

水热碳化法制备单分散碳微球

李赛赛, 李发亮, 段红娟, 王军凯, 张海军

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 以蔗糖作为碳源, 采用水热碳化法制得粒径均匀且产率高的碳微球, 研究了聚丙烯酸钠(PAANa)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚异丁烯顺丁烯酸酐(ISOBAM)为分散剂时对碳微球合成的影响。结果表明: 不添加分散剂时, 随着蔗糖浓度的增加, 碳微球的团聚现象变得更加明显, 但其产率也相应升高。当分散剂 PAANa 的加入量为 0.5% 和 1.5% (质量分数, 下同)时, 在蔗糖浓度较大的情况下(0.7 mol/L), 可制备出平均粒径分别为 1.6 和 0.23 μm 的单分散碳微球。而 PVP 和 ISOBAM 作保护剂时的分散效果不理想。

关键词: 蔗糖; 分散剂; 水热碳化; 碳微球

中国法分类号: TB35

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-142-05

碳微球由于较大的比表面积和堆积密度以及优良的导电、导热性, 使其广泛地应用在高强度、高密度碳材料方面^[1,2], 同时也可作为催化剂的载体^[3]和锂电池的电极材料^[4,5]。碳微球传统的制备方法有: 化学气相沉积法(CVD)^[6]、乳液法^[7]、热解法^[8]及模板法^[9]等。但是这些制备方法都存在着能耗大, 设备复杂和碳产率低等缺点。与这些方法相比, 水热碳化法是目前制备碳微球最常用的方法, 具有工艺简单, 且所制备的碳微球粒径均匀、球形度好的优点^[10,11]。

Qi 等^[12]采用水热碳化法以蔗糖为碳源制得碳微球。结果表明, 升温速率对碳微球的粒径分布基本没有影响。在水热温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 降低蔗糖浓度或延长水热时间, 均可制备出粒径小于 200 nm 且分散均匀的碳微球, 但其产率较低。而当提高蔗糖浓度时, 碳微球的粒径变大且出现团聚。Moon 等^[13]分别以果糖、葡萄糖和碳酸饮料(雪碧)为原料, 通过水热碳化过程中产生的 CO_2 气体来提高水热过程中的压力, 以促进葡萄糖和果糖的分解, 经 200 $^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ 反应后, 可得到平均粒径约 850 nm 的单分散碳微球。Yang 等^[14]通过在葡萄糖溶液中加入一定量的 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 和 FeCl_3 来调节水热碳化制备碳微球的粒径和分散性。结果表明, 金属离子的加入可以促进碳微球的形成, 但对所制备碳微球的分散性没有改善作用。Gong 等^[15]同样以葡萄糖为碳源, 但以聚丙烯酸钠(PAANa)为分散剂, 经 180~200 $^{\circ}\text{C}$ 反应 8~20 h 后, 制得球形度高,

粒径均匀且产率高的碳微球。同时, 研究结果还表明: 随着水热时间的延长, 碳微球的粒径逐渐增大, 且 PAANa 的引入影响了碳微球粒径的均匀性。Li 等^[16]也采用相同的碳源和分散剂, 采用正交试验, 对碳微球的制备工艺进行优化。结果表明, 当反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 12 h, 葡萄糖浓度为 0.7 mol/L 以及分散剂加入量为 0.5% 时, 可制备出平均粒径约为 420 nm, 产率高达 91% 的单分散的碳微球。

由于分散剂的加入对碳微球的形貌和产率等有很大的影响, 因此, 本实验以蔗糖为碳源, 采用水热碳化法, 制备了分散性好、粒径分布均匀且产率较高的碳微球。并重点研究了聚丙烯酸钠(PAANa)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚异丁烯顺丁烯酸酐(ISOBAM)等分散剂对碳微球粒径和形貌的影响。

1 实验

实验所用原料包括: 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 分析纯, 国药集团)、聚丙烯酸钠($(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{Na})_n$, 分析纯, 天津大茂公司)、聚乙烯吡啶烷酮($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 分析纯, 国药集团)及聚异丁烯顺丁烯酸酐($(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2)_n$, 分析纯, Kuraray)等。碳微球的制备流程如下: 配制含有不同种类、不同用量分散剂的蔗糖溶液, 取 70 mL 置于体积为 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的水热釜中, 在烘箱中经 180 $^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ 反应结束后, 自然冷却至室温。所得试样分别用去离子水和无水乙醇清洗后放入烘箱中于

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51472184, 51472185); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) 前期研究专项(2014CB66082); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (T201602)

作者简介: 李赛赛, 女, 1990 年生, 硕士生, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: 1443137797@qq.com

80 °C干燥 12 h, 即可得到目标产物。碳微球的产率是水热反应后的产物与加入的蔗糖的质量比。

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, FEI, Nova 400 Nano) 观察碳微球的显微形貌, 采用 Image-ProPlus 6.0软件测量碳微球的粒径。

2 结果与讨论

2.1 无分散剂时水热碳化制备碳微球

不添加任何分散剂时, 改变蔗糖的浓度分别为

0.3、0.5和0.7 mol/L, 经180 °C反应12 h后所得碳微球的显微形貌和粒径分布如图1所示。从中可知: 不同蔗糖浓度下所合成碳微球的粒径都比较均匀, 均在2 μm左右, 但是随着蔗糖浓度的增加, 碳微球团聚程度逐渐增加, 且有花生状碳微球的生成(图1b, 1c)。除此之外, 蔗糖的浓度对碳微球的产率也有较大的影响(图2), 当蔗糖的浓度为0.3 mol/L时, 碳微球的分散性虽然较好, 但是其产率最低; 随着蔗糖浓度的增加, 碳微球虽然出现团聚现象, 但其产率却依次增加。

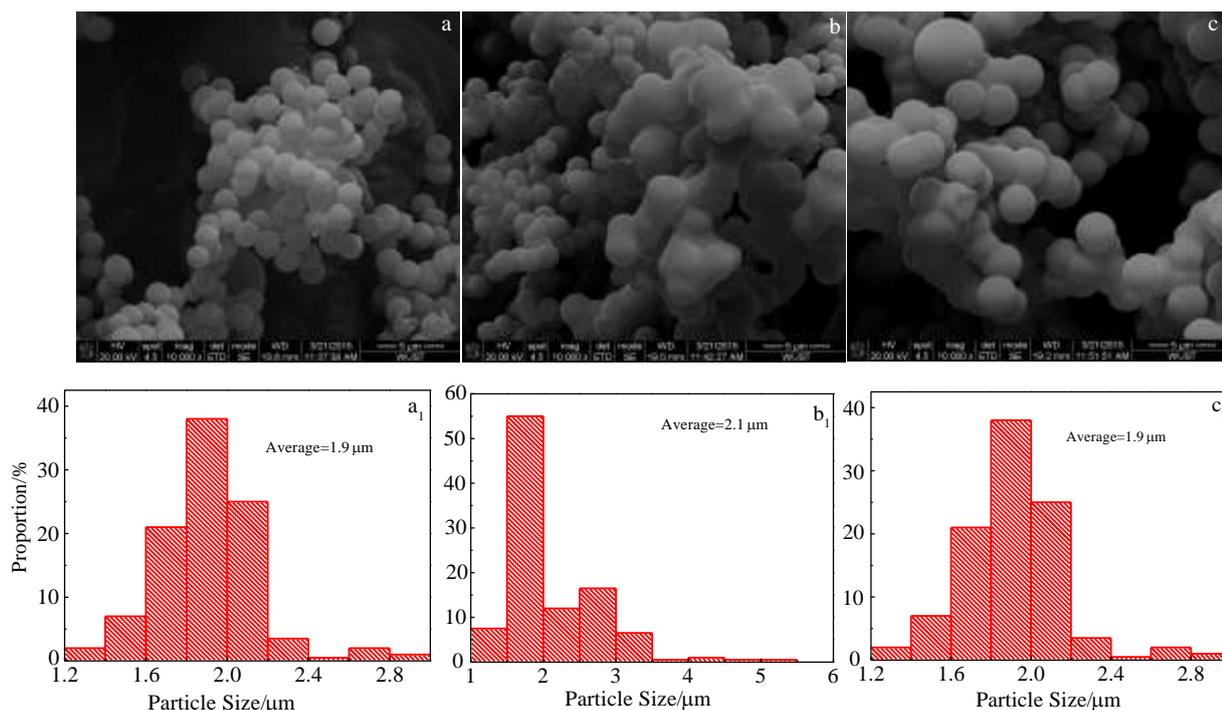


图1 无分散剂时, 不同蔗糖浓度下水热碳化合成碳微球的FE-SEM照片、粒径分布

Fig.1 FE-SEM images (a~c) and particle size distribution (a_1 ~ c_1) of carbonaceous spheres prepared by hydrothermal carbonization method at different sucrose concentrations without dispersant: (a) 0.3 mol/L, (b) 0.5 mol/L, and (c) 0.7 mol/L

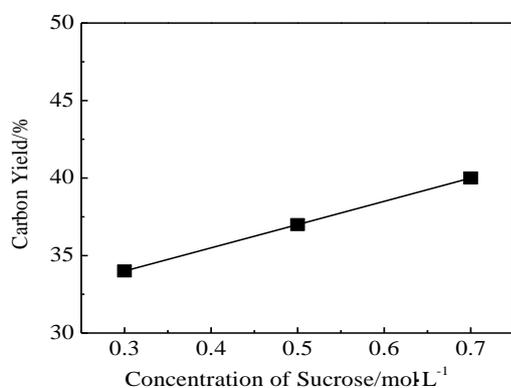


图2 蔗糖浓度对碳微球产率的影响

Fig.2 Effect of sucrose concentration on carbon yield

2.2 分散剂对水热碳化制备碳微球的影响

不添加分散剂时, 虽然可以在较低的蔗糖浓度下得到分散性较好的碳微球, 但是其产率太低, 不利于大量生产。因此, 尝试以聚丙烯酸钠(PAANa)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚异丁烯顺丁烯酸酐(ISOBAM)为分散剂, 采用水热碳化法, 制备出粒径分布均匀且产率高的碳微球。

2.2.1 分散剂种类对水热碳化制备碳微球的影响

固定蔗糖浓度为 0.7 mol/L, 分别加入 0.5%的聚丙烯酸钠(PAANa)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚异丁烯顺丁烯酸酐(ISOBAM)时, 所制备碳微球的形貌如图 3 所示。从中可知, 分散剂种类对碳微球形貌及分散性有着显著的影响。当以聚丙烯酸钠(PAANa)为分散剂

时，所得碳微球的球形度好、粒径小且分布均匀；但以

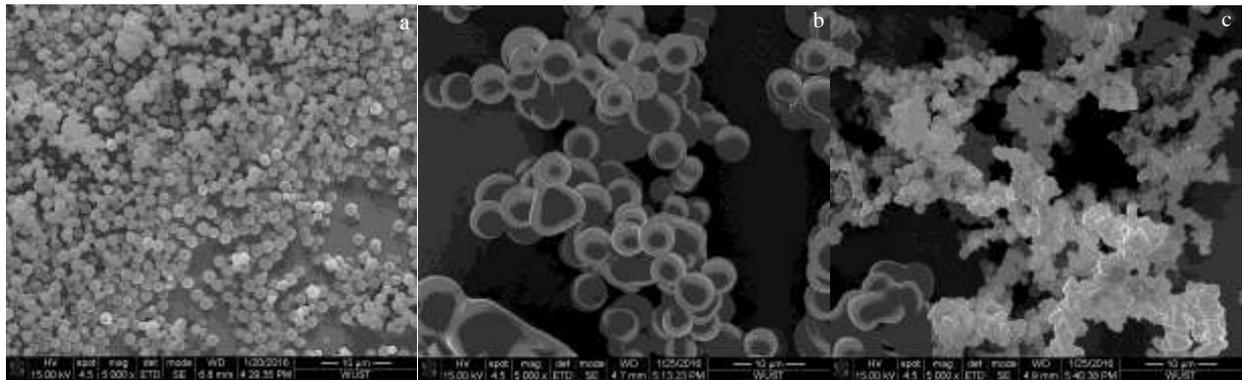


图 3 加入不同分散剂时所制备碳微球的 FE-SEM 照片

Fig.3 FE-SEM images of carbonaceous spheres prepared by hydrothermal carbonization method with different dispersants (amounts are 0.5%): (a) PAANa, (b) PVP, and (c) ISOBAM

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂时，所得碳微球的粒径明显增大，且出现两两粘接的情况；而以聚异丁烯顺丁烯酸酐(ISOBAM)为分散剂时，所得产物都相互粘连成块状。

2.2.2 聚丙烯酸钠(PAANa)用量不同对水热碳化制备碳微球的影响

当蔗糖浓度为 0.7 mol/L，PAANa 用量分别为 0.5%，1.0%，1.5%和 2.0%时，所制备碳微球的形貌和粒径分布如图 4 所示。从中可知：当 PAANa 加入量为 0.5%时，水热碳化所制备的碳微球球形度好、粒径分布均匀(图 4a)，其平均粒径约 1.6 μm；当增加分散剂的用量至 1.0%时，所制备的碳微球出现粒径不均的情况，大颗粒周围存在较多小颗粒(图 4b)，其粒径分布

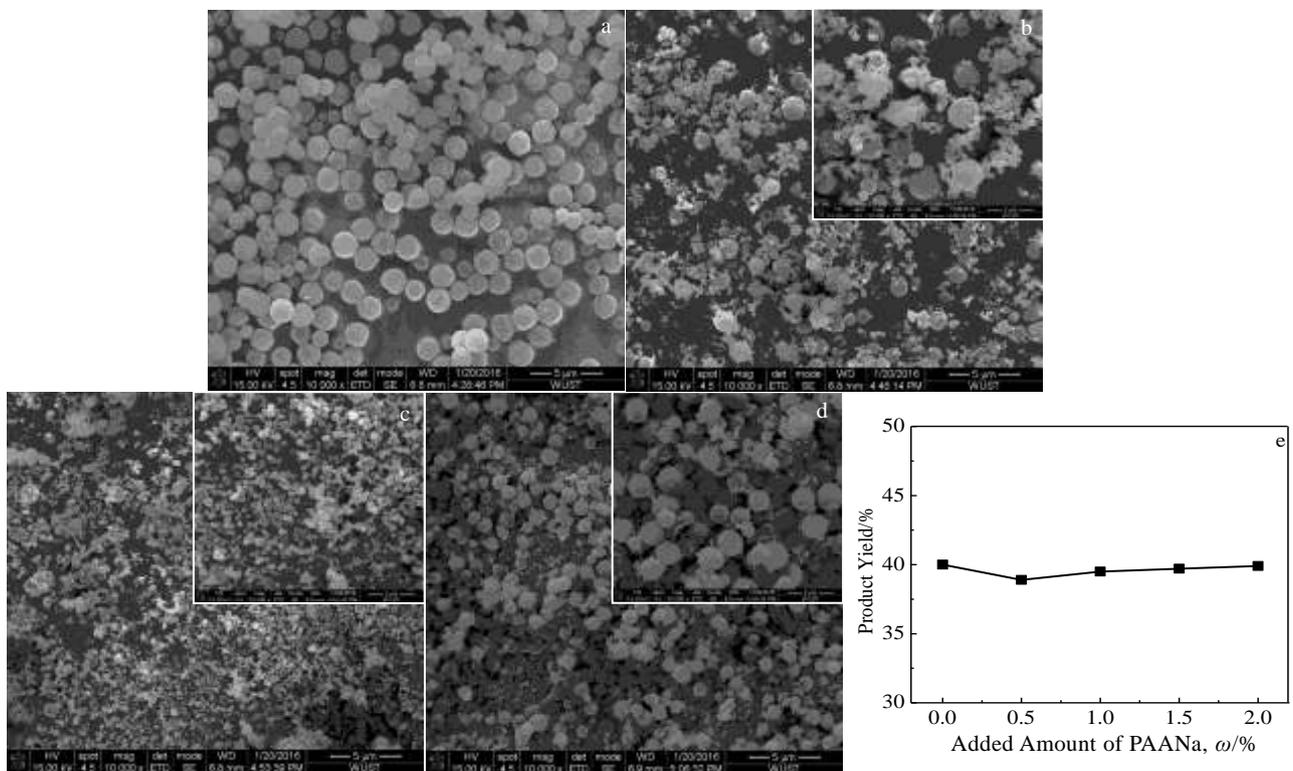


图 4 PAANa 加入量不同时，所制备碳微球的 FE-SEM 照片及产率图

Fig.4 FE-SEM images (a~d) of carbonaceous spheres prepared by HCM with different amounts of PAANa: (a) 0.5%, (b)1.0%, (c) 1.5%, and (d) 2.0%; (e) their product yields

范围较大, 其平均粒径约 $0.5 \mu\text{m}$ 。继续增加 PAANa 的用量至 1.5% 时, 所得碳微球不仅分散性好、粒径均匀且其粒径明显变小(图 4c), 平均粒径约 $0.23 \mu\text{m}$; 当 PAANa 的加入量进一步增加至 2.0% 时, 所制备的碳微球又出现粒径大小不一的情况, 且产物中有较多粒径较大的碳微球(图 4d), 其平均粒径约 $0.6 \mu\text{m}$ 。由实验结果可知, 随着聚丙烯酸钠加入量的增加, 碳微球的粒径变化较大, 且呈现先减小后增大的趋势。其原因在于分散剂包裹在碳微球的表面, 可以起到空间位阻效应, 因此, 随着其加入量的增加, 碳微球的粒径越来越小; 但当分散剂的用量达到其临界浓度时, 继续增加其用量会在溶液中形成胶束, 反而起不到分散作用, 进而导致碳微球的粒径变大^[17,18]。因此, 分散剂聚丙烯酸钠添加量不同时所得碳微球的粒径大小不一。以上研究表明, 适当的 PAANa 的加入不仅可以制

备出分散性好且粒径均匀的碳微球, 而且也可以改变其粒径。图 4e 为蔗糖浓度为 0.7 mol/L 时, 分散剂 PAANa 不同加入量所制备碳微球的产率。从图中可知, 分散剂的加入量对碳微球产率没有影响。

图3的实验结果表明, 不同分散剂对所制备碳微球的形貌及分散性的影响不同。造成这种现象的原因可能是, 聚丙烯酸钠(PAANa)为阴离子表面活性剂, 它的加入使碳微球之间产生较强的静电排斥作用而相互隔离, 最终使所制备碳微球分散性良好。而聚乙烯吡啶烷酮(PVP)和聚异丁烯顺丁烯酸酐(ISOBAM)为高分子分散剂, 其粘性较大, 在水热碳化过程中, 易和蔗糖分子粘接在一起, 并发生碳化反应, 因而起不到分散碳微球的作用。3种分散剂的分散机理示意图如图5所示。

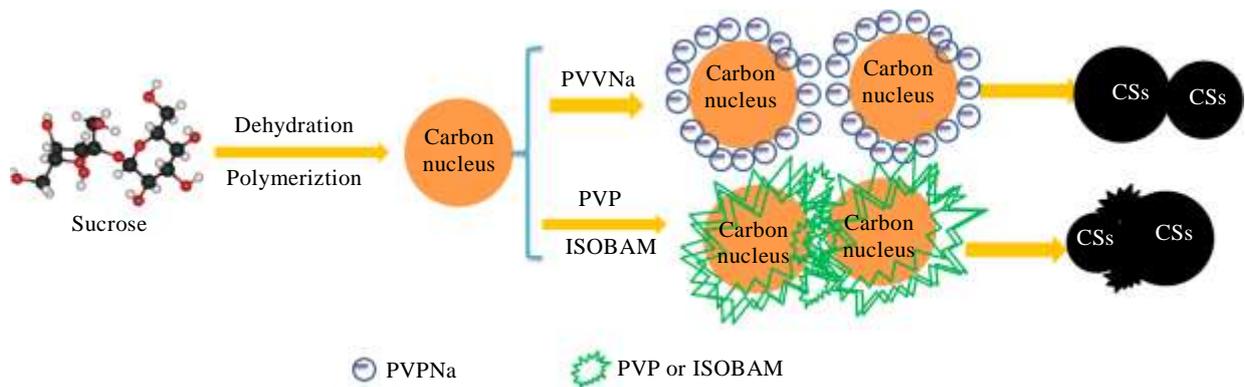


图 5 分散剂对碳微球形貌的作用机理图

Fig.5 Mechanism of effect of dispersants on the morphology of prepared CSs

3 结 论

1) 无分散剂时, 水热碳化制备的碳微球的粒径约 $2 \mu\text{m}$ 。随着蔗糖浓度的增加, 所合成碳微球团聚现象变得更严重, 但是其产率也相应增加。

2) 以聚丙烯酸钠为分散剂, 且其加入量为 1.5% 时, 可制备出平均粒径约为 $0.23 \mu\text{m}$ 的单分散碳微球。而以聚乙烯吡啶烷酮和聚异丁烯顺丁烯酸酐为分散剂时, 却不能很好地起到分散作用。

参考文献 References

[1] Inagaki M, Tamai Y, Naka S *et al.* *Carbon*[J], 1974, 12(6): 639
[2] Kodama M, Fujiura T, Ikawa E *et al.* *Carbon*[J], 1991, 29(1):

[3] Laurent S, Forge D, Port M *et al.* *Chem Rev*[J], 2008, 108(6): 2064
[4] Guo P, Song H, Chen X *et al.* *Electrochem Commun*[J], 2009, 11(6): 1320
[5] Nadeau G, Song X Y, Mass é M *et al.* *J Power Sources*[J], 2002, 108(1): 86
[6] Chen X, Kierzek K, Cendrowski K *et al.* *Collids and Surface A*[J], 2012, 396: 246
[7] Li Fuhu (李伏虎), Shen Zengmin(沈曾民). *New Carbon Materials* (新型炭材料)[J], 2004, 19(1):21
[8] Jin Y Z, Gao C, Hsu W K *et al.* *Carbon*[J], 2005, 43(9): 1944
[9] Lee J K, Park Y K, Choi K Y *et al.* *Bull Korean Chem Soc*[J], 2005, 26(5): 709
[10] Chen C, Sun X, Jiang X *et al.* *Nanoscale Res Lett*[J], 2009,

- 4(9): 971
- [11] Sevilla M, Fuertes A B. *Chem Eur J*[J], 2009, 15(16): 4195
- [12] Qi Y, Zhang M, Qi L *et al.* *RSC Adv*[J], 2016, 6(25): 20 814
- [13] Moon G, Shin Y, Arey B *et al.* *Colloid Polym Sci*[J], 2012, 290(15): 1567
- [14] Yang H, Wang G, Ding N *et al.* *Synth Met*[J], 2016, 214:1
- [15] Gong Y, Xie L, Li H *et al.* *Chem Commun*[J], 2014, 50(84): 12 633
- [16] Li Saisai(李赛赛), Liang Feng(梁 峰), Li Faliang(李发亮) *et al.* *Refractories*(耐火材料)[J], 2017, 51(1): 32
- [17] Yang Cui(杨 翠), Hu Bingyuan(胡炳元), Wang Linsheng(王麟生) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38(2): 320
- [18] Li Ming(李 明), Shen Yi(沈 毅), Zhang Xinxin(张欣欣) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2006, 25(2): 101

Mono-dispersed Carbonaceous Spheres Prepared by Hydrothermal Carbonization Method

Li Saisai, Li Faliang, Duan Hongjuan, Wang Junkai, Zhang Haijun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Carbonaceous spheres with high yield and narrow particle size distribution were prepared by hydrothermal carbonization process using sucrose as a carbon source and sodium polyacrylate (PAANa), polyvinyl pyridine (PVP) and polyethylene maleic anhydride (ISOBAM) as dispersants. The effects of the type and content of these dispersants on the preparation of carbonaceous spheres were investigated. The results show that for the sample without any dispersants, the yield of carbonaceous spheres increases with sucrose concentration increasing; nevertheless, significant aggregation is also observed in the samples. Using 0.5 wt% and 1.5 wt% sodium polyacrylate (PAANa) as dispersants, carbonaceous spheres with an average diameter of 1.6 and 0.23 μm can be prepared in 0.7 mol/L sucrose, respectively. Polyvinyl pyridine (PVP) and polyethylene maleic anhydride (ISOBAM) is hardly effective in the preparation of carbonaceous spheres with small size and narrow particle size distribution by this method.

Key words: sucrose; dispersant; hydrothermal carbonization; carbonaceous spheres

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn