

引文格式:刘伟峰,赵宗彬.碳气凝胶块体材料的构建及其在煤化工精细分离中的应用[J].太原理工大学学报,2022,53(3):371-381.

LIU Weifeng,ZHAO Zongbin. Construction of carbon aerogel monoliths and their application in fine separation of coal chemical industry[J]. Journal of Taiyuan University of Technology,2022,53(3):371-381.

碳气凝胶块体材料的构建及其在 煤化工精细分离中的应用

刘伟峰¹,赵宗彬²

(1. 太原理工大学 a. 新型碳材料研究院,b. 材料科学与工程学院,太原 030024;
2. 大连理工大学 化工学院,辽宁 大连 116023)

摘 要:碳气凝胶是一种具有低密度、大比表面积、丰富的孔隙结构、高导电性、化学稳定性、环境相容性、可调节的表面化学、以及可控结构等特点的三维多孔材料。这些性质使碳气凝胶具有良好的吸附性能,因此其被广泛应用于煤化工中各类污染物的处理。基于此,对碳气凝胶块体材料的构建及其在煤化工精细分离中的应用进行综述。首先,介绍了碳气凝胶的构建策略;其次,综述了碳气凝胶在煤化工精细分离中的应用进展,重点总结了其对煤基液体污染物、煤基固废中高值资源以及煤化工过程产生废气的脱除和回收。最后,给出目前碳气凝胶在煤化工精细分离应用中面临的问题,并对其未来发展方向进行展望。

关键词:碳气凝胶;块体材料;吸附分离;煤化工

中图分类号:TB321 **文献标识码:**A

DOI:10.16355/j.cnki.issn1007-9432tyut.2022.03.003 **文章编号:**1007-9432(2022)03-0371-11

Construction of Carbon Aerogel Monoliths and Their Application in Fine Separation of Coal Chemical Industry

LIU Weifeng¹, ZHAO Zongbin²

(1a. Institute of New Carbon Materials, 1b. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Carbon aerogels are three-dimensional porous materials with low density, large specific surface area, abundant pore structure, high electrical conductivity, chemical stability, environmental compatibility, tunable surface chemistry, and controllable structure. These properties give carbon aerogels excellent adsorption properties. Carbon aerogels are widely used in the treatment of various pollutants in coal chemical industry. Based on this, this paper reviews the construction of carbon aerogel monolithic materials and their application in fine separation of coal chemical industry. First, the construction strategies of carbon aerogels are introduced. Second, the application progress of carbon aerogels in fine separation of coal chemical industry is re-

收稿日期:2022-03-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51972221,51902222);山西省重点研发计划(国际合作)资助项目(201903D421077);银川市科技局重点计划资助项目(2021ZD08);山西省高等学校科技创新资助项目(2019L0255,2020L0097)

第一作者:刘伟峰(1986—),副教授,主要从事碳功能材料研究,(E-mail)liuweifeng@tyut.edu.cn

通信作者:赵宗彬(1965—),教授,博士生导师,主要从事碳纳米材料研究,(E-mail)zbzhao@dlut.edu.cn

viewed. The recovery and removal of high-value resources in coal-based liquid pollutants, solid wastes, and gaseous emissions are summarized. Finally, the present situations, problems, and prospects are analyzed.

Keywords: carbon aerogel; monolithic material; adsorption separation; coal chemical industry

碳气凝胶是一种具有连续三维网络结构(3D)的块状多孔纳米碳材料,具有显著的物理化学性质,包括低密度、大比表面积、丰富的孔隙结构、高导电性、化学稳定性、环境兼容性、可调节的表面化学性质以及可控的结构特征等。这些属性赋予了碳气凝胶优异的吸附、催化、能源存储/转换等性能表现。因此,碳气凝胶被广泛应用于环境化学、精细化工、生物医药等领域。

由于碳气凝胶中存在具有开放孔隙的三维层次结构,有助于客体分子/离子进入内部结构。这使得碳气凝胶成为最受欢迎的吸附分离材料之一。因此,碳气凝胶被广泛应用于油水分离、重金属离子去除、挥发性有机化合物(VOCs)去除、二氧化碳(CO₂)捕获、氮氧化物(NO_x)去除等。

中国作为“富煤贫油少气”的典型代表国,是全球煤炭储量、产量和消费的大国。在可持续发展和“双碳”目标的大背景下,精细化日益成为煤化工行业转型升级的必由之路。战略目标对煤炭作为能源的使用提出了严格要求。在压减煤炭能源使用的过程中,煤化工精细分离产业的推广发展,将同时完成能源结构减碳和化工领域补齐缺口的双重作用。同时,煤炭是重要的资源宝库,煤化工过程中产生的煤基液体中,甚至固态废弃物中,都蕴含了丰富的高值资源,这些资源可为新能源、化学品等领域提供极为重要的基础材料来源。因此,实现其中高值资源的高效分离富集,成为煤化工领域精细分离面临的重大课题。

基于此,本文重点综述了 3D 碳气凝胶宏观块体材料的构建策略,及其作为吸附分离材料在煤化工精细分离中的应用,如图 1 所示,并明确了碳气凝胶宏观块体材料目前存在的问题及未来发展方向,旨在为后续开展研究工作提供指导和方向。

1 碳气凝胶的构建

根据前驱体的不同,碳气凝胶主要分为有机基碳气凝胶、碳纳米管基碳气凝胶、碳纤维基碳气凝胶、生物质基碳气凝胶和石墨烯基碳气凝胶等。基于前驱体的性质特征,碳气凝胶的构建策略主要包括两条路线:1) 通过溶胶-凝胶等有机聚合反应合

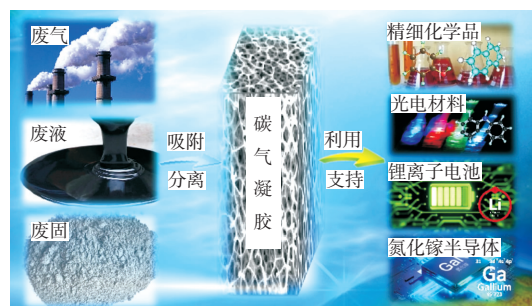


图 1 碳气凝胶在煤化工精细分离中的应用

Fig. 1 Application of carbon aerogel in fine separation of coal chemical industry

成有机凝胶,然后利用冷冻或超临界干燥等方式得到气凝胶,最后通过高温等炭化方式得到碳气凝胶;2) 以初级碳纳米材料石墨烯、碳纳米管等为结构单元,通过不同维度的组装方式,构建三维块状碳气凝胶。

1.1 热解或炭化有机气凝胶制备碳气凝胶

碳气凝胶最早于 1989 年由美国的 Pekala 以间苯二酚和甲醛为原料,在碱性条件下经溶胶-凝胶过程和超临界干燥制得的气凝胶经炭化得到^[1]。之后各类单体不断涌出,如三聚氰胺甲醛(MF)^[2-3]、酚醛(PF)^[4]、甲酚甲醛(CF)^[5]、酚醛糠醛^[6],和一些聚合物,如聚丙烯腈^[7]、聚苯乙烯^[8]和聚氨酯。该类气凝胶制备包括三个步骤:溶胶-凝胶、干燥和炭化。具体的制备工艺如图 2 所示^[9],在溶胶-凝胶阶段,通过聚合和分子交联形成水凝胶。聚合包括三个独立的化学反应。首先,由醛衍生的羟甲基(—CH₂OH)和羟基通过加成反应引入。羟甲基间苯二酚随后缩合生成亚甲基(—CH₂—)和亚甲基醚(—CH₂OCH₂—)桥,通过交联以及凝胶过程得到三维水凝胶结构。氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸钾(K₂CO₃)

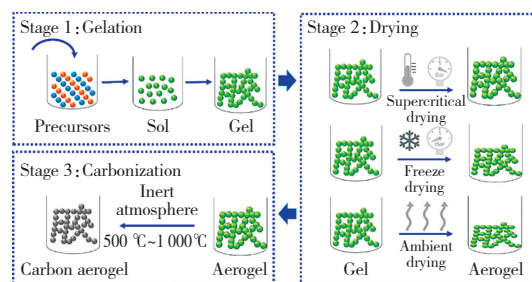


图 2 碳气凝胶的一般制备工艺^[9]

Fig. 2 General preparation process of carbon aerogel^[9]

和氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)作为碱性催化剂用于加成步骤^[10]。随后通过冷冻干燥、超临界干燥以及常温干燥等干燥方式将水凝胶中的溶剂去除,从而得到干燥的凝胶结构^[11]。干燥过程后,在惰性气氛(N_2 或Ar)及高温条件下,气凝胶中氢和氧的官能团分解成气体,留下多孔的碳质三维网络,从而形成碳气凝胶^[12]。

KIM et al^[13]以间苯三酚与甲醛为溶胶-凝胶缩聚反应的原料、KOH为催化剂,二氧化碳超临界干燥制得间苯三酚-甲醛(PF)有机气凝胶。PF有机气凝胶在He流下热解得到碳气凝胶。ZHU et al^[14]利用间苯二酚与甲醛水溶液缩合形成有机气凝胶,通过热解法制备了不同密度的碳气凝胶,其密度可低至 20 mg/cm^3 。YU et al^[15]通过溶剂热法制备各种一维纳米材料模板化的典型酚醛树脂纳米纤维气凝胶。在这种坚固的硬质气凝胶中,由于硬质碳纳米纤维的存在以及纳米纤维之间丰富的焊接接头,使得硬质碳气凝胶表现出强健稳定的力学性能,包括超弹性、高强度、极快的恢复速度(860 mm/s)和低的能量损失系数(<0.16)。在50%应变条件下循环 10^4 次,碳气凝胶的塑性变形仅为2%,原始应力保留93%如图3所示。硬质碳气凝胶在液氮等恶劣条件下仍能保持超弹性。

1.2 组装纳米碳结构单元构建碳气凝胶

除了传统的热解有机气凝胶制备碳气凝胶,石墨烯片、碳纳米管(CNTs)、碳纳米球和天然生物物质也被认为是比传统聚合物制备更简单的前驱体^[16]。目前石墨烯气凝胶的制备方法有很多,例如间隔支撑、溶胶-凝胶、自支撑、模板和基板技术。碳纳米管基气凝胶是理想的导电材料^[17]。分散的纳米管可以通过化学或物理作用自组装成三维凝胶结构。因此,碳纳米管单元的交联将通过降低溶剂浓度或使用化学黏合剂来增加。按照上述相同的整体流程,自组装石墨烯纳米结构的开发也是可行的。也就是说,通过可控还原氧化石墨烯分散体,可通过交联石墨烯薄片实现三维多孔结构。

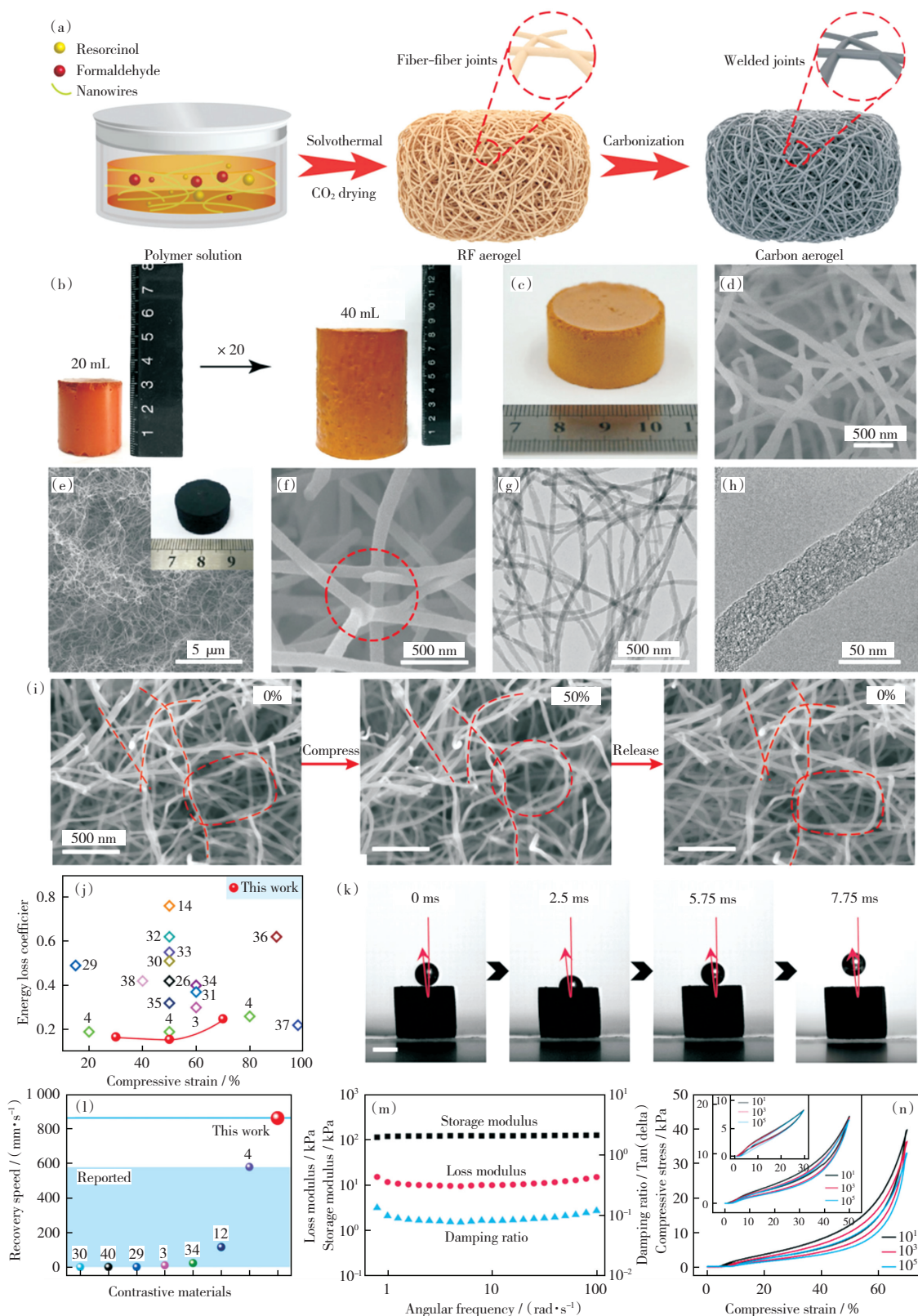
石墨烯基气凝胶是指石墨烯片层之间或以石墨烯为主体辅以其他物质分子在特定的条件下互相连接形成的3D多孔网状材料^[18],其结构示意图如图4所示。

KANG et al^[19]利用酸诱导机制以柠檬酸铵为还原剂形成石墨烯基气凝胶,整个自组装过程离不开氧化石墨烯(GO)片层含氧官能团与柠檬酸铵分子间酰氧断键、烷氧断键以及酰胺化反应等多种作

用的相互协同。ZHANG et al^[20]采用间隔层功能化-冻干-退火处理的方法制备了具有三维分层结构、高压缩性和优良电容性能的氮掺杂碳微球/石墨烯气凝胶(N-CMS/GA)如图5(a)所示。N-CMS/GA的杨氏模量为 8.7 kPa ,即使压缩到 $\epsilon=90\%$,仍能反弹到接近初始体积的水平。KANG et al^[21]基于带负电的GO和带正电的磁性碳纳米球(MC-NS),提出将柠檬酸铵作为弱还原剂和氮源,经一步水热原位静电自组装法在弱碱性体系中制备自支撑氮掺杂磁性碳纳米球/石墨烯复合气凝胶(MCNS/NGA)如图5(b)所示。该复合气凝胶具有低密度(约 12.07 mg/cm^3)、超弹性(压缩应变为95%)、高比表面积($787.92 \text{ m}^2/\text{g}$)和良好的磁性能(磁饱和强度 22.47 emu/g)。ZHANG et al^[22]利用脉冲电聚合技术首次合成了一种新型电活性聚吡咯/石墨烯气凝胶(PGO@GA)如图5(c)所示。该技术的关断时间使得聚吡咯(PPy)形成更稳定的结构排列,同时通过将氧化石墨烯固定在聚吡咯链之间,提高了其电子传输性能。

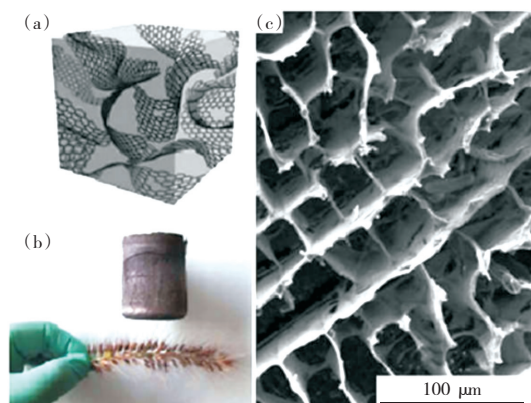
多孔碳纳米球具有大的空隙率、高的比表面积、低的密度、稳定的物理化学性质、优良的导电性和高的生物相容性等特点,已被广泛应用于催化、吸附分离以及药物储存和输送。ZHANG et al^[23]通过葡萄糖、硼砂和聚乙烯醇混合物的水热反应制备一种块体多孔碳纳米球凝胶(PCNS-gel)。PCNS-gel具有稳定的硼-碳网格结构,多孔碳纳米球均匀分布于其上,硼-碳网格为载体提供了稳定的支撑结构,多孔碳纳米球为基质提供了丰富的孔结构。PCNS-gel的比表面积达到 $659.9 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积 $1.02 \text{ cm}^3/\text{g}$,介孔约占80%,含有丰富的含氧官能团。

与石墨烯相似,碳纳米管也是合成多孔、轻质三维结构的可行材料。GUI et al^[24]报告了一种海绵状块体材料的合成,这种材料由自组装的相互连接的碳纳米管骨架组成,其密度接近最轻的气凝胶,孔隙率 $>99\%$,同时具有高结构灵活性和坚固性,以及对原始形态的有机物的润湿性。WANG et al^[25]研发了一种高弹性碳纳米管气凝胶的高效低成本制备技术,每次可以制备 1.5 m 长、 1 m 宽、 $5\sim 10 \text{ cm}$ 厚的超轻碳纳米管气凝胶。其利用化学沉积直接在气相中生长出碳纳米管气凝胶。而后利用二次生长工艺在气凝胶中碳纳米管搭接点处将碳管焊接在一起使形状固定。其具有超高的结构稳定性和弹性,可以随意弯折挤压,在拉伸25%、压缩95%的情况下不坍塌并在撤去施加力的情况下可以立即恢复其原

图 3 硬质碳气凝胶的制备、结构表征和性能评价^[15]Fig. 3 Preparation, structural characterization, and performance evaluation of hard carbon aerogels^[15]

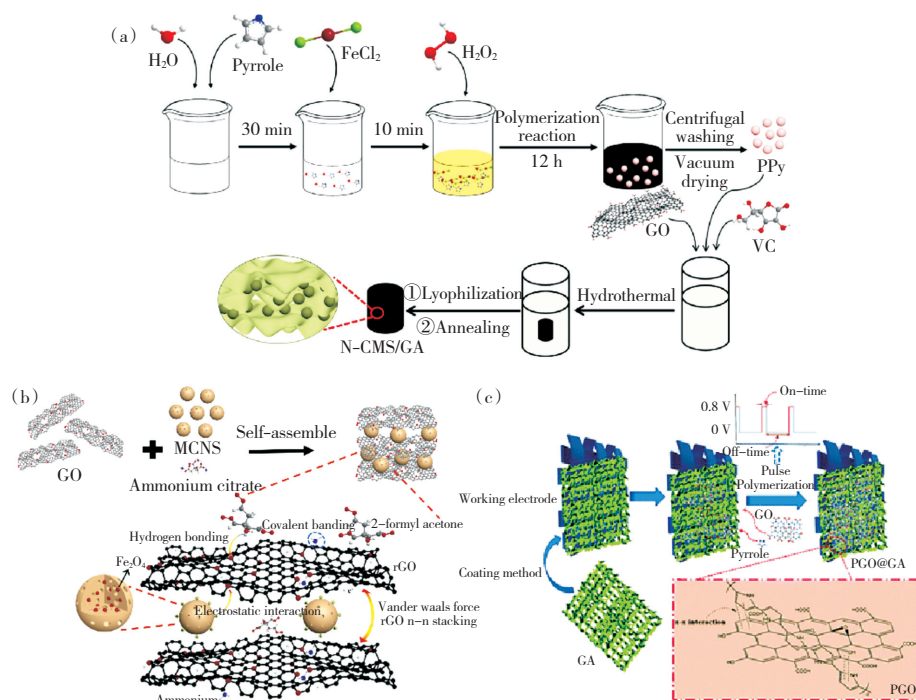
始形状。LUO et al^[26] 通过将超定向碳纳米管 (CNT) 膜浸泡在 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 混合溶液中, 自发膨胀, 然后低温干燥, 构建了一种新颖而简单的超

轻 3D 纯碳纳米管气凝胶。碳纳米管气凝胶具有极低的表观密度 (0.12 mg/cm³)、超高孔隙率 (99.95%)、高的比表面积 (298 m²/g) 以及以巨大超薄碳纳米管

图4 石墨烯气凝胶的结构示意图^[19]Fig. 4 Schematic diagram of the structure of graphene aerogel^[19]

片为细胞壁的分层细胞结构如图6所示。石墨烯纳米带(GNRs)巧妙地结合了碳纳米管(CNTs)和石墨烯片的结构和性能,与不规则尺寸和形状的脱落石墨烯片相比,它们具有水平的晶体表面,可以拉长成具有高纵横比的一维结构。PENG et al^[27]报道了一种原位解压缩方法,直接将碳纳米管海绵转化为GNR或GNR-碳纳米管混合气凝胶,这种气凝胶继承了原始碳纳米管海绵的三维网络和高孔隙度。具有增强表面积和化学功能的GNR气凝胶可以作为超级电容电极和多孔支架,直接渗透制备增强纳米复合材料,强度和韧性显著提高。

目前,还有其他多种类型的碳气凝胶已经被制

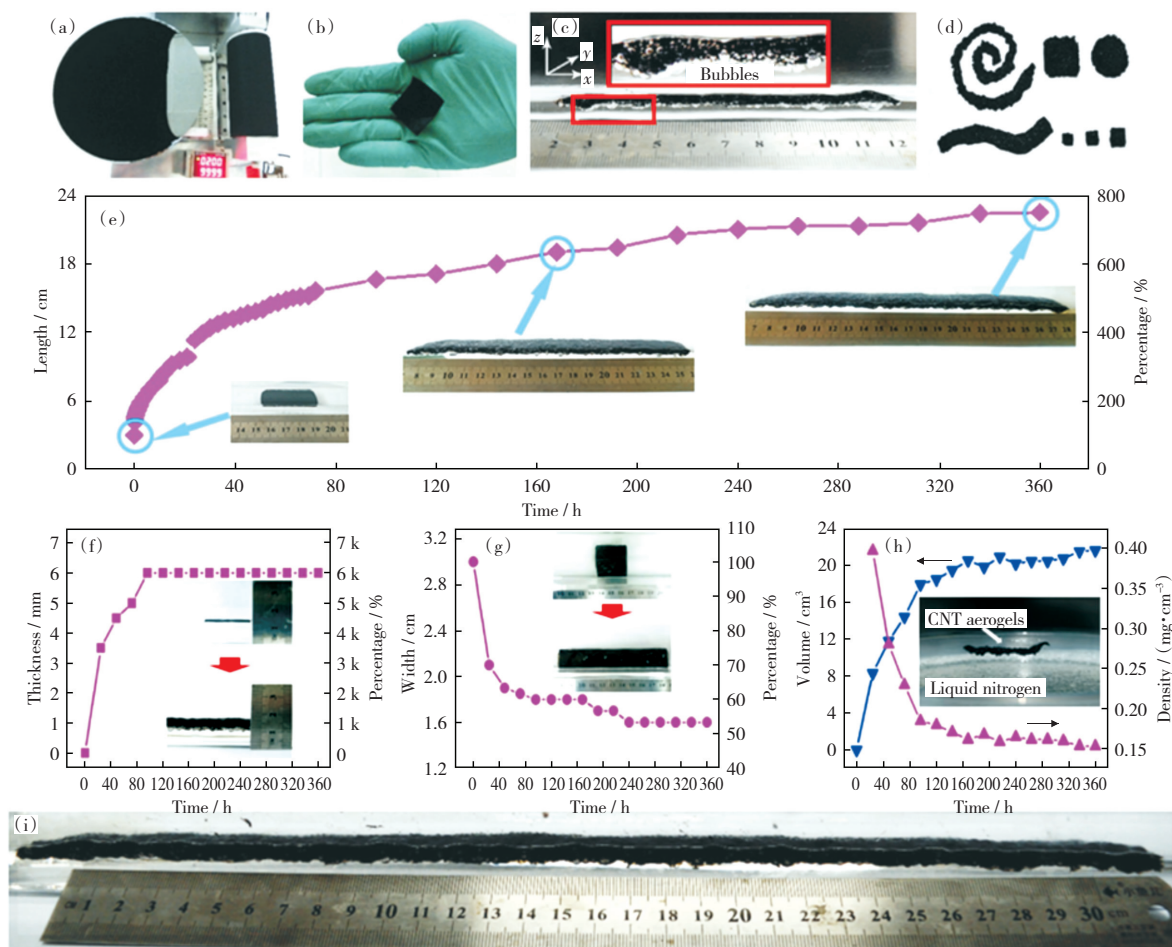
图5 (a) N-CMS/GA 制备流程图^[21]; (b) MCNS/NGA 制备机理图^[22]; (c) PGO@GA 制备流程图^[23]Fig. 5 (a) Flow chart of the preparation of N-CMS/GA^[21]; (b) Preparation mechanism of MCNS/NGA^[22];(c) Flow chart of the preparation of PGO@GA^[23]

备出来。CHEN et al^[28]提出了一种简单、可持续的方法,利用纤维素纳米纤维(CNFs)和木质素制备具有管胞状结构的弹性碳气凝胶。柔性的CNFs缠绕组装成一个相互连接的框架,而具有高热稳定性和良好刚度的木质素可以防止框架在退火过程中出现严重的结构收缩。这一策略显著降低了CNFs网络的热变形,从而产生了一种轻质和弹性的碳气凝胶。LI et al^[29]报道了一种保留形态可伸缩的炭化方法,通过化学热解的方式将一种结构生物材料(如细菌纤维素)热转化为石墨碳纳米纤维气凝胶。所制备的碳气凝胶完美地继承了细菌纤维素从宏观到微观的层次结构,具有显著的热机械性能。特别是,在

2×10^6 压缩周期后不发生塑性变形,在 $-100 \sim 500$ °C 温度范围内保持超弹性不变。

2 碳气凝胶在煤化工精细分离中的应用

碳气凝胶中具有开放孔隙的三维层次结构,有助于客体分子/离子进入内部结构。这使得碳气凝胶成为最受欢迎的吸附分离材料之一。因此,碳气凝胶被广泛应用于油水分离、重金属离子去除、挥发性有机化合物(VOCs)去除、二氧化碳(CO₂)捕获、氮氧化物(NO_x)去除等。因此,其在煤化工精细分离中有广阔的应用前景。

图 6 不同形状和密度的 3D 超轻碳纳米管气凝胶^[26]Fig. 6 3D ultra-light carbon nanotube aerogels with different shapes and densities^[26]

2.1 碳气凝胶用于煤基液体中污染物的深度分离去除

在煤炼焦以及煤气净化过程中会产生大量的焦化废水,是一种典型的有毒难降解的有机废水。吸附法被广泛应用于深度处理焦化废水。作为一种多孔吸附材料,碳气凝胶对于从液体中分离污染物具有重大应用前景,因为它容易操作、吸附快速,且具有选择性和可回收性^[30]。高孔隙率的碳气凝胶提高了煤基液体中污染物分离的效率和选择性。

KANG et al^[19]以一种简单、高效的酸诱导一锅法与真空冷冻干燥工艺相结合制备磁性氧化石墨烯气凝胶(MGOA),MGOA 表现出较高的吸附能力,在 298 K、pH=7、喹啉初始质量浓度为 50 mg/L 时,MGOA 对喹啉的吸附量 q_e 为 103 mg/g、分配系数(PC)为 $0.689 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$,优于大多数文献报道的吸附剂,如图 7(a)所示。MGOA 具有一定的工业应用潜力,经过 8 个吸附-脱附循环,MGOA 仍保留约 89.54% 的原始吸附容量,其出色的结构稳定性赋予了 MGOA 良好的再生性。为了进一步强化吸附性能,KANG et al^[31]通过原位还原

组装策略将中空碳纳米球嵌入 3D 石墨烯网络中,合成具有大比表面积、理想孔结构和高电导率的分层纳米复合材料——HCNS/NGA,并考察其对喹啉的吸附能力和再生性能。在 298 K、pH=7、喹啉初始质量浓度为 50 mg/L 时,HCNS/NGA 对喹啉的吸附量 q_e (138.37 mg/g) 最高如图 7(b)所示,且分配系数 PC ($2.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) 优于先前报道的多数吸附剂。ZHANG et al^[23]制备了一种块体多孔碳纳米球凝胶,材料对苯酚的吸附容量为 19.90 mg/g。在此基础上,ZHANG et al 以制备的 PCNS-gel 为载体,苯酚为模板分子,甲基丙烯酸为功能单体,制备了一种多孔碳纳米球凝胶表面分子印迹聚合物(SMIP@PCNS-gel)。表面分子印迹化处理后的材料完整保持了硼-碳网格的结构,在多孔碳纳米球表面形成了印迹层,如图 7(c)所示。由于此印迹层的存在,SMIP@PCNS-gel 对水溶液中苯酚的吸附量为 64.02 mg/g,对对苯二酚、对硝基苯酚、对叔丁基苯酚的选择因子分别为 3.04、16.50 和 3.93。得益于块状载体,经过 10 次吸附-脱附再生实

验吸附容量仅损失 10%, 表明 SMIP@PCNS-gel 不仅具有大的吸附容量, 还拥有对苯酚的特异选择性和优秀的再生性能。吕文刚等^[32]以 GO 为前驱体, 引入还原剂抗坏血酸(LAA)和交联剂聚乙二醇(PEG), 制备具有良好结构稳定性和亲水性的聚乙

二醇/石墨烯气凝胶(LPGA), 并用于水中喹啉的吸附。在此基础上, 结合表面分子印迹技术, 以该 LP-GA 为基质载体, 合成具有易固液分离、高吸附容量、可选择性吸附喹啉的表面分子印迹材料(MAA/LPGA)。

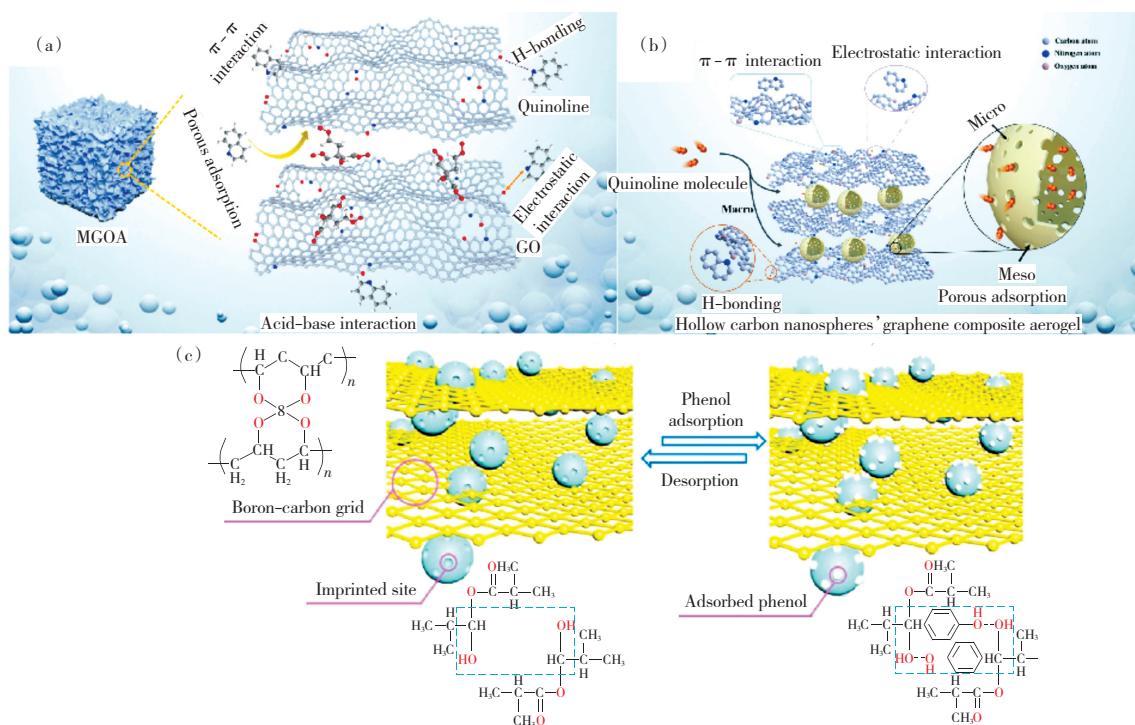


图 7 (a) MGOA 的吸附机理示意图^[20]; (b) HCNS/NGA 的分级多孔结构以及吸附机理图^[31]; (c) SMIP@PCNS-gel 的结构示意图^[24]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the adsorption mechanism of MGOA^[20]; (b) Hierarchical porous structure of HCNS/NGA and adsorption mechanism diagram^[31]; (c) Schematic diagram of the structure of SMIP@PCNS-gel^[24]

2.2 碳气凝胶用于煤基固废中高值资源的高效分离富集

煤基固废是煤炭开采、加工过程中产生的一类难以利用的工业固体废弃物, 主要包括煤矸石、粉煤灰、煤气化渣等。在这些煤基固废中含有丰富的锂、镓、镍等稀有元素, 可以对其进行有价金属的回收。碳气凝胶因其多孔结构、大比表面积、高孔隙率以及丰富表面官能团可控而被广泛应用于金属离子吸附。

赵宏^[33]以三羟甲基氨基甲烷(Tris)和二氧化硫脲(TUD)作为还原剂、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为辅助交联剂、GO 作为前驱体, 采用液相自组装技术合成两种石墨烯气凝胶(DMF-Tris/GAs 和 DMF-TUD/GAs), 并将它们作为载体, 通过表面离子印迹技术分别制备具有一定分离回收 Li^+ 能力的离子印迹聚合物材料(IIP-DMF-Tris/GAs 和 IIP-DMF-TUD/GA). Li^+ 相对于 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 的选择性系数分别为 10.0、5.71 和 4.0, 经 6 次吸

附-解吸循环后, 对 Li^+ 的吸附容量仅下降 9.0%. ZHANG et al^[34]采用脉冲电聚合和表面离子印迹技术相结合的方法, 开发了一种新型离子印迹石墨烯基混合气凝胶(LIIP@N-CMS/GA), 该印迹膜由聚吡咯(PPy)、氧化石墨烯(GO)、苯并 12-冠 4 醚(B12C4)和氮掺杂碳微球/石墨烯气凝胶(N-CMS/GA)组成。通过整合电场驱动和 B12C4 对 Li^+ 的特异性识别, LIIP@N-CMS/GA 电极获得了优异的离子分离性能, 包括高吸附容量 41.05 mg/g、优越的留存比率(在经历 10 次电化学吸附解吸周期之后保持初始值的 91.7%)、平衡时间小于 2 h、对 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 具有相对较高的选择性分离系数(分别为 51.99、19.66、14.37 和 12.40), 作用机理和性能测试如图 8 所示。这些性能来源于具有优异导电性的 N-CMS/GA 多孔结构的协同效应、B12C4 对 Li^+ 的特异性识别以及电场驱动加速了离子输运和电子转移。因此, LIIP@N-CMS/GA 可以作为粉煤灰酸性环境下锂萃取的优秀候选材料。

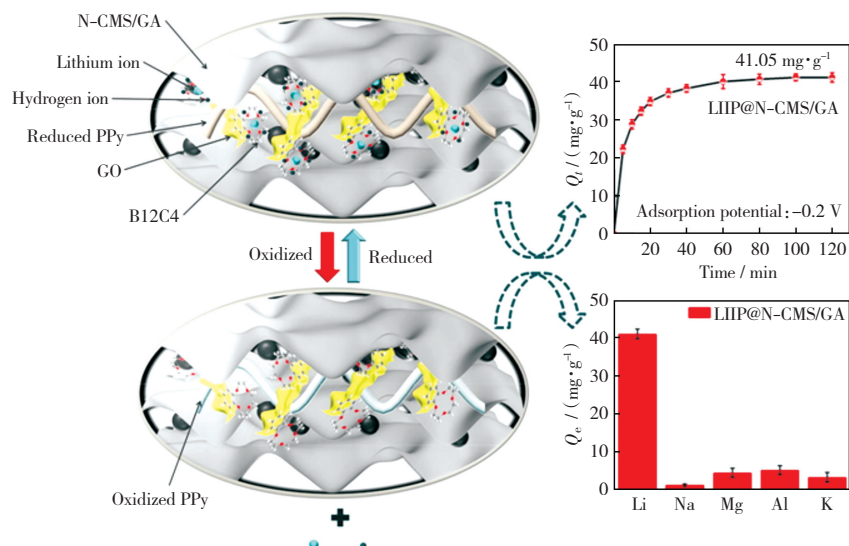


图 8 LIIP@N-CMS/GA 在电场驱动下的作用机理图、吸附性能和选择性测试结果^[34]

Fig. 8 Action diagram, adsorption performance, and selectivity of LIIP@N-CMS/GA driven by electric field^[34]

2.3 碳气凝胶用于煤化工气体的深度去除

煤化工生产中存在大量一氧化碳、苯类、硫化氢、多环芳烃等有毒有害气体,这些气体对人体健康和生态环境都有危害。因此,选择性去除该类气体非常重要。

碳气凝胶因其优越的性能而被认为是去除 VOC 的潜在吸附剂^[35]。例如, HAN et al^[36] 构建了一种三维分层多孔石墨烯气凝胶,用于高效吸附和预富集化学试剂。与普通石墨烯气凝胶相比,在相对湿度较高的条件下,所制备的气凝胶对 VOC 具有更高的吸附能力。这种能力是由于三维分层多孔结构促进了污染气体的扩散,并通过疏水相互作用扩大了 VOC 分子与活性吸附位点之间的相互作用。

煤炭燃烧发电和供暖都会释放出大量的 CO₂,

是温室气体的重要来源。在 21 世纪, CO₂ 浓度的增加成为人类面临的最严重的问题之一。ROBERTSON 和 MOKAYA^[37] 通过溶胶-凝胶法合成了碳气凝胶,经 KOH 活化后,孔容达到 2.03 cm³/g,比表面积为 1 980 m²/g。微孔隙率高达 87%,微孔隙分布集中在约 8~13 nm 处。碳气凝胶的 CO₂ 捕集能力高达 2.7~3.0 mmol/g。OH et al^[38] 构建了一种还原氧化石墨烯气凝胶,经功能化后,在 1.0 个大气压、25 °C 条件下, CO₂ 捕集能力达到 0.43 mmol/g,且具有较高的选择性如图 9 所示。同时, 98% 的 CO₂ 可以通过简单的压力波动轻松解吸。离散傅里叶变换(DFT)分析发现,通过石墨化氮化碳微孔边缘诱导的偶极子相互作用,提高了 CO₂ 吸附容量、选择性和再生能力。

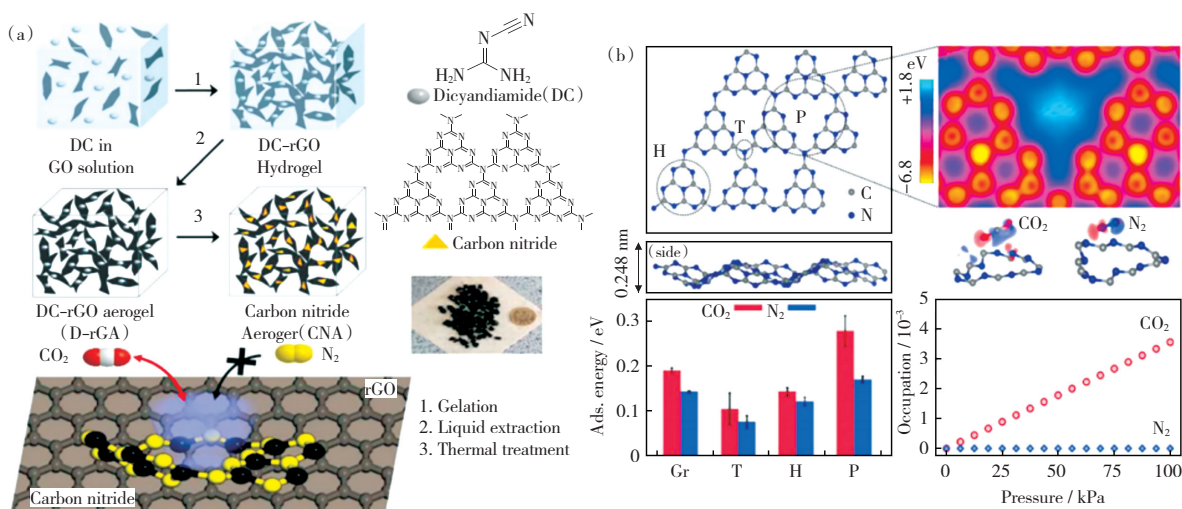


图 9 (a) 氮化碳气凝胶(CNA)的合成工艺; (b) 氮化碳气凝胶吸附气体的 DFT 分析^[38]

Fig. 9 (a) Synthesis process of carbon nitride aerogel (CNA); (b) DFT analysis of adsorbed gas on carbon nitride aerogel^[38]

WU et al^[39]将 Cu 纳米颗粒(NPs)插入到介孔碳气凝胶中,首次将其用于高效去除 H_2S 。该脱硫剂基于尺寸策略,通过在介孔碳气凝胶上插入铜纳米粒子来克服烧结问题并提高活性,实现中温条件下 H_2S 的高效脱除。PAN et al^[40]在此基础上制备了三维碱性石墨烯气凝胶,并证明其是 H_2S 氧化的高效催化剂,突破容量达到 3.19 g/g。此外,还提出了一种自由基诱导 H_2S 氧化的反应途径,即氧分子仅在石墨烯上被激活形成超氧自由基,从而诱导游离 HS^- 氧化成硫如图 10(a)所示。SUN et al^[41]将

脱硫技术与制备锂硫电池正极材料相结合,首先将静电纺丝碳纳米纤维胶化,进而制备得到氨基功能化的藕状碳纳米纤维(NH_2 -PLCNFs)。在不含金属的 NH_2 -PLCNFs 催化剂上, H_2S 选择性催化氧化生成单质硫(S),得到的载硫复合材料($S@NH_2$ -PLCNFs)进一步用作 LSB 的阴极如图 10(b)所示。 NH_2 -PLCNFs 能够高效地脱硫(脱除能力高达 3.46 g H_2S /g 催化剂),并且 S 在改性碳纳米纤维上具有较强的共价稳定性。

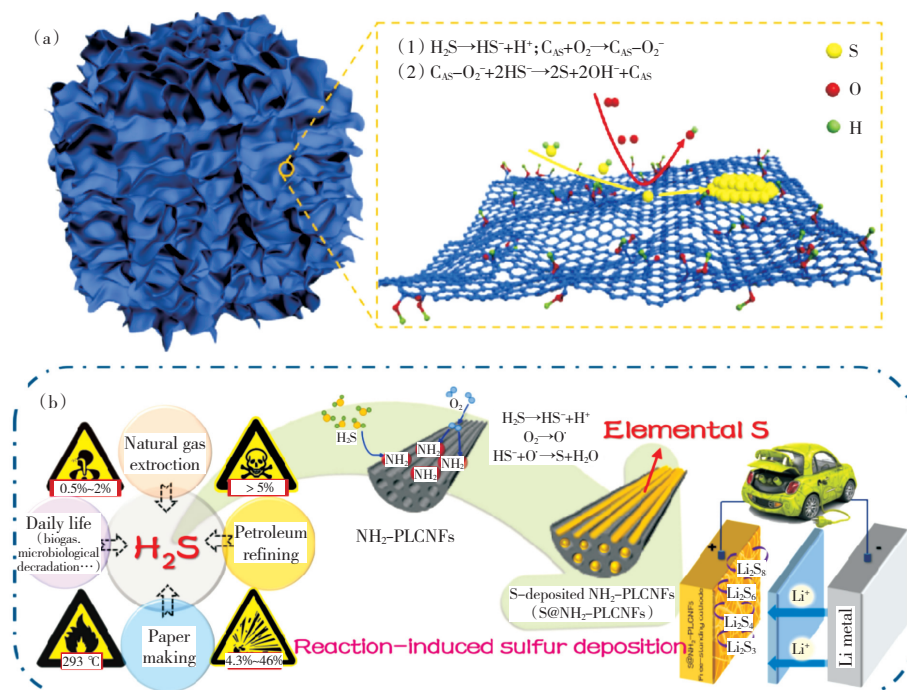


图 10 (a) 三维碱性石墨烯气凝胶中 H_2S 氧化的反应途径^[40]; (b) 实现高效脱硫和高性能 LBS 的集成策略^[41]

Fig. 10 (a) Reaction pathway for H_2S oxidation in 3D alkaline graphene aerogels^[40];

(b) Integrated strategy for efficient desulfurization and high-performance LBS^[41]

3 存在问题与展望

本文重点综述了 3D 碳气凝胶宏观块体材料的两类构建策略,及其作为吸附分离材料在煤化工精细分离(废液中的污染物、固废中的高值资源以及煤化工气体)中的应用。但纵观当前碳气凝胶的制备及在煤化工精细分离中的研究现状,还存在诸多未解决问题需要研究者继续努力,具体问题及展望如下:

1) 碳气凝胶的合成过程相当漫长,特别是超临界或冷冻干燥过程复杂、能耗高,而且大部分前体都相对昂贵,导致生产成本很高。开发和寻求更加便捷、周期短且成本低廉的制备流程和原料,成为碳气凝胶大规模广泛应用的首要任务。煤炭是我国重要的能源和资源,其高碳性直接决定了其可以作为制

备碳气凝胶的原料。煤基碳气凝胶用于煤化工精细分离,不仅材料制备成本低廉,而且真正意义实现了“以煤治煤”。

2) 许多原始的碳气凝胶机械性能较差,削弱了吸附剂的再生,特别是用于各种污染物的处理以及高值资源的回收。因此应该通过复合材料等方式增强其机械性能以使其在实际应用中具有更高的价值。比如,将热解炭化有机气凝胶和组装碳气凝胶两种策略结合,在组装碳气凝胶过程中通过溶胶凝胶等化学反应,引入共价键,实现机械性能的提高。

3) 多数碳气凝胶的孔隙结构为大孔,限制了其在某些应用中的选择性。因此应该清楚了解各种孔道结构在不同应用中的作用,根据处理物的不同,设计不同孔道结构的碳气凝胶。这就要求热解过程中

对温度、时间等参数进行精准调控;以及对组装过程中各组装结构单元的组成、尺度进行精确设计。

4) 结合所制备材料的各项性能,开发出针对性较强的吸附装置和脱附技术,充分利用材料的优势,

降低使用成本和难度,进而使得技术推广较易,利于企业挖潜增效。最终将碳气凝胶材料应用于煤化工产业,服务于新能源等产业,实现传统煤化工与新能源的有机融合。

参考文献:

- [1] PEKALA R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(9): 3221-3227.
- [2] RASINES G, LAVELA P, MACÍAS C, et al. N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions[J]. *Carbon*, 2015, 83: 262-274.
- [3] WEI Y, CHEN S, LIN W. Oxygen reduction on non-noble metal electrocatalysts supported on N-doped carbon aerogel composites[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 942-945.
- [4] SERAJI M M, KIANERSI S, HOSSEINI S H, et al. Performance evaluation of glass and rock wool fibers to improve thermal stability and mechanical strength of monolithic phenol-formaldehyde based carbon aerogels[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2018, 491: 89-97.
- [5] SUN Y L, DU W, FU P Q, et al. Primary and secondary aerosols in Beijing in winter: sources, variations and processes[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 16(13): 1-41.
- [6] LEVENTIS N, SADEKAR A, CHANDRASEKARAN N, et al. Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(9): 2790-2803.
- [7] FENG J, ZHANG C, FENG J, et al. Carbon aerogel composites prepared by ambient drying and using oxidized polyacrylonitrile fibers as reinforcements[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(12): 4796.
- [8] WILLIAMS J C, NGUYEN B N, MCCORKLE L, et al. Highly porous, rigid-rod polyamide aerogels with superior mechanical properties and unusually high thermal conductivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(2): 1801-1809.
- [9] GAN G, LI X, FAN S, et al. Carbon aerogels for environmental clean-up[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, (27): 3126-3141.
- [10] LEE J H, PARK S J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: a review[J]. *Carbon*, 2020, 163: 1-18.
- [11] WHITE R J, BRUN N, BUDARIN V L, et al. Always look on the "Light" side of life: sustainable carbon aerogels[J]. *ChemSuschem*, 2014, 7(3): 670-689.
- [12] ZHANG F, LIU T, ZHANG J, et al. The potassium hydroxide-urea synergy in improving the capacitive energy-storage performance of agar-derived carbon aerogels[J]. *Carbon*, 2019, 147: 451-459.
- [13] KIM H J, KIM J H, KIM W I, et al. Nanoporous phloroglucinol-formaldehyde carbon aerogels for electrochemical use[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2005, 22(5): 740-744.
- [14] ZHU J, YANG X, FU Z, et al. Facile fabrication of ultra-low density, high-surface-area, broadband antireflective carbon aerogels as ultra-black materials[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(5): 1217-1225.
- [15] YU Z L, QIN B, MA Z Y, et al. Superelastic hard carbon nanofiber aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(23): 1900651.
- [16] WU X L, WEN T, GUO H L, et al. Biomass-derived sponge-like carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3589-3597.
- [17] BRYNING M B, MILKIE D E, ISLAM M F, et al. Carbon nanotube aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(5): 661-664.
- [18] XU Y, SHENG K, LI C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [19] KANG W, CUI Y, YANG Y, et al. An acid induction strategy to construct an ultralight and durable amino-functionalized graphene oxide aerogel for enhanced quinoline pollutants extraction from coking wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128686.
- [20] ZHANG E, LIU W, LIU X, et al. A facile route to prepare nitrogen-doped carbon microspheres/graphene aerogel with high compressibility and superior capacitive property[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24: 101125.
- [21] KANG W, CUI Y, QIN L, et al. A novel robust adsorbent for efficient oil/water separation: Magnetic carbon nanospheres/graphene composite aerogel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122499.
- [22] ZHANG E, LIU W, LIU X, et al. Pulse electrochemical synthesis of polypyrrole/graphene oxide@graphene aerogel for high-performance supercapacitor[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(20): 11966-11970.
- [23] ZHANG J, QIN L, YANG Y, et al. Porous carbon nanospheres aerogel based molecularly imprinted polymer for efficient

- phenol adsorption and removal from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119029.
- [24] GUI X, WEI J, WANG K, et al. Carbon nanotube sponges[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(5): 617-621.
- [25] WANG H, LU W, DI J, et al. Ultra-lightweight and highly adaptive all-carbon elastic conductors with stable electrical resistance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(13): 1606220.
- [26] LUO Y, LUO S, WU H, et al. Self-expansion construction of ultralight carbon nanotube aerogels with a 3D and hierarchical cellular structure[J]. *Small*, 2017, 13(28): 1700966.
- [27] PENG Q, LI Y, HE X, et al. Graphene nanoribbon aerogels unzipped from carbon nanotube sponges[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(20): 3241-3247.
- [28] CHEN Z, ZHUO H, HU Y, et al. Wood-derived lightweight and elastic carbon aerogel for pressure sensing and energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(17): 1910292.
- [29] LI C, DING Y W, HU B C, et al. Temperature-invariant superelastic and fatigue resistant carbon nanofiber aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(2): 1904331.
- [30] MA Q, YU Y, SINDORO M, et al. Carbon-based functional materials derived from waste for water remediation and energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(13): 1605361.
- [31] KANG W, CUI Y, YANG Y, et al. Preparation of nitrogen-doped hollow carbon nanosphere/graphene composite aerogel for efficient removal of quinoline from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126160.
- [32] 吕文刚, 康伟伟, 赵宏, 等. 超亲水超轻聚乙二醇/石墨烯气凝胶对喹啉的吸附性能研究[J]. *太原理工大学学报*, 2021, 52(5): 693-701.
- LYU W G, KANG W W, ZHAO H, et al. Quinoline adsorption properties of super-hydrophilic and ultra-light polyethylene glycol/graphene aerogel[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2021, 52(5): 693-701.
- [33] 赵宏. 石墨烯气凝胶表面锂离子印迹材料的制备及其提锂性能[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [34] ZHANG E, LIU W, LIANG Q, et al. Selective recovery of Li^+ in acidic environment based on one novel electroactive Li^+ -imprinted graphene-based hybrid aerogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123948.
- [35] GAO B, YUAN G, REN L. Polydiacetylene-functionalized alumina aerogels as visually observable sensing materials for detecting VOCs concentration[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(9): 6698-6706.
- [36] HAN Q, YANG L, LIANG Q, et al. Three-dimensional hierarchical porous graphene aerogel for efficient adsorption and pre-concentration of chemical warfare agents[J]. *Carbon*, 2017, 122: 556-563.
- [37] ROBERTSON C, MOKAYA R. Microporous activated carbon aerogels via a simple subcritical drying route for CO_2 capture and hydrogen storage[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 179(Complete): 151-156.
- [38] OH Y, LE V D, MAITI U N, et al. Selective and regenerative carbon dioxide capture by highly polarizing porous carbon nitride[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 9148-9157.
- [39] WU J, YANG S, LIU Q, et al. Cu nanoparticles inlaid mesoporous carbon aerogels as a high performance desulfurizer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 5370-5378.
- [40] PAN Y, CHEN M, HU M, et al. Probing the room-temperature oxidative desulfurization activity of three-dimensional alkaline graphene aerogel[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 262: 118266.
- [41] SUN M, WANG X, LI Y, et al. Integration of desulfurization and lithium-sulfur batteries enabled by amino-functionalized porous carbon nanofibers[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, doi. org/10. 1002/ eem2. 12349.

(编辑: 杨 鹏)