

Nanofibers

电纺纳米纤维

在环境催化和能量存储中的应用

郭泽宇 楠 顶 著

贵大图书馆



科学出版社

电纺纳米纤维在环境催化 和能量存储中的应用

郭泽宇 楠 顶 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书从环境污染控制和能量储存的角度,深入浅出地总结了电纺纳米碳纤维及石墨烯复合功能材料用于室温下低浓度氮氧化物(NO_x)的吸附和催化氧化,以及电纺多孔碳纳米纤维、硅碳复合电极材料用于锂离子电池负极材料的基本方法和基本理论。全书共分为两个部分:第一部分为环境催化应用部分,第二部分为能量存储应用部分。第一部分共分为6章,阐述了通过静电纺丝技术制备的纳米碳纤维针对室温下低浓度氮氧化物(NO_x)的吸附和催化氧化脱除技术和机理;第二部分共分为6章,阐述碳基和非碳基负极材料中颇具潜力的一维多孔碳和一维硅碳复合材料用于锂离子电池负极,通过改性提高其电化学性能并揭示其性能提升的原因和内在机制。全书深入解析了制备方法-材料结构-环境/储能功能之间的相互关系,并分别提出了环境催化材料和锂离子电池负极材料发展中有待解决的科学问题。

本书适合高等院校环境科学与工程、储能器件、化学、材料、土木、物理等专业师生阅读和作为参考用书,同时可以为环境污染控制技术开发人员和从事储能器件设计、锂离子电池负极材料研究的工程技术人员提供有益借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

电纺纳米纤维在环境催化和能量存储中的应用/郭泽宇,楠顶著. —北京:科学出版社,2017.11

ISBN 978-7-03-054448-3

I. ①电… II. ①郭… ②楠… III. ①静电纺丝—光催化—纳米材料—纺织纤维—应用—环境保护 ②静电纺丝—纳米材料—纺织纤维—应用—储能 IV. ①TQ340.64 ②TQ342 ③X ④TK02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 221085 号

责任编辑:杨 震 翁靖一 / 责任校对:韩 杨

责任印制:张 伟 / 封面设计:东方人信工

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年11月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2018年1月第二次印刷 印张:14 1/2

字数:300 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

环境污染和能源短缺一直是世界关注的焦点问题，转变传统高能耗、高污染的经济增长方式，大力推进节能减排，发展以低能耗、低排放为标志的低碳经济，实现可持续发展，正在成为世界各国经济发展的共同选择。低碳经济实质是高能源利用效率和清洁能源结构问题，核心是能源技术创新、制度创新和人类生存发展观念的根本性转变。我国以煤炭为主的能源生产和消费结构，对于资源节约型和环境友好型社会的发展具有一定的影响。根据相关研究报告，我国的大气污染属于煤烟型污染， SO_2 、 NO_x 、 CO_2 排放的85%、烟尘的70%均来自燃煤。我国63.5%的空气环境处于中度或严重污染，南方城市中出现酸雨的比例占61.8%，全国酸雨面积占国土面积已高达1/3。由于能源短缺问题日益严重，发展新能源已被逐渐提上了各国的日程。新能源属可再生能源，它们共同的特点是：能源密度低，蕴藏的分散性、间隙性、随机性。因此，它们的开发和利用受到一定的限制，在技术上也有一定的难度。但新能源又属于清洁能源，它们的开发利用不会污染环境。而化石能源的生产和消费正在改变着全球的气候，环境问题将对能源的供应产生重大的影响。因此，大力开发利用新能源和可再生能源将是各国未来能源政策的重大选择。

静电纺丝技术是近年来逐渐兴起的一种制备纳米纤维的新兴技术，也是目前为止获取纳米纤维最简单有效的方法之一。很多科技工作者也开展了利用纳米纤维在环境催化和能量存储领域的研究。但是，将电纺纳米碳纤维用于室温下低浓度氮氧化物(NO_x)的吸附和催化氧化研究及用于锂离子电池负极高氮掺杂一维自支撑材料研究较少，迄今尚无专著出版。本书作者敏锐地洞察到这种新型环境功能和能量存储材料重要的学术和应用价值，历时数年深究其理，在室温下氮氧化物(NO_x)的吸附和催化氧化，以及锂离子电池负极材料的制备及改性方面做了大量卓有成效的研究，取得了一系列重要研究成果。这些工作具有较好的系统性和创新性。

该书不仅介绍了作者多年来采用静电纺丝技术制备的纳米纤维在氮氧化物(NO_x)催化方面及锂离子电池负极材料方面的研究成果，而且全面分析和系统归纳了国内外有关电纺纳米纤维在环境和储能领域的基本理论与技术方法的研究进展，并对一些相关科学技术问题进行了深入思考和展望。该书可为从事相关研究与开发的同行们提供有益借鉴。

康飞宇

清华大学深圳研究生院

2017年7月

前 言

环境和能源问题是当今世界所面临的两大重要课题。如今，以石油和煤炭作为主要燃料的国家，环境污染问题日益严重，再加上化石燃料储量减少的双重危机，开发和利用清洁性可再生能源，改善能源结构，减少温室气体排放，保护人类赖以生存的环境，已经成为世界能源可持续发展战略的重要组成部分。近年来，由于工业化进程的不断加快及燃油机动车保有量的持续增加，大气中氮氧化物(NO_x)的浓度逐年递增，对环境和人类健康的危害日益严重。因此，环境污染控制迫在眉睫，研究和开发出新型有效脱除 NO_x 的材料对于解决由此引起的污染有着十分重要的意义。此外，随着锂离子电池逐渐广泛用于动力、储能等大容量、高功率电池领域，锂离子电池的能量密度、功率密度、使用寿命、安全性和成本成为最重要的因素，而高性能负极材料的研发是解决这些问题的关键之一。

本书分为两个部分，第一部分共设 6 章（约 20 万字），主要讲解电纺纳米碳纤维在环境催化领域的应用，介绍采用静电纺丝法制备超细碳纤维，通过添加氧化石墨烯(GO)及低温催化石墨化处理，获得了局域石墨化的超细碳纤维。通过对比表面积、孔结构和石墨化度的调控获得了对 NO_x 吸附和催化氧化性能优异的局域石墨化多孔超细碳纤维。第二部分共设 6 章（约 10 万字），主要讲解电纺纳米碳纤维在能量存储方面的应用，介绍选取聚酰亚胺为碳前驱体，以原位生成 SiO_2 纳米颗粒为牺牲模板，通过电纺丝、热处理和后续的化学处理等方法，制备一种适用于锂离子电池的、具有自支撑结构的聚酰亚胺基一维多孔碳负极材料。同时介绍通过利用富氮物质，三聚氰胺、氨气等，对纳米碳纤维进行氮掺杂处理，获得高氮掺杂自支撑结构锂离子电池用一维多孔碳负极材料。

本书系统地总结了电纺纳米碳纤维、碳/碳复合纳米碳纤维和氮掺杂纳米碳纤维的制备，以及在室温下对低浓度氮氧化物(NO_x)的吸附和催化的过程，系统阐述了具有自支撑结构锂离子电池用一维掺氮多孔碳负极材料在提高电化学性能方面的改性工艺，以及具有一定预置空间的高电化学性能锂离子电池自支撑一维硅碳复合负极材料的制备及改性研究。

本书中介绍的主要工作得到了国家自然科学基金青年基金项目“富氮局域石墨化多孔碳纳米纤维的可控制备及常温下 NO 催化氧化机理研究”（编号：51602162）、“柔性锂离子电池高性能自支撑高含氮量一维层次孔碳负极材料的可控制备及其储能机理研究”（编号：51502147）、内蒙古自治区高等学校科学研究重点项目“高氮掺杂碳纳米纤维的制备及对 NO 的吸附性能研究”（编号：

NJZZ17054)、内蒙古自治区高等学校科学研究项目“新型高能量密度锂离子动力电池一维硅碳复合负极材料研究”(编号: NJZY090)、内蒙古农业大学高层次人才科研启动金项目“石墨烯基纳米纤维、富氮生物质碳功能化制备及催化性能研究”(编号: NDGCC2016-20)、先进材料教育部重点实验室开放课题“柔性锂离子电池高性能负极材料的可控制备与电化学性能研究”(编号: 2016AML08)、内蒙古自治区自然科学基金项目“高能量密度、长寿命锂离子动力电池一维硅碳复合负极材料研究”(编号: 2015BS0510)等的资助, 在此表示由衷感谢。本书第一部分主要由郭泽宇撰写, 第二部分主要由楠顶撰写, 两位对本书具有同等的贡献。在本书的撰写过程中, 课题组的同事和同学做了大量的工作, 在此一并表示诚挚的谢意。

本书的撰写力图体现系统性、理论性和前沿性, 但由于该领域涉及学科较多, 新成果、新应用层出不穷, 限于笔者知识水平和精力, 书中难免有疏漏和不妥之处, 敬请同行专家及广大读者批评指正。

郭泽宇 楠 顶

2017年7月

目 录

序 前言

第一部分 环境催化应用

第 1 章 绪论	3
1.1 氮氧化物 (NO_x) 简介	3
1.2 多孔碳材料对氮氧化物的吸附和催化	5
1.2.1 活性炭对氮氧化物的吸附和催化	5
1.2.2 活性碳纤维对氮氧化物的吸附和催化	8
1.2.3 碳纳米管和活性碳纳米纤维对氮氧化物的吸附及催化	12
1.3 碳纳米纤维的制备方法	18
1.3.1 化学气相沉积法	18
1.3.2 模板法	20
1.3.3 静电纺丝法	24
第 2 章 电纺碳纳米纤维的制备及分析测试方法	28
2.1 电纺制备碳纳米纤维在 NO_x 吸附和催化转化方面的研究进展	28
2.2 纳米碳材料用于室温下氮氧化物 (NO_x) 的催化氧化	32
2.3 室温下对氮氧化物 (NO_x) 的脱除难点及研究方法	33
2.4 试剂与主要实验设备	34
2.5 纳米纤维的制备装置	35
2.6 材料的制备方法与处理工艺	35
2.7 材料与样品的表征方法	36
2.8 NO_x 吸附和催化氧化性能测试	37
第 3 章 碳/碳纳米复合纤维的制备及对 NO 的催化氧化性能研究	39
3.1 引言	39
3.2 静电纺丝法制备 PAN/GO 复合碳纳米纤维及其表征	40
3.2.1 实验方法	40
3.2.2 氧化石墨烯制备过程与表征	41
3.2.3 电纺复合纳米纤维原丝形貌及表征	43

3.2.4	碳纳米复合纤维的微观形貌及其表征	45
3.2.5	PAN/GO 复合碳纳米纤维的结构和石墨化度	48
3.2.6	PAN/GO 复合碳纳米纤维的比表面积和孔结构	50
3.2.7	活性碳纳米复合纤维的表面性质与基团	52
3.2.8	碳/碳纳米复合纤维对 NO 的催化氧化性能测试	57
3.3	GO 含量对纳米纤维可纺性探究及其对纤维结构和性能的影响	60
3.3.1	氧化石墨烯的添加量对复合纳米纤维可纺性探究	60
3.3.2	GO 含量最大时对纳米纤维的形貌和结构的影响	61
3.3.3	GO 含量最大时对纳米纤维的比表面积和孔结构影响	62
3.3.4	GO 含量最大时对纳米纤维的石墨化度和 NO 催化性能影响	62
3.3.5	不同活化气体对 NO 催化氧化性能影响	63
3.4	GO 含量最大时处理温度对纳米纤维形貌和结构的影响	64
3.4.1	更高温度处理对复合纳米纤维结构的影响	64
3.4.2	空心纳米纤维的石墨化度和成分分析	66
3.4.3	石墨烯空心纳米管的形成机理分析	67
3.5	碳纳米纤维对 NO 催化氧化反应机制及理论分析	68
3.6	本章小结	72
第 4 章	石墨烯纳米纤维的制备及其对 NO 的催化氧化性能研究	74
4.1	引言	74
4.2	PAN 与鳞片石墨氧化后所得 GO 混纺制备石墨烯纳米纤维	75
4.2.1	实验方法	75
4.2.2	电纺石墨烯纤维的微观形貌	75
4.2.3	石墨烯纤维的比表面积和孔结构表征	79
4.2.4	石墨烯纤维的石墨化度和表面化学组成	81
4.3	石墨烯纳米纤维对 NO 室温下的催化氧化性能研究	84
4.3.1	同一温度下不同处理时间对 NO 的催化氧化性能研究	86
4.3.2	同一活化时间下不同处理温度对 NO 的催化氧化性能研究	88
4.4	rGO、石墨质纳米结构对 NO 的催化氧化性能增强的机理分析	88
4.5	本章小结	90
第 5 章	石墨质纳米结构碳纤维的制备及对 NO 的催化氧化性能研究	92
5.1	引言	92
5.2	实验设计与制备工艺	93
5.3	石墨质纳米纤维的表征	94
5.4	温度对多孔石墨质纳米纤维的影响规律	95
5.4.1	石墨质多孔纳米纤维的微观形貌与结构	95

5.4.2 石墨质多孔纳米纤维的比表面积和表面化学组成	99
5.5 催化剂 (AAI) 含量对多孔石墨质纳米纤维的影响规律	102
5.5.1 AAI 对石墨质多孔纳米纤维的微观形貌与结构的影响	102
5.5.2 AAI 石墨质多孔纳米纤维的比表面积和表面化学组成的影响	104
5.6 石墨质多孔碳纳米纤维在室温下对 NO 的催化氧化性能	107
5.6.1 不同含量 AAI 的纤维对 NO 的催化氧化性能影响及机理探究	109
5.6.2 不同处理温度纤维对 NO 的催化氧化性能影响及机理探究	110
5.7 氨气处理对 NO 的催化氧化性能促进的机理分析	111
5.8 本章小结	113
第 6 章 环境催化部分结论	114
参考文献	116

第二部分 能量存储应用

第 7 章 锂离子电池及负极材料概述	131
7.1 引言	131
7.2 锂离子电池的工作原理	132
7.3 锂离子电池负极材料的储锂机理及发展概述	133
7.4 非碳基负极材料的储锂机理及其发展概述	142
7.5 Si 基负极材料	144
第 8 章 锂离子电池负极制备、分析与研究方法	158
8.1 锂离子电池负极材料特点	158
8.2 本章主要研究内容	159
8.3 实验设备与化学试剂	160
8.4 物理化学表征	161
8.5 电池的组装和测试	163
8.5.1 电池的组装	163
8.5.2 恒流充放电测试	163
8.5.3 循环伏安法	163
8.5.4 电化学阻抗测试	164
第 9 章 电纺丝制备聚酰亚胺基锂离子电池自支撑一维多孔碳负极材料	165
9.1 引言	165
9.2 实验过程	166
9.2.1 聚酰亚胺简介	166

9.2.2 实验过程	167
9.3 聚酰亚胺基多孔碳纳米纤维结构	169
9.3.1 聚酰亚胺基多孔碳纳米纤维宏观形貌	169
9.3.2 聚酰亚胺基多孔碳纳米纤维微观形貌表征	169
9.3.3 聚酰亚胺基多孔碳纳米纤维孔结构表征	171
9.4 聚酰亚胺基多孔碳纳米纤维电化学性能表征	172
9.5 本章小结	175
第 10 章 电纺制备锂离子电池自支撑一维掺氮多孔碳负极材料	176
10.1 引言	176
10.2 电纺制备锂离子电池自支撑一维掺氮多孔碳负极材料	177
10.2.1 实验过程	177
10.2.2 掺氮多孔碳纳米纤维的结构	178
10.2.3 掺氮多孔碳纳米纤维的电化学性能	182
10.3 氨气处理提高掺氮多孔碳纤维负极材料电化学性能	185
10.3.1 实验过程	185
10.3.2 氨气处理制备掺氮多孔碳纤维的结构	185
10.3.3 氨气处理制备掺氮多孔碳纤维的电化学性能	189
10.4 氮元素对提高锂离子电池负极材料电化学性能原因分析	193
10.5 本章小结	195
第 11 章 浸渍法制备具有一定预置空间的锂离子电池自支撑一维硅碳复合负极材料	196
11.1 引言	196
11.2 具有丰富预置空间的锂离子电池自支撑一维硅碳复合负极材料结构设计	197
11.3 实验过程和浸渍工艺参数的确定	198
11.3.1 实验过程	198
11.3.2 Si/PVA 电纺纳米纤维微观形貌	199
11.3.3 浸渍工艺参数的确定	199
11.3.4 碳化温度的确定	200
11.4 浸渍法制备的一维硅碳复合负极材料的结构	201
11.5 浸渍法制备的一维硅碳复合负极材料的电化学性能	205
11.6 浸渍溶液浓度对一维硅碳复合负极材料的电化学性能的影响	207
11.7 本章小结	209
第 12 章 能量存储部分结论	210
参考文献	211



第一部分 环境催化应用



第1章 绪 论

1.1 氮氧化物(NO_x)简介

氮氧化物(NO_x)是多种含氮、氧两种元素气态化合物的统称,一般包括一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5),这些气体大部分在常温常压下不稳定,容易转化为 NO 和 NO_2 ,因此我们通常所说的空气污染物中的氮氧化物主要指的是 NO 和 NO_2 ^[1, 2]。氮氧化物(NO 、 NO_2)主要产生于工业燃烧中的废气和燃油机动车排放的尾气,在火力发电厂、燃煤锅炉区及机动车密集的市区氮氧化物的浓度往往较高,而在一些密闭的空间中(如地下停车场等)由于空气流动性较差,氮氧化物的浓度也高于开放空间的浓度。以 NO 和 NO_2 为主的氮氧化物是形成光化学烟雾和酸雨的一个重要原因,它可以破坏生态环境,此外它还可以侵入人的呼吸系统危害人体健康^[3-6]。近年来,由于工业生产的迅猛发展及机动车保有量的显著增加,大量的氮氧化物被排放到大气中使空气中的氮氧化物浓度大幅提高,大气污染问题日益严重。因此,采取有效的技术措施及寻找新型有效的材料来解决氮氧化物的污染已经成为大气治理及环境保护中的一个非常重要的课题。

氮氧化物(NO 、 NO_2)是大气污染物中较难脱除的气态污染物,同时也是治理环境污染的一大难题。目前,氮氧化物的脱除主要有三种方法,分别是物理吸附法^[7-16]、选择性催化还原(SCR)法^[1, 4, 17-30]和催化氧化法^[5, 31-35]。物理吸附法一般是采用多孔材料,特别是微孔发达的多孔材料对 NO 和 NO_2 有害气体进行吸附,不过物理吸附存在一个吸附饱和问题,即随着吸附时间的增加会发生吸附饱和现象从而使吸附剂失效。选择性催化还原法被认为是去除浓度较高的氮氧化物的一种有效的方法,特别是针对固定污染源氮氧化物的排放,如发电厂等^[36, 37]。此外,该方法往往引入额外的还原剂^[38-42],如氢气(H_2)、一氧化碳(CO)、甲烷(CH_4)和氨气(NH_3)等,这些还原性气体在中高温(远高于室温)下与 NO_x 反应生成无害的氮气(N_2)。因此,此方法存在两个弊端,一是额外引入还原性有害气体造成二次污染,二是需要较高的反应温度^[43-45](300~500℃)。催化氧化法一般是将 NO 气体在催化剂的作用下氧化为易于处理的 NO_2 气体,由于 NO_2 极易溶于水,因此脱除 NO_2 较为简单。此外催化氧化法的反应温度都不高,一般是室温到300℃以下,因此催化氧化法被认为是一种较为温和的脱除氮氧化物的有效方法^[46-52]。随着社会的高速发展及人民生活水平的显著提高,人们对环境及生活

质量有了新的更高的要求,而与我们息息相关的空气质量是被关注的重中之重,因此如何有效改善大气质量显得尤为迫切。科技工作者已经采取了诸如从源头上控制污染源的措施及对大气污染物进行后续多次处理的方法进行脱除,但是空气中的氮氧化物仍然居高不下,特别是在北京、上海和广州等这样的超大型城市大气污染尤为严重。综上所述,这不得不迫使我们去寻找或者开发一种高效脱除 NO_x 的材料及先进的工艺来对大气中的氮氧化物进行有效脱除。

在对 NO_x 的脱除过程中,催化剂材料的选择对 NO_x 的吸附、催化氧化和催化还原具有决定性的影响。特别地,对 NO 的催化氧化和催化还原的过程中一般是先对 NO 进行吸附,然后在吸附的基础上再进行催化氧化和催化还原。目前碳材料及其衍生材料在环境治理尤其是大气污染物的控制方面起到了显著效果。例如,活性炭^[53]、活性炭^[54-60]、活性碳纤维^[61-67]、活性碳纳米纤维^[68-73]和碳纳米管^[74-77]等由于其优良的物理和化学特性、强吸附性和优异的力学性能已经在能量储存、环境净化及生命科学领域得到了广泛应用。在这些材料中,碳纳米纤维(CNF)是近年来兴起的一种新型纳米材料,除具有碳纤维的优异性能之外还具有较低的密度、较高的比模量、高的比强度、突出的导电性、巨大的比表面积、发达的微孔结构、较少的缺陷数量等。由于 CNF 的表面分布着许多浅层孔和微孔使它相比于碳纤维具有更强的吸附能力。此外, CNF 的表面物理性能非常稳定,能够在高温、具有强氧化和腐蚀性的强酸和强碱中稳定存在,这样使其可以在复杂的气相和液相中吸附有害物质,而且还可以实现脱附过程中的循环利用,所以这些特殊的物理化学特性使 CNF 是一种极有潜力的新型环保材料。

本课题组的研究目的是以含碳高分子有机材料为基础,设计和制备出能够在室温(30°C)常压下对低浓度的 NO_x 进行脱除的新型材料,以解决大气污染中氮氧化物治理的难题。 NO_x 的脱除主要是对 NO 的脱除研究,目前采取的主要方法有物理吸附、催化氧化和催化还原。物理吸附会达到吸附饱和,从而使吸附材料失效;催化还原的方法(即催化还原 NO 为 N_2)也面临着两个问题:第一,一般催化还原反应的温度比较高(远高于室温),对设备和环境提出了较高的要求且耗能较高;第二,反应需要催化剂(还原剂),这些还原剂一方面价格昂贵,另一方面在常温下几乎没有催化活性。常温常压下, NO 是无色无味不溶于水的有毒气体,而 NO_2 为红棕色有气味且极易溶于水的气体, NO 带有自由基使它的化学性质非常活泼^[78, 79]。此外,在室温且有氧气(O_2)存在的情况下,高浓度的 NO_x 中大部分是 NO_2 ;而在低浓度的 NO_x 中大部分是 NO ^[80, 81]。鉴于本课题研究是室温下低浓度 NO 的脱除,我们将采取的方法是利用制备的新型碳纳米材料将低浓度的且不溶于水的 NO 在室温下氧化为极易溶于水的 NO_2 ,然后将 NO_2 以硝酸及其硝酸盐的形式回收。由于低浓度下 NO 的反应活性极低,因此在室温下将 NO 催化氧化或者催化还原将变得十分困难。本研究的开展一方面可以直接解决大气污染物中氮氧化物对环境的破坏问题;另一方面可以制备出具有能在室温下对低浓

度 NO 催化氧化的新型材料, 以及对其催化氧化的理论研究, 具有十分重要的现实意义。

1.2 多孔碳材料对氮氧化物的吸附和催化

碳材料, 尤其是经活化处理后多孔碳材料, 由于具有丰富的浅层孔和发达的微孔, 在吸附方面得到了广泛而深入的应用, 其中包括活性炭、活性碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管及活性碳纳米纤维。再者, 碳材料本身就是一种非常廉价的还原剂, 碳基的催化剂既可以作为催化剂的载体又可以作为反应剂, 这在一定程度上避免使用额外的气态或固态还原剂^[82]。因此, 活性碳材料由于其具有潜在的优良性能已经被广泛应用于催化剂的载体方面。多孔碳材料脱除 NO_x 归结起来具有以下几个方面的优势: ①价格便宜; ②由于其特殊的表面特性可以将其修饰为具有疏水的特性; ③可以在强酸、强碱和最基本的条件下使用; ④可以重复循环利用; ⑤可以调节孔径范围以便用于不同的催化领域。对于 NO_x 的脱除, 多孔碳材料既可以用于高浓度的 NO_x 脱除也可以用于低浓度的 NO_x 脱除, 不受浓度的限制。

1.2.1 活性炭对氮氧化物的吸附和催化

活性炭是一种无定形非晶材料, 在多孔材料中以其较高的性价比、高的孔隙率、巨大的比表面积和优异的表面性能最早被广泛应用于环境污染领域, 例如, 工业上脱除电厂排放的高浓度氮氧化物、吸附水中的重金属离子方面等。多孔碳的制备总体来说是从富含有机碳的物质中通过高温热解、气化或者化学氧化而得到, 在碳化的过程中可以通过改变工艺条件来有目的地增加孔的体积和直径^[83]。多孔碳上的吸附是被研究最多的一种吸附方式, 除了其具有可再生的能力, 它还可以去除废水中的绝大部分杂质, 如二氧化硫 (SO_2)、 NO_x 、颗粒物、汞、二噁英、呋喃、挥发性有机物 (VOC) 和重金属等^[84]。此外, 活性炭作为催化剂和催化剂的载体已经得到了应用^[85, 86], 先前的研究表明, 活性炭作为催化剂的载体时其吸附量有显著的增加^[87]。在氧气存在的条件下会对活性炭吸附 NO 产生一定的影响。Claudino 等^[88]研究表明, NO 在活性炭表面的吸附可以认为是 NO 与活性炭表面的氧气相互反应的结果, 其结果会形成部分的 NO_2 , 且在温度达到 100°C 时, NO_2 可以从活性炭表面脱附。Zhang 等^[16]研究表明, NO 转化为 NO_2 的转化率随 NO 浓度的增加而上升, 在 NO 的浓度达到 500 ppm 时其转化率达到一个稳定的值, 如图 1-1 (a) 所示。其研究结果还表明, NO 的转化率强烈依赖于 O_2 的浓度, 正比于氧气分子浓度的平方根, 如图 1-1 (b) 所示。Li 等^[89]研究发现, NO 分子在没有氧气存在的条件下是几乎不会吸附于活性炭的表面, 因为在通常环境条件下

NO 是超临界气体，只有极少量的 NO 会吸附于多孔的吸附剂上^[90]；相反，NO₂ 相对于 NO 而言会更容易吸附于活性炭的表面。

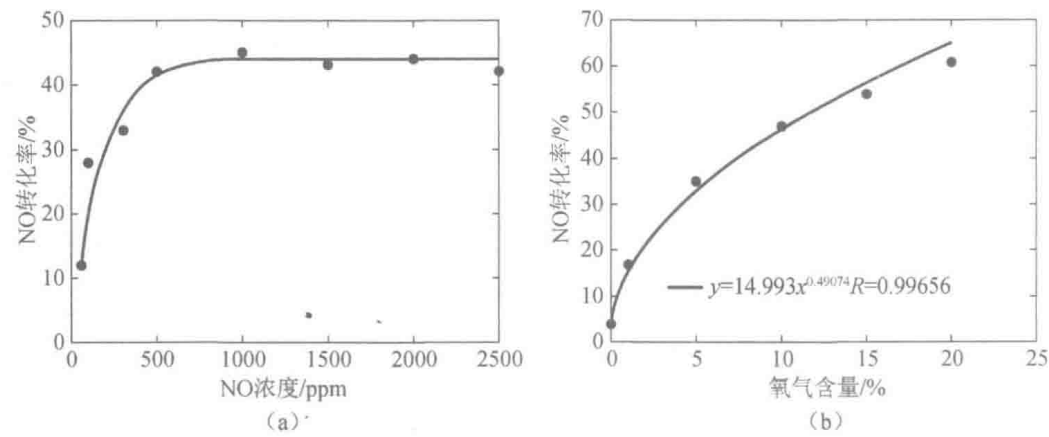
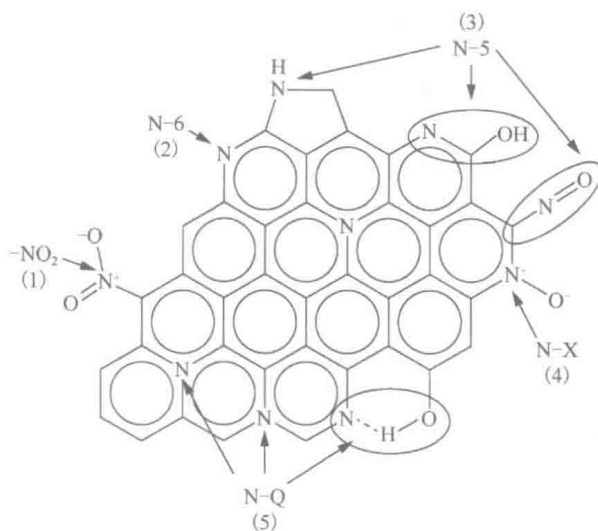
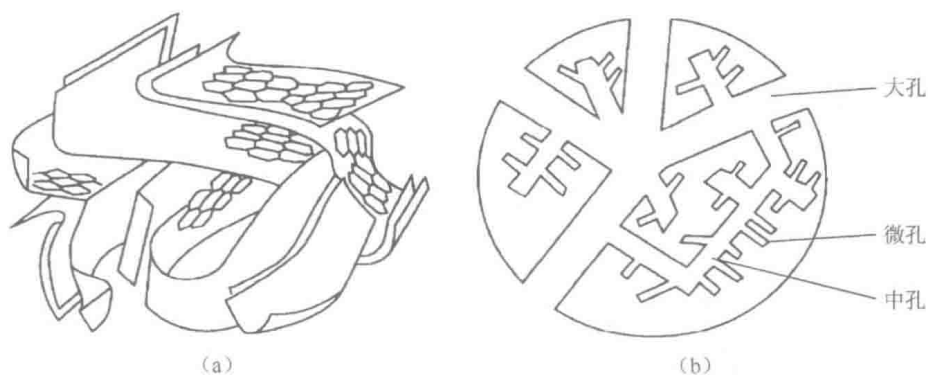


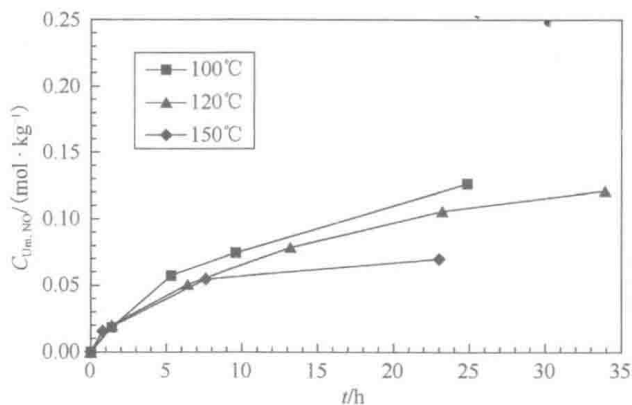
图 1-1 NO 的转化率与 NO 浓度 (a) 和氧气浓度 (b) 的关系^[16]

当 NO 在活性炭表面吸附完成后，N 元素会以不同的形式存在于活性炭的表面。Lopez 等^[83]用 XPS 测试结果表明，在活性炭表面存在 5 种类型的 N 及 N—O 的复合物，分别是：①以硝基（—NO₂）形式存在的复合物；②以吡啶类形式存在的 N（N-6）；③以吡咯、吡咯酮形式存在的 N（N-5）；④吡啶的 N 和 O 的复合物形式（N-X）；⑤四元结构的 N（N-Q），这些氮以吡啶和吡咯形式最多，如图 1-2 所示。目前普遍比较认可的活性炭结构是由包括芳香族片层和条状结构，且由两者弯曲组装而成似木材刨花状和皱褶的纸状复合结构，由分子尺寸构成的这种可变的带隙构成了微孔^[86]，其结构和空隙分布如图 1-3 所示。Klose 等^[10]研究了在水蒸气和氧气存在的情况下 NO 在活性炭上的吸附和反应，NO 还原的过程是发生于 NO 总量的减少和 NO 吸附的平衡态，而这两种状态分别可以由其穿透曲线和脱附测试结果得到，如图 1-4 所示。研究结果表明，在 H₂O-O₂-NO-C 的体系中，吸附、还原、催化氧化和 NO₂ 的吸附是同时发生的。四种不同的 NO 种类存在于活性炭中，分别是：①微量吸附的 NO 和三种强吸附的 NO 种类；②NO₂，在低温下可以解吸；③强吸附的 NO，在中温下可以解吸；④NO 的二聚体(NO)₂，在高温下可以解吸。此外，Teng 和 Suuberg 在研究结果中提出了 NO 在活性炭表面反应的机理，他们认为还原反应的发生是通过在表面含氧官能团上形成的 NO 二聚体来进行的，其反应过程基于下面的方程：



图 1-2 活性炭表面 N 的通常存在形式示意图^[83]图 1-3 多孔碳结构示意图^[86]

(a) 活性炭结构示意图; (b) 颗粒活性炭表面孔的结构分布示意图

图 1-4 不同温度下 (100°C、120°C 和 150°C) NO 的还原随时间的变化^[10]