

废竹木制备多孔材料及其性能研究

郜瑞东*

(渤海理工职业学院, 河北 沧州 061800)

摘要:以建筑废材废竹木为前驱体、KOH为活化剂,采用一步热解法制备氮掺杂多孔碳。利用氮气吸附-脱附等温线、XRD、XPS等方法对得到的样品进行表征,结果发现,样品主要由微孔构成,有大的比表面积和高的氮含量,为电化学还原反应提供了丰富的活性位点。电化学测试结果表明,样品还原CO₂的主要产物为CO,在-0.78 V的过电势下,CO的法拉第效率最高达75%,且样品的稳定性良好。

关键词:废竹木;微孔;CO₂还原;CO

中图分类号:TB3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0109-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.025

Study on properties of porous materials prepared from waste bamboo

GAO Rui-dong*

(Bohai Polytechnic Vocational College, Cangzhou 061800, China)

Abstract: N-doped porous carbon is prepared by one-step pyrolysis method with waste bamboo, a kind of N-containing buildings scrap, as precursor and KOH as activator. The obtained samples are characterized by means of N₂ adsorption-desorption isotherm, XRD, XPS and so on. It is found that the samples are mainly composed of micropores, showing a large specific surface area and high nitrogen content, which can provide abundant active sites for electrochemical CO₂ reduction reaction. The electrochemical test shows that CO is the main product from reduction of CO₂ by N-doped porous carbon samples. Faraday efficiency of CO can reach up to 75% at an overpotential of -0.78 V. Moreover, the sample has a good stability.

Key words: spent bamboo; micropore; CO₂ reduction; CO

自工业革命以来,大气中CO₂浓度急剧增加,随之而来的是温室效应及其引发的一系列环境问题,如土壤沙漠化、海平面升高、气候异常等。为降低大气中CO₂的浓度,研究者们提出了CO₂捕集和封存(CCS)技术,但CCS中CO₂的储存尚有一些问题待解决,如捕集效果差、存在泄漏的隐患等,因此近年来CO₂的资源化利用引起了人们很大的关注,将CO₂转化为可以利用的燃料如CO、HCOOH、CH₄、C₂H₄等,不仅可缓解能源紧张的局面,同时可降低大气中CO₂的浓度。与催化加氢和光催化还原等CO₂的转化技术相比,电化学还原CO₂由于其设备简单、操作方便、转化率较高等优势,具有广阔的应用前景^[1-2]。在过去几年中,已有多种多样的催化剂被用于电化学还原CO₂的研究中,最常见的是金属、金属氧化物及金属配合物,贵金属Au、Ag的催化效果出色,能在较低的电势下将CO₂高效还原为CO,但由于贵金属使用成本高,很大程度上限制了其应用^[3]。在非贵金属中,Sn虽可将CO₂高效还原为甲酸,但这类催化剂容易失活^[4];Cu是唯一一种可将CO₂还原为碳氢化合物的金属,但存在

还原产物选择性差的缺点^[5]。因此,寻找一种还原效率高、产物选择性高和稳定性高的催化剂是目前亟待解决的问题^[6]。近年来,碳基电催化剂引起人们广泛关注,由于其优异的电催化性能、价廉易得、稳定性好的优点,尤其是以废弃材料为前驱体制得的碳基催化剂可实现废物再利用^[7-11]。值得注意的是,纯碳材料的催化性能往往较差,利用杂原子(如N、S、P、B)对碳材料进行改性,可大幅提高碳材料的催化效果,如掺N介孔碳^[7]、掺N碳纳米纤维^[8]、掺F碳纳米管^[9]等,均取得了明显的CO₂还原效果。

笔者选用建筑废料废竹木为含氮前驱体,KOH为活化剂,通过一步热解法制备氮掺杂的多孔碳,高的比表面积和氮含量提供了大量的活性位点供CO₂还原反应发生,将CO₂高选择性地还原为CO。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

废竹木,收集于菲象家居股份有限公司;盐酸,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;氢氧化钾、碳酸氢钾,分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;乙醇,分

收稿日期:2019-06-18;修回日期:2020-03-10

基金项目:国家自然科学基金(51408346)

作者简介:郜瑞东(1982-),男,硕士,副教授,主要从事建筑设计与建筑材料研究开发,通讯联系人,gaoruidong998@163.com。

析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 导电碳黑, 分析纯, 深圳市天成和科技有限公司生产; 5% Nafion 溶液, 分析纯, 酷尔化学科技有限公司生产。

1.2 氮掺杂碳材料的制备

称取 3 g 废竹木和 3 g KOH 置于烧杯中, 加入 60 mL 去离子水, 室温下搅拌 12 h 后, 于 80℃ 烘箱中干燥一晚; 然后置于管式炉中, 在氮气氛围中 700、800、900℃ 热解 60 min, 降至室温后取出样品, 分别用 1 mol/L HCl 和蒸馏水洗涤至中性; 最后于 80℃ 烘箱中干燥一晚。得到的样品记为 YA-x, 其中 x 表示活化温度 (700、800、900℃)。

为制备工作电极, 取 10 mg 上述样品、10 mg 导电碳粉、80 μL Nafion 溶液和 1 mL 乙醇混合超声 1 h 后, 取 100 μL 混合液涂于碳纸上, 烘干后作工作电极, 则工作电极上催化剂的负载量为 1 mg/cm²。

1.3 产物表征

利用德国 Bruker 生产的 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 对产物进行分析, Kα 辐射 (λ = 1.540 6 Å); 利用美国赛默飞生产的 ESCALEAB 250Xi (Al Kα 射线) 光电子能谱仪对产物进行表征; 利用美国麦克生产的 ASAP 2060 型吸附仪对 -196℃ 下样品的孔结构特性进行 N₂ 吸附-脱附等温线分析。

1.4 电化学测试

实验测量体系在三电极构成的双室密封电解槽中进行, 电解槽两室之间以 Nafion 117 膜隔开, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂丝电极, 电解液为 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液, 电解开始前, 向阴极室通 20 min 的 CO₂ 气体使电解液中的 CO₂ 饱和。反应时, CO₂ 气体以 20 mL/min 的流速连续不断地通入阴极室中。整个电解过程的实验和数据由 CHI660E 电化学工作站完成, CO₂ 还原的气相产物由安捷伦 7820A 气相色谱仪检测。过电势均根据式 (1) 转化为相对于可逆氢电极 (RHE) 的电势:

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.210 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \times \text{pH} \quad (1)$$

实验中所得还原产物的产率 (FE) 计算式为:

$$FE = (z \cdot n \cdot F) / Q \quad (2)$$

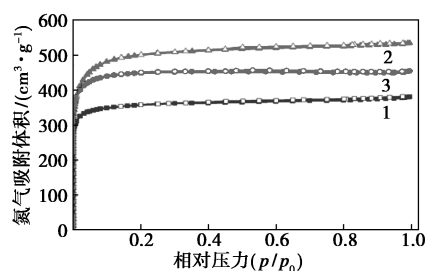
其中: z 为生成某产物所需的电子转移数量; n 为某产物的总摩尔数; F 为法拉第常数 (96 485 C/mol); Q 为反应过程中积累的总电荷量, C。

2 结果与讨论

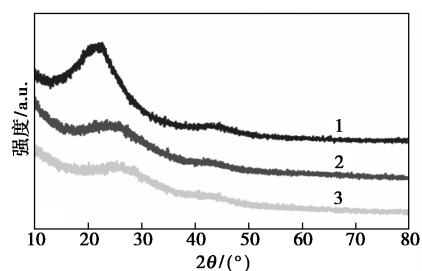
2.1 样品结构分析

样品的氮气吸附-脱附等温线和 XRD 图谱如图 1 所示, 样品孔结构特性和氮质量分数如表 1 所

示。由图 1(a) 中可以看出, 吸附曲线与脱附曲线之间没有回滞环出现, 且氮气吸附量在较低的相对压力 (小于 0.1) 下迅速上升, 说明这些等温线都属于 I 型等温线, 表明材料主要由 < 2 nm 的微孔组成^[12]。由表 1 和图 1(a) 可发现, 热解温度从 700℃ 上升到 800℃, 样品的比表面积和孔体积随之增大, YA-800 的比表面积和孔体积最大, 分别为 1 641.5 m²/g 和 0.85 cm³/g。当温度继续上升到 900℃ 时, 样品的比表面积和孔体积下降, 这是因为过度热解, 孔结构坍塌造成的。



(a) N₂ 吸附-脱附等温线



(b) XRD 图谱

1—YA-700; 2—YA-800; 3—YA-900

图 1 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和 XRD 图谱

表 1 样品孔结构特性和氮含量

样品	$S_{\text{BET}}^{\text{①}} /$ (m ² ·g ⁻¹)	$V_{\text{total}}^{\text{②}} /$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$V_{\text{micro}}^{\text{③}} /$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$w(\text{N}) /$ %
YA-700	1156.7	0.59	0.47	3.17
YA-800	1641.5	0.85	0.74	2.68
YA-900	1448.7	0.73	0.62	1.83

注: ①根据 BET 法得到的比表面积; ②总孔体积; ③根据 t-pot 法得到的微孔体积。

由图 1(b) 中可以看出, 所有样品拥有 2 个较宽的衍射峰, 分别是位于 24.5° 的 (002) 峰和位于 44.2° 的 (100) 峰, 说明样品都为无定型的碳材料, 且热解温度越高、峰越宽, 表示样品的无序度增加^[13]。

由表 1 可知, 样品的氮质量分数随热解温度的升高而下降, 热解温度从 700℃ 升高到 900℃, 氮质量分数从 3.17% 降低到 1.83%, 说明氮元素不稳

定,在热解过程中易挥发。为了进一步研究样品中氮元素的存在形式,对样品进行了XPS分析,结果如图2所示。由图2中可以看出,所有样品的氮元素均以吡啶氮、吡咯氮和氮氧化物的形式存在^[10-11],吡咯氮和吡啶氮的质量分数都高于氮氧化物,而吡咯氮和吡啶氮已被证实是有益于CO₂电化学还原的氮存在形式,因此氮元素和大的比表面积可共同为CO₂还原提供反应活性位点^[7,10]。

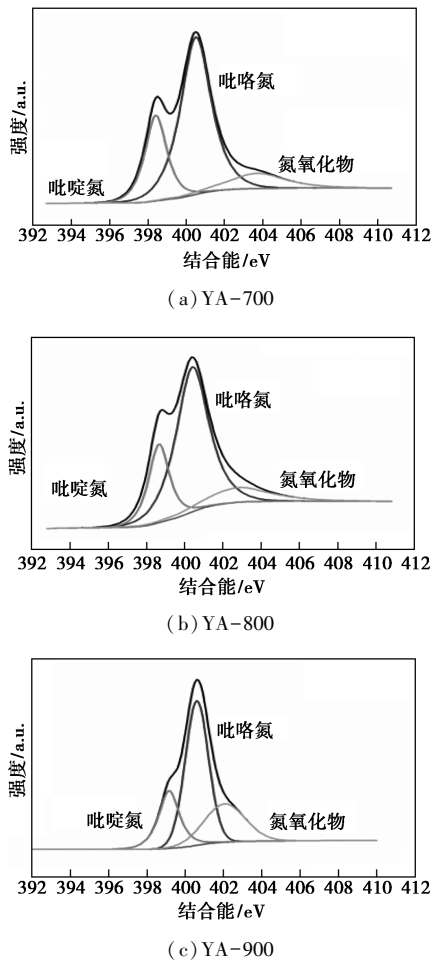
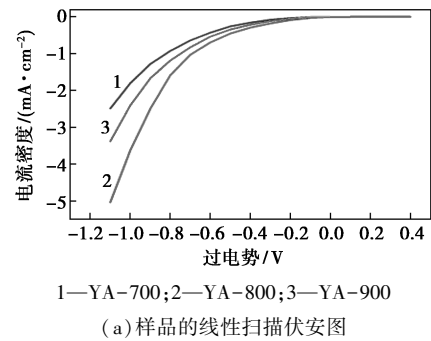


图2 YA-700、YA-800、YA-900的N1s XPS图谱

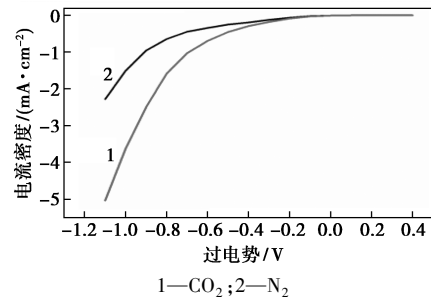
2.2 CO₂还原性能分析

样品的CO₂还原催化活性的对比结果如图3所示。由图3(a)中可以看出, YA-800的活性最高,在-1.0 V时电流密度为-3.7 mA/cm²,相比之下, YA-900和YA-700的电流密度只有-2.4、-3.7 mA/cm²和-1.8、-3.7 mA/cm²。由于在电化学还原CO₂的过程中,除CO₂被还原以外,不可避免会发生溶液中的水被电解还原生成H₂的副反应,因此电化学还原CO₂的目标过程是一个增大CO₂还原和抑制H₂产生的过程,制备合理的催化剂就是为了实现这一过程。由图3(b)可以看出,在氮气

饱和溶液中,只有析氢反应发生;在CO₂饱和溶液中,同时存在CO₂还原反应和析氢反应。显然样品在CO₂饱和溶液中的电流密度大于在N₂饱和溶液中的电流密度,说明样品具有CO₂还原性能。



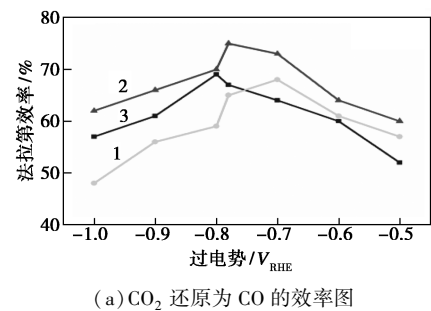
(a) 样品的线性扫描伏安图



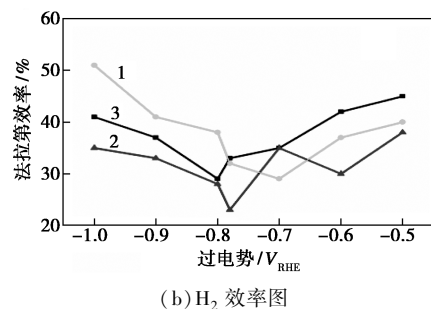
(b) YA-800在CO₂和N₂饱和溶液中的线性扫描伏安图

图3 样品的线性扫描伏安图和YA-800在CO₂和N₂饱和溶液中的线性扫描伏安图

为探究样品的CO₂还原性能,对其进行恒电压电解测试,并计算了还原产物的法拉第电流效率(FE),结果如图4所示。由图4(a)和图4(b)中可



(a) CO₂还原为CO的效率图



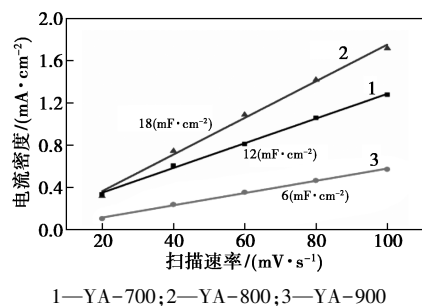
(b) H₂效率图

1—YA-700; 2—YA-800; 3—YA-900

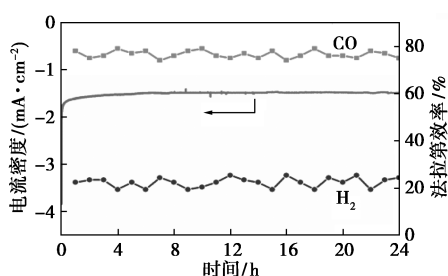
图4 CO₂还原为CO的效率图和H₂效率图

以看出,还原的主产物是 CO,过电势从-0.5 V 增加到-1.0 V,CO 的 FE 先增加后降低,YA-800 的还原效率最高,在-0.78 V 的过电势下,CO 的 FE 最高达 75%,此时 YA-700 和 YA-900 还原得 CO 的 FE 仅为 67%和 65%。这一结果进一步证明大的比表面积和高的氮质量分数的相互协同,为 CO₂ 还原反应提供活性位点,使溶液中的质子和电子主要参与 CO₂ 还原反应,而非析氢反应。

材料的电化学活性表面积可反映其催化还原 CO₂ 的活性,根据电化学活性表面积=材料表面的粗糙系数×材料的几何面积,而材料的粗糙系数正比于材料的双层电容,因此通过不同扫描速度与电流密度的关系即可求得材料的双层电容,进而比较其电化学活性表面积,样品的扫描速率与电流密度的关系和 YA-800 在-0.78 V 下的稳定性测试结果如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,样品 YA-800 的双层电容最大,为 18 mF/cm²,而 YA-700 和 YA-900 的双层电容分别只有 12 mF/cm² 和 6 mF/cm²,即 YA-800 催化还原 CO₂ 的表面积最高。



1—YA-700;2—YA-800;3—YA-900
(a) 样品的扫描速率与电流密度的关系图



(b) YA-800 在-0.78 V 下的稳定性测试图

图 5 样品的扫描速率与电流密度的关系图和 YA-800 在-0.78 V 下的稳定性测试图

在实际应用中,催化剂的稳定性也是一个较为重要的考虑因素,由图 5(b)中可以看出,该样品在 24 h 内电流密度没有明显下降,且还原产物的 FE 相对稳定,因此样品 YA-800 具有良好的催化稳定性,具有潜在商业使用价值。

2.3 CO₂ 还原机理分析

电化学还原 CO₂ 的反应通常涉及多步质子电

子对的反应,对还原产物为 CO 的反应来说,其步骤通常为:CO₂ 分子首先吸附在催化剂表面形成 CO₂* 中间体(*表示反应活性位点);其次 CO₂* 与 1 个质子电子对反应生成羧基中间体(COOH*),COOH* 进而与另一质子电子对反应,生成 HOCHO* 中间体,由于 HOCHO* 中间体的化学稳定性较差,易脱水形成 CO* 中间体,CO* 从活性位点脱附下来最终生成 CO 产物,如图 6 所示^[1,10,14]。

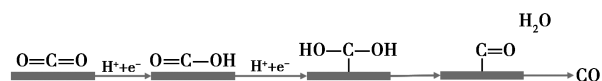


图 6 电化学还原 CO₂ 生成 CO 的反应示意图

3 结论

以建筑废料废竹木为前驱体,KOH 为活化剂,采用简单的一步热解法制备了含氮多孔碳的电催化剂,大的比表面积和氮质量分数使催化剂表现出优异的 CO₂ 电化学还原性能,在-0.78 V 的过电势下 CO 的还原效率最高,达 75%,且催化稳定性良好。这种价廉易得的含氮多孔碳催化剂为取代贵金属以还原 CO₂ 提供了可能,具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Long C, Li X, Guo J, et al. Electrochemical reduction of CO₂ over heterogeneous catalysts in aqueous solution: Recent progress and perspectives[J]. Small Methods, 2018, 3(3): 1-20.
- [2] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂ [J]. Chemical Reviews, 2013, 114(3): 1709-1742.
- [3] Chen Y, Li C W, Kanan M W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(49): 19969-19972.
- [4] Agarwal A S, Zhai Y, Hill D, et al. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: Engineering and economic feasibility [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(9): 1301-1310.
- [5] Kuhl K P, Cave E R, Abram D N, et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 7050-7059.
- [6] Pletcher D. The cathodic reduction of carbon dioxide-What can it realistically achieve? A mini review [J]. Electrochemistry Communications, 2015, 61: 97-101.
- [7] Song Y, Chen W, Zhao C, et al. Metal-free nitrogen-doped mesoporous carbon for electroreduction of CO₂ to ethanol [J]. Angewandte Chemie, 2017, 129(36): 10980-10984.

(下转第 116 页)

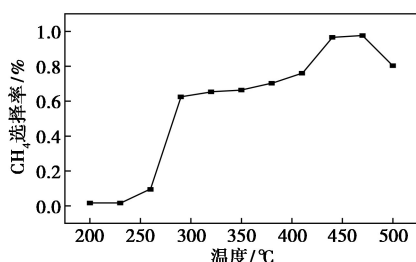


图 6 20Ni/ZrO₂ 催化剂的 CH₄ 选择率

470°C下,CO 转化率高达 90%,CH₄ 选择性达 98%,体现出较高活性。说明 ZrO₂ 是高温稳定性良好的镍基甲烷化催化剂载体材料。

3 结论

(1)以氧氯化锆溶液为前驱体,氨水为沉淀剂,PEG-6000 为分散剂,通过沉淀法在适宜条件下合成了高比表面积多孔 ZrO₂ 载体材料。

通过单因素试验和正交实验筛选出制备高比表面积多孔 ZrO₂ 载体的最佳工艺条件:氧氯化锆的浓度为 0.6 mol/L、分散剂聚乙二醇-6000 的质量为 3 g、反应时间为 30 min、焙烧时间为 2 h。影响 ZrO₂ 载体比表面积的主要因素是反应时间,其次是氧氯化锆浓度和分散剂质量,焙烧时间影响不大。

(2)通过样品粒度分布测定和 XRD、SEM 等表征可以看出,该法制得的 ZrO₂ 平均粒径小且分布均匀、晶型完美、表面疏松、比表面积大,适合作负载型催化剂的载体。

(3)检测 20Ni/ZrO₂ 的甲烷化催化活性发现,其高温活性较高,说明 ZrO₂ 有望成为高温稳定性良好的镍基甲烷化催化剂载体材料。

参考文献

- [1] 刘源,钟炳,彭少逸,等.超细二氧化锆的制备和表征[J].物理化学学报,1995,11(9):781-784.
- [2] 王志,刘恩利,左满宏,等.超细二氧化锆的制备和表征[J].工业催化,2008,16(8):23-25.
- [3] 杨喜锐.二氧化锆纳米粉体和涂层的制备及性能研究[D].大连:大连理工大学,2017.
- [4] 王志,刘恩利,左满宏,等.超细二氧化锆制备与表征[J].工业催化,2008,5(29):22759-22776.
- [5] 王晶,许吉泰,龚念.水热法制备球形二氧化锆粉体的研究[J].硅酸盐通报,2013,32(5):936-940.
- [6] Christian M P, Dong G, Hrishikesh J, et al. Influence of preparation method and doping of zirconium oxide onto the material characteristics and catalytic activity for the HDO reaction in nickel on zirconium oxide catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2018, 365: 367-375.
- [7] Daniela C D S, Sonia L, Luiz E P B, et al. The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 8923-8928.
- [8] Liu Q H, Dong X F, Mo X M, et al. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17: 268-272.
- [9] Liu Q H, Dong X F, Liu Z L. Performance of Ni/Nano-ZrO₂ catalysts for CO preferential methanation[J]. Chin J Chem Eng, 2014, 22(2): 131-135.
- [10] 舒展霞.二氧化锆纳米材料的水热溶剂热法控制合成级性质表征[D].济南:山东大学,2012.
- [11] 王晶,许吉泰,龚念.水热法制备球形二氧化锆粉体的研究[J].硅酸盐通报,2013,32(5):936-940.
- [12] 刘力.纳米二氧化锆颗粒的合成及形成机理的研究[D].上海:东华大学,2014.
- [13] 阳杰,罗雪婷,吴丽萍,等.纳米二氧化锆的制备与性能应用研究进展[J].应用化工,2014,43(9):1694-1696. ■

(上接第 112 页)

- [8] Kumar B, Asadi M, Pisasale D, et al. Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2819.
- [9] Zhang S, Kang P, Ubnoske S, et al. Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic reduction of CO₂ to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(22): 7845-7848.
- [10] Li F, Xue M, Knowles G P, et al. Porous nitrogen-doped carbon derived from biomass for electrocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 561-568.
- [11] Li W, Herkt B, Seredych M, et al. Pyridinic-N groups and ultramicropore nanoreactors enhance CO₂ electrochemical reduction on

porous carbon catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 195-206.

- [12] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [13] Tian W, Gao Q, Tan Y, et al. Bio-inspired beehive-like hierarchical nanoporous carbon derived from bamboo-based industrial by-product as a high performance supercapacitor electrode material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5656-5664.
- [14] Chen Y, Li C W, Kanan M W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(49): 19969-19972. ■