

预氧化处理椰壳制备微孔活性炭及性能研究

彭锦程, 梁晓恽*

(华东理工大学化工学院, 上海 200030)

摘要:以印尼椰壳为原料,通过预氧化、碳化、活化成功制备了比表面积和微孔含量高的椰壳活性炭,预氧化有利于椰壳活性炭比表面积尤其是微孔比表面积的提高。重点考察了预氧化温度对所制备椰壳活性炭收率、密度、表面官能团、孔结构参数的影响。结果表明,预氧化过程中,由于发生了脱水、羟基氧化、脱羧等反应,O/C、羰基、羧基、酯基等含氧官能团的强度均随温度升高而先增强后减弱,在预氧化温度为280℃时达到最大。所制备椰壳活性炭比表面积、孔容、微孔率等随温度升高先升高后下降,在330℃制备的椰壳活性炭各项孔结构参数最优。

关键词:椰壳;活性炭;预氧化;微孔;纤维素

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0185-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.034

Preparation of microporous activated carbon from pre-oxidized coconut shell and properties study

PENG Jin-cheng, LIANG Xiao-yi*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China)

Abstract: Using coconut shell from Indonesia as raw material, the activated carbon with a high specific surface area and large micropore content is successfully prepared through pre-oxidation, carbonization and activation. It is proved that pre-oxidation is beneficial to increasing specific surface area of coconut shell activated carbon, especially that of the micropore. The influences of pre-oxidation temperature on the yield, density, surface functional groups and pore structure of the prepared coconut shell activated carbon are investigated. It is shown by results that the strengths of O/C, carbonyl, carboxyl, ester and other oxygen-containing functional groups increase firstly and decrease then with the increasing temperature because dehydration, hydroxyl oxidation and decarboxylation happen during the pre-oxidation process, those reach the maximum at 280°C. The specific surface area, pore volume and microporosity of the prepared coconut shell activated carbon firstly increase and then decrease with the increasing temperature. Its pore structure parameters reach the optimal at 330°C.

Key words: coconut shell; activated carbon; pre-oxidation; micropore; cellulose

生物质是制备活性炭的主要原料,其中植物具有含碳量高、产量大、易于收集的特点,是商用活性炭前体的主要来源。植物的生长对制炭至关重要,多孔碳的特性高度依赖于植物的来源、生长环境以及炭的制备工艺等。尤其是植物的纤维素、半纤维素和木质素对多孔碳的孔结构与性能起着巨大的作用^[1]。木质素质量分数超过50%的植物是多孔碳的良好前体,而纤维素和半纤维素在碳化时释放一氧化碳、二氧化碳和水并形成大量孔隙^[2]。研究人员使用不同的前体如水果衍生材料、树木衍生材料和其他生物质衍生材料制造了生物质衍生多孔碳材料。

Zhang等^[3]研究了左旋葡萄糖的生成机理,发现水分子攻击主链上的C—O键导致其活化能降低,从而加速了左旋葡萄糖的生成,而左旋葡萄糖结构非常稳定,在500~600℃才能分解生成复杂的小

分子,而此时早已进入挥发相中^[4],因此对于制备生物质活性炭,在碳化前进行充分脱水、干燥非常重要。

预氧化是制备碳纤维炭化前的必经工序^[5-6],广泛应用于沥青基碳纤维的制备。预氧化过程中不添加任何化学物质,仅在200~400℃的空气或氧气条件下发生环化、交联、脱氢、分子链氧化等一系列复杂反应^[7-10]。在预氧化过程中,部分缩合反应与消除反应一起发生,从而更多的交联反应发生产生更致密的结构^[11]。而且,经过预氧化处理后,活性炭的Cl_s峰向结合能更高的方向移动,含氧官能团数量增加,氧与碳基体之间出现更多的化学键,从而具有较高的耐热性^[12]。然而,预氧化处理过程中分解反应常与交联反应同时发生,这主要是因为预氧化参数不当导致氧对前驱体孔壁产生蚀刻作用^[13]。

沥青基碳纤维与聚丙烯腈碳纤维的氧化是通过

收稿日期:2023-11-24;修回日期:2024-06-12

作者简介:彭锦程(1999-),男,硕士生,研究方向为椰壳活性炭制备,jcpeng-edu@163.com;梁晓恽(1973-),男,博士,教授,研究方向为炭材料,通讯联系人,liangxyecust@sina.com。

空气氧化产生交联生成更稳定的物理结构,而生物质的氧化过程是通过改变伯羟基,避免高温下主链断裂,本质上是破坏其结构的稳定性^[4]。纤维素的热解过程会产生左旋葡萄糖,左旋葡萄糖的生成需要伯羟基的参与^[15],而空气作为阻燃型催化剂将伯羟基氧化成羧基,从而使 C₁ 与 C₆ 之间难以形成氧桥,进而减少了后续左旋葡萄糖跟焦油的产生^[15]。

笔者采用预氧化的方法将纤维素中容易生成左旋葡萄糖的伯羟基氧化,并且使纤维素、半纤维素通过氧化产生交联、环化形成稳定的结构,提高升温过程中分解温度,降低分解速率,提高所制备椰壳活性炭的孔隙结构,提高微孔含量。并且通过实验探究预氧化各项参数与孔结构、收率之间的相关性。

1 材料与试剂

1.1 材料

制备活性炭所用原材料是产自印度尼西亚的椰壳,清理掉表面椰壳纤维,清洗并在烘箱中干燥过夜,用破碎机破碎并过筛,得到 90~425 μm 的椰壳颗粒。

1.2 仪器及试剂

主要仪器和设备如表 1 所示。

表 1 主要仪器和设备

设备名称	型号	生产厂家
分析天平	ML503	梅特勒-托利多公司
蠕动泵	BQ505+DWW10-1-CE	保定雷弗流体科技有限公司
炭化炉	5L-6C	上海意丰电炉有限公司
活化炉	11L-YC	上海意丰电炉有限公司
电热恒温干燥箱	DHG-9091A	上海一恒仪器有限公司
电热恒温真空干燥箱	DZF-6050AB	力辰科技有限公司

2 实验方法

2.1 活性炭制备

将椰壳颗粒放置在卧式管式炉恒温段,通入氧气体积分数为 5% 的氧氮混合气,流量设置为 400 mL/min,空白样通入 400 mL/min 氮气,待流量稳定,调节温度控制器以 1.5°C/min 升温速率缓慢升至目标温度,保温 1 h 后自然降温。

在管式炉中放入氧化样品并通入氮气,调节流量为 200 mL/min,以分段升温形式加热至 650°C,第 1 段以 3°C/min 升温至 250°C,第 2 段以 1.5°C/min 升温至 650°C 并在此温度下碳化 1 h。

活化反应在立式管式炉中进行,在管式炉中加

入 3 g 样品,先以 300°C/h 升温至 400°C,再以 100°C/h 升至 850°C,停留 30 min 待温度稳定在 850°C,打开蠕动泵调节转速为 0.5 r/min,此时对应超纯水的流量为 0.075 g/min,活化 2 h。反应结束后关闭蠕动泵,自然冷却至室温,整个反应过程在氮气气氛中进行。样品名称以 A_Y^X-Z 表示,A 表示样品状态,其中 O 表示预氧化样品,C 表示碳化后样品,AC 表示活化后样品;X 表示氧气相对含量;Y 表示升温速率,°C/min。

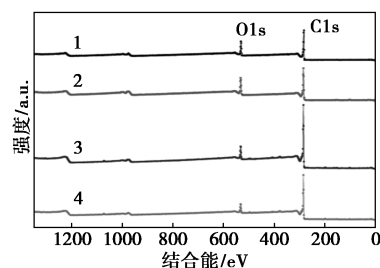
2.2 活性炭的表征

利用蔡司 sigma300 型扫描电子显微镜观察样品表面整体形貌缺陷与多孔结构。利用 Thermo Nicolet iS5 型傅里叶变换红外吸收光谱仪在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内对样品表面官能团进行定性分析,考察氧化升温过程中椰壳的结构变化。利用美国 Thermo Fisher Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪测量样品的全谱与精细谱,对样品表面的官能团及碳、氧含量进行半定量分析。利用美国康塔公司生产的 NOVA-2000 型全自动物理化学吸附仪对样品比表面积及孔结构进行分析。

3 结果与分析

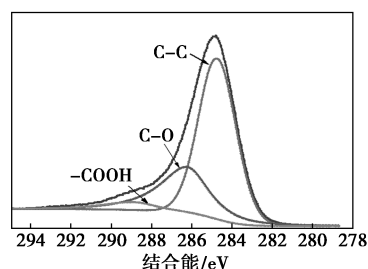
3.1 X 射线光电子能谱分析

330°C 氧化与热处理后与活性炭样品的 XPS 全谱图及 O_{1.5}^{5%}-330 的 XPS C1s 分峰图如图 1 所示。



1—O_{1.5}^{0%}-330; 2—O_{1.5}^{5%}-330; 3—AC_{1.5}^{0%}-330; 4—AC_{1.5}^{5%}-330

(a) XPS 全谱图



(b) O_{1.5}^{5%}-330 的 XPS C1s 分峰图

图 1 330°C 氧化与热处理后与活性炭样品的 XPS 全谱图及 C1s 分峰图

用 Avantage 进行全谱分析得到的各元素相对质量分数及 O/C 如表 2 所示。

表 2 330℃氧化与 330℃热处理样品及其活性炭样品的元素相对质量分数

样品名称	C1s	O1s	N1s	O/C
O _{1.5} ^{5%} -330	77.13	21.57	1.29	0.2797
O _{1.5} ^{0%} -330	80.87	18.39	0.74	0.2274
AC _{1.5} ^{5%} -330	89.70	9.74	0.55	0.1086
AC _{1.5} ^{0%} -330	90.61	8.98	0.41	0.0991

从图 1、表 2 中可以看出,与 O_{1.5}^{5%}-330 相比,经过氧化的样品含氧量提高,O/C 明显提高,这是由于氧化过程有氧气参与,部分羟基被氧气氧化为羧基,提高了含氧量。经活化后 AC_{1.5}^{0%}-330 与 AC_{1.5}^{5%}-330 的 C 元素质量分数均有明显提高,O 质量分数明显下降,升温过程中含氧官能团分解生成 CO、CO₂ 等含氧的小分子化合物逸出,从而 C 元素富集提高了质量分数。虽然在预处理阶段 O_{1.5}^{5%}-330 相较于 O_{1.5}^{0%}-330 含氧质量分数高,含碳质量分数少,但是经过碳化、活化,3 种元素质量分数组成相近,O/C 相近。

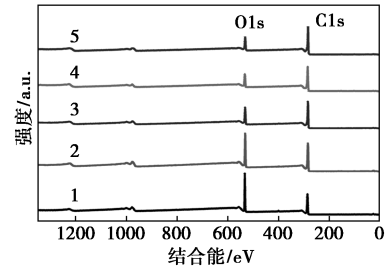
对 4 种样品的 C1s 精细谱图进行分峰拟合得到 3 种官能团的相对质量分数如表 3 所示。

表 3 330℃氧化与 330℃热处理样品及其活性炭样品的 C1s 分峰结果

样品名称	石墨碳 C—C		C=O		O=C—O	
	BE/ eV	相对质量 分数/%	BE/ eV	相对质量 分数/%	BE/ eV	相对质量 分数/%
O _{1.5} ^{5%} -330	284.73	65.68	286.19	28.77	288.81	5.55
O _{1.5} ^{0%} -330	284.70	76.60	286.19	19.33	288.80	4.07
AC _{1.5} ^{5%} -330	284.74	64.82	286.38	21.05	288.80	14.47
AC _{1.5} ^{0%} -330	284.75	65.19	286.41	21.02	288.80	13.79

从表 3 中可以看出,4 种样品 C1s 谱图被分成 3 个峰,在 284.61~284.81 eV 是石墨碳的 C—C 键的结合能位点,在 286.19~286.41 eV 是 C=O 键的结合能位点,在 288.8~288.81 eV 是羧基 O=C—O 键的结合能位点。从图 1 中可以看到经过氧化后的 O_{1.5}^{5%}-330 石墨碳质量分数低于未氧化的 O_{1.5}^{0%}-330,而 C=O 键明显高于 O_{1.5}^{0%}-330,O=C—O 键也明显高于 O_{1.5}^{0%}-330,说明氧气的参与有了—COOH 生成,经过一系列反应引入的含氧官能团以羰基、羧基或酯基等形式存在。

通过 XPS 分析得到的不同温度氧化处理得到的样品全谱图如图 2 所示,样品表面各项元素的含量组成如表 4 所示。



1—O_{1.5}^{0%}-230;2—O_{1.5}^{5%}-230;3—O_{1.5}^{0%}-330;4—O_{1.5}^{5%}-330

图 2 230~380℃氧化样品的 XPS 全谱图

表 4 230~380℃氧化样品的元素相对质量分数 %

样品名称	C1s	O1s	N1s	O/C
O _{1.5} ^{5%} -230	71.60	27.90	0.51	0.3897
O _{1.5} ^{5%} -280	77.79	21.65	0.55	0.2783
O _{1.5} ^{5%} -330	80.27	19.18	0.55	0.2389
O _{1.5} ^{5%} -380	81.00	18.24	0.76	0.2252

从表 4 中可以看出,随着氧化温度的升高,碳元素质量分数逐渐升高,氧元素质量分数随温度升高持续下降,说明在此温度范围下,羟基的氧化只占一小部分,主反应是 H₂O 的脱除。随着温度升高,纤维素上伯羟基氧化生成的羧基也被脱除生成 CO₂、H₂O 等小分子逸出,造成含氧量减少,含碳量升高。

230~380℃预氧化样品经过分峰拟合得到的各个官能团的种类及相对质量分数如表 5 所示。

表 5 230~380℃氧化样品的 C1s 分峰结果

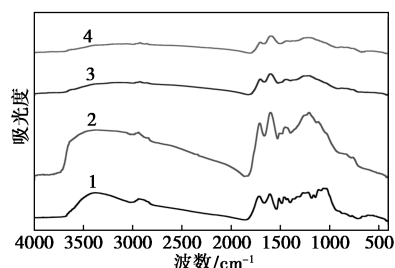
样品名称	石墨碳 C—C		C=O		O=C—O	
	BE/ eV	相对质量 分数/%	BE/ eV	相对质量 分数/%	BE/ eV	相对质量 分数/%
O _{1.5} ^{5%} -230	284.68	47.93	286.04	43.80	288.75	8.27
O _{1.5} ^{5%} -280	284.72	36.36	285.70	53.34	288.85	10.30
O _{1.5} ^{5%} -330	284.51	47.64	285.91	43.57	288.62	8.79
O _{1.5} ^{5%} -380	284.65	56.23	286.15	33.49	288.71	10.28

从表 5 中可以看出,随着温度的升高,石墨碳相对质量分数先下降后升高,在 280℃ 达到最小值;C=O 键质量分数先减少后升高,在 280℃ 时达到最大;O=C—O 键随着温度升高变化不明显;而 C—O 键无明显结合能信号。这是由于升温过程羟基脱水生成小分子 H₂O 逸出,不断有 C=O 生成,由于氧气参与—OH 被氧化为—COOH,C=O 官能团增加。

温度进一步升高,羟基脱水反应程度进一步加大,羧基脱羧反应开始发生,相邻羧基之间脱除 CO_2 与 H_2O 并生成新的化学键连接,因而 $\text{C}=\text{O}$ 与 $-\text{COOH}$ 下降,同时氧气氧化羟基的反应也在不断发生,造成 $-\text{COOH}$ 质量分数随温度上升而发生变化,杂环内含氧键断裂,生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 等产物逸出,从而 $\text{C}=\text{O}$ 质量分数大幅下降。

3.2 傅里叶红外光谱分析

230~380℃ 预氧化处理样品的红外谱图如图 3 所示。



1— $\text{O}_{1.5}^{0\%}$ -230; 2— $\text{O}_{1.5}^{5\%}$ -230; 3— $\text{O}_{1.5}^{0\%}$ -330; 4— $\text{O}_{1.5}^{5\%}$ -330

图 3 230~380℃ 氧化样品及 330℃ 热处理样品的 FT-IR 谱图

从图 3 中可以看出, 3 378.58 cm^{-1} 处的宽峰对应着多聚体分子间氢键吸收峰跟羟基(醇羟基、酚羟基)伸缩振动峰。随着氧化温度的升高, 峰强度与峰面积均先增强后减弱。2 922.39~2 939.46 cm^{-1} 处的吸收峰对应着 CH_2 上 $\text{C}-\text{H}$ 键的反对称伸缩振动峰; 1 694.55~1 713.15 cm^{-1} 处对应着非共轭酮羰基、酯基、羧酸等的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰, 此处吸收峰随氧化温度升高先增大后减小, 因为经过氧化, 样品中纤维素、半纤维素中羟基官能团被氧化成羧基、酮羰基, 木质素中的醚键、少量羟基也被氧化成 $\text{C}=\text{O}$ 键, 而进一步升温过程中发生了脱羧反应, 羰基也发生高温分解生成 CO 等产物, 峰强度减弱, 也是在这一阶段部分相邻羧酸脱羧形成新的化学键。1 592.7~1 605.03 cm^{-1} 处的吸收峰对应着芳香结构, $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰与共轭多烯的吸收峰的叠加; 1 509.03~1 514.81 cm^{-1} 对应着芳香环的伸缩振动峰; 1 437.67~1 464.64 cm^{-1} 处的小峰对应着甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 键的不对称变角振动峰与亚甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 键的变角震动峰, 随着温度升高 $\text{C}=\text{C}$ 生成, 峰强度也在减小; 1 261.7~1 267.49 cm^{-1} 位置为木质素 G 环特征峰加上 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 羧酸 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动或酮羰基与芳环之间 $\text{C}-\text{C}$ 键伸缩振动; 1 202.17~1 217.72 cm^{-1} 处为酮羰基与甲基之间 $\text{C}-\text{C}$ 键伸缩振动峰、酚羟基 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 与

前面 XPS 的结果相互印证。 $\text{O}_{1.5}^{5\%}$ -230 区别于其他样品的是在 1 027~1 112 cm^{-1} 处有着对应羟基脂肪醚中 $\text{C}-\text{O}$ 键变形震动的吸收峰及芳香平面内 $\text{C}-\text{H}$ 变形震动的吸收峰, 随着氧化温度的升高羟基逐渐被氧气氧化, 或者因脱水脱除, 其特征峰也逐渐消失; 817.19 cm^{-1} 处的吸收峰是木质素结构的特征峰, 代表着 G 单元上苯环 2,5,6 号碳上 $\text{C}-\text{H}$ 键吸收峰。

3.3 扫描电镜分析

经 330℃ 下 N_2 与 O_2 气氛热处理样品的 SEM 图如图 4 所示。

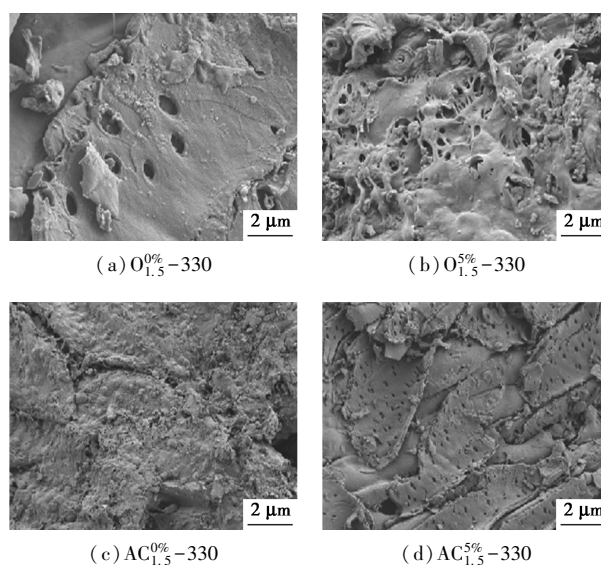


图 4 N_2 与 O_2 气氛热处理样品 SEM 图

从图 4 中可以看出, $\text{O}_{1.5}^{0\%}$ -330 有着清晰的层状结构, 样品表面经热处理形成了形状规则的孔洞, 孔洞边缘清晰、大小相似; $\text{O}_{1.5}^{5\%}$ -330 无明显的层状结构, 原本片层发生软化, 层与层之间发生粘连, 说明经过氧化样品表面发生了复杂的反应。热处理过程中羟基脱水, 杂环开环, 连接纤维素单体之间的 β -1,4 糖苷键也发生断裂生成新的 C_4 残片或残链, 原本规则的空间结构变得复杂, 交联度降低, 结构形态发生变化, 从而样品表面变为软化粘连的形态; $\text{O}_{1.5}^{5\%}$ -330 样品均匀分布的鼓包取代了原本规则清楚的孔洞, 每个鼓包上分布着数个大小形状不一的小孔, 这些孔洞相较于未氧化的样品孔径更小、形状不规则; 除了这些孔以外, 层与层之间的交联结构也产生了新孔, 导致了氧化后的样品孔隙结构更加丰富。

3.4 收率与密度

230~380℃ 经氧化处理与 N_2 热处理样品的收率与密度如表 6 所示。

表6 样品氧化、碳化、活化阶段收率与密度

	AC _{1.5} ^{5%} - 230	AC _{1.5} ^{5%} - 280	AC _{1.5} ^{0%} - 280	AC _{1.5} ^{5%} - 330	AC _{1.5} ^{5%} - 380
氧化收率/%	70.39	49.10	61.86	42.08	38.39
氧化密度/(g·cm ³)	0.6179	0.6252	0.6934	0.5539	0.5497
碳化收率/%	43.93	63.17	50.43	65.81	70.60
碳化密度/(g·cm ³)	0.588	0.6016	0.6963	0.6657	0.6677
活化收率/%	23.37	29.34	38.63	34.58	33.16
活化密度/(g·cm ³)	0.4476	0.4	0.444	0.3976	0.4628

从表6中可以看出,随着预氧化温度的升高,越来越多纤维素葡萄糖单元上的伯羟基被氧化,同时脱水反应愈加剧烈,碳基体的烧蚀也愈加强烈,氧化收率降低。

由于脱水反应在预氧化阶段预先进行,所以在碳化阶段,在230~380℃下氧化的样品碳化收率均有明显提高,且碳化收率随着预氧化温度升高而明显升高。这是由于随着预氧化温度的升高,—OH的脱水反应程度更高,参与反应的—OH更多,在碳化前大部分水分子已被脱除,同时纤维单元上伯羟基的氧化抑制了左旋葡萄糖的产生,减少了因产生焦油而造成的质量损失。不同样品的碳化温度均为650℃,不用像预氧化阶段一样考虑不同温度对样品烧蚀程度不同造成的影响,对样品收率造成影响的唯一因素是脱水反应程度与伯羟基氧化程度,因而样品氧化温度提高碳化收率随之升高。对比C_{1.5}^{0%}-280与C_{1.5}^{5%}-280,碳化收率明显提升,这正是因为伯羟基的氧化改变了反应历程,抑制左旋葡萄糖产生的结果。

活化收率随着预氧化温度升高呈现先升高后降低的特点,在330℃达到收率最高34.58%,随后下降,与密度、比表面积、孔容、微孔率呈现相同的变化趋势。

3.5 孔结构

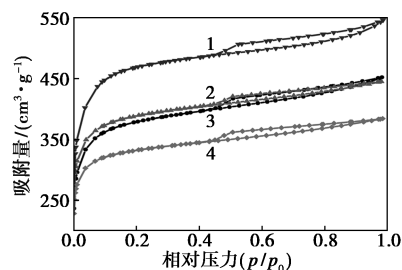
经230~380℃预氧化处理后制备得到的活性炭样品的孔结构参数如表7所示。

表7 活性炭样品的孔结构参数

	AC-0	AC _{1.5} ^{5%} - 230	AC _{1.5} ^{5%} - 280	AC _{1.5} ^{5%} - 330	AC _{1.5} ^{5%} - 380
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1306.48	1454.48	1607.39	1748.00	1290.58
微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1154.72	1284.95	1405.54	1588.27	1162.31
孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.623	0.701	0.794	0.847	0.596
微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.460	0.518	0.578	0.662	0.462
平均孔径/nm	1.91	1.93	1.98	1.94	1.85
微孔率/%	73.90	73.88	72.76	78.20	77.54

从表7中可以看出,随着预氧化温度的升高,样品孔结构的各项参数均有先增大后减小的趋势,活性炭密度呈现先减小后增大的趋势。在330℃时,比表面积与孔容达到最大值,分别为1748 m²/g、0.847 cm³/g,相较于AC-0的1306.48 m²/g、0.623 cm³/g分别提高了33.79%、35.96%;微孔比表面积与孔容由AC-0的1154.72 m²/g、0.460 cm³/g提高到330℃时1588.27 m²/g、0.662 cm³/g,分别提高了37.55%、43.91%,微孔率也由原来的73.90%提高到了78.20%,说明预氧化温度的升高促进孔隙生长主要是由于促进了微孔生长。对应活性炭密度降低说明制备得到的活性炭孔隙率升高,这是由于预氧化抑制了C₁与C₆生成氧桥进而生成左旋葡萄糖,通过阻止左旋葡萄糖的产生抑制了焦油生成,避免了后续碳化过程中焦油堵塞孔隙。当温度进一步提高时,比表面积、总孔容、微孔比表面积与孔容、微孔率均下降,说明当预氧化温度进一步升高,氧气对炭基体烧蚀影响大于氧化对孔结构的促进作用,在预氧化阶段过度的烧蚀造成椰壳结构的破坏,微孔坍塌,形成一定数量的中大孔结构,不利于后续的碳化、活化过程,造成了总比表面积与微孔比表面积的下降,在330~380℃活性炭密度的提升也说明了孔隙率下降。

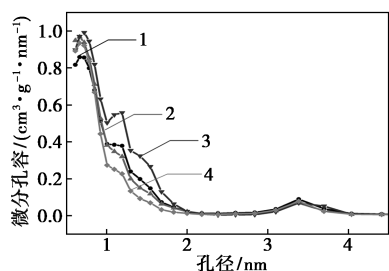
230~380℃氧化活性炭样品的N₂吸脱附曲线如图5所示。

1—AC_{1.5}^{5%}-230; 2—AC_{1.5}^{5%}-280; 3—AC_{1.5}^{5%}-330; 4—AC_{1.5}^{5%}-380图5 230~380℃氧化活性炭样品的N₂吸脱附曲线

从图5中可以看出,4个温度下的吸脱附曲线均为I型等温线且带有狭长的滞后环,说明4个活性炭样品均为微孔型活性炭,且含有一定数量不规则的中孔结构。随着温度升高,活性炭在p/p₀为1时的最大N₂吸附量先增加后减小,从230℃时的452 cm³/g增大到330℃时的546 cm³/g,然后下降到380℃时的384 cm³/g,此时的氮气吸附量已小于230℃时的样品,对比总比表面积及孔容说明,氧化

促进孔容的提高已经远小于氧化烧蚀对孔隙的破坏作用。滞后回环也随着氧化温度的升高在 330℃ 时达到最大,氧化不仅提高了微孔孔容,同样对中孔的生长也有一定的促进作用。

230~380℃ 氧化活性炭样品的孔径分布如图 6 所示。



1—AC_{1.5}^{5%}-230; 2—AC_{1.5}^{5%}-280; 3—AC_{1.5}^{5%}-330; 4—AC_{1.5}^{5%}-380

图 6 230~380℃ 氧化活性炭样品的孔径分布图

从图 6 中可以看出,4 种样品的孔隙主要集中在 0.614~2 nm 之间,以微孔为主,其余的孔隙集中在 2.8~4 nm 中间的介孔结构。4 种活性炭样品的孔径分布图形状类似,只有在 0.926~1.834 nm 之间的微孔含量有明显变化,尤其是经 330℃ 预氧化处理过的样品在此范围内的微孔含量明显高于其余样品。

4 结论

基于以人造丝纤维原料制备碳纤维过程中对粘胶纤维低温预氧化的工艺,以印尼椰壳为原料,在一系列温度梯度下预氧化处理,经过碳化、活化,通过热重、BET、SEM、XPS、FT-IR 等表征手段,得到预氧化处理温度对椰壳活性炭孔结构、收率的影响。由于发生了脱水、羟基氧化、脱羧等反应,O/C、羰基、羧基、酯基等含氧官能团的强度均随温度升高而先增强后减弱,在预氧化温度 280℃ 达到最大。由于氧化改变了伯羟基氧化反应路径,抑制了左旋葡萄糖的产生,因而经氧化后的活性炭样品较未氧化的样品孔结构参数均有较大提升,但由于孔结构参数除了受到上述反应影响外,还受到脱水反应、氧气烧蚀等反应影响,所制备椰壳活性炭比表面积、孔容、微孔率等随温度升高先升高后下降,在 330℃ 制备

出来的椰壳活性炭比表面积最大、微孔率最高,有望作为超级电容器电极材料得到应用。

参考文献

- [1] Cagnon B, Py X, Guillot A, *et al.* Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 292-298.
- [2] Ashok Kumar S S, Bashir S, Pershaana M, *et al.* A review on the recent progress of the plant-based porous carbon materials as electrodes for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58: 6516-6555.
- [3] Zhang X L, Yang W H, Dong C Q. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 19-27.
- [4] 吕永根. 高性能碳纤维 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 222-236.
- [5] Pasror A C, Rodriguez-Reinoso F, Marsh H, *et al.* Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I.: Carbonization procedures [J]. *Carbon*, 1999, 37: 1275-1283.
- [6] Rodriguez-Reinoso E F, Pastor A C, Marsh H, *et al.* Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon Part III.: Effect of carbonization on CO₂ activation [J]. *Carbon*, 2000, 38: 397-406.
- [7] 单晓梅, 朱书全, 张文辉, 等. 氧化法改性煤基活性炭和椰壳活性炭的研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2003, (6): 133-137.
- [8] 张云凤, 李嘉敏, 王柏芳. 纤维素氧化概述 [J]. *化工技术与开发*, 2017, 46(2): 27-30.
- [9] 商俊博. 木材液化物活性微孔炭热稳定性、微细结构及反应历程 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [10] 林剑编著. 木质活性炭纤维的制备、结构与性能 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2016: 128-134.
- [11] Sun Z L, Xi L H, Li H, *et al.* Fourier transform infrared and dynamic thermomechanical analyses of mesophase pitch fibers during oxidative stabilization [J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32: 284-288.
- [12] Liu C J, Liang X Y, Teng N, *et al.* The surface chemistry of pitch-based spherical activated carbon (PSAC) and the effect of gas-oxidation treatment on its adsorption performance [J]. *New Carbon Mater*, 2010, 25(6): 460-464.
- [13] Liu Y, Li K X, Sun G H. Effect of precursor preoxidation on the structure of phenolic resin-based activated carbon spheres [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71: 453-456.
- [14] 贺福编著. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 144-153.
- [15] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 182-193. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。