

碳源组成对碳微球形貌及光谱学特性的影响

阚玉娜, 陈冰炜, 翟胜丞*, 梅长彤

南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037

摘要 碳微球作为一种新型碳材料, 具有较高的比表面积和电导率, 且表面富含羟基、羧基、羰基等活性基团, 这使碳微球在吸附、催化剂载体、电极电池等领域具有广泛的应用前景。该研究通过水热法, 分别以生物质水解液(葡萄藤、紫茎泽兰)、糖(木糖、葡萄糖、蔗糖)为碳源制备碳微球。使用场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)、衰减全反射红外光谱(attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)和光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对不同碳源碳微球的表观形貌及光谱学性质进行表征。并对红外光谱指纹特征区域($2000\sim 800\text{ cm}^{-1}$)的数据进行自动基线校正、自动平滑、归一化等处理, 对处理后主要官能团的光谱数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA), 以探究不同碳源碳微球之间光谱学特性的差异。研究结果表明: 碳微球得率、粒径分布与碳源种类相关。糖源碳微球粒径分布规律为蔗糖>葡萄糖>木糖, 粒径分布在 $0.3\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 之间; 生物质源碳微球为紫茎泽兰>葡萄藤, 粒径分布在 $0.1\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 。红外光谱显示, 生物质和糖源在碳化过程中均发生了脱水、脱羧、芳构化以及缩合反应, 不同碳源制备的碳微球均含有芳香环结构; 此外, 碳微球表面存在O—H和CHO等含氧官能团。在主成分分析中, 第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)代表了83.1%的指纹区变量信息, 能够反映原始光谱的主要信息。在主成分得分图中, 不同碳源碳微球的分布相对独立, 说明碳微球在化学组成上有明显的差异性。因此, 光谱学特性上的差异可作为鉴别和分类不同碳源制备碳微球的主要依据, 研究结果为进一步探讨和不同碳源碳微球的光谱学特性提供理论依据和研究基础。

关键词 水热法; 糖; 生物质; 碳微球; ATR-FTIR; 主成分分析

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3153-08

引言

碳微球(carbon microspheres)是一种新型的功能碳材料, 有规整的球状结构和超高的堆积密度, 具备良好的化学稳定性、导电及导热性, 在催化剂载体、电容器、活性炭吸附等新技术领域有广阔的应用前景^[1-3]。目前, 以生物质等可再生资源为原料的合成方法常用水热法, 其反应条件温和, 无污染^[3]。生物质以价格低廉, 资源丰富, 碳含量高, 可实现CO₂零排放等特点, 在碳微球制备上得到了广泛关注。然而, 天然生物质原料稳定的纤维结构和复杂的化学成分, 导致生物质的水热碳化有很多不确定因素。

红外光谱(Fourier transform infrared spectra, FTIR)是一种基于化合物中极性键振动和官能团的结构分析技术, 具

有简便、快速的特点。主成分分析法(principal component analysis, PCA)利用方差最大原则, 可在不丢失主要变量信息的前提下, 将高维数据降到低维空间^[4], 可有效改善红外光谱模型精度低、稳定性差的缺点。因此, 红外光谱和主成分分析方法的结合可作为判别碳微球光谱学特性差异的基础。紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum*)是一种对生态破坏严重的检疫性有害生物, 有研究表明由紫茎泽兰制备的活性炭具备良好的吸附性能^[5]。葡萄(*Vitis vinifera*)是我国重要的果树经济作物, 大量的葡萄藤废弃物对环境造成一定影响。目前, 国内对这两种生物质材料的利用相对较少。本研究以单糖(葡萄糖、木糖)、二糖(蔗糖)和生物质(葡萄藤、紫茎泽兰)为碳源, 通过水热法制备碳微球。并利用扫描电镜、光电子能谱、红外光谱、主成分分析等方法, 探讨研究碳源化学组成对碳微球形貌及光谱学特性的影响。

收稿日期: 2019-09-02, 修订日期: 2020-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(31400496), 江苏省自然科学基金项目(BK20140981)资助

作者简介: 阚玉娜, 1996年生, 南京林业大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 1461390279@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: zhais@njfu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试验材料

葡萄糖(分析纯 AR, 南京化学试剂股份有限公司), 蔗糖(分析纯 AR, 国药集团试剂有限公司), D(+)-木糖(生化试剂 BR, 国药集团试剂有限公司)。生物质原料为葡萄藤和紫茎泽兰, 分别产自宁夏和云南玉溪。

1.2 碳微球的制备与表征

1.2.1 生物质结构分析

使用 TU-213 型滑走式切片器(Yamato 公司)对葡萄藤、紫茎泽兰两种生物质原料进行切片, 切片厚度为 15 μm 。采用 BX51 型荧光显微镜(Olympus 公司)对切片进行普通光学观察和紫外光(330~385 nm)激发观察, 并使用 OPLENIC 数字图像采集系统进行拍照。

1.2.2 生物质水解液制备

生物质经去皮、粉碎后, 筛选粒径 40~60 目(0.25~0.45 mm)样品, 并根据国标 GB10741—89 对样品抽提。取 2 g 无抽提物的生物质样品(绝干), 以 1:30 的固液比与 60 mL 蒸馏水于 100 mL 反应釜中混合。静置 8 h 后, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的 DC-B 型马弗炉(北京独创科技有限公司)中进行 1 h 的预水解。使用 3-30KS 型离心机(SIGMA 公司)将水解产物离心分离, 上层清液用于后续水热碳化, 固体残渣经蒸馏水多次洗涤后, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存备用。

1.2.3 生物质化学组成分析

采用美国可再生新能源实验室(NREL)的方法, 对葡萄藤和紫茎泽兰原料和水解后残渣的纤维素、半纤维素、木质素等主要化学组分的含量进行测定。

1.2.4 碳微球的制备

葡萄糖、蔗糖、木糖分别溶于蒸馏水中, 配备 0.3 mol \cdot L $^{-1}$ 的糖溶液。取 15 mL 糖溶液或 1.2.2 制备的生物质水解液于 25 mL 反应釜中, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中进行水热碳化, 反应时间 8 h。碳化产物于 10 000 r \cdot min $^{-1}$ 下离心分离 10 min, 沉淀物经数次去离子水和无水乙醇洗涤后, 冷冻干燥得到碳微球。不同碳源制备的碳微球得率计算如式(1)所示

$$\text{Yield(Wt\%)} = \frac{m_c}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

其中: m_c 为碳微球绝干质量 g; m_s 为糖原料质量或生物质原料实际反应质量 g。

1.2.5 碳微球的性能表征

采用 SU8010 型扫描电子显微镜(Hitachi 公司)对碳微球的表面形貌及粒径结构进行观察, 扫描电压 10 kV。通过 Nano Measurer1.2 软件统计分析碳微球粒径分布。

采用 Frontier FT-IR 衰减全反射红外光谱(PerkinElmer 公司)对碳微球的组成及官能团类型进行分析。测试条件: 扫描范围为 4 000~450 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 同一样品反复测量 5 次。采用 PerkinElmer Spectrum 软件进行数据处理, 平滑处理后通过二阶导消除基线漂移, 并以 1 600 cm^{-1} 附近吸收峰作为基准, 进行归一化处理。

采用 R 软件对碳微球红外光谱指纹特征区域(2 000~800 cm^{-1})的特征峰的定量结果进行主成分分析(PCA), 根据主成分的累计贡献率, 选择合适的主成分数建立模型。在第一主成分和第二主成分的基础上绘制得分图和载荷图, 观察不同碳源碳微球的聚类情况。

采用 AXIS UltraDLD 型 X 射线光电子能谱(Shimadzu 公司)测定碳微球表面元素电子的结合能, 以确定元素价态。

2 结果与讨论

2.1 生物质原料结构分析

图 1 为生物质原料的光学显微图(a, b)和紫外光激发下自发荧光显微图(c, d)。不同生物质的细胞类型分布和数量不同, 细胞壁中木质素含量和分布也有明显差异。葡萄藤中导管(vessel, V)的组织比量较高, 纤维细胞(fiber, F)组织比量较低, 其纤维细胞壁平均厚度为 3.2 μm 。紫茎泽兰以纤维细胞为主, 纤维的细胞壁较薄, 平均厚度仅 1.8 μm 。在紫外光激发下, 由于木质素中芳香骨架共轭键的存在, 生物质切片产生自发荧光现象。葡萄藤切片有较强的荧光效应, 尤其是在导管、木射线(wood ray, R)、复合胞间层(compound middle lamella, CML)处荧光效果更明显; 紫茎泽兰切片的荧光效果较弱, 反映其木质化程度相对较低。水解过程中, 细胞壁较厚的纤维细胞较薄壁细胞更难以被破坏^[6]。组织结构的差异导致紫茎泽兰较葡萄藤更易发生水解。

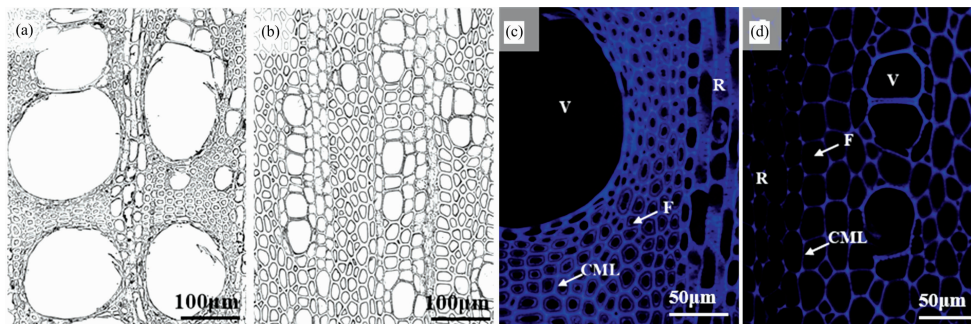


图 1 葡萄藤(a, c)和紫茎泽兰(b, d)横切面的光学显微图和紫外激发下自发荧光显微图

Fig. 1 The optical micrograph and ultraviolet excitation autofluorescence images of the cross section of the *Vitis vinifera* (a, c) and *Eupatorium adenophorum* (b, d)

2.2 生物质水解化学组成变化

表 1 为生物质原料水解前后主要化学成分含量的变化。水解前, 两种原料中的纤维素和半纤维素含量相近, 紫茎泽兰中木质素含量较低, 木质化程度更低, 这与切片观察的结果相符合[图 1(c, d)]。水解后, 紫茎泽兰的固体脱除率为 35.94%, 远高于葡萄藤(14.46%)。从化学组分变化来看, 紫茎泽兰中木质素、纤维素和半纤维素的脱除率显著高于葡

萄藤, 其中半纤维素的脱除效率最高, 为 34.16%。因其较高的水解效率, 紫茎泽兰水解液中含有更多由纤维素、半纤维素降解产生的低聚物和单体。通常, 在高温条件下(>180℃), 水离子常数比常温下高 2 个数量级, 溶液中存在大量 H^+ [7]。 H^+ 攻击半纤维素的糖苷键以及其与木质素间的酯键, 使得部分半纤维素和木质素脱除, 同时少量纤维素也发生酸性水解。

表 1 生物质原料化学成分、水解效率

Table 1 The chemical composition and hydrolysis efficiency of the biomass material

原料		原料化学组分含量/% ^a			固体脱除率/% ^a	各组分脱除率/% ^b		
		纤维素	半纤维素	木质素		纤维素	半纤维素	木质素
葡萄藤	原料	36.35(0.34)	20.64(0.23)	28.09(0.38)	14.46	9.39	11.63	14.00
	残渣	38.51(0.05)	21.32(0.58)	28.25(0.07)				
紫茎泽兰	原料	38.58(0.02)	19.20(0.22)	24.58(0.29)	35.94	21.82	34.16	33.60
	残渣	44.23(0.01)	19.74(0.08)	25.48(0.42)				

注: * 括号内为各组分测试结果的方差; a: 固体脱除率/%=[(原料质量-残渣质量)/原料质量]×100%; b: 各组分脱除率/%=[(原料中各组分含量-残渣中各组分含量)/原料中各组分含量]×100%

2.3 碳微球得率

相同浓度(0.3 mol·L⁻¹)下, 糖基碳微球的得率依次为: 蔗糖(37.12%)>葡萄糖(29.80%)>木糖(17.87%), 葡萄糖碳微球的得率为木糖的 1.5 倍左右。碳微球得率与原料在水热反应中的反应途径和中间产物类型有关: 木糖为戊糖, 水热反应中形成糠醛等中间产物, 由于糠醛存在咪唑芳环和羰基官能团间的共轭, 使得糠醛的反应活性较低, 木糖碳微球得率较低^[8]; 葡萄糖为己糖, 反应中间产物主要为活性相对较高的 5-羟甲基糠醛(5-HMF), 使得葡萄糖碳微球得率较木糖碳微球高。蔗糖是二糖, 由一分子葡萄糖和一分子果糖共同脱水缩合形成。Titirici 等^[9]认为蔗糖等二糖与葡萄糖反应路径相同, 相同浓度下, 蔗糖溶液单体浓度更高, 导致蔗糖碳微球得率相对更高。

以葡萄藤和紫茎泽兰水解液为碳源制备得到的碳微球得率分别为 4.13% 和 6.36%。根据纤维素和半纤维素的脱除效率(表 1), 葡萄藤和紫茎泽兰水解液中糖含量最高分别为 7.0 和 18.6 g·L⁻¹。生物质水解液中的单糖和中间产物含量远低于糖溶液的含量, 致使生物质碳微球得率较糖基碳微球低。紫茎泽兰碳微球得率高于葡萄藤, 一是因为紫茎泽兰水解液中单糖和中间产物含量较高, 促进碳微球的生成; 二是紫茎泽兰水解液中含有更多木质素的降解产物。前人研究发现木质素具有稳定的酚结构, 酚羟基易发生聚合反应, 有助于碳微球的形成^[10]。

2.4 碳微球形貌、粒径分析

图 2 为由不同碳源制备的碳微球的表面形貌和粒径分布。木糖碳微球[图 2(a)]表面粗糙, 表面呈颗粒状; 葡萄糖[图 2(b)]、蔗糖[图 2(c)]制备的碳微球表面相对光滑, 碳微球间存在一定的团聚交联。从粒径分布[图 2(d)]来看, 碳微球粒径为蔗糖(0.3~1.6 μm)>葡萄糖(0.2~0.5 μm)>木糖(0.1~0.3 μm)。碳微球的形貌、粒径分布与碳源种类有关。木糖的中间产物糠醛的反应性较低, 通过聚合得到表面

具有细微颗粒的粗糙碳微球; 同时糠醛水溶性有限(<8.5 m·v⁻¹), 倾向于在溶液中乳化, 其碳化反应可能仅在液滴内发生^[9], 得到粒径分布较窄、有一定分散性的碳微球。蔗糖与葡萄糖的中间产物为 5-羟甲基糠醛, 反应活性更高, 直接碳化得到表面光滑的碳微球。碳微球的粒径分布还受到反应体系各单体浓度的影响^[7]。蔗糖在水解形成单糖的过程中, 部分晶核已经形成, 其与未完全水解的糖发生聚合, 导致蔗糖碳微球的粒径分布性最差。

与糖基碳微球相比, 生物质碳微球形状不规则。葡萄藤碳微球[图 3(a)]有明显球形结构, 紫茎泽兰碳微球[图 3(b)]多数呈现非球形颗粒。生物质水解液含有纤维素和半纤维素降解产生的低聚糖、单糖和其他中间产物, 而且, 木质素降解产生的酚类化合物也可聚合得到芳香化碳结构^[11]。水热过程中, 低聚物和单体与酚类化合物形成的不同晶核进一步团聚, 造成生物质碳微球形状的差异。此外, 不同生物质碳微球的粒径分布存在较大差异。葡萄藤和紫茎泽兰的碳微球粒径分别在 0.08~0.16 和 0.2~0.5 μm 之间。由水解效率(表 1)分析, 葡萄藤水解液中间产物浓度较低, 晶核间碰撞成球几率降低, 粒径减小。碳微球的吸附效果与其粒径大小相关, 生物质碳微球有较小的粒径和较大的比表面积, 在吸附材料领域有一定应用前景。

2.5 红外光谱(ATR-FTIR)分析

通过红外光谱对碳微球的化学结构进行表征, 图 4(a)为两种生物质原料与其制备碳微球的红外光谱图。波数 3 200~3 500 cm⁻¹处和 2 927 cm⁻¹处分别对应羟基或羧基中的—OH 伸缩振动以及脂肪族的 C—H 伸缩振动, 这两处特征峰的强度在碳微球谱图中降低, 说明生物质在碳化过程中发生了脱水反应。1 736 cm⁻¹处对应为半纤维素乙酰基 C=O 的吸收峰, 1 160 和 1 030 cm⁻¹对应为纤维素和半纤维素 C—O—C 和 O—H 振动特征峰。碳化后, 这几个特征峰消失或显著减弱, 而 1 700 cm⁻¹处出现了 C=O 的振动峰,

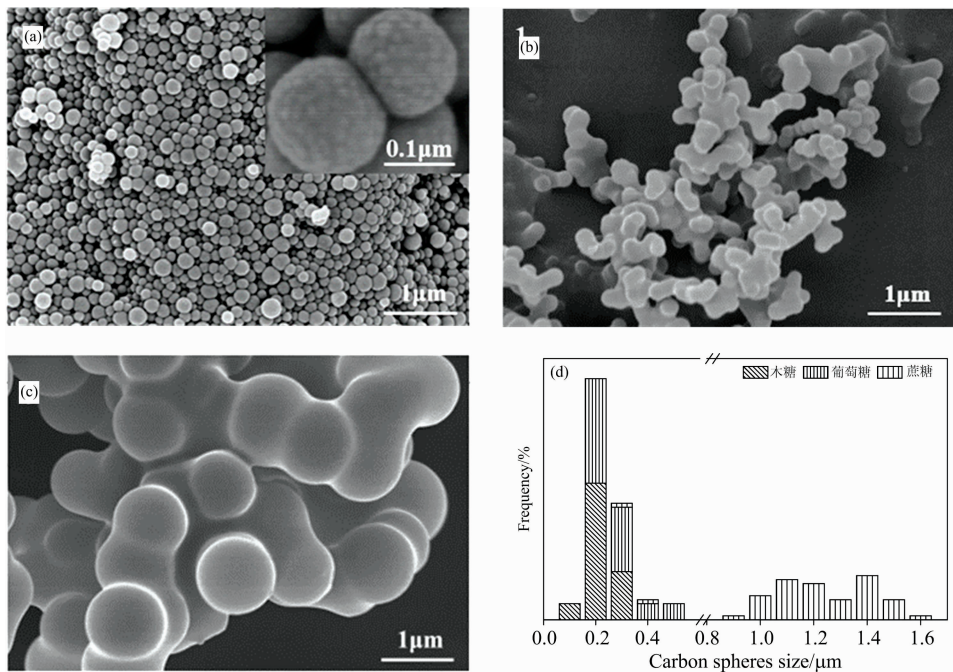


图 2 以木糖(a)、葡萄糖(b)和蔗糖(c)作为碳源制备的碳微球的 SEM 及粒径分布图(d)

Fig. 2 SEM images of carbon microspheres by using xylose (a), glucose (b), and sucrose (c) as carbon sources and their size distribution (d)

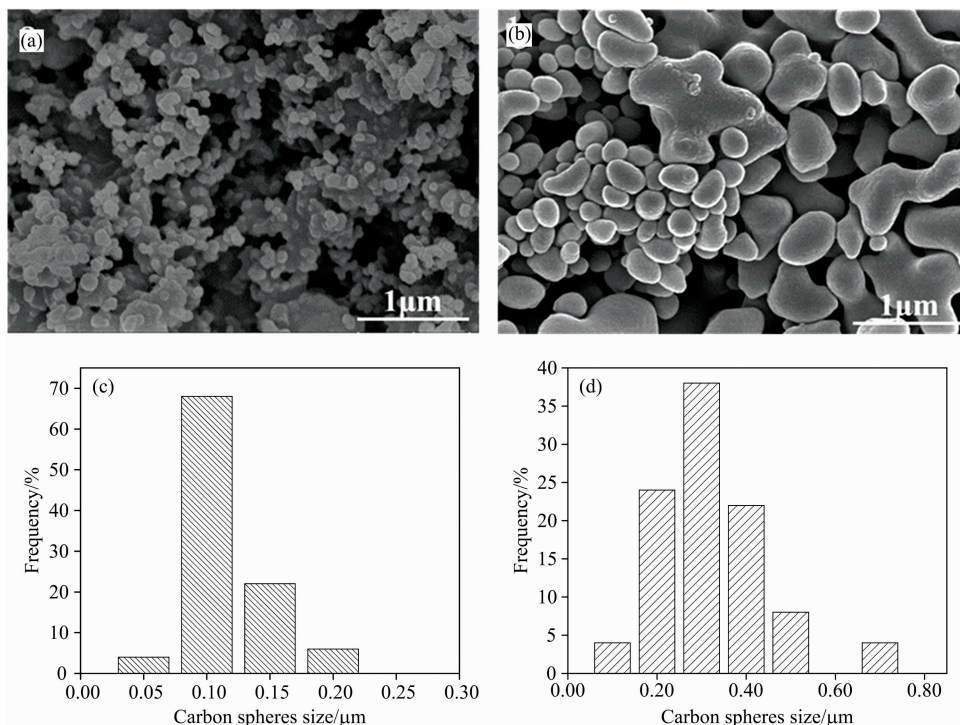


图 3 以葡萄藤(a, c)和紫茎泽兰(b, d)为碳源制备的碳微球 SEM 及粒径分布图

Fig. 3 SEM images and size distribution of carbon microspheres by using *Vitis vinifera* (a, c) and *Eupatorium adenophorum* (b, d) as carbon sources

表明生物质原料中纤维素或半纤维素的羟基脱水形成了羧基或者羰基。 1605 和 1515 cm^{-1} 对应为芳香环的特征峰, 对应为生物质原料中木质素的苯环结构, 这两处特征峰的强度在

碳微球谱图中增加。除了木质素本身的苯环外, 水热反应后还形成了其他具有芳香环的聚合物, 生物质水解液在水热反应中发生了脱水、脱羧及芳构化反应^[8]。

不同碳源制备得到的碳微球有相近的官能团[图 4(b)], 表 2 为碳微球主要特征峰的归属总结。波数 1 605 和 1 515 cm^{-1} 对应为芳香环的骨架振动峰; 1 020 cm^{-1} 对应为 C—O—C 的伸缩振动峰, 其可能来源于芳醚; 793 和 756 cm^{-1} 对应芳香环外平面 C—H 变形。这些特征峰的存在表明以生物质或糖为碳源制备得到的碳微球均具有芳香化结构。

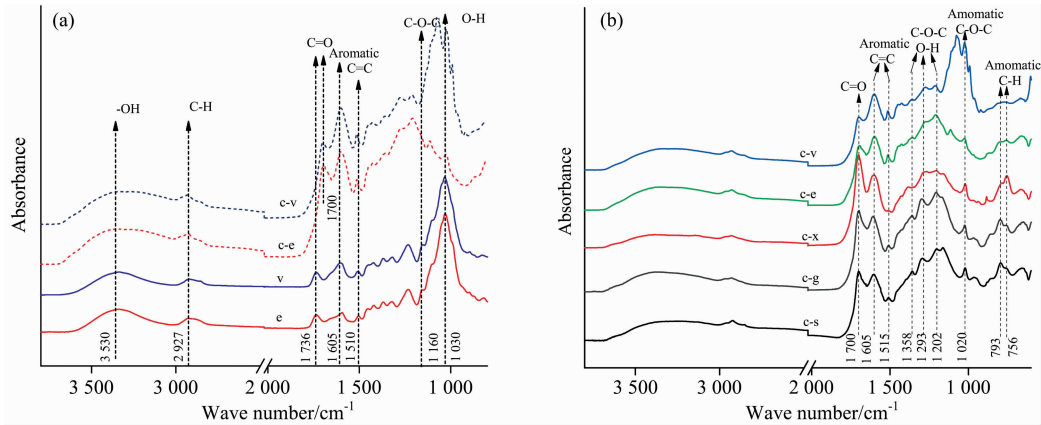


图 4 生物质原料及其碳微球的红外光谱图(a)和不同碳源制备碳微球的红外光谱图(b)

生物质原料: v: 葡萄藤; e: 紫茎泽兰; 碳微球: c-v: 葡萄藤; c-e: 紫茎泽兰; c-x: 木糖; c-g: 葡萄糖; c-s: 蔗糖

Fig. 4 FTIR spectra of biomass raw material and carbon microspheres prepared from biomass material (a) and FTIR spectra of carbon microspheres prepared from different carbon sources (b)

Biomass raw materials: v: *Vitis vinifera*; e: *Eupatorium adenophorum*; Carbon microspheres: c-v: *Vitis vinifera*; c-e: *Eupatorium adenophorum*; c-x: xylose; c-g: glucose; c-s: sucrose

表 2 不同碳微球的红外谱图特征峰归属

Table 2 Band assignments for FTIR spectrum of the different carbon microspheres

吸收范围/ cm^{-1}	峰位归属
2 927	C—H_x 伸缩振动(烷基、脂肪族和芳香族)
1 700	C=O 伸缩振动(羧基、羰基)
1 605	芳香环的骨架振动
1 515	芳香环的骨架振动
1 460~1 000	—OH 面外弯曲振动(芳香环); C—O—C 的振动(羟基、酯基或醚基)
1 020	C—O—C 振动峰(芳醚)
793, 756	芳香环外平面 C—H 变形

2.6 主成分分析(PCA)

主成分分析是一种常用的数据降维方法, 可将多个原始变量综合为少数几个变量, 提高数据分析速率。以红外光谱指纹特征区域 2 000~800 cm^{-1} 作为分析区域得到两个主成分, 主成分 1(principal component 1, PC1)和主成分 2(principal component 2, PC2), 两者的累积贡献率达到 83.1%, 可反映原始光谱的大部分信息, 反映不同碳微球间的差异性。在图 5(a)中, 由不同碳源制备得到的碳微球分布于相对独立的空间, 同一碳源碳微球成簇聚集。

载荷因子是主成分分析中重要变量贡献的集合。在载荷因子分布图[图 5(b)]中, 特征峰对主成分的贡献大小由圆形面积决定。PC1 贡献率为 68.4%, 对 PCA 模型贡献最大。根据图 5(b)的分析结果可知, 对 PC1 贡献较大的峰有 2 979,

波数 1 000~1 460 cm^{-1} 为 C—O—C (羟基、酯基或醚基)的伸缩振动和 O—H 的弯曲振动峰, 碳微球中存在羧基、羟基、羰基等含氧官能团。这些官能团的存在提高了碳微球的亲水性及其在水溶液中的分散性、稳定性, 为其进一步功能化应用打下基础^[2]。

1 700 和 1 515 cm^{-1} 等, 分别对应脂肪族 C—H 伸缩振动、 C=O 振动和芳香环的骨架振动。图 5(a)中木糖碳微球与 PC1 呈现较大的正相关关系, 葡萄糖和蔗糖碳微球与 PC1 相关性依次减弱, 两种己糖碳微球的化学结构较为接近。PC1 与 1 700 cm^{-1} 处的 C=O 特征峰间存在最大正相关关系。研究认为 C=O 可能来源于呋喃环^[10], 即木糖碳微球含有更多呋喃环结构, 也验证了木糖的中间产物-糠醛中存在着呋喃芳环和羰基官能团。生物质碳微球分布在 PC1 轴的左边, 呈负相关。1 515 cm^{-1} 处的特征峰对 PC1 的负轴贡献最大, 生物质碳微球中含有更多的芳香环结构。生物质碳微球与 PC1 相关性的大小与水解液中木质素相对含量(表 1)的规律一致, 说明生物质碳微球中含有一定木质素基聚合物。

从 PC2 上来看, 葡萄藤、紫茎泽兰和木糖的碳微球均分布在负轴, 生物质碳微球呈现出与木糖碳微球相近的化学结构, 可能是因为生物质水解液中以半纤维素的降解产物为主, 木多糖含量较高。影响 PC2 的关键峰位依次为 1 605, 1 358, 1 293 和 793 cm^{-1} , 分别对应着 C=C (芳香环)、 C—O—C 、 O—H (羟基、酯基或醚基)和呋喃环的 C—H 基团。己糖碳微球主要分布在由 1 293 和 793 cm^{-1} 峰位贡献较大的 PC2 一侧, 而戊糖在 1 605 cm^{-1} 峰位贡献较大的 PC2 一侧, 说明戊糖碳微球的 C=C 键含量更高, 芳香化程度更高。不同碳源碳微球在 1 700 cm^{-1} 的吸收峰处有显著差异, 这与前人的结论相似。结合红外光谱及主成分分析能够界定不同原料碳微球的化学性质, 可作为一种快速鉴定不同碳源碳微球的方法。

2.7 光电子能谱分析(XPS)

采用 XPS 对碳微球的表面含氧官能团进行分析, 结果表明生物质和糖源碳微球表面存在大量含氧官能团。碳微球的 C(1s) 和 O(1s) 的吸收峰分别出现在 284.4 和 533 eV 左右。以葡萄糖碳微球为例(图 6), 在 C(1s) 谱图上可分峰拟合出 284.5, 285.4, 286.7 和 288.7 eV 4 个单独的峰, 分别为脂肪族/芳香族碳链 (C=C, CH_x, C-C), 羟基或醚基

(—C—OR), 羰基和酮基 (—C=O) 和羧基、酯基 (—CO—OR) 基团的特征峰^[11]。同时, O(1s) 谱图呈现连续宽峰, 分别为 531 eV 的 C=O 和 533 eV 的 —C—O—。碳微球表面同时存在单键氧和双键氧, 这与 C(1s) 结果一致, 碳微球表面存在芳香族和脂肪族碳, 有大量的含氧官能团。这些官能团可能来源于芳香化、脱水、羟醛缩合和酯化等反应^[11], 这与红外光谱分析的结果一致。

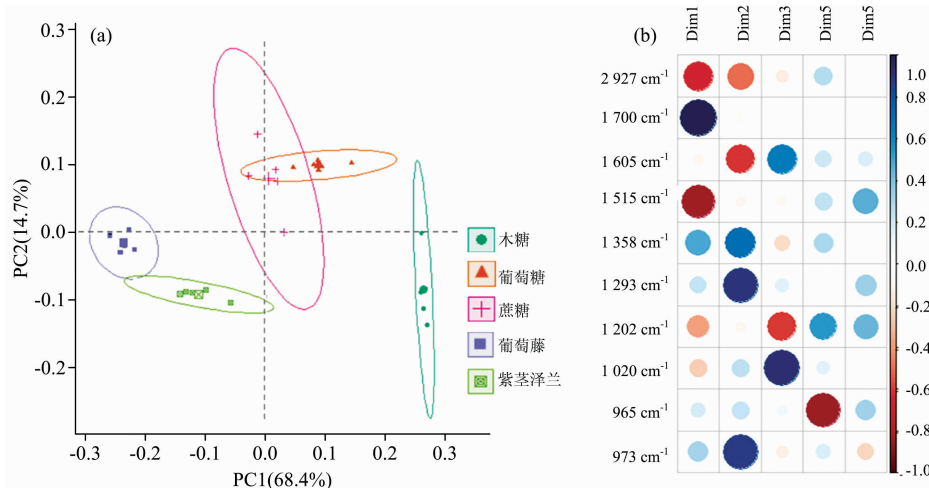


图 5 碳微球主成分分析得分图(a)和载荷图(b)

Fig. 5 Score plot (a) and loading plot (b) of principle component analysis of carbon microspheres

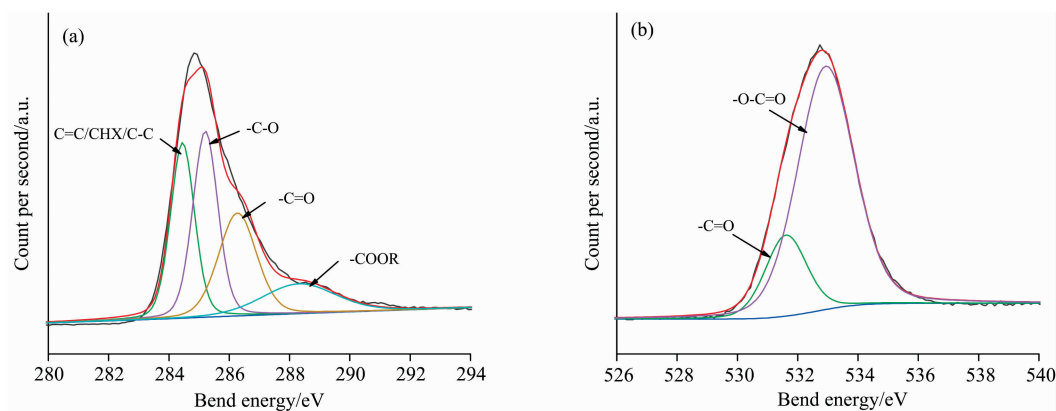


图 6 葡萄糖碳微球的 C(1s)(a)和 O(1s)(b)谱图

Fig. 6 XPS of C(1s) (a) and O(1s) (b) curving fitting for glucose carbon spheres

3 结 论

选用不同生物质和糖作为碳源, 通过水热法制备碳微球。碳微球的得率和粒径分布与水热过程中的中间产物种类及浓度有关。相同浓度下, 糖基碳微球得率与粒径分布: 蔗糖>葡萄糖>木糖, 木糖碳微球分散性最好。生物质水解液中存在纤维素和半纤维素降解产生的低聚物、单糖以及木质素的降解产物, 这些物质相对含量由生物质水解效率决定, 并直接影响生物质碳微球得率与粒径分布。紫茎泽兰水解效

率较高, 因而碳微球得率相对较高。

生物质源与糖源碳微球都具有芳香结构, 表面富含—OH, —CHO等含氧官能团。通过红外光谱和主成分分析发现, 不同碳源碳微球的化学结构存在较明显的差异性: 生物质碳微球含有更多芳香环结构, 这在水解液中木质素的存在有关; 己糖、戊糖的碳微球在 1 700 和 1 293 cm⁻¹ 处 C=O 以及 C—O—C 振动峰强度上有较大差异, 戊糖碳微球中存在更多的呋喃环结构。结合红外光谱和主成分分析, 可基本实现对不同碳源制备的碳微球的鉴别和分类。

References

- [1] Zhong R Y, Seles B F. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 236: 518.
- [2] JIANG Xue-liang, YU Lu, ZHANG Jiao, et al(江学良, 余露, 张姣, 等). *Journal of Wuhan University of Science and Technology (武汉科技大学学报)*, 2015, 38(2): 101.
- [3] Donar Y O, Çağlar E, Sinag A. *Fuel*, 2016, 183: 366.
- [4] XIE Wei, YAN Shou-lei, ZHAO Wen-lin(谢玮, 严守雷, 赵雯霖). *The Food Industry(食品工业)*, 2016, 37(12): 272.
- [5] ZHU Xian-zhou(朱先洲). *Hubei Agricultural Sciences(湖北农业科学)*, 2012, 51(14): 2905.
- [6] Jo Eun Kim, Jae-Won Lee. *Cellulose*, 2019, 26: 1111.
- [7] Cui L P, Shi S, Hou W S et al. *New Carbon Materials*, 2018, 33(3): 245.
- [8] Ryn J, Suh Y W, Suh D J, et al. *Carbon*, 2010, 48(7): 1990.
- [9] Titirici M M, Antonietti M, Baccile N. *Green Chemistry*, 2008, 10: 1204.
- [10] Kang S M, Li X H, Fan J et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(26): 9023.
- [11] Li M, Li W, Liu S X. *Carbohydrate Research*, 2011, 356: 999.

Chemical Compositions of Carbon Sources Affected on Surface Morphology and Spectral Properties of the Synthetic Carbon Microspheres

KAN Yu-na, CHEN Bing-wei, ZHAI Sheng-cheng*, MEI Chang-tong

College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

Abstract Carbon microspheres, as a new type of carbon material, have a high specific surface area and high electrical conductivity. There are a lot of reactive groups such as hydroxyl carbonyl and carboxyl groups on the surface of the microsphere, which makes it suitable for a wide range of application prospects on adsorbent materials, catalyst carriers, electrode battery materials, et cetera. By this research, the hydrothermal carbon microspheres were synthesized from different carbon sources including the natural biomass (*Vitis vinifera* and *Eupatorium adenophorum*) and saccharides (xylose, glucose and sucrose). To explore the effect of the composition of the carbon sources on the morphology and chemical structure, the properties of different carbon microspheres were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectrometer (ATR-FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The infrared spectra of $2\ 000\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ in the fingerprint characteristic region were selected. The original infrared spectra data were pretreated by automatic baseline correction, automatic smoothing, ordinate normalization and analyzed by principal component analysis (PCA) for probing the differences in spectral properties between different carbon microspheres. The results showed that the morphology and particle size distribution of carbon microspheres were closely related to the raw material. The carbon microsphere prepared by saccharides, which diameter was approximately in the $0.3\sim 1.6\ \mu\text{m}$ range, sucrose > glucose > xylose. And the particle size distribution of biomass carbon microsphere was $0.1\sim 0.6\ \mu\text{m}$, *Eupatorium adenophorum* > *Vitis vinifera*. In the carbonation reaction, biomass and saccharides had a series of dehydration, decarboxylation, aromatization and condensation reaction. In terms of the chemical structure, no matter the complexity of carbon sources, the carbon microspheres all had aromatic ring structure and outer surface contained a high concentration of reactive oxygen groups, such as O—H, CHO. The PCA results showed that two main components represented 83.1% fingerprint region variable information, which could reflect the main information of the original spectrum. In the principal component scores figure, the distribution of different carbon microspheres was relatively independent, there were obvious differences in the chemical composition of the synthetic carbon microspheres derived from different carbon sources. Therefore, the difference in the intensity of absorption peak could provide an effective reference for the

identification of carbon microsphere from different carbon sources. The results could provide a theoretical basis for further exploration of the spectral properties of carbon microspheres prepared by different carbon sources under hydrothermal conditions.

Keywords Hydrothermal carbonization; Saccharides; Biomass; Carbon microsphere; ATR- FTIR; Principal component analysis

(Received Sep. 2, 2019; accepted Jan. 5, 2020)

* Corresponding author