

纤维素基碳气凝胶的制备与应用现状

Preparation and Application of Cellulose-based Carbon Aerogels

陈维维

Weiwei Chen

贵州航天乌江机电设备有限责任公司 中国·贵州 遵义 563000

Guizhou Aerospace Wujiang Electre-mechanical Equipment Co., Ltd., Zunyi, Guizhou, 563000, China

摘要: 随着农业技术的迅速发展,大量的含纤维素农作物资源丰富,可作为纤维素基碳气凝胶的原料。为了研究纤维素基碳气凝胶的制备方法及应用现状,综合分析了不同原料制备纤维素基碳气凝胶的性质特点,并总结了纤维素基碳气凝胶制备方法的特点及其技术瓶颈,展望了纤维素基碳气凝胶在新型材料领域的应用前景。

Abstract: With the rapid development of agricultural technology, a large number of cellulose-containing crops are abundant in resources and can be used as raw materials for cellulose-based carbon aerogels. In order to study the preparation method and application status of cellulose-based carbon aerogel, the properties and characteristics of cellulose-based carbon aerogel prepared from different raw materials were comprehensively analyzed, and the characteristics and technology of the preparation method of cellulose-based carbon aerogel were summarized. The bottleneck is looking forward to the application prospects of cellulose-based carbon aerogel in the field of new materials.

关键词: 纤维素; 碳气凝胶; 制备方法; 应用

Keywords: cellulose; carbon aerogel; preparation method; application

DOI: 10.12346/etr.v3i2.3475

1 引言

1989年美国Lawrance Livermore国家实验室的Pekala首先制备出碳气凝胶^[1]。碳气凝胶是一种轻质、多孔、非晶态的纳米碳材料,其连续的三维网状结构可在纳米尺度控制和剪裁。传统碳气凝胶合成工艺是以间二苯酚和甲醛为原料,采用溶胶凝胶法到常温干燥再到高温碳化过程^[2]。碳气凝胶具有低密度、高导电率、高热稳定性、高孔隙率、高比表面积等优异性能,应用于血液净化、传感器、废水处理、生物医药等领域,还可在电池、超级电容器、催化剂及载体、气体过滤和超高温隔热等领域具有广阔的应用前景^[3]。然而,碳气凝胶因原料成本高、工艺繁琐等因素,限制了其产业化发展及应用领域。因此,探寻低廉的碳气凝胶原料,简化生产工艺并结合智能制造,达到高效产量技术是目前科研及公

司的研究焦点。纤维素基碳气凝胶的制备工艺简单、绿色环保,其原材料主要有植物纤维素、海洋生物纤维素和细菌纤维素等。中国作为农业大国,随着科学技术的发展,农产品的产量不断增加,其中含碳量丰富的可以作为合成碳气凝胶可持续发展潜力的原料。对于如何将农作物资源高值化开发利用,是目前气凝胶研究所面临的机遇和挑战。

2 纤维素基碳气凝胶的制备方法

纤维素资源相对丰富,其中含碳量较高的农作物如秸秆、毛竹、木材、棉花、冬瓜等,其中秸秆含纤维素为90%左右,并且具有丰富的硅元素。因此以农作物为例,主要介绍以下三种以纤维素为原料制备碳气凝胶的方法,分别为水热炭化结合高温热解法、离子热结合高温热解法、溶胶凝胶(Sol-

【作者简介】陈维维(1990-),女,中国四川人,助理工程师,从事纳米催化材料、气凝胶及其复合材料研究。

Gel) 结合高温炭化法。

2.1 水热炭化—高温热解法制备碳气凝胶

水热炭化分为高温水热炭化 (> 300°C) 和低温水热炭化 (< 300°C)。水热炭化法的基本原理是首先前驱体水解成单体, 随后单体脱水并诱发聚合反应, 最后发生芳构化反应导致最终产物的形成。在高温时, 水自电离产生的水合氢离子将催化纤维素水解而产生低聚物和葡萄糖; 葡萄糖脱水和碳架裂解反应生成可溶性产物。与此同时聚合物发生芳构化反应, 且当溶液中的芳香簇达到饱和和临界值时, 爆发式的形核便产生, 并随着扩散形成表面含有丰富活性氧基团的碳材料^[4]。其中, 纤维素碳气凝胶的制备具体方法如下: 直接将天然的富含纤维素的生物质材料进行水热炭化处理, 除杂质、冻干后高温热解制得纤维素基碳气凝胶。例如, Li^[5] 等以冬瓜为原料, 以水热法得到碳化物, 纯化后以冷冻干燥法获得气凝胶, 以氮气保护热处理获得碳气凝胶, 其密度为 0.045~0.051g/cm³, 比表面积为 0.7m²/g, 孔隙率高达 95%。以西瓜、甘蔗等农作物作为原料, 按照这种方法同样制备出碳气凝胶, 可作为功能材料的前驱体。

2.2 离子热—高温炭化法

离子热合成法是以离子液体或低共熔混合物为介质的一种新型的分子筛合成方法, 它提供了一种离子态的独特合成环境, 为合成新型分子筛及研究分子筛的生成机理提供了机会。研究表明离子热也可直接将天然的资源转化为多孔碳材料, 可使用交联剂或阳离子, 不需要助剂或支架。以纤维素为原材料采用离子热工艺制备的杂原子掺杂多孔碳材料密度达到 0.02g/cm³, BET 比表面积可达 365m²/g。

2.3 溶胶凝胶法 (Sol—Gel—高温炭化法)

溶胶凝胶法是用含高化学活性组分的化合物作前驱体, 进行水解、缩合反应, 形成稳定溶胶体系, 经陈化胶粒间缓慢聚合, 形成三维网络结构的凝胶, 经过干燥、烧结固化制备出纳米结构的材料。以麦秆为原料经过前处理 (研磨、纤维素提纯) 溶胶、凝胶、溶剂置换、冷冻干燥、惰性气氛高

温热解制备了疏水、导电、耐火的麦秆纤维素碳气凝胶, 其比表面积为 113m²/g。

3 结语

水热炭化和离子热炭化法都具有原料来源广、成本低、生产周期短的优势。水热炭化法无须添加商业化学品, 可提高生物相容性应用于生物医药方面; 获得的碳气凝胶具有优异的柔韧性和良好的化学活性。水热反应中间过程过于复杂, 反应不易控制。而溶胶凝胶方法工艺简单, 但前处理过于繁琐。因此, 低耗节能工艺及其绿色合成的碳气凝胶逐渐引发人们的关注, 开拓其更高应用价值, 用于磁性材料、储能材料、催化剂、水处理等领域。例如当前, 将氧化物 (Fe₃O₄、MnO₂ 等) 复合纤维素基碳气凝胶, 获得 Fe₃O₄/ 碳气凝胶、MnO₂/ 碳气凝胶, 具有磁性、导电性等优点。纤维素基碳气凝胶具有巨大的发展潜力和广阔的市场应用前景, 但潜力的发挥和市场化应用还存在诸多挑战: 纤维素基碳气凝胶材料除了工艺简化、控制问题, 还需要解决体积收缩过大, 样品成型不稳定, 生产制备成本高, 强度低、脆性大等影响工程化应用的问题。碳气凝胶进入工业化还需要一段探索新工艺的过程。

参考文献

- [1] Pekala R W, Kong F M. Resorcinol-formaldehyde Aerogels and their Carbonized Derivatives[J]. Polymer Preprints, 1989, 30(1): 221-223.
- [2] 梁长海, 郭树才. 炭气凝胶研究进展[J]. 化工进展, 1997(5): 13-15.
- [3] 蒋亚娟, 陈晓红, 宋怀河. 炭气凝胶的制备及运用进展[J]. 炭素技术, 2007, 1(26): 28-33.
- [4] 黄维, 范同祥. 水热炭化法的研究进展[J]. 2014, 23(28): 131-135.
- [5] Li Y, Samad Y A, Polychronopoulou K, et al. From Biomass to High Performance Solar-thermal and Eelectric-thermal Energy Conversion and Storage Materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014(2): 7759-7765.