聚合物的碳化反应: 基本问题与应用

龚江, 陈学成, 闻新, 刘杰*, 唐涛*

中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: liujie@ciac.ac.cn; ttang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-15; 接受日期: 2018-04-23; 网络版发表日期: 2018-07-02

国家自然科学基金(编号: 20674087, 50525311, 51373171, 21204079, 51303170)资助项目

摘要 聚合物碳化反应的关键问题是如何调控聚合物的降解反应以及降解产物的碳化, 从而调控碳材料的结构。非成碳聚合物的碳化反应不仅为制备阻燃型聚合物纳米复合材料提供新思路, 还能够用于合成纳米碳材料, 为废旧聚合物的回收再利用提供新途径。结合本研究组在该领域的工作, 本文介绍了近年来聚合物碳化反应的研究工作进展, 阐述了“组合催化”“模板碳化”和“快速碳化”3种碳化反应策略, 总结了碳化反应的影响因素和反应机理, 重点介绍了碳化反应在提高聚合物阻燃性能和利用聚合物制备碳材料和氢气方面的应用, 并对所制备的碳材料在环境污染治理、能源存储、催化和气体吸附等方面的应用进行了探讨, 对未来的发展方向进行了展望。

关键词 聚合物, 碳化反应, 组合催化, 阻燃, 碳材料

1 引言

碳化/炭化反应是指通过裂解或者干馏等方法将有机物质转化为碳或含碳残余物的过程, 但是两者又略有不同。炭化是指生成以含碳元素为主的物质和材料, 而碳化则是指生成高纯度碳元素的物质。木材燃烧制成木炭的过程就是一种典型的炭化反应, 直到今天, 大部分活性炭产品仍然采用天然高分子为原料制得。不同于天然高分子材料, 合成聚合物的炭化反应是从研究其阻燃性能开始的。聚合物燃烧时自身形成的炭层可以改善材料的阻燃性能。这是因为炭化反应改变了聚合物的降解过程, 生成了相对聚合物来说难以燃烧的炭。这不仅能够减少可燃的聚合物裂解产物的量, 还能将聚合物与火焰和空气隔离, 延缓聚合物分解产物的挥发和反应。对于大多数聚合物来说, 其

氧指数与在热分解时的残炭量具有良好的相关性, 而残炭量的多少则与聚合物的结构有关。根据成炭量的多少, 合成聚合物可以分为成炭聚合物和非成炭聚合物。聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯腈、聚酰亚胺和酚醛树脂是常见的成炭聚合物。成炭聚合物在炭化过程中主链基本不断裂, 而是会经过环化、交联、芳构化、芳香环稠化和石墨化等一系列化学反应, 生成由许多芳香-脂肪化合物及O、N、P组成的炭。成炭聚合物的成炭率通常较高, 产生的可燃挥发物少, 因此这类材料的氧指数比脂肪烃类高聚物要高。非成炭聚合物包括聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等许多常见的塑料。通常来讲, 在没有添加剂时, 非成炭聚合物在加热时会因温度升高而熔融, 当加热持续并高于其热分解温度时, 聚合物开始发生热降解反应, 聚合物的主链会逐渐断裂, 产生挥

引用格式: Gong J, Chen X, Wen X, Liu J, Tang T. The carbonization of polymers: basic problems and applications. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 829–843, doi: 10.1360/N032018-00049

发性产物, 因此其成炭率基本为零. 当挥发性产物中的可燃气体伴有充足的氧气时, 就有可能着火燃烧. 在聚合物燃烧时表面形成稳定的炭层可以减少气相和凝聚相之间的传热和传质, 降低聚合物的可燃性^[1-3]. 常用的方法是在聚合物中加入膨胀型阻燃剂, 这是因为膨胀型阻燃剂在受热后形成的炭层可以保护聚合物基体. 但是膨胀型阻燃剂的加入量往往比较大, 而且通常与聚合物基体不能很好地相容, 使得材料的机械性能可能会下降.

促进非成碳聚合物材料本体的炭化, 一种方法是促进聚合物的交联. 例如, Choi等^[4]将线性低密度聚乙烯(LLDPE)在330℃下氧化处理10 min再加热, 使聚合物在有氧的条件下缓慢形成高度交联的网络结构, 碳产率增加到50 wt%. 另一种方法是在聚合物中加入催化脱氢缩合反应的添加剂或者催化剂, 促进聚合物热降解产物发生脱氢、环化和芳构化等反应, 进而成碳. 2005年, 本课题组^[5]提出利用阳离子改性蒙脱土与负载镍催化剂组合阻燃PP, 与纯PP相比, 锥形量热测试得到的热释放速率峰值降低了近80%. 更为重要且有趣的是, 所得的产物为纯度很高的碳纳米管(CNT)^[6]. 因此, 这一过程是“碳化”而不是“炭化”反应, 这也建立了一种催化碳化阻燃的新方法.

另一方面, 聚合物日益广泛的应用给人们生活带来极大方便的同时, 大量的废弃聚合物也给世界各国造成了严峻的环境问题. 合成聚合物在自然环境下良好的稳定性致使其降解速度很慢, 一般需要100~200年. 因此, 废旧聚合物的回收与处理已成为世界各国迫切需要解决的问题. 传统的填埋和焚烧已不能适应环境保护和资源回收利用的要求. 对于废弃的高分子材料来说, 最简便的回收方式是将其熔融造粒后再次使用. 但对于复杂组分的混合塑料, 由于分离成本过高、原料污染、得到的制品力学性能差等因素, 使得只有部分废弃塑料能采用机械回收. 将聚合物转化为单体也是一种理想的回收方式, 但只对聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙6等少量聚合物适用. 对于大量的混合聚烯烃废弃物来说, 采用热裂解、催化分解、溶剂分解和气化等化学回收过程可将其转化为油品、合成气或其他有用的化工产品, 但要提高回收聚烯烃过程的经济效益, 探索新的化学回收方法十分必要. 聚烯烃废弃物是城市垃圾中废塑料主要来源, 包括PP、PE和PS等. 聚烯烃由碳和氢元素组成, 利用其作为碳源制备碳

材料不仅能够解决废旧聚合物回收处理的问题, 还能得到高附加值的产品, 因而具有重要的经济和社会效益.

非成碳聚合物成碳的关键在于如何使聚合物的降解产物迅速而有效地进行碳化反应并转化为碳材料. 通过研究不同类型聚合物在高温下发生碳化反应的行为, 包括分子链结构与组成、催化剂、反应条件等对碳化行为的影响, 阐明碳化反应过程中的催化作用, 有助于深入理解和掌握聚合物在高温下的碳化反应行为和机理, 为拓宽聚合物碳化反应的应用提供了理论依据.

本文介绍了近年来在催化聚合物碳化反应方面的研究工作进展, 包括PP、PE、PS以及混合聚合物体系的碳化反应, 重点阐述了几种常见的催化反应策略及影响聚合物碳化反应的主要因素, 论述了聚合物碳化反应在回收聚合物制备碳材料和氢气以及在提高聚合物阻燃性能方面的应用. 最后, 讨论了采用聚合物为碳源制备的碳材料在环境污染治理、超级电容器、锂离子电池、催化有机反应、吸附CO₂和存储H₂等方面的应用.

2 聚合物的催化碳化反应

非成碳聚合物的碳化反应研究可以追溯到1997年, Kukovitskii等^[7]利用PE作为碳源制备CNT. 他们先将PE在420~450℃下裂解, 之后将裂解产物在石英管中经过Ni板催化作用转化成弯曲的CNT, 直径为10~40 nm, 产率为3×10⁻³ g/cm²/h. 由于当时实验条件的限制以及缺乏对聚合物降解产物的全面分析, 这些研究存在明显的不足, 如制备条件苛刻、产率低、形貌差以及碳化反应机理不清楚. 近年来, 国内外的众多研究组开展了将聚合物转化为碳材料的研究. 例如, Arena等^[8]利用流化床反应器大批量合成了CNT, 首先将PE进行热裂解生成小分子, 然后裂解产物通过催化剂合成CNT. Zhuo等^[9]利用裂解和燃烧两步过程将PE转化为CNT. Pol等^[10]在高压釜中将PE等转化成CNT和实心碳球, 并将其用于锂离子电池的阳极材料. Yang等^[11]通过裂解和化学气相沉积的方法将PP等转化成阵列CNT. Lu等^[12,13]通过可控碳化将线性非共轭聚合物组装形成聚合物-碳点, 它不仅包含使其具有荧光的碳化中心, 还具有外围的聚合物链结构. 本课题组^[6]发

现将阳离子改性蒙脱土与负载镍催化剂结合可以协同催化PP的碳化反应,由此提出了“组合催化”(即降解催化剂和成碳催化剂组合)的策略.通过降解催化剂调控聚合物降解产物的组成和分布,设计合成不同的成碳催化剂调控聚合物降解产物的脱氢成碳反应,一方面提高聚合物在燃烧状态下自身的成碳率,从而大幅度提高聚合物的阻燃性能;另一方面制备不同形貌的碳材料,包括中空碳球(HCS)、CNT、碳纳米纤维(CNF)、“杯叠”碳纳米管(CS-CNT)、多孔碳纳米薄片(PCNS)和金属-碳复合物等.在此基础上,提出了一些新的聚合物碳化策略,如“模板碳化法”和“快速碳化法”.

2.1 组合催化碳化

催化聚合物碳化反应的核心问题是调控聚合物降解使其生成更容易碳化的小分子化合物.实际上,聚烯烃的成碳反应包括两步串联反应过程,第一步为聚烯烃的降解反应,第二步为降解产物在成碳催化剂作用下形成碳材料的反应.两步反应的速率匹配至关重要.如果第一步反应速率慢,则中间降解产物过少,无法得到大量的碳化产物.如果第一步反应速率太快,第二步反应慢,则大量降解产物无法转化为碳材料.因此,聚合物转化为纳米碳材料的关键科学问题就是要控制聚合物降解和降解产物的气相沉积这两步反应的速率及其比值,使聚合物降解生成的产物更有效地转化为形貌可控的碳材料.针对这一过程,我们提出了采用降解催化剂/成碳催化剂组合催化的策略来调控聚烯烃的碳化反应,其中降解催化剂起到调节聚合物降解反应的作用,生成有利于碳材料生长的小分子化合物,而成碳催化剂起到原位催化这些降解产物碳化生成碳材料的作用.除了催化剂的结构与性质外,反应温度、聚合物的结构和组成以及聚合物中的杂原子等均能影响聚合物的降解反应和降解产物的成碳反应,因而都是影响聚合物碳化反应的重要因素.在这部分,我们重点介绍3类组合催化体系:固体酸/镍或钴化合物催化体系、碳材料/氧化镍催化体系以及卤化物/氧化镍催化体系.

2.1.1 固体酸/镍或钴化合物催化体系

固体酸是我们在组合催化碳化体系中最先使用的降解催化剂.有机改性蒙脱土(OMMT)与负载镍催化

剂可以协同催化PP碳化生成CNT^[6].单独加入OMMT或者负载镍催化剂,碳材料的产率均低于6 wt%;二者组合时,CNT的产率显著增加,最高可达41.2 wt%.CNT的长度为几微米,直径为20~40 nm,石墨层排列与轴向大致平行.通过对比实验发现,当采用钠离子交换的蒙脱土或者ZSM-5为催化剂时,成碳率只有10 wt%.这说明OMMT表面的质子酸为催化PP降解生成小分子碳氢化合物的活性中心.在OMMT催化作用下,PP的降解反应是按照碳正离子机理进行的^[14].OMMT能够原位促进Ni₂O₃还原生成的单质镍催化C₄及以上碳氢化合物的碳化,大幅度提高CNT的产率(图1)^[15].另外,在碳化反应中,第二步的碳化反应通常需要较高的温度(高于700℃),而聚烯烃则在300℃左右就开始降解.当加热聚合物与催化剂的混合物时,热从表面逐渐扩散到中心.当外层达到碳化温度而内层温度高于聚合物降解温度时,内部聚合物的降解产物就会向外扩散,其中的一部分就会在外层生成CNT.OMMT的片层结构能够减缓PP降解产物扩散到外面,延长其参与碳化反应的时间,相当于在基体中起到了微型反应器的作用,从而提高CNT的产率.除了负载镍催化剂,其他镍化合物,如Ni₂O₃、Ni(OH)₂和NiCO₃·2Ni(OH)₂,均能与固体酸组合催化PP碳化生成CNT,产率最高可达55.6 wt%.

降解催化剂的含量会影响聚合物降解产物的组成和分布,进而对CNT的产率和形貌也起到决定性的作用.采用HZSM-5/镍催化剂组合催化PP和LLDPE的碳化反应时,当HZSM-5含量较低时(如1 wt%),产生较少的小分子碳氢化合物,从而导致生成少量的弯曲CNF.加入更多的HZSM-5时(如5 wt%),生成了较多的小分子碳氢化合物和少量的芳烃化合物,从而促进较长、平直的CS-CNT的生成.当HZSM-5含量继续增加时(如10 wt%),小分子碳氢化合物减少,芳烃组分显著增加,从而导致较短、弯曲且表面粗糙的CNF和无定形碳的生成^[16].

聚合物碳化反应的第二步实质上是碳氢化合物的气相沉积反应,Fe、Co和Ni是常见的气相沉积法制备CNT的催化剂,因此也被用作碳化反应的成碳催化剂.虽然初始时加入的催化剂是Ni₂O₃,但其在反应中被原位还原为单质Ni,这才是真正的催化碳化反应的活性中心.通过选择不同的过渡金属化合物,可以调控碳化反应速率,还能控制碳产物形貌.尽管均为氧化镍

图1 OMMT/镍化合物协同催化PP碳化制备CNT的反应机理示意图^[15] (网络版彩图)

Figure 1 Possible carbonization mechanism of PP to prepare CNT catalyzed by OMMT/nickel compound ^[15] (color online).

催化剂, 在相同的条件下, Ni_2O_3 和 NiO 生成的CNT完全不同, Ni_2O_3 生成的是普通的多壁CNT, 而纳米 NiO 生成的是CS-CNT(图2(a)), 其石墨层排列与轴向存在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 的夹角^[17], 这使得在其表面和内部有大量暴露的和反应性的边缘(图2(b)).

这种差异与催化剂的形貌、颗粒尺寸与晶格氧含量均有关系^[18,19]. 在碳化反应过程中, NiO 催化剂纳米粒子会发生熔结和重建生成双锥结构(图2(c)), 之后被还原成单质镍, 碳从其两端析出, 逐渐生长成CS-CNT结构, 直到反应结束. 较小颗粒尺寸和较高晶格氧含量的纳米粒子催化剂有利于双锥结构的形成. 另外, 大量的小分子碳氢化合物和少量的芳烃化合物组合也有利于催化剂的熔结和重建, 大量的芳烃化合物则会导致无定形碳的生成.

催化剂的颗粒尺寸会影响碳产物的产率和形貌. 我们采用溶胶-凝胶-燃烧法制备了平均颗粒尺寸为18、26、40、96、128和227 nm的 NiO 催化剂, 发现催化剂颗粒尺寸越小, PP的成碳率越高. 同时, 颗粒尺寸较小的 NiO 促进较长且表面平整的CS-CNT的生成, 而较大尺寸的 NiO 促进较短且表面弯曲的CNF的生长. 经对比发现, 40 nm的 NiO 最适合于CS-CNT的生长^[18].

催化剂中的晶格氧对碳化反应也有影响. 我们利用改进的溶胶-凝胶-燃烧法, 通过控制硝酸镍与柠檬酸的比值制备了不同晶格氧含量但是尺寸接近的镍催化剂, 发现碳材料的产率随着晶格氧含量的增加而增加^[19]. 当晶格氧含量很低时, 得到的是较粗、弯曲的盘子状的碳纤维. 增加晶格氧后, 得到的是较细、弯

图2 CS-CNT的TEM照片(a), HR-TEM照片(b)以及生长机理示意图(c)^[17] (网络版彩图)

Figure 2 (a) TEM image, (b) HR-TEM image, and (c) scheme of possible growth mechanism of CS-CNT ^[17] (color online).

曲且较短的CNF. 当晶格氧含量很高时, 得到的是较长且表面平整的CS-CNT.

在镍催化剂中掺杂或复合一定的助催化剂, 不仅能提高镍的分散度和稳定性, 还能改变镍表面的电子云结构, 从而调控碳化反应. Shen等^[20]制备了 Ni-Al 负载催化剂, NiO 粒子尺寸为20~30 nm; 该催化剂用于PP碳化, 产率最高可达85.5 wt%. 他们认为 $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 的强相互作用对于CNT的形貌有重要影响. Song等^[21-23]制备了 Ni-Mo 、 Ni-Mg 和 Ni-Mo-Mg 催化剂, 并将其用于PP、PE和PS的碳化反应. Ni-Mo-Mg 催化剂可以将难于碳化的PS的成碳率提高至46 wt%, 这是由于Mo降低了 Ni 活性相的颗粒尺寸, 而 Mg 则改变了 NiC 溶解性^[23]. Nahil等^[24]则认为金属和载体间的弱相互作用有利于提高成碳率.

采用PS为碳源、OMMT为降解催化剂、 Co_2O_3 为成碳催化剂时, 得到的碳材料为介孔HCS, 尽管产率只有10 wt%^[25]. OMMT能够促进 Co_2O_3 在PS基体中的分散, 其还原生成的金属钴是催化碳化的活性中心. 有趣的是, 将单质钴作为催化剂使用时, 生成的并不是HCS, 这表明 Co_2O_3 还原成单质钴是HCS生长的重要一步. 如图3所示, OMMT/ Co_3O_4 组合催化剂可以催化混合塑料(PP、PE和PS)碳化制备尺寸可控的HCS^[26]. 通过调节 Co_3O_4 含量, 不仅可以提高HCS的产率, 最高可达49 wt%, 还能调控其尺寸(48.7~96.1 nm).

图3 OMMT/Co₃O₄催化混合塑料碳化制备尺寸可控的HCS的示意图^[26] (网络版彩图)

Figure 3 Growth mechanism of HCS with controlled size from mixed plastics catalyzed by OMMT/Co₃O₄ [26] (color online).

2.1.2 碳材料/氧化镍催化体系

碳材料也可以作为降解催化剂, 我们发现活性炭(AC)^[27,28]可以催化PP大分子自由基降解生成小分子碳氢化合物和芳烃化合物, 尤其是双环和多环芳烃化合物; AC表面的含氧官能团是协同催化的关键因素(图4). AC一方面促进小分子碳氢化合物与芳烃化合物反应生成中间芳烃化合物或者多环芳烃化合物. 另一方面, AC原位协助单质Ni催化中间芳烃化合物或者多苯环化合物的脱氢和芳构化. 然后在Ni催化剂表面“层层组装”形成CNT的“芽”, 接着逐渐生长, 直到反应结束.

炭黑也可以作为降解催化剂, 起到了类似调控自由基的作用. 我们利用炭黑/Ni₂O₃组合催化剂催化混合塑料(PP、PE和PS)碳化制备了CNT^[29]. 炭黑促进混合塑料裂解生成芳烃化合物, 这些降解产物在镍催化剂的作用下生成CNT, 产率为31.6 wt%.

2.1.3 卤化物/氧化镍催化体系

固体酸和碳材料都属于固体催化剂, 能够提高聚合物碳化反应的碳产率, 但是在提纯碳材料的过程中, 需要额外的步骤除去固体催化剂. 鉴于此, 我们提出了卤化物/氧化镍组合催化剂^[30].

我们以PP为碳源、卤化物/NiO为组合催化剂, 考察了卤化物的含量与种类对纳米碳材料的产率和形貌的影响^[31]. 由图5可以看出, 当氟化物NH₄F或者聚偏氟乙烯(PVDF)加入到PP/NiO混合物中, 碳材料的产率并没有显著增加, 证明了氟化物/NiO组合不能协同催化PP碳化制备纳米碳材料. 但是, 当加入氯化物(NH₄Cl或CuCl)、溴化物(NH₄Br或CuBr)或碘化物(NH₄I或CuI), 微量的卤素就可以使碳产率有明显的增加. 卤素

图4 “层层组装”反应机理的示意图^[27] (网络版彩图)

Figure 4 Scheme of CNT growth mechanism via layer-by-layer assembly [27] (color online).

图5 卤素种类和含量与成碳率之间的关系^[31] (网络版彩图)

Figure 5 Effects of types and contents of halogenated compounds on the yield of carbon materials from PP [31] (color online).

含量进一步升高, 碳产率先升高后下降. 卤素的含量还对CNT的形貌有显著的影响, 低含量的卤素有利于生成长的、直的、表面平整的CS-CNT, 而高含量的卤素则容易生成短的、弯曲的、表面粗糙的CNF. 但不同卤素与NiO组合获得最大成碳率时的含量有所不同, 最大成碳率时所需加入卤素量的顺序依次为Cl>Br>I.

体系中卤化物在反应中会分解生成卤素自由基. 卤素自由基可以促进PP大分子自由基的脱氢和芳构化, 再经过环化、异构化和芳构化等反应后, 生成小分子碳氢化合物和芳烃化合物. 卤素自由基与氢自由基

结合生成卤化氢和在卤化氢催化作用下PP大分子自由基脱氢生成C=C是速率决定步骤。氟化物、氯化物、溴化物和碘化物的热稳定性逐渐降低, 这使得氟化物/NiO、氯化物/NiO、溴化物/NiO和碘化物/NiO组合催化剂的活性依次增加。而卤素含量的不同导致聚合物降解产物中小分子碳氢化合物和芳烃化合物含量的不同则是碳材料形貌差异的主要原因。

不仅PP, 当采用不同链结构的PE, 如具有大量短支链的LLDPE、大量长支链的低密度聚乙烯(LDPE)和几乎没有支链的高密度聚乙烯(HDPE)作为碳源时, 卤化物/NiO催化体系均表现出相同的碳化反应规律^[32]。同样的, 当以PVC作为氯源与Ni₂O₃协同催化LLDPE碳化时, 也具有相同的反应规律^[33]。由于混合废旧聚烯烃中通常含有一定的PVC或含卤阻燃剂等, 这使得无需再加入额外的降解催化剂就有可能实现混合废旧聚烯烃的碳化反应。

综上所述, 组合催化方法可以显著提高聚合物的碳化效率, 且催化剂的加入量较低(5~10 wt%)。同时, 组合催化剂种类繁多, 可以制备多种形貌的碳材料, 缺点是催化剂效率和碳材料生长会受到聚合物中杂质的影响。

2.2 模板碳化

在前面的研究中, 我们发现当卤素含量较高时, 得到的碳产物通常为较粗的碳纤维, 形貌差, 这是由于镍催化剂受卤素的影响很大。通常废旧聚烯烃中不可避免地含有少量卤素化合物, 如何使废旧聚烯烃变成形貌均一的碳产物是亟待解决的问题。针对此问题, 我们提出了“模板碳化”的策略, 采用OMMT或者MgO作为模板, 与聚合物共同碳化, 得到的碳材料能够复制模板的形貌, 不受卤素含量和聚合物组成的影响, 不使用过渡金属氧化物, 进一步降低了成本。

最近本课题组^[34]利用片层结构的OMMT作为模板, 以废旧保险杠和仪表盘(主要成分为PP)作为碳源制备了碳纳米薄片(CNS)。随着OMMT/废旧PP质量比的增加, CNS产率也逐渐增加, 最高达到86.6 wt%。回收PP的种类并没有显著影响CNS的产率。CNS具有褶皱的形貌, 层数为几层到十几层; 此外, 石墨层并不连续且具有很多缺陷。OMMT不仅充当了聚合物降解催化剂, 催化PP降解生成小分子碳氢化合物和芳烃化合物, 还起到了模板作用, 原位催化这些降解产物碳化

生成CNS。

将三组分聚合物PP/PE/PS^[35]和五组分聚合物PP/PE/PS/PET/PVC^[36]在OMMT上碳化时, 碳产率均可达到60 wt%以上。即便采用KOH在850℃活化后, 得到的PCNS产率仍达40 wt%。PVC和PET的存在没有影响PCNS的产率和形貌。采用五组分聚合物碳化后再活化得到的PCNS的比表面积高达1734 m²/g, 表现出良好的吸附CO₂和储存H₂的性能。

尽管采用OMMT为模板时碳产率很高, 但是OMMT需要用氢氟酸来去除。而MgO价格更为便宜、形貌较为丰富且可以用稀酸除去。于是我们采用不同形貌的MgO为模板、PS作为碳源, 在700℃制备了PCNS和HCS^[37]。二者的产率随着MgO与PS质量比的增加而增加。MgO不仅促进PS的降解, 还起到模板的作用, 同时可以很容易被稀盐酸除去。通过对一步法和两步法降解产物的分析发现, 含有3个或者更多苯环数的芳香族化合物是纳米碳生长的主要碳源。在没有活化的情况下, 当MgO与PS的质量比为10时, PCNS和HCS的比表面积分别为854和523 m²/g。另外, 在多面体MgO的催化作用下, PS裂解的液体产物中苯乙烯的含量可达50%。因此, 该方法可以将PS转化为高附加值的碳材料和有用的单体。

为了提高碳产率, 我们在高压反应釜中进行了混合聚合物的碳化反应, 反应温度为500℃。PP、HDPE、LDPE和PS在片状MgO上的成碳率相差不大, 而PET和PVC成碳率略低^[38]。这是由于PET和PVC中含有较多的杂原子。MgO与混合聚合物的质量比对成碳率也有一定的影响, 比例为6时, 成碳率接近30 wt%。通过分析不同反应时间的物料平衡和气体及液体组成, 发现芳香化合物是模板碳化反应的主要碳源。进一步采用不同的芳香化合物作为模型碳源, 发现多环芳烃的成碳率最高。模板碳化的优势是模板价格便宜、产物形貌均一可控, 可以通过选择模板制备多种形貌的碳材料, 基本不受聚合物中杂质的影响。但是, 在碳化反应后需要额外的步骤除去模板, 过程较为繁琐、模板使用量大、催化效率相比组合催化方法较低、碳产率也较低。

2.3 快速碳化

PVC虽然是成碳聚合物, 但与其他成碳聚合物相比, 成碳率较低。如何调控成碳聚合物的降解反应是

将其高效转化成碳材料的关键. 在利用“组合催化剂”催化非成碳聚合物碳化制备CNT的基础上, 我们提出了成碳聚合物的新型碳化策略——“快速碳化”^[39], 从而调控成碳聚合物的碳化反应.

我们选择微球尺寸在100~200 μm 的商业化氯化聚氯乙烯(CPVC)作为模型成碳聚合物, 碳化后生成海绵状的碳化聚集体(图6). 这是因为CPVC微球在初始的碳化阶段发生了熔融黏接, 之后CPVC微球的内部发生碳化, 从而逐渐形成碳化聚集体. 有趣的是, 在我们考察的66种常见的金属和非金属化合物中, 只有加入 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 后, CPVC快速碳化后得到的是分散的微米碳球, 与海绵状的碳化聚集体完全不同. 甚至加入0.5 wt%的 Fe_2O_3 也能得到分散的微米碳球, 与CPVC原料形貌类似. 增加 Fe_2O_3 含量后, 生成的微米碳球形貌并没有明显变化, 也是表现出“形状复制”的碳化反应现象^[39].

经过分析, 发现加入 Fe_2O_3 后, CPVC脱氯化氢生成多烯结构的反应速率得以极大提高, 使得CPVC表面得以快速碳化. 这一步反应甚至在CPVC熔融之前就发生了, 从而避免了CPVC颗粒的熔融黏接, 有利于形成分散的微米碳球. 与此同时, Fe_2O_3 被还原成 Fe_3O_4 , 或者少部分与氯化氢反应生成 $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$. $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ 是较强的Lewis酸, 有利于促进CPVC脱氯化氢以及多烯结构的交联成碳. 因此, 我们可以通过 Fe_2O_3 催化CPVC微球表面快速碳化制备表面负载大量 Fe_3O_4 八面体微晶的微米碳球(Fe/CMS).

根据这个独特的“形状复制”碳化反应原理, 我们利用静电纺丝制备了CPVC微米纤维, 然后用其作为碳源, 在 Fe_3O_4 纳米粒子作为催化剂的情况下一步制备

了 Fe_3O_4 /微米碳纤维复合物^[40]. Fe_3O_4 纳米颗粒可以催化CPVC纤维表面快速碳化, 从而避免了纤维表面的熔融黏接, 再经过一系列脱氯化氢、环化和交联等反应后, 生成了微米碳纤维. 而少部分 Fe_3O_4 与 HCl 反应生成 FeCl_3 , 其余的则重结晶生成八面体的 Fe_3O_4 微晶, 并镶嵌在微米碳纤维表面. 快速碳化的优势在于碳材料保持了聚合物前躯体的形貌(如球形或者纤维), 方法简便、催化效率高(催化剂为0.5 wt%~5 wt%). 缺点是该方法目前只适合于氯化聚氯乙烯碳化, 催化剂则仅限于含铁的氧化合物或者氢氧化合物. 表1综合比较了这3种碳化策略的优缺点.

3 聚合物降解产物的调控

结合前面的分析可以知道, 固体酸并不是促进碳化反应的唯一降解催化剂, 任何对聚合物降解生成小分子烯烃和芳香化合物有调控作用的物质都可以作为降解催化剂加入到组合催化体系中. 例如, Kong和Zhang等^[41,42]采用高压反应釜为反应器, 二茂铁与碳酸铵或叠氮化钠的组合为催化剂, 将PP或PE转化成了 Fe_3O_4 @CNT或者Fe/CNT杂化材料, 碳酸铵和叠氮化钠就起到了降解催化剂的作用. 那么, 到底什么样的材料才是合适的降解催化剂呢? 聚合物降解产物应该具有怎样的组成和分布才能有利于提高成碳率和改善纳米碳材料形貌呢? 只有弄清楚了这些问题, 才能够设计更好的降解催化剂.

为此, 我们采用甲烷、乙烯、丙烯等小分子碳氢化合物和苯、甲苯、二甲苯等芳烃化合物以及它们的混合物为碳源, NiO为催化剂, 进行了模型实验^[17]. 如图7所示, 碳材料的产率高低顺序为甲烷<<苯、甲苯和二甲苯<乙烯和丙烯. 甲烷作为碳源对碳材料的贡献远小于芳烃化合物或者C2~C3组分. 这也证实了在本实验条件下, PP降解产物中的C2~C3组分和芳烃化合物是碳材料生长的主要碳源. 此外, 乙烯和丙烯作为碳源制备的碳材料主要是CNT, 而苯作为碳源时, 得到的碳材料是无定形碳以及包裹有单质镍的无定形碳. 当丙烯与芳烃化合物(苯、甲苯和二甲苯)的混合物作碳源时, 不论选择何种芳烃, 混合碳源制备的CNT的产率总是高于丙烯; 与此同时, 制备的CNT形貌也有所改善. 因此C2~C3组分的气体产物和芳烃化合物在CNT生长过程中表现出一定的协同效应. 但是,

图6 Fe_2O_3 催化CPVC快速碳化制备Fe/CMS复合材料的示意图^[39] (网络版彩图)

Figure 6 Formation process of Fe/CMS hybrid through fast carbonization of CPVC catalyzed by Fe_2O_3 ^[39] (color online).

表 1 3种碳化策略的优缺点比较

Table 1 Advantages and disadvantages for the three carbonization methods

碳化策略	优点	缺点
组合催化	催化效率较高, 催化剂的加入量较低, 碳材料产率较高, 组合催化剂种类繁多	催化剂的活性和碳材料生长易受聚合物中杂质的影响
模板碳化	模板价格便宜, 产物形貌和模板类似, 可以制备多种形貌的碳材料, 基本不受聚合物中杂质影响	需要除去模板, 过程较为繁琐, 催化效率和碳产率较低
快速碳化	形貌易于调控, 与原料类似, 方法简便, 催化效率高	只适合于氯化聚氯乙烯

图 7 不同碳源下CNT的产率比较^[17] (网络版彩图)

Figure 7 Yield of CNT by using different carbon sources [17] (color online).

加入过多的苯也不利于提高CNT的产率, 故而芳烃化合物与小分子碳氢化合物的比例对于促进CNT生长起到了重要作用。值得指出的是, 在OMMT/NiO^[17]、HZSM-5/NiO^[32]等组合催化体系中, 我们都发现了相同的规律。

4 聚合物碳化反应的应用

4.1 提高聚合物的阻燃性能

近年来, 催化聚合物自身的碳化/炭化来提高其阻燃性能逐渐成为国际阻燃领域研究的热点^[43]。我们最早发现了固体酸和镍催化剂的协同作用可以明显促进PP的碳化, 进而改善其阻燃性能^[5,44]。例如, 加入10 wt%的OMMT和5 wt%的Ni₂O₃后, PP残炭率高达37.5 wt%, 热释放速率峰值相比纯PP降低了80%^[5]。这是因为一方面OMMT的片层结构可以抑制降解产物的扩散以及氧气渗透到PP基体内部, 另一方面OMMT中有机改性剂降解生成的质子酸促进PP降解生成小分子碳氢化合物, 从而有利于成炭。

在此基础上, 我们设计了新的组合催化剂“氯化物/Ni₂O₃”^[30]。加入0.9 wt% CuCl/5 wt% Ni₂O₃后, PP残炭率高达46.4 wt%, 热释放速率峰值从1283 kW/m² (纯PP)降低到457 kW/m²。这是由于氯化物分解生成的氯自由基促进PP大分子自由基的脱氢和芳构化反应, 从而生成更容易成炭的小分子碳氢化合物和芳烃化合物。此外, 我们将氯原子接枝到CNT表面制备氯化CNT (CNT-Cl, Cl含量为0.2 wt%), 发现CNT-Cl/Ni₂O₃显著提高了PP的阻燃性能(图8)^[45]。

加入3 wt% CNT-Cl/5 wt% Ni₂O₃后, PP的残炭率高达54.3 wt%, 热释放速率峰值从1486 kW/m² (纯PP)降低到400 kW/m²。一方面CNT-Cl分解生成的Cl自由基不仅交联PP大分子自由基, 提高其热氧稳定性, 还促进PP生成小分子碳氢化合物和芳烃, 这些降解产物在镍催化剂的作用下生成CNT^[45]。另一方面, CNT在PP基体中形成网络结构, 起到隔热隔氧效果。

“固体酸/镍催化剂”和“氯化物/Ni₂O₃”组合催化剂对聚烯烃具有很好的阻燃效果, 但是对于主链含有杂原子的聚合物(如聚乳酸(PLA))的阻燃效果很差。基于此, 我们开发了两种新型组合催化剂“炭黑/Ni₂O₃”^[46]和“SiO₂/Ni₂O₃”^[47]来提高PLA的阻燃性能。加入5 wt%炭黑/5 wt% Ni₂O₃后, PLA的碳转化率高达50 wt%, 热释放速率峰值从448 kW/m² (纯PLA)降低到218 kW/m²。这归功于炭黑表面的含氧官能团分解后生成的自由基促进PLA降解生成小分子醛酮化合物。这些降解产物在镍的催化作用下生成残炭。而“SiO₂/Ni₂O₃”组合催化剂也可以显著提高PLA的阻燃性能。一方面是因为SiO₂/Ni₂O₃催化PLA碳化原位生成大量的残炭, 包括CNT和核壳结构的镍@碳。这不仅减少可燃物的量, 还阻碍氧气和热量扩散到PLA基体内部。另一方面SiO₂/Ni₂O₃纳米粒子在PLA基体中形成网络结构, 有利于形成致密的保护层, 从而进一步提高阻燃性能^[48]。

图 8 CNT-Cl/Ni₂O₃组合催化PP碳化提高阻燃性能的机理图^[45] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic diagram for the possible mechanism of improving flame retardancy of PP by CNT-Cl/Ni₂O₃ [45] (color online).

4.2 回收聚合物制备碳材料和氢气

氢气不仅是一种绿色清洁的能源,也是一种十分重要的工业原料,它广泛应用于石油、化工、电子、冶金、油脂、航天、轻工业等领域。目前98%的氢气来自石化燃料的重整,尤其是甲烷的水蒸气重整。重整工艺每生产1 kg氢气要伴生12 kg的CO₂,每年因此约排放7.2亿吨CO₂,约占全世界总排放量的2.25%。与重整反应相比,化石燃料直接催化裂解制氢气不产生CO₂,且消耗的能量低。以甲烷为例,甲烷水蒸气重整每生成1 mol氢气要消耗68.7 kJ的热能,甲烷直接裂解则只需要37.4 kJ^[49]。在制氢的同时,还能生产出大量的碳材料。另一方面,随着聚烯烃产量和消耗量的不断增加,每年产生的废旧聚烯烃也越来越多,回收利用这些废旧聚烯烃成为日益严峻的环境和社会问题。对于复杂组分的混合塑料,由于分离成本过高、原料污染、得到的制品力学性能差等因素,使得只有部分废弃塑料能够通过机械回收的方法回收。采用废弃聚烯烃替代化石原料用于制备碳材料和氢气,具有重要的社会和经济效益。

依据对聚合物碳化反应的基本认识,我们建立了一套连续螺旋挤出裂解废旧聚合物制备CNT的实验装置,从而实现连续进料和CNT生产。采用Ni₂O₃/OMMT组合催化剂,CNT产率可达50 wt%,氢气转化率高于

8%。缺点是当废旧聚合物中含有大量的云母填料时,CNT产率迅速下降至10 wt%。通过研究硅藻土、云母、滑石粉和碳酸钙这几种常用填料对OMMT/Co₃O₄催化混合聚烯烃碳化的影响,发现滑石粉和碳酸钙的加入会导致HCS尺寸变大,同时显著降低产率。为了进一步阐明填料与Co₃O₄的相互作用对核壳结构的Co@C球以及HCS生长的影响,我们将SiO₂、Al₂O₃、MgO和CaO作为模型填料分别添加到OMMT/Co₃O₄/混合塑料复合物中,之后经过相同的碳化和提纯过程。令人惊讶的是,加入SiO₂或Al₂O₃后,HCS的产率高达72 wt%或67 wt%。但加入MgO或CaO后,HCS的产率降低至50 wt%或39 wt%。同时, SiO₂和Al₂O₃有利于较小的核壳结构的Co@C球(20~45 nm)的生长,而MgO或CaO促进较大的核壳结构的Co@C球(50~90 nm)的生长。考虑到OMMT在反应后需要氢氟酸来去除,用时较长,直接将PP、PE和PS与Co₃O₄混合碳化,Co₃O₄含量为50 wt%时,碳转化率为25 wt%^[50]。此外,为了避免填料对催化剂的毒化作用,我们还开发了两步法裂解废旧聚合物制备CNT和氢气的工艺(图9)^[51],将聚合物的催化降解和气相沉积反应分解为两个独立的单元,使裂解温度不受CNT生长温度的控制。

第一步反应在螺旋挤出机中进行,在PP中加入ZSM-5催化剂,第二步反应采用移动床反应器, NiO为催化剂。固体产物主要为CNT,尾气主要是H₂和CH₄,还有少量的C₂~C₅烷烃。裂解温度影响裂解气的体积和组成,进而影响CNT的产率。Williams课题组^[52-54]利用热解-水蒸气重整两步方法,在得到高产率合成气的同时,得到了少量的CNT副产物。

图 9 两步反应制备CNT和氢气的工艺示意图^[51] (网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagram of the two-stage reaction system for synthesizing CNT and H₂ [51] (color online).

5 通过碳化聚合物制备的碳材料的应用

5.1 在吸附染料和重金属离子中的应用

吸附是一种成本低廉、操作简单、效率高地消除水中有机污染物和重金属离子的方法^[55]. 其中, 吸附材料的选择至关重要. 考虑到采用聚合物碳化制备的碳材料具有高的比表面积、可调的孔径且有丰富的表面基团, 我们尝试了将该材料用于吸附水中有机染料和重金属离子. $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{PVC}/\text{LLDPE}$ 碳化后无需进一步提纯处理即可得到磁性的Ni/C杂化材料, 亚甲基蓝(MB)吸附量可达175.2 mg/g; 更为重要的是, 吸附后的材料可以很容易地通过磁性分离并重复使用^[33]. 类似的, $\text{CuCl}/\text{Co}(\text{Ac})_2\text{-Ferrocene}$ 组合催化剂催化回收PP碳化制备的金属-CNT复合材料也表现出磁性分离的优点, 饱和磁化强度为12 emu/g^[56].

此外, CuBr/NiO 催化PP碳化制备的CS-CNT, 经过 HNO_3 氧化后, 可在其表面引入大量的含氧官能团^[31]. 这些官能团有利于吸附Cr(VI)、Cd(II)和Pb(II)等重金属离子, 吸附量为67.6~158.7 mg/g, 而甲基橙、罗丹明B和MB等染料吸附量为98.0~172.4 mg/g. 酸化后的CS-CNT吸附重金属离子和染料的性能显著优于酸化之后的CNT. 但是酸化不能显著提高CS-CNT的比表面积. 为了充分利用CS-CNT的内部中空结构, 进一步提高其吸附染料的效果, 我们采用KOH活化的方法制备了多孔CS-CNT(P-CSCNT). P-CSCNT中生成了许多与轴向存在一定夹角的孔通道, 从而将管内外连通^[57]. 这些孔通道的宽度为9~15 nm. 这个现象与之前文献报道的不同之处在于, 传统CNT在KOH活化后端部被打开, 从而在端部的表面出现了片层的缺口, 但是并没有形成内外管壁连通的孔道^[58]. 这归因于CS-CNT独特的形貌以及许多圆锥结构的石墨层排列. 活化后, 比表面积从219 m^2/g (CS-CNT)增加到559 m^2/g (P-CSCNT), 孔体积从0.928 cm^3/g (CS-CNT)增加到1.993 cm^3/g (P-CSCNT). 由于P-CSCNT具有较高的比表面积、较大的孔体积以及MB之间的孔填充、氢键、 π - π 和静电相互作用, MB的吸附量高达319.1 mg/g, 显著高于CS-CNT (50.5 mg/g).

模板碳化法可以将聚合物转化成高比表面积的多孔碳. 例如, 采用OMMT为模板, PP、PE和PS混合物为碳源制备的PCNS^[35]. 相比活性炭, 它具有较小的厚度, 表现出较快的吸附动力学和较大的比表面积和

孔结构利用率. 相比石墨烯, PCNS具有较弱的表面相互作用力, 从而避免了石墨烯层间的易堆积的缺点. PCNS的MB吸附量可达769 mg/g^[35], 是CNS (30.3 mg/g)的24倍, 是活性炭的2倍. 这不仅归功于PCNS很高的比表面积(2315 m^2/g)和孔体积(3.319 cm^3/g), 还由于PCNS与MB之间的氢键、 π - π 和静电等相互作用(图10).

综上所述, 采用聚合物为原料得到的碳材料具有较高的吸附水中重金属离子和染料的能力. 进一步降低其成本是其能否实现实际应用的关键. 如何实现选择性吸附是污染物处理中面临的基本问题, 解决这一问题的关键在于优化碳材料表面化学组成和孔结构.

5.2 在超级电容器和锂离子电池中的应用

碳材料具有多孔的结构及良好的导电性, 这使其有潜力应用在超级电容器的电极材料和锂离子电池的负极材料^[59-61]. 炭黑/ Ni_2O_3 催化PP、PE和PS混合物碳化制备的CNT, 具有较大的比表面积(447 m^2/g)和孔体积(1.975 m^2/g)以及丰富的表面含氧基团. 我们测试了

图10 PCNS吸附MB的机理示意图. (a) 孔填充, (b, c) 静电, (d) 氢键, (e) π - π 相互作用^[35] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic illustration of the interactions between PCNS and MB: (a) pore filling, (b) and (c) electrostatic attraction, (d) hydrogen bonding, and (e) π - π interaction^[35] (color online).

其作为超级电容器电极材料的性能^[29]. 在5 mV/s的扫描速度下, 比电容为195 F/g, 高于商业化的CNT (78 F/g)和炭黑(118 F/g).

为了获得兼具导电性和多孔结构的碳材料, 我们利用OMMT/Fe₃O₄催化PP碳化制备了中空碳球/石墨烯(HCS/GF)三维复合物^[62]. OMMT作为模板和催化剂, 在其表面原位生成石墨烯; Fe₃O₄纳米粒子均匀分散在OMMT表面, 充当了生长HCS的模板, 从而制备HCS-*x*/GF复合材料(其中*x*为Fe₃O₄的质量分数). HCS-2.5/GF和HCS-10/GF的比表面积分别为602和717 m²/g, 孔体积分别为0.58和1.32 cm³/g. 将这两种材料作为锂离子电池的负极材料, 如图11所示, 在C/5充电速率下, HCS-10/GF首次充电比电容高达3186 mA h/g, 首次放电比电容为907 mA h/g, 并且在不同充电放电速率下都有很好的稳定性能. 这表明这种具有复合结构的碳材料在锂离子电池应用中具有较大的潜力. 无论是作为超级电容器的电极材料还是锂电池的负极材料, 调控孔径尺寸, 增加有效比表面积和提高导电性都是提高性能的关键, 而这两者通常又是矛盾的. 制备复合结构的多孔碳材料有望能够解决这一问题.

5.3 在催化有机反应中的应用

氯化物/Ni₂O₃组合催化剂可以一步将PP转化成高附加值的金属-碳杂化材料. 这种方法的优势在于简便高效, 而其中的金属催化剂不仅用于催化聚合物碳化, 还可以充当催化有机反应的活性中心. 例如, CuCl/Ni₂O₃组合催化剂催化PP碳化制备Cu-Ni/C杂化材料^[63], 其中Cu主要以CuO纳米颗粒形式分散在碳材料中, 是催化“Click”反应的活性中心; Ni以单质纳米颗粒形式分散在碳材料中, 提供了磁性分离的功能; 碳材料则起到了富集反应原料的效果. 如图12所示, Cu-Ni/C杂化材料可以催化“Click”反应, 产率高达97%. 这表明这些金属-碳杂化材料在催化有机反应领域有着潜在用途. 当然, 不局限于“Click”反应, 通过调控卤化物的金属组成, 我们可以引入Fe、Co和Pd等纳米粒子, 从而实现催化更多的有机反应.

此外, 我们报道了Fe₂O₃催化CPVC微球快速碳化制备表面镶嵌有Fe₃O₄正八面体晶体的微米碳球(Fe/CMS-1)^[39], 并考察了其作为芬顿试剂在光催化降解染料刚果红(CR)方面的应用. 不同条件下的CR降解效率如图13所示. CR在UV下是比较稳定的. 加入H₂O₂后,

图 11 HCS-2.5/GF和HCS-10/GF的首次充电曲线(a)和不同充电速率下的比电容(b)^[62] (网络版彩图)

Figure 11 (a) First charge curve and (b) rate performance of HCS-2.5/GF and HCS-10/GF^[62] (color online).

图 12 Cu-Ni/C杂化材料催化“Click”反应的示意图^[63] (网络版彩图)

Figure 12 “Click” reaction catalyzed by Cu-Ni/C hybrid^[63] (color online).

CR降解效率仅为5.3%. 这是因为没有Fe/CMS-1时, 只有极少的H₂O₂分解生成了自由基. 对于UV+Fe/CMS-1体系, UV照射180 min后, CR的降解效率仅为15.6%. 这表明没有H₂O₂时, Fe/CMS-1光催化效率很低. 对于H₂O₂+Fe/CMS-1体系, CR降解效率为46.0%. 在此基础上, UV显著提高CR的降解效率. UV照射180 min后, CR光降解效率达到99.6%. 此时溶液中铁离子的浓度

图 13 不同条件下Fe/CMS-1催化CR的降解效率^[39] (网络版彩图)

Figure 13 The degradation behavior of CR using Fe/CMS-1 under different experimental conditions ^[39] (color online).

为0.85 mg/L, 远低于体系中铁元素的含量(114 mg/L). 这表明, CR的光降解主要归因于非均相芬顿试剂.

Fe/CMS-1用于非均相芬顿试剂的优势在于它可以通过简单沉降实验即可实现回收再利用. 重复使用6次后, 光催化效率并没有明显降低. 同时, 溶液中铁离子的浓度始终很低, 低于欧盟标准的极限值(2 mg/L). 这表明使用Fe/CMS-1作为非均相芬顿试剂并没有潜在的铁离子二次污染的危险. Fe/CMS-1光催化CR降解过程如下: 首先, 在UV的照射下, Fe₃O₄促进H₂O₂分解生成自由基(如氢氧自由基和过氧自由基), 接着这些自由基氧化CR生成小分子中间化合物, 最后生成CO₂和H₂O. Fe/CMS-1较高的光催化效率、很好的回收性能、重复使用性能以及长效稳定性主要归结于以下因素: (1) 微米碳球吸附溶液中的CR, 促进CR的光降解; (2) 根据经典的Haber-Weiss反应机理, Fe₃O₄中Fe²⁺在芬顿反应的初期起到了关键的作用; (3) Fe₃O₄八面体晶格结构有利于同时容纳Fe²⁺和Fe³⁺, 从而使得在保持八面体晶体结构的同时还能实现铁离子的氧化还原反应. 在上面的催化过程中, 碳材料通常是作为催化剂的载体, 并没有起到活性中心的作用. 如何利用碳材料丰富的表面基团和孔结构可调的优势, 发现一些新的碳材料催化的反应是今后的研究重点.

5.4 在吸附CO₂与存储H₂中的应用

吸附是实现CO₂减排和储氢的一种主要方式^[64-66], 但吸附剂目前过高的成本限制了其应用. 以废旧聚合

物为原料制备的碳材料成本低、孔结构可调、产量也高, 是一种极具潜力的气体吸附剂.

我们利用OMMT作为模板, PP、PE、PS、PET和PVC五组分混合塑料为碳源制备CNS, KOH活化后制备PCNS^[36]. PCNS有着很高的比表面积(1734.0 m²/g)和较大的孔体积(2.441 cm³/g), 远高于活化前的CNS(128.9 m²/g 和0.667 cm³/g). 此外, PCNS表现出明显的介孔性, 孔尺寸分布较窄, 主要在3.8 nm. 图14(a)是在313 K下采用体积法测试的CNS和PCNS的CO₂等温吸附曲线. 对于CNS和PCNS, CO₂的吸附量都随着CO₂压力的增加而增加. 这表明吸附CO₂是物理吸附过程. 在压力为10和45 bar时, PCNS的CO₂吸附量分别为6.75和18.00 mmol/g, 是CNS的4.8和5.9倍. 图14(b)是在313 K下CNS、PCNS和AC的H₂等温吸附曲线. 类似的, H₂储存量也随着H₂压力的增加而增加. 在25和45 bar时, H₂的储存量达到3.0和5.2 mmol/g, 而CNS的H₂储存量仅

图 14 不同压力下CNS、PCNS和AC的CO₂ (a)和H₂ (b)的等温吸附曲线^[36] (网络版彩图)

Figure 14 (a) CO₂ and (b) H₂ adsorption isotherms for CNS, PCNS and AC ^[36] (color online).

为0.9和1.4 mmol/g. 更为重要的是, PCNS在45 bar时的H₂储存量是商业化活性炭(0.6 mmol/g)的8.6倍. 总的来说, PCNS在吸附CO₂和储存H₂方面的性能远优于CNS. 这归因于KOH活化后生成大量的微孔和介孔. 如何调控PCNS的孔结构以及进一步提高吸附CO₂和储存H₂的性能是今后的突破口. 另外, 在碳材料吸附剂中引入杂原子(N或S)也有助于实现气体的选择性吸附分离.

6 结论与展望

聚合物碳化反应研究对于实现可持续发展具有重要的现实意义, 一是为废旧聚合物的回收再利用开辟新途径, 提供一种制备高附加值纳米碳材料的新方法, 二是为制备阻燃型聚合物纳米复合材料提供新思路. 本文介绍了“组合催化”、“模板碳化”和“快速碳化”3种主要的催化碳化反应策略, 对碳化反应的影响因素和反应机理进行了总结, 并对所制备的碳材料在环境污染治理、能源存储、催化、气体吸附与存储等方面的应用进行了探讨. 目前国内外众多研究组已经加入到这个领域, 取得了许多成果, 但是在该领域仍存在

一些亟待解决的问题和挑战. (1) 催化碳化阻燃聚合物虽然热释放速率明显降低, 但很难通过UL-94测试. 这是因为在火灾中聚合物起始燃烧温度普遍在500~600℃, 而催化碳化的反应温度普遍高于700℃, 这使得聚合物降解产物来不及碳化就已经扩散和燃烧. 因此, 降低聚合物碳化的反应温度就成为一个重要的挑战. (2) 对于废旧聚合物碳化制备纳米碳材料还缺乏更深入的研究. 适合化学回收的废旧聚合物通常是混合聚合物, 不仅聚合物组分多, 还含有各种填料和添加剂. 另外, 氯、溴、氮等杂原子对回收过程的影响一直是聚合物化学回收面临的主要难题. 研究这些因素对于聚合物碳化反应以及对碳材料结构、形貌和性质的影响, 是利用废旧聚合物高效制备碳材料的关键, 具有重要的理论意义和实际价值. (3) 废旧聚合物来源广、用量巨大, 针对所制备碳材料的特点, 探索碳材料与其产量和性质相匹配的应用, 如在土壤修复、聚合物改性添加剂、传感器、驱动器、氧化还原反应和生物成像等. 这对于将这一回收方法实用化具有重要意义, 也为聚合物碳化产物的大规模应用奠定了基础.

参考文献

- 1 Song P, Zhao L, Cao Z, Fang Z. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7782–7788
- 2 Jing J, Zhang Y, Fang Z. *Polymer*, 2017, 108: 29–37
- 3 Shao ZB, Deng C, Tan Y, Chen MJ, Chen L, Wang YZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 7363–7370
- 4 Choi D, Jang D, Joh HI, Reichmanis E, Lee S. *Chem Mater*, 2017, 29: 9518–9527
- 5 Tang T, Chen X, Chen H, Meng X, Jiang Z, Bi W. *Chem Mater*, 2005, 17: 2799–2802
- 6 Tang T, Chen X, Meng X, Chen H, Ding Y. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1517–1520
- 7 Kukovitskii EF, Chernozatonskii LA, L'vov SG, Mel'nik NN. *Chem Phys Lett*, 1997, 266: 323–328
- 8 Arena U, Mastellone ML, Camino G, Boccaleri E. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 763–768
- 9 Zhuo C, Hall B, Richter H, Levendis Y. *Carbon*, 2010, 48: 4024–4034
- 10 Pol VG, Thackeray MM. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1904–1912
- 11 Yang Z, Zhang Q, Luo G, Huang JQ, Zhao MQ, Wei F. *Appl Phys A*, 2010, 100: 533–540
- 12 Lu S, Sui L, Liu J, Zhu S, Chen A, Jin M, Yang B. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603443
- 13 Tao S, Lu S, Geng Y, Zhu S, Redfern SAT, Song Y, Feng T, Xu W, Yang B. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2393–2398
- 14 Song R, Jiang Z, Bi W, Cheng W, Lu J, Huang B, Tang T. *Chem Eur J*, 2007, 13: 3234–3240
- 15 Jiang Z, Song R, Bi W, Lu J, Tang T. *Carbon*, 2007, 45: 449–458
- 16 Gong J, Feng J, Liu J, Muhammad R, Chen X, Jiang Z, Mijowska E, Wen X, Tang T. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 15578–15588
- 17 Gong J, Liu J, Jiang Z, Wen X, Chen X, Mijowska E, Wang Y, Tang T. *Chem Eng J*, 2013, 225: 798–808
- 18 Gong J, Liu J, Chen X, Jiang Z, Wen X, Mijowska E, Tang T. *RSC Adv*, 2014, 4: 33806–33814
- 19 Gong J, Liu J, Jiang Z, Chen X, Wen X, Mijowska E, Tang T. *New J Chem*, 2015, 39: 962–971
- 20 Shen Y, Gong W, Zheng B, Gao L. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 769–778

- 21 Song R, Ji Q. *Chem Lett*, 2011, 40: 1110–1112
- 22 Song R, Liu L, Yan D, Xiong Y, Li C. *J Mater Sci*, 2016, 51: 2330–2337
- 23 Li G, Tan S, Song R, Tang T. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 11734–11744
- 24 Nahil MA, Wu C, Williams PT. *Fuel Proc Tech*, 2015, 130: 46–53
- 25 Gong J, Liu J, Chen X, Wen X, Jiang Z, Mijowska E, Wang Y, Tang T. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, 176: 31–40
- 26 Gong J, Liu J, Jiang Z, Chen X, Wen X, Mijowska E, Tang T. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 152–153: 289–299
- 27 Gong J, Liu J, Wan D, Chen X, Wen X, Mijowska E, Jiang Z, Wang Y, Tang T. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 449: 112–120
- 28 Gong J, Tian N, Liu J, Yao K, Jiang Z, Chen X, Wen X, Mijowska E, Tang T. *Polym Degrad Stab*, 2014, 99: 18–26
- 29 Wen X, Chen X, Tian N, Gong J, Liu J, Rummeli MH, Chu PK, Mijowska E, Tang T. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 4048–4055
- 30 Yu H, Jiang Z, Gilman JW, Kashiwagi T, Liu J, Song R, Tang T. *Polymer*, 2009, 50: 6252–6258
- 31 Gong J, Feng J, Liu J, Jiang Z, Chen X, Mijowska E, Wen X, Tang T. *Chem Eng J*, 2014, 248: 27–40
- 32 Gong J, Liu J, Jiang Z, Feng J, Chen X, Wang L, Mijowska E, Wen X, Tang T. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 592–601
- 33 Gong J, Yao K, Liu J, Wen X, Chen X, Jiang Z, Mijowska E, Tang T. *Chem Eng J*, 2013, 215–216: 339–347
- 34 Gong J, Liu J, Wen X, Jiang Z, Chen X, Mijowska E, Tang T. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 4173–4181
- 35 Gong J, Liu J, Chen X, Jiang Z, Wen X, Mijowska E, Tang T. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 341–351
- 36 Gong J, Michalkiewicz B, Chen X, Mijowska E, Liu J, Jiang Z, Wen X, Tang T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 2837–2844
- 37 Wen Y, Liu J, Song J, Gong J, Chen H, Tang T. *RSC Adv*, 2015, 5: 105047–105056
- 38 Ma J, Liu J, Song J, Tang T. *RSC Adv*, 2018, 8: 2469–2476
- 39 Gong J, Yao K, Liu J, Jiang Z, Chen X, Wen X, Mijowska E, Tian N, Tang T. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5247–5255
- 40 Yao K, Gong J, Zheng J, Wang L, Tan H, Zhang G, Lin Y, Na H, Chen X, Wen X, Tang T. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 17016–17023
- 41 Zhang J, Zhang L, Yang H, Kong Q, Liu Y, Yuan A. *CrystEngComm*, 2014, 16: 8832–8840
- 42 Zhang J, Yan B, Wan S, Kong Q. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5708–5712
- 43 Jiang SD, Bai ZM, Tang G, Song L, Stec AA, Hull TR, Hu Y, Hu WZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 14076–14086
- 44 Song R, Jiang Z, Yu H, Liu J, Zhang Z, Wang Q, Tang T. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 789–793
- 45 Yu H, Zhang Z, Wang Z, Jiang Z, Liu J, Wang L, Wan D, Tang T. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 13226–13233
- 46 Wen X, Gong J, Yu H, Liu Z, Wan D, Liu J, Jiang Z, Tang T. *J Mater Chem*, 2012, 22: 19974–19980
- 47 Gong J, Tian N, Wen X, Chen X, Liu J, Jiang Z, Mijowska E, Tang T. *Polym Degrad Stab*, 2014, 104: 18–27
- 48 Ran S, Guo Z, Chen C, Zhao L, Fang Z. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2999–3007
- 49 Li D, Chen J, Li Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 299–307
- 50 Gong J, Liu J, Chen X, Jiang Z, Wen X, Mijowska E, Tang T. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7461–7470
- 51 Liu J, Jiang Z, Yu H, Tang T. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 1711–1719
- 52 Acomb JC, Wu C, Williams PT. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 571–584
- 53 Elbaba IF, Williams PT. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 136–143
- 54 Zhang Y, Nahil MA, Wu C, Williams PT. *Environ Tech*, 2017, 38: 2889–2897
- 55 Gong J, Lin H, Antonietti M, Yuan J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7313–7321
- 56 Feng J, Gong J, Wen X, Tian N, Chen X, Mijowska E, Tang T. *RSC Adv*, 2014, 4: 26817
- 57 Gong J, Liu J, Jiang Z, Wen X, Mijowska E, Tang T, Chen X. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 445: 195–204
- 58 Ma J, Yu F, Zhou L, Jin L, Yang M, Luan J, Tang Y, Fan H, Yuan Z, Chen J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 5749–5760
- 59 Jin ZY, Lu AH, Xu YY, Zhang JT, Li WC. *Adv Mater*, 2014, 26: 3700–3705
- 60 Zhang L, Yang X, Zhang F, Long G, Zhang T, Leng K, Zhang Y, Huang Y, Ma Y, Zhang M, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5921–5929
- 61 Chang H, Qin J, Xiao P, Yang Y, Zhang T, Ma Y, Huang Y, Chen Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 3504–3509
- 62 Li Q, Yao K, Zhang G, Gong J, Mijowska E, Kierzek K, Chen X, Zhao X, Tang T. *Part Part Syst Charact*, 2015, 32: 874–879
- 63 Gong J, Liu J, Ma L, Wen X, Chen X, Wan D, Yu H, Jiang Z, Borowiak-Palen E, Tang T. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 117–118: 185–193
- 64 Gong J, Antonietti M, Yuan J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7557–7563
- 65 Gong J, Lin H, Grygiel K, Yuan J. *Appl Mater Today*, 2017, 7: 159–168
- 66 Wenelska K, Michalkiewicz B, Gong J, Tang T, Kaleńczuk R, Chen X, Mijowska E. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 16179–16184

The carbonization of polymers: basic problems and applications

Jiang Gong, Xuecheng Chen, Xin Wen, Jie Liu^{*}, Tao Tang^{*}

State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

^{*}Corresponding authors (email: liujie@ciac.ac.cn; ttang@ciac.ac.cn)

Abstract: The key issue to promote the carbonization of polymeric materials is how to adjust the degradation products of polymers and control the carbonization of these products. The carbonization of polymers supplies a new strategy to prepare polymer materials with enhanced flame retardancy and provides a new way to convert waste polymeric materials into nanocarbon materials. This short review focused on the progress of the carbonization of polymeric materials in recent years in connection with those solved by our research group. We introduced three carbonization strategies, that is, “combined catalysis”, “templating carbonization” and “fast carbonization”, as well as the influencing factors of polymer carbonization and its mechanism. We also highlighted the application of polymer carbonization in improving the flame retardancy of polymer materials and preparation of carbon materials, and discussed utilizations of the resultant carbon materials in the environment remediation, energy storage, catalysis, and gas adsorption. The development prospect of polymer carbonization was also included.

Keywords: polymer, carbonization, combined catalysis, flame retardancy, carbon material

doi: [10.1360/N032018-00049](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00049)