

干燥方法对木薯淀粉基碳气凝胶制备和吸附性能的影响

杨 辉, 冼学权, 黎演明, 潘丽霞, 李秉正*

(广西科学院 非粮生物质酶解国家重点实验室/国家非粮生物质能源工程技术研究中心/广西生物质炼制重点实验室, 广西 南宁 530007)

摘要: 为研究干燥方法对淀粉基碳气凝胶的结构及吸附能力的影响,以木薯淀粉为碳源,采用常压干燥和冷冻干燥制备气凝胶,再将其高温碳化制备相应的碳气凝胶。利用红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电镜和全自动物理/化学吸附仪对所制备的淀粉基气凝胶和碳气凝胶进行表征,并考察了淀粉基碳气凝胶对阳离子染料的吸附能力。研究表明,2种干燥方法制备的淀粉基气凝胶化学结构与晶体结构基本相同,但采用冷冻干燥制备的淀粉基气凝胶(SA-FD)成孔数量更多,所对应的淀粉基碳气凝胶(SCA-FD)具有更大的比较面积($887.4 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔容积($0.444 \text{ cm}^3/\text{g}$)和更强的阳离子染料吸附能力,与常压干燥法相比更具优势。

关键词: 木薯淀粉;碳气凝胶;冷冻干燥;比表面积;吸附能力

中图分类号: TQ 424 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.01.019

Influence of Drying Methods on Preparation and Adsorption Capacity of Cassava Starch-Based Carbon Aerogels

YANG Hui, XIAN Xuequan, LI Yanming, PAN Lixia, LI Bingzheng*

(State Key Laboratory of Non-Food Biomass and Enzyme Technology/National Engineering Research Center for Non-Food Biorefinery/Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: To study the influence of drying method on the structure and adsorption capacity of starch-based carbon aerogels, two types of aerogels were prepared by ambient pressure drying (AD) and freeze drying (FD) methods, using cassava starch as carbon source. Subsequently, two corresponding carbon aerogels were prepared by high temperature carbonization, using the obtained aerogels as precursors, respectively. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray Diffractometer, Scanning Electron Microscopy and Automatic Gas Sorption Analyzer were employed to evaluate starch-based aerogels (SAs) and carbon aerogels (SCAs), and the adsorption capacity of SCAs on cationic dyes was also studied. Results indicated that the chemical and crystalline structures of two

收稿日期: 2016-09-23

基金项目: 广西自然科学基金项目(2013GXNSFBA019256; 2014GXNSFBA118603; 2015GXNSFAA139281)。

作者简介: 杨 辉 (1982—), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事生物基材料研究。E-mail: yanghuichyh@163.com

* 通信作者: 李秉正 (1982—), 男, 壮族, 博士, 副研究员, 主要从事生物质转化与利用研究。E-mail: libingzheng@gxas.cn

引用本文: 杨辉, 冼学权, 黎演明, 等. 干燥方法对木薯淀粉基碳气凝胶制备和吸附性能的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(01): 127-132.

SAs were identical. However, more pores were observed in SA prepared by freeze drying (SA-FD), and its corresponding SCA (SCA-FD) had larger surface area ($887.4 \text{ m}^2/\text{g}$) and pore volume ($0.444 \text{ cm}^3/\text{g}$), as well as stronger adsorption capacity on cationic dyes. It suggested that freeze drying was superior to ambient pressure drying.

Keywords: cassava starch, carbon aerogel, freeze drying, surface area, adsorption capacity

碳气凝胶(又称炭气凝胶, Carbon Aerogel)是一种由纳米碳颗粒相互连结而成的多孔碳材料,具有很高的比表面积和孔隙率,以及优良的导电性能。作为一种新型碳材料,碳气凝胶有望用作吸附材料^[1]、催化剂载体^[2]储氢材料^[3]和电极材料^[4]等,具有广阔的应用前景。

碳气凝胶制备方法通常如下:首先采用溶胶—凝胶法制备有机湿凝胶;再经过干燥转化为有机气凝胶;最后在惰性气体保护下将有机气凝胶高温碳化,制得碳气凝胶。碳气凝胶优越的性能来源于其独特的三维网状结构,而其结构主要取决于其前驱体——有机气凝胶。溶胶—凝胶过程和凝胶干燥方法均与有机气凝胶结构的形成及调控密切相关。其中,气凝胶干燥方法的影响尤为重要,多年来一直是碳气凝胶制备领域的研究热点。超临界干燥^[5]是气凝胶制备的常用干燥技术,其优点是可以消除气液界面,有效保持凝胶孔结构。然而,该方法也存在设备造价和操作要求高、能耗大和产量低等缺点。为此,科研人员开始将目光转向常压干燥^[6-7]和冷冻干燥^[8]等更温和的干燥方法。

除干燥方法外,制备有机气凝胶时使用的碳源也是研究热点之一。传统的有机气凝胶大多以间苯二酚和甲醛等石化产品为碳源^[9-10],不仅原料成本高、毒性大、储存困难,而且对制备工艺要求较高。因此,含量丰富、安全环保的天然高分子越来越受到重视,包括纤维素^[11]、淀粉、壳聚糖^[12]和海藻酸盐^[13]在内的多种天然高分子已被用作碳源来制备气凝胶和碳气凝胶。其中,淀粉作为自然界中储量仅次于纤维素的生物质资源,不仅无毒、来源广泛、价格低廉,而且易于凝胶化,具备了理想碳源的多项特质。近年来,以淀粉为碳源制备气凝胶的研究已经得到了充分开展^[14],但制备碳气凝胶的研究相对较少。Chang 等^[15]采用常压干燥结合高温碳化制备淀粉基碳气凝胶,研究发现其对阳离子染料具有优秀的吸附性能。然而,到目前为止有关常压干燥和冷

冻干燥对淀粉基碳气凝胶结构和吸附性能的比较研究仍较少。

作者以木薯淀粉为原料,分别采用常压干燥和冷冻干燥制备淀粉基气凝胶,并以它们为前驱体分别制备淀粉基碳气凝胶。利用红外光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电镜和全自动物理/化学吸附仪对淀粉基气凝胶和碳气凝胶进行表征,并考察淀粉基碳气凝胶的吸附能力。在此基础上,比较研究不同干燥方法对淀粉基气凝胶及碳气凝胶的制备和吸附能力的影响。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

1.1.1 试剂 木薯淀粉:食品级,广西农垦明阳生化集团股份有限公司产品;盐酸:分析纯,广州化学试剂厂产品;氢氧化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;亚甲基蓝:分析纯,广东光华科技股份有限公司产品;结晶紫:分析纯,广东光华科技股份有限公司产品;甲基紫:分析纯,天津市光复精细化工研究所产品。

1.1.2 仪器 水浴锅:太仓市实验设备厂产品;热风干燥箱:上海博迅实业有限公司产品;真空冷冻干燥机:金西盟北京仪器有限公司产品;管式炉:上海大恒光学精密机械有限公司产品;紫外-可见分光光度计:Beckman 公司产品;扫描电镜:Hitachi 公司产品;红外光谱仪:Thermo 公司产品;X 射线衍射仪:Rigaku 公司产品;全自动物理/化学吸附仪:Quantachrome 公司产品。

1.2 气凝胶的制备

将 10 g 木薯淀粉和 50 mL 水加入带回流装置的三口烧瓶中,在机械搅拌(200 r/min)下水浴加热(95 ℃)1 h,形成半透明溶胶(淀粉糊)。将溶胶转移至烧杯中并自然冷却至室温(25 ℃),然后在室温下继续老化 24 h 后形成白色湿凝胶。

分别采用常压干燥法和冷冻干燥法将湿凝胶制备成气凝胶:常压干燥法:室温(25 ℃)下每隔 12 h 用无水丙酮交换湿凝胶中的水,共交换 7 次,然后在 50 ℃常压干燥 24 h,得到常压干燥气凝胶(SA-AD);冷冻干燥法:将湿凝胶放入-18 ℃冰箱预冻 12 h,再将其置于-80 ℃超低温冰箱中冷冻 48 h,最后用真空冷冻干燥机干燥 48 h,得到冷冻干燥气凝胶(SA-FD)。

1.3 碳气凝胶的制备

将淀粉基气凝胶置于管式炉中,在 N₂ 流(99.99%,100 mL/min)保护下以 5 ℃/min 速率升温至 800 ℃并保温 1 h,然后 N₂ 氛围下冷却至室温,得到淀粉基碳气凝胶。以 SA-AD 为前驱体制得的碳气凝胶称为 SCA-AD,以 SA-FD 为前驱体制得的碳气凝胶称为 SCA-FD。

1.4 气凝胶的表征

采用红外光谱仪在漫反射模式下测定气凝胶的化学结构。以空气为空白背景,扫描范围为 4 000~525 cm⁻¹。

气凝胶的晶体结构通过 X 射线衍射仪表征。测试采用 Cu 靶 K α 射线,管压为 40 kV,管流为 30 mA,扫描速度为 5 °/min。

采用扫描电子显微镜表征气凝胶的断面形貌。测试前对样品进行喷金处理,加速电压为 15 kV。

1.5 碳气凝胶的表征

采用全自动物理/化学吸附仪测定淀粉基碳气凝胶的比表面积、孔容积和孔径分布,测试条件如下:(1)脱气段:80 ℃脱气 60 min,120 ℃脱气 60 min,150 ℃脱气 240 min。(2)分析段:-196 ℃(液氮),样品质量 0.05~0.08 g。

1.6 吸附试验

分别配制质量浓度为 0.5 mg/mL 的亚甲基蓝(MB)、结晶紫(CV)和甲基紫(MV)等 3 种阳离子染料水溶液。取 50 mL 染料溶液置于 150 mL 锥形瓶,并用 HCl(1 mol/L)和 NaOH(1 mol/L)将 pH 调至设定值。将 10 mg 碳气凝胶加入锥形瓶,然后置于水浴摇床中振荡 24 h(120 r/min)。用 0.22 μ m 滤膜过滤染料溶液,并通过紫外—可见分光光度计在最大吸收波长(665 nm)下测定滤液吸光值,并计算出吸附量,计算公式如下:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{1\,000m}$$

式中, q_e 为碳气凝胶的吸附量,mg/g; C_0 为颜料的初始质量浓度,mg/mL; C_e 为吸附后颜料的质量浓度,mg/mL; V 为颜料溶液的体积,mL; m 为碳气凝胶的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的表征

碳气凝胶的结构在很大程度上由其气凝胶前驱体决定,而干燥方法则是影响气凝胶结构的最主要因素。因此,研究干燥方法对气凝胶结构的影响十分重要。

图 1 为木薯淀粉和不同干燥方法所制备淀粉基气凝胶的红外光谱图。从图中可以看出,2 种干燥方法制备的气凝胶与木薯淀粉的红外图谱基本一致。说明气凝胶的制备过程以及不同的干燥方法均不会改变木薯淀粉的化学结构。

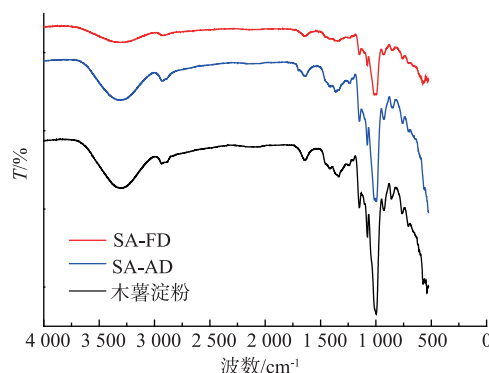


图 1 木薯淀粉、SA-AD 和 SA-FD 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of cassava starch, SA-AD and SA-FD

木薯淀粉、SA-AD 和 SA-FD 的 X 射线衍射谱图见图 2。木薯淀粉在 15.1°、17.2°、18.0°、23.1°有较强的衍射峰,为典型的 A 型晶体结构。结果与文献^[16-17]的报道一致。然而,2 种干燥方法制备的淀粉基气凝胶均呈现出无定形物质的“馒头峰”,属于木薯淀粉的特征衍射峰消失。原因是溶胶-凝胶过程破坏了木薯淀粉中的晶体结构,进而形成无定形结构的凝胶。随后的干燥过程除去凝胶中的水分,将其转变为无定形结构的气凝胶。不同干燥方法制备的气凝胶的 X 射线衍射谱图并无明显差异。

扫描电镜照片(图 3)显示,不同干燥方法制备的淀粉基气凝胶断面结构存在明显差异。SA-AD 断面的孔数量较少且大小不均匀,存在较多大孔(图 3(a))。原因可能是常压干燥过程产生巨大的干燥应

力,导致部分凝胶网络破裂和塌陷。因此,一方面较大的孔洞出现,另一方面孔隙率相应减少。与之不同的是,SA-FD的断面较为规整,不仅成孔数量较多,而且大小较均匀(图3(b))。原因是冷冻使凝胶中形成大量冰晶,在真空条件下冰晶从凝胶中直接升华为气体,使凝胶的三维结构得到较好保持,为下一步制备多孔结构的碳气凝胶奠定了良好的基础。

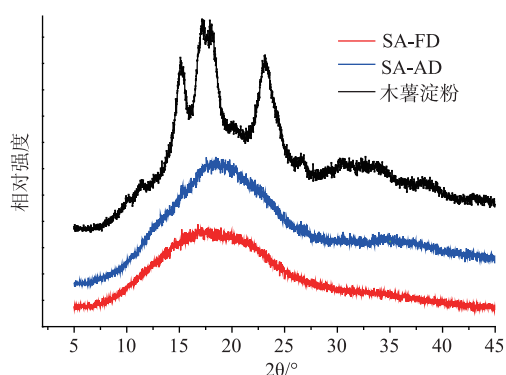


图2 木薯淀粉、SA-AD和SA-FD的X射线衍射谱图
Fig. 2 XRD patterns of cassava starch, SA-AD and SA-FD

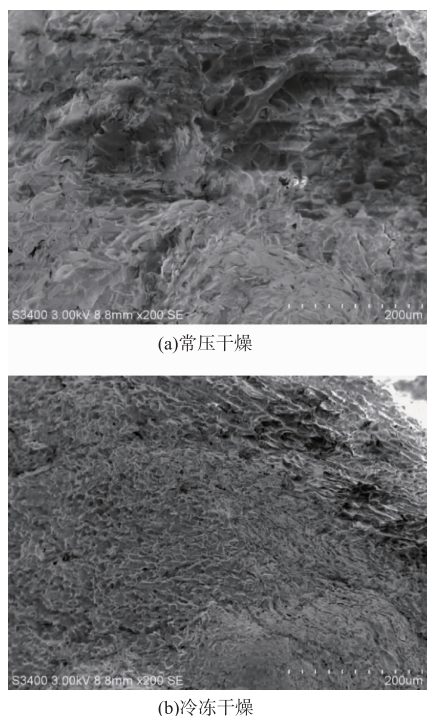


图3 不同干燥方法制备淀粉基气凝胶的扫描电镜照片
(2 000×)

Fig. 3 SEM images (2 000×) of starch-based aerogels prepared by different drying methods

2.2 碳气凝胶的表征

碳气凝胶的比表面积、孔容积和孔径分布等结

构参数是影响其使用性能的重要因素。为比较干燥方法对淀粉基碳气凝胶结构的影响,采用全自动物理/化学吸附仪对碳气凝胶进行表征,结果见图4和表1。

图4为SCA-AD和SCA-FA的氮气吸附-脱附等温线。由图中可以看出, N_2 吸附量在较低相对压力区($P/P_0 < 0.02$)急剧增加,说明了两种材料中以微孔为主。另外,等温线均出现了滞后回线(脱附与吸附曲线不重叠),这是由于材料中介孔发生了毛细凝聚现象^[8],这说明材料中存在介孔。较低相对压力区内SCA-FA对 N_2 的吸附量比SCA-AD的要大,初步说明前者比后者有更丰富的孔隙结构和更大的比表面积。

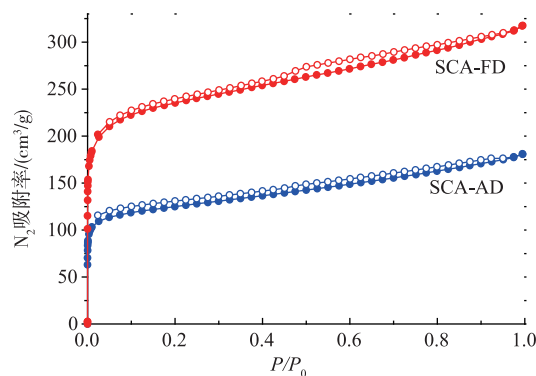


图4 SCA-AD和SCA-FA的吸脱附等温线

Fig. 4 Adsorption/desorption isotherms of SCA-AD and SCA-FD

表1为孔结构分析数据。结果显示,SCA-FD与SCA-AD相比,比表面积由 $474.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $887.4 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积由 $0.253 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.444 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔孔容积由 $0.139 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.274 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔孔容积比率由54.9%增加至61.7%。在Chang等^[15]的研究中,未活化的常压干燥淀粉基碳气凝胶的比表面积和孔容积分别为 $137 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.088 \text{ cm}^3/\text{g}$,均低于本研究的结果。杨伟等^[19]对超临界干燥法和冷冻干燥法制备间二苯酚-甲醛碳气凝胶进行比较发现,冷冻干燥法制备碳气凝胶的比表面积($959.27 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔容积($1.41 \text{ cm}^3/\text{g}$)仅略低于超临界干燥法($1017.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.59 \text{ cm}^3/\text{g}$)。上述结果说明,冷冻干燥有利于气凝胶的成孔、护孔,能保持良好的孔架结构,经碳化后所得的碳气凝胶具有较丰富的微孔结构,从而得到较高的比表面和孔容积。

表 1 淀粉基碳气凝胶的结构参数

Table 1 Structural parameters of starch-based carbon aerogels

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔容积/ (cm ³ /g)	微孔孔容积/ (cm ³ /g)	微孔率/%
SCA-AD	474.6	0.253	0.139	54.9
SCA-FD	887.4	0.444	0.274	61.7

2.3 吸附试验

碳气凝胶具有高比表面积和孔容积,吸附能力很强,可作为吸附材料用于污水处理。以阳离子染料为模型污染物,研究不同干燥方法制备的淀粉基碳气凝胶的吸附能力。

首先以 SCA-FD 为吸附材料,考察 pH 值对淀粉基碳气凝胶吸附阳离子染料能力的影响。从图 5 中可以看出,pH 值对 SCA-FD 的吸附能力具有重要的影响。从总体上看,阳离子染料吸附量随着 pH 值增大而增大,但增大的幅度有所不同。具体地,在 pH<7 时吸附量提高较小,但 pH>7 时吸附量大幅提升。当 pH 为 11 时,SCA-FD 对 MB、CV 和 MV 的吸附量均达到最大值。

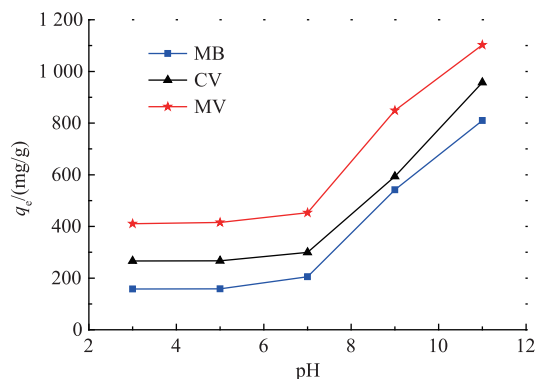


图 5 pH 值对淀粉基碳气凝胶吸附能力的影响

Fig. 5 Effect of pH value on the adsorption capacity of starch-based carbon aerogel

参考文献:

- [1] MEENA A K, MISHRA G, RAI P, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(1-2): 161-170.
- [2] SMIRNOVA A, DONG X, HARA H, et al. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(2): 149-158.
- [3] KABBOUR H, BAUMANN TF, SATCHER JH, et al. Toward new candidates for hydrogen storage: high-surface-area carbon aerogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(26): 6085-6087.
- [4] XIA Sanyu, CHEN Xiaodong, SONG Huaihe. Preparation of a micro-spherical carbon aerogel and its application as anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*,

其次,比较研究不同干燥方法所制备淀粉基碳气凝胶的吸附能力 (pH 11)。从图 6 中可以看出,SCA-FD 对 MB、CV 和 MV 3 种阳离子染料的吸附量分别为 810.9、957.4 mg/g 和 1 102.8 mg/g,均明显高于 SCA-AD。原因是 SCA-FD 具有更大的比表面积和孔容积,可吸附更多的染料。吸附试验结果与全自动物理吸附结果一致,进一步说明冷冻干燥能保持气凝胶的三维网络结构,从而有利于制备吸附能力更强的碳气凝胶。另外,文献^[20]报道的常压干燥间二苯酚-甲醛碳气凝胶的 MB 吸附量最大为 115.4 mg/g,低于作者研究的结果。

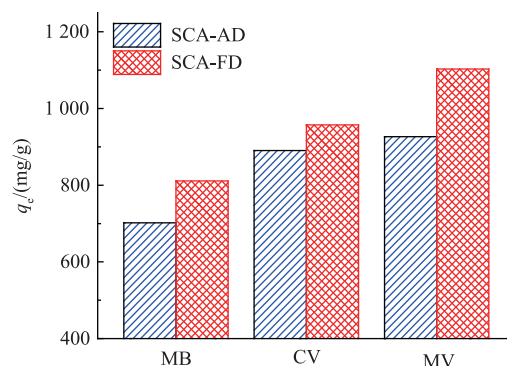


图 6 干燥方法对淀粉基碳气凝胶吸附能力的影响

Fig. 6 Effect of drying method on adsorption capacity of starch-based carbon aerogels

3 结语

冷冻干燥有利于保持凝胶的三维网络结构。与常压干燥相比,采用冷冻干燥方法制备的淀粉基气凝胶的成孔数量更多、尺寸更均匀,所对应的碳气凝胶具有更高的比表面积和孔容积,以及更强的阳离子染料吸附能力。

- 2006, 33(2):46-49. (in Chinese)
- [5] LI Wencui, GUO Shucui, ZHAO Xudong. Preparation of carbon aerogels using supercritical fluid drying technique [J]. **Carbon Techniques**, 2000(3):7-9. (in Chinese)
- [6] LIU Ning, WANG Junbing, WU Dingcai, et al. Capacitance properties of carbon aerogel spheres prepared by ambient pressure drying[J]. **Carbon Techniques**, 2010, 29(6):9-12. (in Chinese)
- [7] WU D, FU R, ZHANG S, et al. Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying [J]. **Carbon**, 2004, 42(10):2033-2039.
- [8] JOB N, THERY A, PIRARD R, et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels; influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials[J]. **Carbon**, 2005, 43(12):2481-2494.
- [9] HORIKAWA T, HAYASHI J, MUROYAMA K. Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel [J]. **Carbon**, 2004, 42(8):1625-1633.
- [10] YAN Hongmei, TANG Yongjian, WANG Chaoyang, et al. Characterization of resorcinol-formaldehyde aerogel powder [J]. **New Chemical Materials**, 2007, 35(7):29-30. (in Chinese)
- [11] CHIN S F, ROMAINOR A N B, PANG S C. Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity[J]. **Materials Letters**, 2014, 115(2):241-243.
- [12] RICCI A, BEMARDI L, GIOIA C, et al. Chitosan aerogel: A recyclable, heterogeneous organocatalyst for the asymmetric direct aldol reaction in water[J]. **Chemical Communications**, 2010, 46(34):6288-6290.
- [13] ALNAIEF M, ALZAITOUN M, GARCIA-GONZALEZ C, et al. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2011, 84(3):1011-1018.
- [14] GARCIA-GONZALEZ C, UY J, ALNAIEF M, et al. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method[J]. **Carbohydrate polymers**, 2012, 88(4):1378-1386.
- [15] CHANG X, CHEN D, JIAO X. Starch-derived carbon aerogels with high-performance for sorption of cationic dyes[J]. **Polymer**, 2010, 51(51):3801-3807.
- [16] HUANG Zuqiang, HU Huayu, TONG Zhangfa, et al. Effect of mechanical activation on the transparency of cassava starch paste [J]. **The Chinese Journal of Process Engineering**, 2006, 6(3):427-430. (in Chinese)
- [17] LI Bin, WANG Jinpeng, Xie Zhengjun, et al. Study on preparation of cross-linked cassava starch octenyl succinate by the method of extrusion and structure characterization [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(8):802-809. (in Chinese)
- [18] OH GH, CHONG RP. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity [J]. **Fuel**, 2002, 81(3):327-336.
- [19] YANG Wei, CHEN Shengzhou, XUE Jianjun, et al. Effects of different carbon aerogel conductive agents on performance of Li-MnO₂ battery[J]. **Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)**, 2015, 43(6):37-41. (in Chinese)
- [20] SHAO Yan, LI Yibiao, WANG Hongyan, et al. Study on modification and adsorption application of carbon aerogels in dye wastewater[J]. **Inorganic Chemicals Industry**, 2015, 47(8):60-64. (in Chinese)