

Control Porous Structure and Utilization of Coconut Shell Activated Carbon

Wei Han, Shumin Yang, Yunkai Qi, Jianjun Gu*

College of Physics and Electronic Engineering, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde Hebei
Email: jjungu@126.com

Received: Dec. 3rd, 2017; accepted: Dec. 19th, 2017; published: Dec. 29th, 2017

Abstract

Carbonized material based coconut shell taken from Chengde, Huajing Activated Carbon Co., LTD., was used as raw material, and preprocessed at different temperature. The influence from particle size of carbonized material, pretreatment process, activation method (CO₂ physical method, KOH chemical method), activation temperature, activation time on pore structure were studied. The developed amid hole structure activated carbon based coconut shell with specific surface area of 2074 m²/g was prepared at pretreatment temperature of 400°C, the ratio of alkali and carbon of 2:1, activation temperature of 850°C, activation time of 1 h.

Keywords

Coconut Shell, Activated Carbon, Porous Structure, Porous Materials

椰壳活性炭孔结构调控与应用研究

韩 伟, 杨淑敏, 邕云开, 顾建军*

河北民族师范学院物理与电子工程学院, 河北 承德
Email: jjungu@126.com

收稿日期: 2017年12月3日; 录用日期: 2017年12月19日; 发布日期: 2017年12月29日

摘 要

以承德华净活性炭有限公司的椰壳炭化料为原料, 对椰壳基炭化料在不同温度下进行预处理, 研究了炭化料粒径、预处理工艺、活化方法(CO₂物理法、KOH化学法)、活化温度、活化时间等对椰壳基活性炭孔结构的影响。在400°C预处理、碱炭比2:1、活化温度850°C、活化时间1 h条件下, 制备出比表面积为

*通讯作者。

2074 m²/g、中孔发达的椰壳基活性炭。

关键词

椰壳, 活性炭, 孔结构, 多孔材料

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

活性炭因其孔隙结构发达、吸附性能优异、化学惰性和导电性良好等优点, 广泛用于食品、化工、环保、材料及突发化学污染事故救助等领域。通常以农林废弃物(农作物秸秆、木屑、果壳等)、煤炭和石油焦等高含碳物质为原料, 通过炭化、活化制备工艺, 制备性能较好的活性炭。常见的活化方法包括化学法、物理法和物理化学结合法[1] [2] [3]。在提高活性炭比表面积的同时对其孔结构进行定向调控, 将会极大拓展其应用领域。以活性炭作为超级电容器电极材料为例[4], 尽管高比表面积可以提供大量的表面电化学位, 但是材料内部没有存储电荷, 进而从根本上制约了作为电极材料在提高超级电容器能量密度方面的应用[5], 因此在保持超级电容器高功率特性的同时, 有效调节碳材料孔结构是增加材料整体的电荷存储能力的有效途径[6] [7]。

在调节孔结构的报道中, 可以通过模板法制备微孔炭、炭气凝胶法制备中孔炭、聚合物共混法制备不同孔径炭等措施[8], 却未见关于炭化料处理工艺对所制备活性炭孔结构影响的报道。本文对椰壳基炭化料在不同温度下进行预处理, 研究了炭化料粒径、预处理工艺、活化温度、活化时间等对椰壳基活性炭孔结构的影响, 并对 CO₂ 物理法和 KOH 化学法活化工艺进行了对比, 得到了比表面积为 2074 m²/g、中孔发达的椰壳基活性炭。

2. 实验方法

椰壳炭化料取自承德华净活性炭有限公司, 用植物粉碎机粉碎后, 取直径在 2~4 mm 之间的颗粒放入烘箱中, 在 150℃ 下烘干 2 h。随后, 将炭化料放入管式炉中, 在氮气氛围中对炭化料进行预处理, 处理温度分别为 400℃、500℃、600℃、700℃ 和 800℃, 预处理时间 2 h, 自然冷却至室温。取出后置于烘箱中, 在 150℃ 下烘干备用。

1) 物理活化法: 取适量预处理后的椰壳炭化料放入瓷坩埚中, 随后放入管式炉, 抽真空, 通入氮气清洗气路, 再抽真空, 重复三次。在氮气的气氛下升温至 400℃, 同时开启 CO₂ 流量计阀门, 通过改变 CO₂ 气体流速、活化温度、活化时间等参数进行活化。待到电炉冷却至室温后, 取出样品, 用 0.1 mol/L 的盐酸溶液洗涤, 再经去离子水反复清洗至中性, 烘干备用。

2) 化学活化法: 按照文献[8]所述的方法进行。

样品的比表面和孔径分布采用北京精微高博有限公司的 BK-122W 型静态液氮吸附仪测试(测试温度: 77 K, 相对压力范围: 10⁻⁶-1), 测试前先将样品在 300℃ 下脱气 2 h, 样品微孔分析采用 HK 法计算, 介孔分析采用 BJH 法计算(采用 N₂ 吸附数据)。采用德国 Zeiss 公司的 EVO18 扫描电镜观察样品的微观形貌。

3. 结果和讨论

3.1. 预处理温度对椰壳炭化原料比表面积和孔容积的影响

对取自承德华净活性炭有限公司的椰壳炭化原料进行测试,得到原料的比表面积约为 $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。为研究预处理温度对椰壳炭化料的影响,首先在氮气氛围下,对炭化料在 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 和 800°C 下预处理 2 h。图 1 给出了炭化料的比表面积和总孔容随预处理温度的变化曲线。由图 1 可见,随着预处理温度的升高,样品的比表面积先增加,后减小。 400°C 预处理后比表面积约为 $10 \text{ m}^2/\text{g}$,随着预处理温度增加, 700°C 预处理后的比表面积达到最大,约为 $160 \text{ m}^2/\text{g}$,随着温度的进一步升高, 800°C 预处理后的比表面积下降至 $136 \text{ m}^2/\text{g}$ 。随着预处理温度的升高,样品的总孔容逐渐增大,由 400°C 预处理后的 $0.015 \text{ m}^3/\text{g}$ 增大到 800°C 预处理后的 $0.1 \text{ m}^3/\text{g}$ 。由上述结果可以看出,预处理温度对炭化料的比表面积和总孔容有很大影响。随着预处理温度的升高,样品的孔结构、孔数目增多,导致比表面积和孔容积也相应增大,但过高的预处理温度又导致样品的比表面积下降,这可能是由于不同孔径所占比例发生变化所致。下面用不同温度预处理的炭化料为原料进行实验研究。

3.2. 实验工艺对椰壳活性炭参数的影响

表 1 给出了不同实验条件下制备活性炭的比表面积、孔容、孔径等参数值。由表 1 中数据可知,炭化料粒径、预处理工艺、活化方法(CO_2 物理法或者 KOH 化学法)、活化温度和活化时间对样品的孔结构均有影响。下面以炭化料粒径和预处理工艺两个影响因素为例进行说明。表中 14# 和 15# 样品数据显示,粒径小于 1 mm 的炭化料所得活性炭样品的比表面积、单点吸附孔容、微孔孔容、最可几半径和中值孔径均大于粒径 3 mm 炭化料所得活性炭样品的相应值。这说明炭化料尺寸越小有利于 KOH 与其充分的接触,为活化反应起始阶段径向造孔过程创造条件,导致比表面积、单点吸附孔容、微孔孔容、最可几半径和中值孔径都会有所增加。此外,从表中 12# 和 13# 样品数据可以看到,12# 样品的比表面积可达 $2074 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.926 \text{ cm}^3/\text{g}$,最可几孔径为 0.8012 nm 。 400°C 预处理炭化料的样品吸附数据优于 500°C 预处理样品的数据。这表明,预处理温度过高会导致炭化料中的水分蒸发和半纤维素的分解,同时会导致炭源的损失。当活化超过一定范围时,整个活化反应将以横向扩孔为主时,微孔会扩孔为中孔,使得微孔孔容减少,而中孔孔容相应增加,这与王国栋等人[9]用 KOH 活化高比表面积椰壳活性炭研究结果类似。

图 2 所示为在 -196°C 下进行 N_2 吸附测定实验得到等温吸附曲线。从图 2 可以看到,对于用 CO_2 进行物理活化方法制备的 2# 样品和用 KOH 浸渍化学方法制备的 7#、8# 和 9# 样品,在低相对压力区域,气体吸附量有一个快速增加,当相对压力超过 0.1 后,吸附量增加缓慢,为典型的微孔材料吸附点。由 IUPAC 定义的 6 种吸附等温线类型可知,图 2 所示的等温吸附曲线为 I 型[10]。对于 8# 样品,在相对压力接近最高部分处,吸附量再度上升说明材料中同时还有大孔。此外,8# 样品的脱附曲线和吸附曲线重合较好,这说明脱附是完全的。进一步分析 8# 样品孔径分布,得到样品中微孔体积占 18.12%,中孔体积占比为 54.38%,大孔体积占比为 27.5%。

3.3. 活性炭的 SEM 微观结构

椰壳炭原料细胞腔丰富、结构致密多孔,有利于活化剂渗入组织结构,因此椰壳可作为制备高比表面积活性炭的优质原料[8]。为了观察预处理后的炭化料和 8# 活性炭样品的微观结构,图 3 给出了 400°C 预处理的炭化料和 8# 活性炭样品的 SEM 图。图 3(a)为椰壳炭化料在氮气氛围下 400°C 预处理后的 SEM 表面照片。从照片可以看到,由于炭化料中的水分蒸发和半纤维素的分解[11],已经形成了 $10\sim 20 \mu\text{m}$ 的

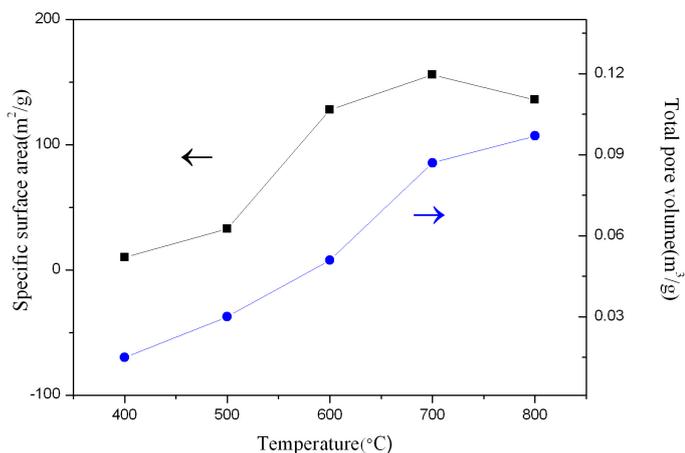


Figure 1. The curve of charcoal's specific surface area and total pore volume with temperature

图 1. 炭化料的比表面积和总孔容随温度变化曲线

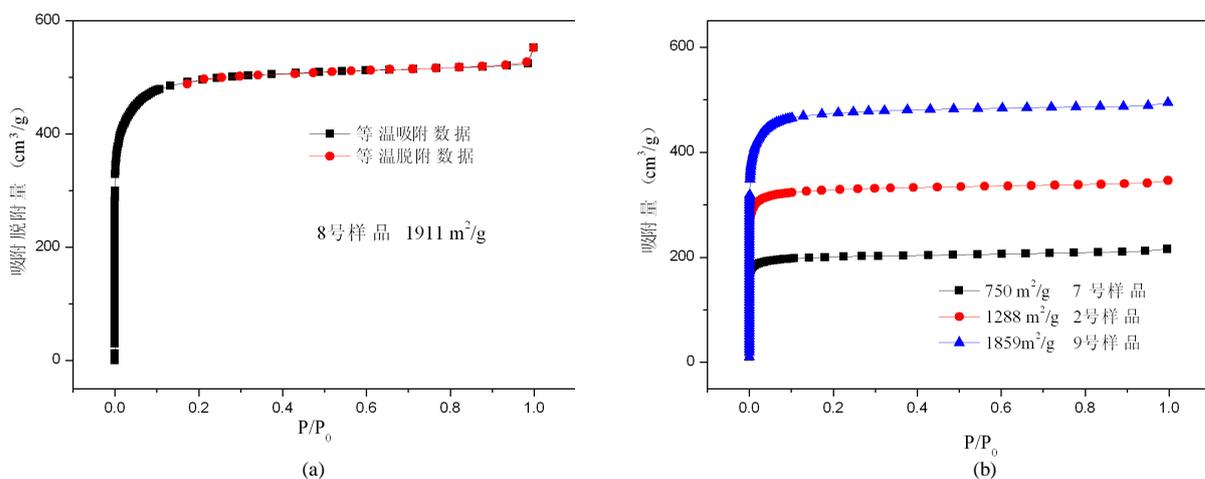


Figure 2. (a) The curve of isothermal adsorb (desorption) of 8# sample at -196°C . (b) The curve of isothermal adsorb of 2#, 7# and 9# samples at -196°C

图 2. (a) 8#样品在 -196°C 下 N_2 等温吸(脱)附曲线, (b) 2#、7#、9#样品在 -196°C 下 N_2 等温吸附曲线

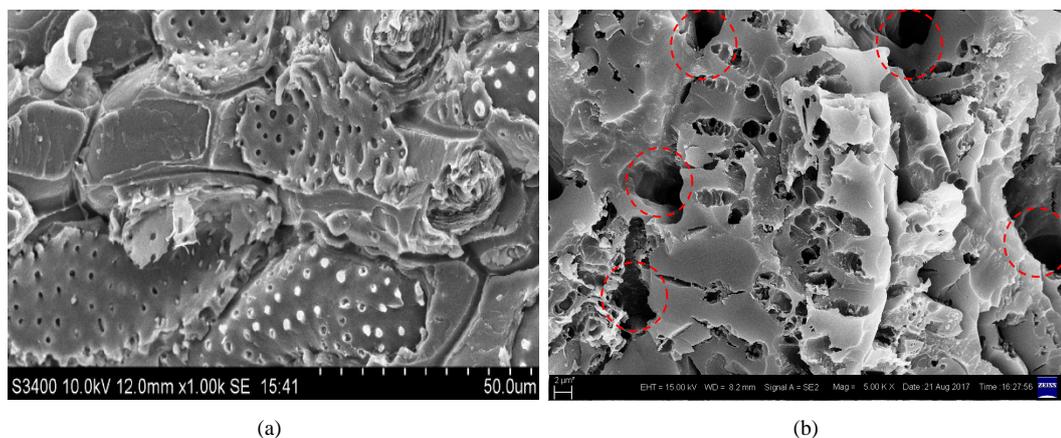


Figure 3. SEM photos of activated carbon. (a) Charcoal with heat treatment temperature 400°C , (b) 8# samples

图 3. 活性炭的 SEM 照片。(a) 400°C 预处理的炭化料 (b) 8#样品

Table 1. Parameters of activated carbon samples
表 1. 活性炭样品参数

序号	实验条件	比表面积 (m ² /g)	单点吸附 总孔容(cm ³ /g)	吸附平均孔 径(nm)	微孔容 HK 法 (m ³ /g)	最可几孔径 HK 法(nm)	中值孔径 HK 法(nm)
1	500℃ 预处理&900℃&CO ₂ 气氛 5 h	1226	0.920	3.001	0.4885	0.7718	0.8571
2	600℃ 预处理&900℃&CO ₂ 气氛 5 h	1288	0.535	1.662	0.5039	0.6338	0.7567
3	500℃ 预处理&碱炭比 1:2 &900℃ 1 h	779	0.333	1.712	0.3078	0.6075	0.7260
4	600℃ 预处理&碱炭比 1:2 &900℃ 1 h	1723	0.755	1.752	0.6752	0.7726	0.8025
5	700℃ 预处理&碱炭比 1:2 &900℃ 1 h	718	0.335	1.868	0.2840	0.6120	0.7448
6	800℃ 预处理&碱炭比 1:2 &900℃ 1 h	650	0.303	1.862	0.2653	0.6545	0.7690
7	500℃ 预处理&碱炭比 2:1&900℃ 1 h	750	0.344	1.835	0.2960	0.6667	0.7376
8	600℃ 预处理&碱炭比 2:1&900℃ 1 h	1911	0.855	1.789	0.7507	0.7720	0.8080
9	700℃ 预处理&碱炭比 2:1&800℃ 1 h	1859	0.765	1.646	0.7251	0.7757	0.7943
10	800℃ 预处理&碱炭比 2:1&800℃ 1 h	942	0.378	1.603	0.3696	0.6785	0.7184
11	炭化料 碱炭比 2:1&900℃ 1 h	984	0.430	1.747	0.3864	0.5978	0.7486
12	400℃ 预处理&碱炭比 2:1&850℃ 1 h	2074	0.926	1.748	0.8425	0.8012	0.8169
13	500℃ 预处理&碱炭比 2:1&850℃ 1 h	1830	0.778	1.699	0.7160	0.7719	0.7922
14	<1 mm 炭化料 碱炭比 2:1&850℃ 1 h	1992	0.842	1.690	0.7803	0.7708	0.7956
15	3 mm 炭化料 碱炭比 2:1&850℃ 1 h	1784	0.784	1.758	0.6999	0.6370	0.7853

类蜂窝状初始孔结构，这为进一步活化提供了通道。图 3(b)为 8#活性炭样品的 SEM 图。用预处理过的炭化料作为原料进行用 KOH 浸渍化学法制备活性炭过程中，图 3(a)中类蜂窝状的结构增加了 KOH 与炭有效接触面积，有利于充分活化。图 3(b)所示的活性炭孔结构较图 3(a)中更加复杂，图 3(a)中类蜂窝状结构在活化过程中成孔为图 3(b)中红色虚线区域，出现大量不规则嵌套孔道。尽管活化剂 KOH 与炭的活化机理比较复杂，但反应本质是活化剂与炭的氧化还原反应，其方程式如下：



结合图 3(a)和图 3(b)中结构的变化，可推测 KOH 与炭的反应首先在蜂窝状通道表面开始，无定型碳被活化剂 KOH 反应掉，随后，沿径向逐步反应形成活性炭微孔结构，微孔逐渐增多合并成大孔，进而呈现如图 3(b)中不规则嵌套孔结构。样品比表面积量级上的增加也说明这一过程中有大量微孔的形成，该实验结果与邢伟等人[12]所提出石油焦基超级活性炭形成的主要机理类似。

4. 结论

通过对椰壳基炭化料在不同温度下的预处理,得到了预处理温度对炭化料比表面积和总孔容的影响规律。以预处理的炭化料为原料,研究了炭化料粒径、预处理工艺、活化方法(CO₂物理法或者 KOH 化学法)、活化温度、活化时间对活性炭的比表面积、单点吸附孔容、微孔孔容、最可几半径和中值孔径的影响,在 400℃预处理、碱炭比 2:1、活化温度 850℃、活化时间 1 h 条件下,制备出比表面积为 2074 m²/g、中孔发达的椰壳基活性炭。

基金项目

感谢国家科技支撑计划项目(2015BAH43F01),河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2015206)和河北省承德市财政局项目(CZ2014003)资助。

参考文献 (References)

- [1] Lin, S.H. and Juang, R.S. (2009) Adsorption of Phenol and Its Derivatives from Water Using Synthetic Resins and Low-Cost Natural Adsorbents: A Review. *Journal of Environment Management*, **90**, 1336-1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- [2] 孙康, 蒋剑春. 国内外活性炭的研究进展及发展趋势[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(6): 98-104.
- [3] Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Victoria López-Ramón, M., *et al.* (2001) Chemical and Physical Activation of Olive-Millwaste Water to Produce Activated Carbons. *Carbon*, **39**, 1415-1420. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00268-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2)
- [4] 梁骥, 闻雷, 成会明, 李峰. 碳材料在电化学储能中的应用[J]. 电化学, 2015, 21(6): 505-517.
- [5] Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P.F., Mayes, R.T. and Dai, S. (2011) Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, **23**, 4828-50. <https://doi.org/10.1002/adma.201100984>
- [6] Wang, D.W., Li, F., Liu, M., *et al.* (2008) 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Angewante Chemie International Edition*, **47**, 373-376. <https://doi.org/10.1002/anie.200702721>
- [7] Simon, P. and Gogotsi, Y. (2013) Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research*, **45**, 1094-1103. <https://doi.org/10.1021/ar200306b>
- [8] 孙康. 果壳活性炭孔结构定向调控及应用研究[D]: [博士学位]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012: 45.
- [9] 王国栋, 邓先伦, 朱光真, 郭昊. KOH 活化高比表面积椰壳活性炭的制备及其性质研究[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(2): 108-112.
- [10] Roop, C.B. and Goyal, M. (2005) Activated Carbon Adsorption. Taylor and Francis/CRC, Press, Boca Raton, 22-23.
- [11] 郭坤敏, 谢自立, 叶振华, 候立安. 活性炭吸附技术及其在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [12] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4): 340-345.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org