

· 专论 ·

离子交换及多孔材料的制备与应用^{*}

曾汉民^{**} 符若文 陈水挟 吴丁财

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 离子交换和多孔材料是一类高效的吸附剂,这类新型的高效吸附分离材料具有高的比表面积或丰富的表面官能团,显示出高的吸附容量、快的吸附或脱附速度和一定的吸附选择性,可织成束、纸、布、毡等多种集合形态。本文简要地介绍了包括离子交换纤维、螯合纤维、活性碳纤维、碳气凝胶等新型离子交换和多孔材料的制备、吸附特征研究的进展,并介绍了它们在饮用水净化、环境治理、资源回收、化学工业和医疗卫生、催化剂等方面的应用。

关键词 离子交换纤维, 活性碳纤维, 螯合纤维, 碳气凝胶, 制备, 应用

自 20 世纪 70 年代后期中山大学材料科学研究所开始从事新型高效吸附分离功能高分子材料的研究,先后开发研究了系列离子交换纤维、螯合纤维、活性碳纤维和碳气凝胶等材料,深入研究了系列功能材料的制备原理及结构与性能关系,并开发其在环境保护、资源回收再利用、电子器件、化学化工、国防军工、医疗器械及生物医药等领域的应用,取得一些具有特色的研究成果。本文重点总结我们在上述功能材料的结构设计及可控制备、孔构筑和表面修饰方法与机理、材料的结构与性能的关系以及功能设计与应用方面的研究成果。

1 离子交换纤维制备和应用

20 世纪 60 年代初,曾汉民等采用高价铈盐预氧化甘蔗渣粘胶纤维、麻、维尼龙后,再与甲基丙烯酸接枝共聚的方法制得具有较高交换容量的离子交换纤维(IEF)。70 年代后期至今,先后研制出中空 IEF、强弱酸 IEF、半碳化 IEF 以及胺胍基、硫脲基、磷酸酯基、有机胺基等螯合有机功能纤维材料,并且对它们的制备方法、在稀土元素分离、重金属离子吸附、三价金富集、以及螯合功能纤维材料对不同贵金属离子特异的氧化还原性能、吸附动力学等方面开展了大量的工作^[1,2]。近期,在离子交换纤维的合成及其应用方面,取得了一些新的进展。

1.1 FFC-1 离子交换纤维的制备及其对酸碱有害气体吸附

FFC-1 离子交换纤维系 PAN 纤维与二元胺先行交联,再在碱性条件下水解所制得的阳离子交换纤维材料。反应模拟及结构分析表明,FFC-1 离子交换纤维为含适量酰胺类交联键的聚羧酸(钠)型阳离子交换材料,外比表面积大和传质距离短是其反应动力学性能优异的主要原因。该类离子交换纤维对常见酸碱具有良好的化学稳定性,经 20 次使用再生循环或 5 mol/L 硫酸、硝酸、盐酸、2 mol/L 氢氧化钠溶液浸泡交换容量未见明显降低,但过氧化氢溶液对其结构有明显破坏。其钠型与氢型纤维对 SO₂、HCl、HF 和 NH₃ 等酸碱有害气体的动态吸附容量分别可达 3.13、2.93、0.78 和 3.9 mmol/g。特别由于 Na 型纤维材料在温度 15℃、相对湿度 50% 条件下高达 35% 的吸保水性能,更使其在通常环境中的酸性空气净化及个体呼吸防护等领域具有广阔的应用前景^[3]。

1.2 抗菌离子交换纤维的研制

利用水合肼化学改性聚丙烯腈纤维,制得了含多官能团聚丙烯腈抗菌纤维。同时还通过接枝共聚改性、功能化的方法,制备了一系列化学纤维和天然纤维基的抗菌纤维。产物纤维上除含有氰基、氨基脲、酰胺基、羧基和脘基等官能团外,还可能含有双胍啶、三唑、氨基三唑、二氢四嗪和四嗪等多种杂环化合物。抗菌测试结果表明,含多官能团聚丙烯腈功能纤维对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、真菌、霉菌等均有不同程度的杀灭和抑制作

^{*} 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿 2008-03-17 收稿,2008-03-31 修稿;^{**} 通讯联系人,E-mail: ceszhm@mail.sysu.edu.cn

用. 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌等的抗菌减少率均在 90% 以上^[4].

利用含多官能团聚丙烯腈功能纤维表面上丰富的多官能团与不同金属络合, 将金属固定在纤维上. 由于金属离子与纤维原有的多种有机抗菌官能团的叠加协同作用, 提高了抗菌纤维的抗菌安全性和持久性. 金属络合型聚丙烯腈抗菌纤维的抗菌性能的大小与金属种类有关, 排序为 $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Fe}$.

2 活性碳纤维制备和应用

活性碳纤维是有机纤维经高温碳化活化制备而成的一种多孔性纤维状吸附材料. 中山大学于 70 年代末开始这方面的研究, 开发了粘胶基、沥青基、聚丙烯腈基、天然植物纤维基等系列的活性碳纤维, 以及空心活性碳纤维、活性碳纤维纸等特殊结构的活性碳纤维, 首次发现了活性碳纤维氧化还原功能. 在活性碳纤维的制备及其在环境、能源等领域的应用有广泛的研究^[1,2].

2.1 天然植物纤维基活性碳纤维的制备

已经用于天然植物纤维基活性碳纤维制备的包括苧麻纤维和剑麻纤维. 天然纤维经 NaOH 浸泡, 脱浆除去一些低分子量物质, 然后在氮气介质中碳化及水蒸汽活化, 可得比表面积 $600 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性碳纤维. 天然植物纤维基活性碳纤维 SACF 对有机溶剂蒸汽具有吸附量大, 吸附和解吸速度快, 吸附率高的优点. 如对 CCl_4 的吸附达 1300 mg/g . 使用氯化锌、磷酸等化学活化的方法, 可以适当降低碳化活化温度, 纤维得率可提高到 $35\% \sim 45\%$. 化学活化法制备的活性碳纤维, 具有强的还原特性, 可将 Ag^+ , Au^{3+} 还原成元素银和金^[5].

2.2 活性碳纤维的氧化还原特征

用 X-光子能谱对纯棉基活性碳纤维 (ACF) 吸附水溶液中的 Hg^{2+} 的研究发现, 纤维上汞以 Hg_2Cl_2 形式存在, X-射线衍射分析进一步证实了上述结论, 从而首次揭示了 ACF 的还原吸附特性^[6]. 深入的研究表明, ACF 的氧化还原特性与其表面含氧官能团密切相关. 动态和静态吸附显示了吸附过程伴随着酸度的增加 (H^+ 的析出), 推论酚羟基氧化为醌基结构, 醌与氢醌间的平衡使 ACF 具有一定的氧化还原电位. Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} 在吸附过程中被 ACF 还原为金属单质. 采用卤化物或强酸化学活化方法制备的活性碳纤维, 其对贵金

属离子的还原容量可比水蒸汽活化的活性碳纤维高 1 ~ 2 倍. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 在不同活性碳纤维表面上发生还原而形成的银颗粒的形态显著不同, SACF 还原吸附的银单质在纤维表面呈细小颗粒分布; 而 HPSACF 上的银单质呈花瓣状、大颗粒、密集分布在纤维表面上. 氧化改性的活性碳纤维对 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的还原吸附能力则有显著的提高^[7].

2.3 抗菌活性碳纤维的制备及应用

在活性碳纤维上渗入适量的金属银, 可以起到抑菌灭菌的作用. 这样, 既发挥了活性碳纤维优异的吸附性能, 又避免了这类材料造成生物污染的问题, 促进了活性碳纤维在饮水净化中的广泛应用. 研究表明, 载银活性碳纤维可将溶液中的大肠杆菌全部杀灭, 对其杀灭葡萄球菌的杀灭效果的检验结果表明, 与抗大肠埃氏杆菌结果相似, 载银、氯化银的活性碳纤维也有很强的抗金黄色葡萄球菌的能力, 可完全杀灭水中的金黄色葡萄球菌^[8].

2.4 活性碳纤维的结构设计及其对放射性气体的吸附

研究表明, 活性碳纤维对氙的吸附显示 I 型等温线的特征, 显示其吸附为微孔充填的机理. 然而, 氙气在活性碳纤维上的吸附容量, 并不随活性碳纤维的比表面积的增加而增大. 对其进一步的分析初步揭示氙在活性碳纤维上的吸附主要依赖于活性碳纤维极微孔部分的孔容的大小. 这部分的孔的数量增加, 有利于氙吸附量的提高. 其中, 尤其以半径 $\leq 0.4 \text{ nm}$ 的极微孔, 最有利于氙的吸附. 研究还表明, ACF 在吸附了贵金属之后, 能够增大活性碳纤维表面的吸附势能, 使得纤维的吸氙容量大大提高. 该研究成果在提高活性碳纤维对氙的富集能力, 提高核爆监控的准确性和灵敏性方面具有重要的意义^[9].

2.5 活性碳纤维载铂燃料电池催化剂的制备及应用研究

目前, 提高铂在载体上的分散度和利用率是实现燃料电池商业化的关键. 我们近期以活性碳纤维为载体, 利用活性碳纤维对铂离子强的还原吸附性能以及活性碳纤维本身较大的比表面积, 采用液相化学还原法制备了活性碳纤维载铂 Pt/ACFs (20 wt%) 直接醇类燃料电池催化剂^[10-13]. 绝大部分铂以单颗粒形式均匀附着在 ACFs 上, 几乎没有明显的团聚现象. 绝大部分铂颗粒粒径大小在 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 之间, 分布比较窄, 铂颗粒平均粒

径为 2.4 nm(图 1). 甲醇在 Pt/ACFs 催化剂上氧化能量较低, 有较好的电催化活性. 峰电流密度比商品 E-TEK Pt/C 催化剂大 14.7 mA/cm². 可见 Pt/ACFs 对甲醇的电化学氧化的催化活性明显高于 E-TEK Pt/C(图 2).

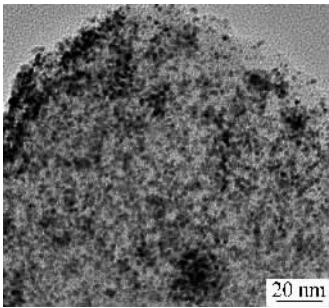


Fig. 1 TEM image of Pt/ACFs catalysts

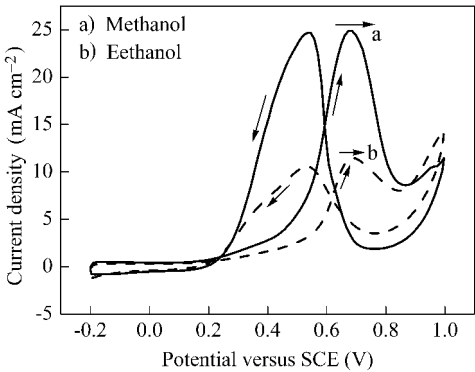


Fig. 2 Cyclic voltammograms of alcohol oxidation on Pt/ACFs in 1 mol·L⁻¹ CH₃OH/0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ and 1 mol·L⁻¹ CH₃CH₂OH/0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution at 20 mV/s, room temperature

3 碳气凝胶的制备新工艺及应用开发

碳气凝胶(CA)是一种由球状纳米粒子相互连结而成的低密度纳米多孔材料, 具有很独特的结构和性能, 是近年来新材料研究的热点方向之一. 球状碳纳米颗粒(粒径 10~50 nm)在三维空间相互连结并堆叠形成丰富的纳米孔, 典型孔隙尺寸小于 50 nm, 孔隙率大于 80%, 比表面积高达 600~1100 m²g⁻¹, 密度可控制在为 0.05~0.80 g/cm³. 此外, 它具有良好的导电性能. 图 3 为本课题组制备的碳气凝胶的透射电镜照片. 碳气凝胶可望应用于超级电容器的电极材料、吸附材料、催化剂载体、药物载体、特种隔热材料、红外线吸收材料和声阻抗耦合材料等领域.

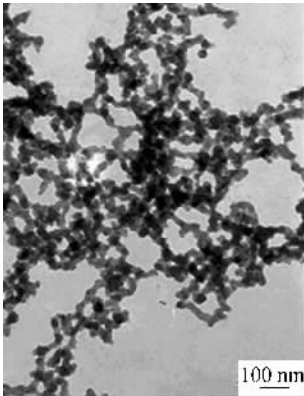


Fig. 3 TEM image of typical carbon aerogels

符若文等利用离子交换的新方法制备了铜掺杂碳气凝胶^[14], 发现铜掺杂碳气凝胶电导率明显增加, 磁化率符合居里(Curie)方程, 传导性质符合 hopping 或 tunneling 机理; 在低磁场时, 磁阻符合 $\Delta\rho/\rho = AB^2$ 关系, Hall 效应很小. 通过控制制备条件, 在炭气凝胶基体中生长出碳纳米线和纳米石墨带等纳米结构^[15]. 开发了直接异丙醇超临界干燥法制备碳气凝胶的新方法^[16], 避免了传统的 CO₂ 超临界干燥法需要繁琐而冗长的水—有机溶剂—CO₂ 交换的过程.

在研究中发现, 六亚甲基四胺(HMTA)在间苯二酚-糠醛凝胶化过程中同时体现催化和交联作用的机理, 运用这一机理, 控制合适的 HMTA 含量和聚合条件, 使有机凝胶的网络骨架由通常的单股高分子链束转变成多股高分子链束, 有效提高了网络骨架的力学强度和调控网络颗粒的堆叠, 降低了干燥过程中的毛细张力, 从而开辟了有机溶剂常压干燥制备低密度碳气凝胶的新路线^[17]. 这种工艺改善了异丙醇超临界干燥时的高温高压环境.

我们在研究中发现了表面活性剂和间苯二酚(R)-甲醛(F)低聚物在水溶剂中形成微乳液的机理, 据此提出了 RF 微乳液模板调控溶胶-凝胶聚合反应(MTSGP)的新思路^[18]. 通过微乳液机理设计和调控纳米反应器及其空间尺寸, 从而调控 RF 溶胶的纳米尺寸和三维网络结构, 获得了合适网络强度、网络孔径和表面张力的碳气凝胶前驱体, 由此实现了碳气凝胶的水溶剂常压干燥法制备. 所制产品的纳米结构可以进行设计和剪裁, 纳米碳粒子最小可控制在 10~20 nm, 比表面积在 500 至 800 m²/g, 中孔丰富, 导电性能良好. 这一制备工艺的突破, 开辟了一条比超临界干燥和有机溶

剂常压干燥较环保、快速、简便的碳气凝胶制备新技术,为高性能低成本的碳气凝胶生产打下了重要基础.

通常的有机气凝胶及其碳气凝胶绝大部分是块状或不规则形状,这样的外观与结构限制了气凝胶的应用.我们相继发展了反向悬浮聚合-超临界干燥和反相悬浮乳液-常压干燥制备球状有机气凝胶的新方法^[19],并且系统地阐明了如何设计和控制碳气凝胶微球的宏观形貌和微观结构的制备理论.采用本技术所制的碳气凝胶具有规则的球状外观,粒径分布可控制在 70 ~ 1000 μm 之间,纳米粒径在 10 ~ 50 nm 之间,孔隙以中孔为主,比表面积在 450 ~ 700 m^2/g 之间,内部的三维纳米网络结构与传统方法合成的块状碳气凝胶的结构基本一致.此外,由于制备使用的是悬浮聚合凝胶化工艺,制备过程中的聚合热较容易传递散发出来,因此,聚热问题不突出,凝胶化工艺较稳定,操作安全.

由于通常用于制备碳气凝胶的原料间苯二酚价格较高,探索价格低、来源丰富原料很有意义.我们开发了直接使用价格便宜的苯酚为原料制备碳气凝胶的技术,通过氢氧化钠催化苯酚-甲醛在醇溶剂中聚合获得醇凝胶,之后在醇超临界条件干燥得到有机凝胶,碳化后得碳气凝胶^[20].还发展了氢氧化钠-盐酸两步催化苯酚和糠醛聚合的工艺,可采用超临界或常压干燥得到预想结构的气凝胶,经碳化得到碳气凝胶^[21].此外,我们还开

发廉价石油沥青后交联凝胶化的新工艺,制得碳气凝胶前驱体,然后碳化得到沥青基碳气凝胶.

碳气凝胶是制备高性能双电层电容器电极的优秀材料.实验结果表明,我们所制的碳气凝胶具有优良的储电特性.将碳纳米管填补在碳气凝胶二次颗粒的裂缝中,可以有效地改善碳气凝胶的导电性能而进一步改善碳气凝胶的储电性能.与此同时,通过选择适当的碳化温度和 KOH 活化程度,可以在获得高比表面积的同时仍能保持碳气凝胶内部碳纳米颗粒疏松堆叠和丰富的中孔结构,从而明显提高碳气凝胶的比电容和比功率.

碳气凝胶及其前驱体有机气凝胶由于具有高的孔隙率和表面积,丰富的表面基团,从而对有机蒸汽、溶液中有有机物(例如苯酚、亚甲基兰、 VB_{12} 、茶碱和活性染料等)有良好的吸附性能^[22].

碳气凝胶可以作为高性能三维电极,用于处理高毒性难生物降解有机污染物.实验结果表明,碳气凝胶粒子电极组成的三维电极装置处理模拟苯酚废水,浓度去除率一般在 90% 以上,最高可达 97.5%,经 50 次循环实验后,化学需氧量(COD)去除率仍可保持在 80% 以上,重复性良好^[23].该技术用于梅州某服装公司洗衣废水处理的示范装置,已投入正常生产运转,取得良好效果.纳米材料三维电极处理难生物降解废水新技术研究成果已通过广东省科技厅主持的科学技术成果鉴定.

REFERENCES

- 1 Zeng Hanmin(曾汉民). Functional Fibers(功能纤维). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 1 ~ 195
- 2 Zeng Hanmin(曾汉民), Lu Yun(陆耘). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1993, 9(5): 464 ~ 477
- 3 Yuan Siguo(原思国), Liang Zhihong(梁志宏), Zhao Lin(赵林), Zeng Hanmin(曾汉民). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2004, 20(1): 46 ~ 53
- 4 Xiao Yaonan(萧耀南), Zeng Hanmin(曾汉民). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2001, 14(1): 109 ~ 112
- 5 Yue Zhongren(岳中仁), Lu Yun(陆耘), Zeng Hanmin(曾汉民). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1995, 11(3): 210 ~ 215
- 6 Fu Ruoren(符若文), Zeng Hanmin(曾汉民), Wu Bin(吴斌). Technology of Water Treatment(水处理技术), 1990, 16(1): 14 ~ 21
- 7 Chen S X, Zeng H M. Carbon, 2003, 41(6): 1265 ~ 1271
- 8 Chen S X, Liu J R, Zeng H M. J Mater Sci, 2005, 40(23): 6223 ~ 6231
- 9 Chen Shuixia(陈水侠), Luo Ying(罗颖), Dong Guohua(董国华), Zeng Hanmin(曾汉民). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2004, 20(6): 481 ~ 493
- 10 Zheng H T, Li Y L, Chen S X, Shen P K. J Power Sources, 2006, 161(1): 371 ~ 375
- 11 Zheng H T, Chen S X, Shen P K. Electrochem Commun, 2007, 9: 1563 ~ 1566
- 12 Chen S X, Xu R M, Huang H X, Yi F Y, Zhou X, Zeng H M. J Mater Sci, 2007, 42: 9572 ~ 9581
- 13 Huang H X, Chen S X, Yuan C E. J Power Sources, 2007, 175(1): 166 ~ 174
- 14 Fu R W, Yoshizawa N, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Satcher J J, Baumann T F. Langmuir, 2002, 18(26): 10100 ~ 10104

15 Fu R W,Dresselhaus M S,Dresselhaus G,Zheng B,Liu J,Satcher J J,Baumann T F. J Non-Cryst Solids,2003,318(3) 223 ~ 232
16 Fu R W,Zheng B,Liu J,Dresselhaus M S,Dresselhaus G,Satcher J H,Baumann T F. Adv Funct Mater,2003,13(7) 558 ~ 562
17 Wu D C,Fu R W,Zhang S T,Dresselhaus M S,Dresselhaus G. Carbon,2004,42 2033 ~ 2039
18 Wu D C,Fu R W,Dresselhaus M S,Dresselhaus G. Carbon,2006,44(4) 675 ~ 681
19 Liu N,Zhang S T,Fu R W,Dresselhaus M S,Dresselhaus G. Carbon,2006,44 2430 ~ 2436
20 Wu D C,Fu R W,Sun Z Q,Yu Z Q. J Non-Cryst Solids,2005,351(10-11) 915 ~ 921
21 Wu D C,Fu R W. Microp Mesop Mater,2006,96 115 ~ 120
22 Yang W J,Wu D C,Fu R W. J Appl Polym Sci,2007,106 2775 ~ 2779
23 Wu X B,Yang X Q,Wu D C,Fu R W. Cheml Eng J,2008,138 47 ~ 54

PREPARATION AND APPLICATION OF ION EXCHANGE AND POROUS MATERIALS

ZENG Hanmin, FU Ruowen, CHEN Shuixia, WU Dingcai

(Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Ion exchange and porous materials are high effective adsorbents. These novel adsorbents have high specific surface areas or abundant functional groups, which make them have greater adsorption/desorption rate and larger adsorption capacity than other adsorbents. Besides granules or fibers, they can also be prepared as bundle, paper, cloth and felt to meet various technical requirements. In this paper the latest progress in the studies of author's group on the preparation and adsorption properties of these novel adsorbents such as ion exchange fibers, chelating fibers, activated carbon fibers, and carbon aerogels is reviewed. The applications of these materials in drinking water purification, environmental control, resource recovery, chemical industry, medicine and health care and in preparation of catalyst are also presented.

Keywords Activated carbon fiber, Ion exchange fiber, Chelating fiber, Carbon aerogel, Preparation, Application