(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105174246 B
(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201510645693.4
(22)申请日 2015.10.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105174246 A
(43)申请公布日 2015.12.23
(73)专利权人 南京理工大学
地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号
(72)发明人 李健生 齐俊文 方小峰 李阳 王连军 孙秀云 沈锦优 韩卫清 刘晓东
(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心 32203
代理人 朱显国
(51)Int.Cl.
C01B 32/05(2017.01)

审查员 刘静

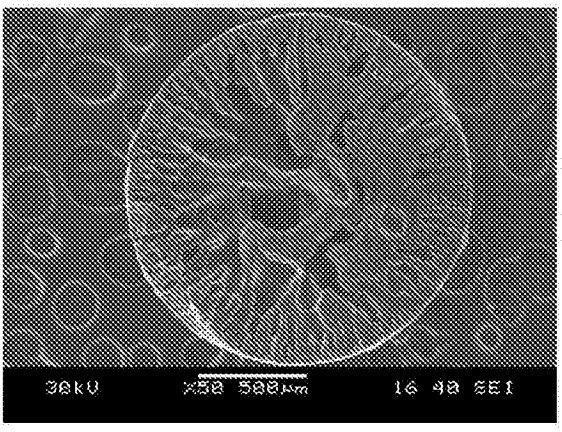
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种毫米级多级孔碳球的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种毫米级多级孔碳球的制备方法。采用膜分离领域中的非溶剂至相分离法制备高分子基球形活性炭，取代酚醛树脂悬浮聚合的成球；通过注射泵挤出工艺得到粒径分布极窄的毫米级球形高分子基前驱体；添加的少量制孔剂形成发达的孔隙结构；添加的少量酚醛树脂发挥结构支撑作用，保持良好的球形度和强度。制得的多孔碳球具有丰富的孔隙结构，介孔含量高。本发明实现了毫米级多级孔碳球的简单制备，具有操作简单可控，成本低，易于工业化扩大生产等优点。制得的毫米级多级孔碳球在催化、分离、环境污染的修复等领域有广阔的应用前景。



CN 105174246 B

1.一种毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,包括具体步骤如下:

(1)50℃-90℃下,将高分子树脂和制孔剂PVP溶解在N,N-二甲基甲酰胺中制得溶液A;

(2)将酚醛树脂加入溶液A中,搅拌至溶解制得溶液B;

(3)用注射器将溶液B挤出至胶凝浴中,进行分相胶凝,得到球形高分子基前驱体;

(4)将球形高分子基前驱体进行干燥,并置于惰性氛围中加热制得毫米级多级孔碳球。

2.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述高分子树脂为PVDF,所述的PVDF与PVP的质量比为4:1-16:1。

3.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述高分子树脂为PES,所述的PES与PVP的质量比为2:1-8:1。

4.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的酚醛树脂为硼改性耐高温热固性酚醛树脂,酚醛树脂与高分子树脂的质量比为3:16。

5.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的注射器推进速度为0.5mL/min-1.0mL/min。

6.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的胶凝浴为醇水溶液,所述的醇为异丙醇,体积分数为5-50%,所述的分相胶凝时间为12h-48h。

7.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述的惰性氛围为氮气或氩气。

8.根据权利要求1所述的毫米级多级孔碳球的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述的球形高分子基前驱体碳化温度为600℃-900℃,焙烧3h,升温速度为1℃/min-5℃/min。

一种毫米级多级孔碳球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料制备领域中的一种毫米级多级孔碳球的制备方法。

背景技术

[0002] 活性炭是一种重要的多孔功能材料，由于其丰富的孔隙结构、高比表面积、良好的导电性和化学稳定性，而被广泛应用于液相和气相的吸附、脱色、精制、分离、催化领域，在食品、医药、化工、环保等方面有重要意义。活性炭前驱体很多，主要分为两大类：一类是天然物质，包括木质素、椰壳、核桃壳、玉米棒、竹子、石油沥青、煤炭等；另一类是合成材料，包括酚醛树脂、聚丙烯腈、纤维素、糠醛、聚酰亚胺等。前者来源丰富、价格便宜，因此得到了广泛应用，但这类物质的来源不确定、其衍生的活性炭结构及性能难以重复、杂质含量较多使得它们在应用方面受到了一定的限制；后者具有确定的大分子结构、很少或几乎不含杂质，其衍生的活性炭具有孔径分布的可控性以及性能的可重复性等优点，因此近年来，以聚合物为主的合成材料为前驱体的活性炭材料日益成为活性炭材料研究的热点之一。

[0003] 目前活性炭产品主要是粉末活性炭，粉末活性炭堆密度低、不易储放、运输和回收，容易造成粉尘污染。而与粉末活性炭相比，具有较大尺寸和一定形状的成型活性炭，有较高的堆密度与强度，无粉尘污染。虽然成型活性炭较高的密度与较大的尺寸，及其成型过程中孔隙结构会有一定堵塞，导致比表面积和孔容的一定下降，即单位质量表面积低于粉末活性炭，但由于密度大幅度提高，单位体积表面积要远高于粉末活性炭。在储藏运输过程中，密度大、单位体积表面积高的成型活性炭更具优势。成型活性炭的强度和可加工性，也有利于满足各种行业的不同用途。其中，球形活性炭还具有：外表为球形、表面光滑、粒径均匀、具有良好的滚动性、吸附气体或液体时的流动阻力小、耐磨性好、填充密度高、孔径分布易控、纯度高灰分低、长期使用掉屑少、较快的吸脱附速率及良好的生物相容性等特点。因此其在能源、电子、环境保护、化学防护、生物医药学和催化剂载体等方面得到了广泛应用，是一种新型高档的活性炭换代品。

[0004] 目前，球形活性炭按原料的差异主要分为煤基、沥青基和高分子基球形活性炭三类。煤基球形活性炭通过粘结剂将煤粉粘连在一起，从而形成球形。但此法制得的球形碳机械强度低、球形度低、灰分含量高、吸附性能差、孔径不易控制等缺陷，难以应用在医药、生物等高要求的领域。相比于煤基球形活性炭，沥青基球形活性炭具有灰分含量低，球形度好，机械强度高，孔结构丰富，生物相容性好等优点，但其制备工艺和设备的复杂，沥青球的氧化不熔化处理问题仍未得到良好解决，制约了沥青基球形活性炭的产量，从而限制了其广泛应用。由于酚醛树脂、聚丙烯腈、聚苯乙烯等高分子树脂具有碳元素含量高，含有较少(或不含)灰分，且确定的分子结构等煤、沥青所不具备的优点，成为新型活性炭前躯体，引起研究者的广泛关注。高分子基球形活性炭的制备过程一般为：首先制备出球形高分子基前驱体，然后进行炭化、活化处理，最后得到高分子基球形活性碳。球形高分子基前驱体的制备方法因高分子种类不同而大不相同。如球形酚醛树脂基前驱体多通过在引发剂作用下将悬浮在溶液中的酚醛树脂油珠状液滴聚合为固体聚合物的悬浮聚合法制得。此过程中聚

合反应速度难以得到很好的控制，易造成危险；必须添加一定的分散剂且无法彻底除去，影响产物品质。通过对商品化离子交换树脂进行磺化、初步碳化等预处理过程，也可得到球形高分子基前驱体。但此方法受限于离子交换树脂，并且预处理过程中需用到相应化学试剂，产生废弃物等，同时以离子交换树脂为前驱体也是不经济的。(由于碳的前驱体碳化后，孔道结构的不发达，导致比表面积较低，还需进行后一步工艺——活化。而活化是在高温下通过物理、化学的方法将炭部分刻蚀，从而产生更多的微孔(孔径小于2nm)，形成更为发达的孔隙结构，刻蚀的越多，孔隙结构越为发达，但此工艺较为耗能，且产品有一定损失。)

[0005] 活性炭的孔隙结构主要是由活性炭的原料结构和后续的碳化活化工艺决定的，其中主要以微孔(孔径小于2nm)为主，球形活性炭也不例外。但是在实际应用中，介孔(孔径在2-50nm之间)有很多重要的作用，以吸附为例：介孔可通过毛细管凝聚作用捕捉蒸汽，从废气中回收有机溶剂；介孔可促进传质过程，使吸附质更快的通向微孔；在液相吸附中，可以吸附分子直径大的吸附质，很好的处理着色水溶液。虽然高分子基球形活性炭的研究已经取得众多成果，但是其制备过程复杂，孔结构调控较难，且易产生环境废弃物，难以工业化推广应用。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种制备毫米级多级孔碳球的方法。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的：毫米级多级孔碳球的制备方法，是通过以下步骤完成：

[0008] (1)在50℃-90℃下，将高分子树脂和制孔剂PVP溶解在N,N-二甲基甲酰胺中制得溶液A；

[0009] (2)将酚醛树脂加入溶液A中，搅拌至溶解，制得溶液B；

[0010] (3)用注射器将溶液B挤出至胶凝浴中，进行分相胶凝，制得球形高分子基前驱体；

[0011] (4)将球形高分子基前驱体进行干燥，并置于惰性氛围中加热制得毫米级多级孔碳球。

[0012] 上述(1)步骤中所述高分子树脂为PVDF或PES。

[0013] 上述(1)步骤中所述PES和PVP的质量比为2:1-8:1。

[0014] 上述(1)步骤中所述PVDF和PVP的质量比为4:1-16:1。

[0015] 上述(2)步骤中所述酚醛树脂与高分子树脂的质量比为3:16。

[0016] 上述(3)步骤中所述注射器推进速度为0.5mL/min-1.0mL/min。

[0017] 上述(3)步骤中所述分相胶凝时间为12-48小时。

[0018] 上述(4)步骤中所述惰性氛围为氮气或氩气。

[0019] 上述(4)步骤中所述球形PVDF基前驱体碳化温度为600℃-900℃，焙烧3小时，升温速度为1℃/min-5℃/min。

[0020] 本发明中所用酚醛树脂为硼改性耐高温热固性酚醛树脂。

[0021] 本发明中所用胶凝浴为醇水溶液，醇选用异丙醇，体积分数为5%-50%。

[0022] 本发明所述的毫米级多级孔碳球的制备方法，将膜分离领域中的非溶剂至相分离法引入到高分子基球形活性炭的制备过程中，取代了一般酚醛树脂悬浮聚合的成球过程，减少了化学试剂的使用和废弃物的产生；通过注射泵挤出工艺可得到粒径分布极窄的毫米

级球形高分子基前驱体;体系中添加的少量制孔剂在分相胶凝时可形成大量连通孔,在碳化时可全部保留,形成发达的孔隙结构;添加的少量酚醛树脂在碳化时发挥结构支撑作用,保持良好的球形度和强度。

[0023] 本发明所述的毫米级多级孔碳球的制备方法的主要技术优势在于:1、以高分子树脂和酚醛树脂为碳源,原料易得;2、以非溶剂致相分离法取代悬浮聚合等复杂过程,制备球形高分子基前驱体,操作简单,成本低,设备要求简便;3、注射泵挤出的球形高分子基前驱体粒径分布极窄,球形度高,工艺简单可控,易于工业扩大生产;4、制得的多孔碳球未经活化便具有丰富的孔隙结构,根据该方法制得的毫米级多级孔碳球在催化、分离、环境污染的修复等领域有广阔的应用前景。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1所制得的毫米级多级孔碳球的实物照片(a为碳化前球形PVDF基前驱体,b为毫米级多级孔碳球)。

[0025] 图2为本发明实施例1所制得的毫米级多级孔碳球剖开后横截面的扫描电镜照片。

[0026] 图3为本发明实施例1所制得的毫米级多级孔碳球的氮气吸附-脱附等温线。

[0027] 图4为本发明实施例1所制得的毫米级多级孔碳球孔径分布图。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 第一步,准确称取2.4gPVDF和0.3gPVP,置于锥形瓶中,加入12.5mL N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下机械搅拌至溶解。第二步,加入0.45g酚醛树脂,继续搅拌至溶解均匀。第三步,用注射器取5mL上述溶液置于注射泵上,调整注射泵速度为0.5mL/分钟,挤出液滴至注射器针头正下方的500mL5%体积的异丙醇-95%体积的去离子水中分相胶凝。第四步,24小时后,取出球形高分子基前驱体于室温下晾干。干燥后置于氮气氛围下,以1℃/分钟的升温速率升至900℃,保持3小时后自然降温至室温,取出样品即为毫米级多级孔碳球。得到的毫米级多级孔碳球粒径为1.5±0.1mm,比表面积为931m^2/g,孔容为0.50cm^3/g,微孔孔容为0.23cm^3/g,介孔率达54%。

[0030] 附图1为该实施例制备出的毫米级多级孔碳球的实物照片(a为碳化前球形PVDF基前驱体,b为毫米级多级孔碳球)。从图1中可以看出,碳化前球形PVDF基前驱体和多级孔碳球均保持良好的球形度和极窄的粒度分布。碳化过后,多级孔碳球的外观结构得到保留,分散性极佳,且没有发生坍塌和粘连。附图2为该实施例制备出的毫米级多级孔碳球剖开后横截面的扫描电镜图片。从图2中得知,该球内部具有极其发达的孔道结构,且均为连通孔,该结构可极大促进传质过程,提供较多的活性吸附点位。附图3和4分别为该实施例制备出的毫米级多级孔碳球氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图。可知本实施例制备多级孔碳球具有大的比表面积和孔容,高的介孔含量,且微孔主要分布在1.7nm附近,介孔分布在3nm附近。

[0031] 实施例2

[0032] 第一步,准确称取2.4gPES和0.6gPVP,置于锥形瓶中,加入12.2mL N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下机械搅拌至溶解。第二步,加入0.45g酚醛树脂,继续搅拌至溶解均匀。第三

步，用注射器取5mL上述溶液置于注射泵上，调整注射泵速度为0.8mL/分钟，挤出液滴至注射器针头正下方的500mL5％体积的异丙醇-95％体积的去离子水中分相胶凝。第四步，12小时后，取出球形高分子基前驱体于室温下晾干。干燥后置于氮气氛围下，以1℃/分钟的升温速率升至600℃，保持3小时后自然降温至室温，取出样品即为毫米级多级孔碳球。得到的毫米级多级孔碳球粒径为1.5±0.1mm，比表面积为569m^2/g，孔容为0.24cm^3/g。

[0033] 实施例3

[0034] 第一步，准确称取2.4gPVDF和0.3gPVP，置于锥形瓶中，加入12.5mL N,N-二甲基甲酰胺，在60℃下机械搅拌至溶解。第二步，加入0.45g酚醛树脂，继续搅拌至溶解均匀。第三步，用注射器取5mL上述溶液置于注射泵上，调整注射泵速度为1.0mL/分钟，挤出液滴至注射器针头正下方的500mL 25％体积的异丙醇-75％体积的去离子水中分相胶凝。第四步，48小时后，取出球形高分子基前驱体于室温下晾干。干燥后置于氮气氛围下，以1℃/分钟的升温速率升至900℃，保持3小时后自然降温至室温，取出样品即为毫米级多级孔碳球。得到的毫米级多级孔碳球粒径为1.3±0.1mm，比表面积为956m^2/g，孔容为0.46cm^3/g，微孔孔容为0.26cm^3/g，介孔率达43％。

[0035] 实施例4

[0036] 第一步，准确称取2.4gPVDF和0.15gPVP，置于锥形瓶中，加入12.7mL N,N-二甲基甲酰胺，在90℃下机械搅拌至溶解。第二步，加入0.45g酚醛树脂，继续搅拌至溶解均匀。第三步，用注射器取5mL上述溶液置于注射泵上，调整注射泵速度为0.8mL/分钟，挤出液滴至注射器针头正下方的500mL50％体积的异丙醇-50％体积的去离子水中分相胶凝。第四步，24小时后，取出球形高分子基前驱体于室温下晾干。干燥后置于氮气氛围下，以1℃/分钟的升温速率升至900℃，保持3小时后自然降温至室温，取出样品即为毫米级多级孔碳球。得到的毫米级多级孔碳球粒径为1.5±0.1mm，比表面积为898m^2/g，孔容为0.42cm^3/g，微孔孔容为0.26cm^3/g，介孔率达38％。

[0037] 实施例5

[0038] 第一步，准确称取2.4gPVDF和0.6gPVP，置于锥形瓶中，加入12.2mL N,N-二甲基甲酰胺，在60℃下机械搅拌至溶解。第二步，加入0.45g酚醛树脂，继续搅拌至溶解均匀。第三步，用注射器取5mL上述溶液置于注射泵上，调整注射泵速度为0.8mL/分钟，挤出液滴至注射器针头正下方的500mL5％体积的异丙醇-95％体积的去离子水中分相胶凝。第四步，24小时后，取出球形高分子基前驱体于室温下晾干。干燥后置于氮气氛围下，以1℃/分钟的升温速率升至900℃，保持3小时后自然降温至室温，取出样品即为毫米级多级孔碳球。得到的毫米级多级孔碳球粒径为1.6±0.1mm，比表面积为1005m^2/g，孔容为0.50cm^3/g，微孔孔容为0.27cm^3/g，介孔率达46％。

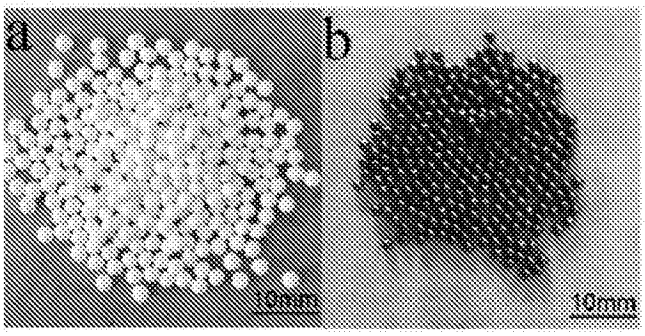

a
b
10nm
10nm

图1

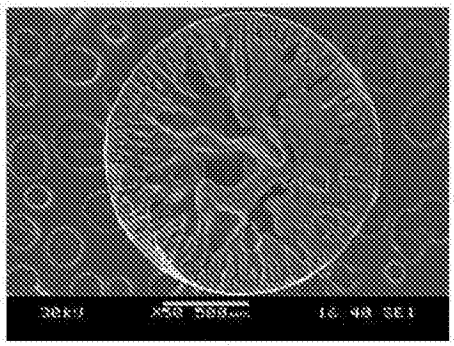


图2

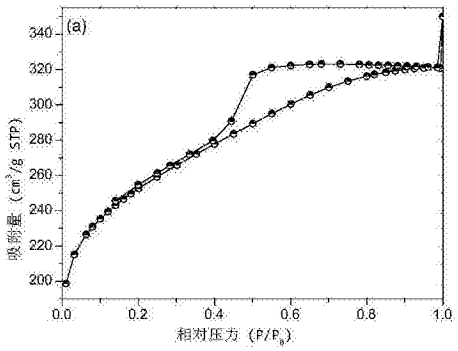

(a)
吸附量 (cm³/g STP)
相对压力 (P/P₀)
340
320
300
280
260
240
220
200
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

图3

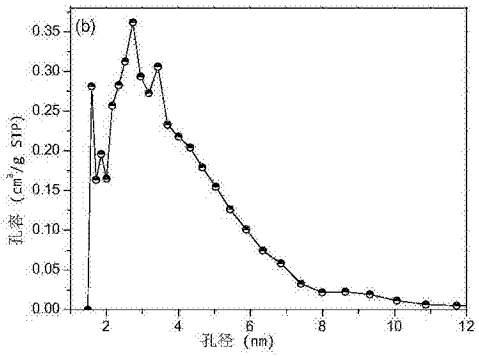

(b)
孔容 (cm³/g STP)
孔径 (nm)
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
2
4
6
8
10
12

图4