附量的 90% 以上, 吸附与脱附分支基本重合, 看不到滞后回线, 表明样品中微孔占主导地位且分布集中, 较大的孔隙极少或几乎不存在. 我们制备的中孔径多孔碳吸附量在低相对压力下也迅速上升,  $P/P_0$  超过 0.1 后, 吸附量随着相对压力的增大仍继续增加, 但上升趋势变缓, 在  $P/P_0$  超过 0.7 后, 吸附量又一次迅速上升, 并在较高分压处出现吸附 - 脱附滞后回线, 这说明在低相对压时主要发生微孔填充, 相对压力增大时发生多层吸附, 随后又在较高的分压下发生了毛细凝聚, 所以表现为吸附量随相对压力的增大不断上升. 由图 4 中普通活性碳和试验制备的中孔碳 BJH 孔径分布图可知, 普通活性碳孔径以微孔为主, 而我们

制备的中孔碳孔径在 16nm 左右出现峰值, 只有很少的微孔, 说明二氧化硅网络结构起到了很好的中孔模板的作用, 和等温线分析的结果一致。

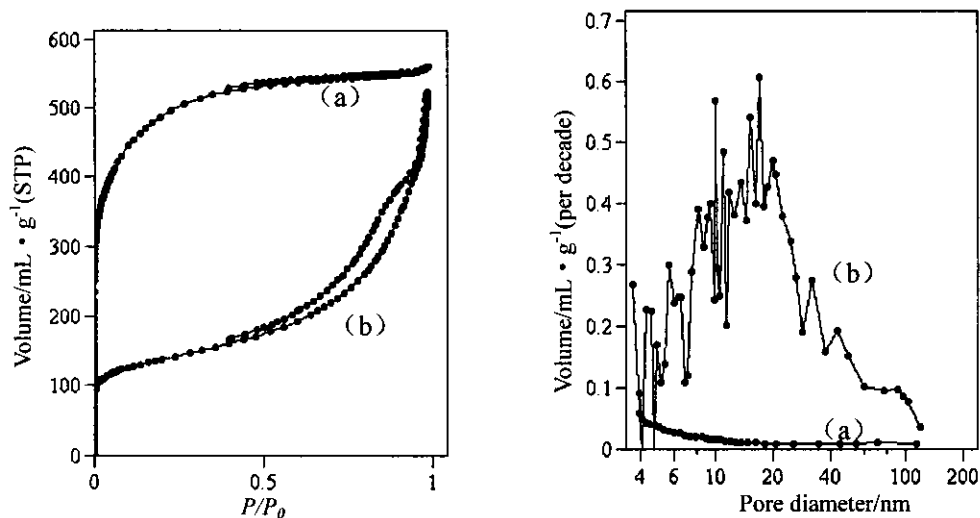


图 4 中孔碳及活性炭的等温吸附线以及 BJH 中孔分布图

Fig. 4  $N_2$  adsorption - desorption isotherms and BJH mesopore size distribution of the porous carbons

(a) Activated carbon; (b) Synthetical mesoporous carbons

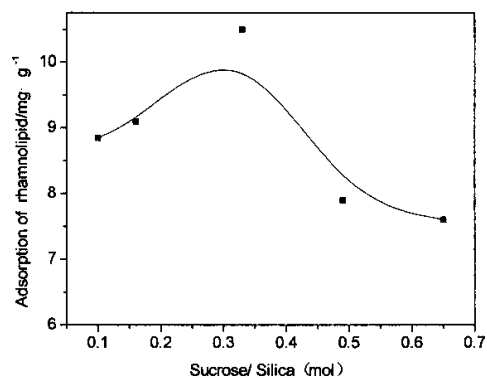


图 5 蔗糖 / 硅摩尔比对多孔碳鼠李糖脂吸附值的影响

Fig. 5 Influence of sucrose/ silica mol ratio on the adsorption of rhamnolipid of porous carbons

### 3.3 对鼠李糖脂的吸附性能

鼠李糖脂的分子量为 504, 属于大分子。图 5 表示在不同蔗糖 / 硅摩尔比制备的中孔碳对鼠李糖脂的吸附性。如图所示, 中孔碳对鼠李糖脂的吸附值随硅含量的增加先增大然后减小, 当蔗糖 / 硅摩尔比为 0.33 时, 对鼠李糖脂的吸附值也达到最高, 但当超过这个比值时, 对鼠李糖脂吸附值下降。

图 6 是 2g 制备的中孔碳在 1L 发酵液中吸附鼠李糖脂, 吸附时间与吸附量的关系。由图可以看到, 中孔碳吸附 5h 后对鼠李糖脂吸附量达到最大值 15.74mg/g, 吸附时间超过 5h 后吸附量开始降低, 可能是出现解吸附反应。市售的活性炭对鼠李糖脂的吸附量比较小, 我们制备的中孔碳对鼠李糖脂的吸附量是市售活性炭的 4~5 倍。

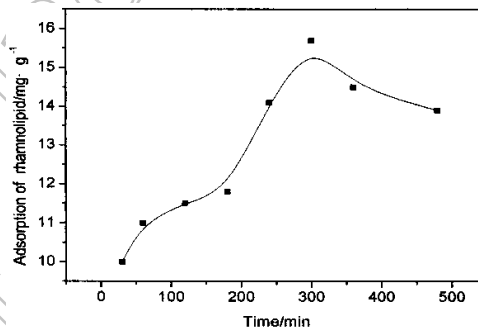


图 6 制备的中孔碳对鼠李糖脂的动力学吸附曲线

Fig. 6 Dynamic adsorption curve of rhamnolipid on prepared mesoporous carbons

## 4 结论

模板法是制备中孔径多孔碳的一个有效方法,通过硅酸钠的溶胶-凝胶反应形成硅凝胶模板,其结构均匀稳定能充分地、与碳前驱物均匀混合,炭化去除二氧化硅骨架结构后,得到了孔径分布 8~25nm 的中孔碳。碳和硅的前驱物的摩尔比、胶凝温度、炭化温度以及凝胶反应的 pH 值是影响多孔碳结构和性能的主要因素,通过这些因素的控制可以制备出所需孔径分布的多孔碳。蔗糖/硅摩尔比为 0.33、溶胶 pH 值为 3、胶凝温度为 80℃、炭化温度为 850℃ 时,所制得的中孔碳对生物表面活性剂鼠李糖脂的吸附性最好。这种新型的碳吸附剂的研究,能改进鼠李糖脂的发酵生产工艺,为实现发酵产物的在线快速分离、提取提供新的材料支持。实验对其他类似的生物活性物质的碳质吸附材料的开发研究提供了参考。

## 参考文献

- [1] 雷鸣,廖柏寒. 安全与环境学报, 2004, **4**: 27-30.
- [2] 谢加林. 环境保护, 1998, (**4**): 29.
- [3] 李敬龙,刘 晔,潘爱珍. 山东轻工业学院学报, 2004, **18**(2): 41-46.
- [4] 时进钢,袁兴中,曾光明. 环境化学, 2005, **24**(1): 55-58.
- [5] 逢杰斌,丘坤元, Wei Yen(FENG Jie-Bin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(4): 665-671.
- [6] Stacy A J, Patricia J O, Thomas E M. *Science*, 1999, **283**: 963-965.
- [7] 郑经堂,张引枝,王茂章. 化学进展, 1996, **8**(3): 241-250.
- [8] 孟庆函,张 睿,李开喜,等 (MENG Qing-Han, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(5): 1027-1032.
- [9] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**: 603-619.
- [10] 陈凤婷,李诗敏,曾汉民. 离子交换与吸附, 2004, **20**(4): 340-347.
- [11] 李 青,曾昌凤,张利雄,等. 化工进展, 2003, **22**(12): 1269-1273.
- [12] 李 军,纪立军,容建华. 科学通报, 2003, **48**(13): 1414-1417.
- [13] Han S, Kim M, Hyeon T. *Carbon*, 2003, (**41**): 1525-1532.
- [14] Kawashima D, Aihara T, Kobayashi Y. *Chem. Mater.*, 2000, (**12**): 3397-3401.
- [15] 王艳香,谭寿洪,江东亮 (WANG Yan-Xiang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(1): 170-176.
- [16] 大谷杉郎,真田雄三著,张名大,等译. 炭化学基础. 中科院沈阳金属研究所, 1985. 130-133.

## Preparation and Adsorption Properties of Rhamnolipid Adsorbent

LI Jin<sup>1</sup>, HE Jiao-Lian<sup>1</sup>, SHI Jin-Gang<sup>2</sup>, CHEN Zhen-Hua<sup>1</sup>, ZENG Guang-Ming<sup>2</sup>

(1. Department of Material Science and Engineering, 2. Department of Environment Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** We used sucrose as carbon precursor and sodium silicate as silica precursor, and then generated a silica gel network and sucrose copolymer by the process of heat treatment. After carbonizing and etching the silica template, mesoporous carbons were obtained, whose pore sizes were 8~25nm. The obtained porous carbons were characterized by scanning electron microscope observation and nitrogen adsorption/desorption isotherms, we found that when the sucrose/silica mol ratio was 0.33, pH ratio of the sol solution was 3, gelling temperature was 80℃ and carbonization temperature was 850℃, the porous carbon prepared had BET surface area of 597.63m<sup>2</sup>/g, good pore volume, and mesoporosity, and had fine adsorption properties to rhamnolipid.

**Key words** porous carbons; template method; rhamnolipid; pore structure