
摘 要

汽油等挥发性有机气体是大气环境中存在的主要污染物，严重污染环境。又严重浪费了能源，有机废气节能减排成为近年来的研究热点。活性炭是一种常见的多孔碳材料，是价格低廉的最受欢迎和最有效的吸附剂。孔结构得到发展，并在控制空气中的挥发性有机化合物中起着至关重要的作用。介孔碳作为一种新型的多孔碳材料，具有独特的优势，在吸附方面具有良好的发展前景。

本实验选择市场销售的活性炭#1 和市场销售的活性炭#2 作为原材料，采用蒸汽活化法制备了具有良好介孔结构和良好吸附性能的介孔碳。制备中孔碳的成本大大降低，避免了环境污染。通过测量活性炭活化反应之前和之后的重量损失率和样品的亚甲基蓝吸附值来研究活化时间。活化温度的两个关键影响因素对制备的介孔碳的亚甲基蓝吸附容量的影响。同时，通过氮吸附 - 解吸等温线，比表面积测量和孔径分析表征了介孔碳的孔结构。系统研究探讨了不同工艺条件对制备的介孔碳结构和性质的影响。

结果表明：使用市售的活性炭 #2 作为原料，通过蒸汽活化法，在活化温度 900℃，活化时间 2 h 的工序条件下，制备的中孔碳的失重率为 47%，亚甲基蓝吸附值可达 82.48 mg/g。BET 比表面积为 385.5348 m²/g，总孔容积为 0.2294 cm³/g，介孔率高达 81%，BJH 孔径为 3.3259 nm。在该工艺条件下制备的中孔碳具有高比表面积，大孔体积和亚甲基蓝的强吸附能力。初步证明了采用蒸汽活化法制备高介孔活性炭的可行性。原材料制备拥有吸附汽油等大分子气体能力强的介孔碳提供了充分的理论参考依据。

关键词： 活化时间，活化温度，活性炭，介孔碳，亚甲基蓝吸附值

Preparation and Characterization of Mesoporous Carbon

Abstract

The energy saving and emission reduction of organic waste gas has become a research hotspot in recent years. As the most common and efficient adsorbent, Activated carbon is cheap and has a well-developed pore structure. It plays a crucial role in the control of volatile organic compounds in the air. As a new type of porous carbon material, mesoporous carbon shows unique advantages and good development prospects in adsorption.

In this experiment, activated carbon #1 and #2 sold in the market were selected as raw materials. Mesoporous carbon with good mesoporous structure and good adsorption performance was prepared by steam activation method, which greatly reduced the cost of preparing mesoporous carbon and avoided environmental pollution. The effects of different process conditions on the adsorption capacity of methylene blue of mesoporous carbon were studied by measuring the weight loss rate before and after reaction of activated carbon and the methylene blue adsorption value of the sample. Meanwhile, the pore structure of mesoporous carbon was characterized by gas adsorption method. The effects of activation time and temperature on the structure and properties of mesoporous carbon were systematically investigated.

The results showed that: activated carbon #2 as raw material, under the condition of activation temperature of 900 °C and activation time of 2h by steam activation method, the weight loss rate of prepared mesoporous carbon was 47%, and the methylene blue adsorption value was up to 82.48 mg /g, the BET surface area is 385.5348 m²/g, the total pore volume is 0.2294 cm³/g, the mesoporous rate is as high as 81%, and the BJH pore size is 3.3259 nm. The mesoporous carbon prepared under this process conditions has high BET surface area and large pore volume, and the adsorption capacity of methylene blue is very strong.

Key Words: activation time, activation temperature, activated carbon, mesoporous carbon, methylene blue adsorption performance

目 录

摘 要	I
Abstract	III
1 引 言	1
2 文献综述	3
2.1 介孔碳材料的研究	3
2.1.1 介孔碳材料概述	3
2.1.2 介孔碳材料的制备方法	4
2.1.3 介孔碳材料的功能化和改性	5
2.1.4 介孔碳材料的应用	7
2.2 活性炭的研究	7
2.2.1 活性炭吸附机理	8
2.2.2 活性炭的分类	9
2.2.3 活性炭的制备及应用	9
2.2.4 活性炭表面结构改性	10
2.3 吸附研究方法	11
2.3.1 吸附等温线	11
2.3.2 吸附-脱附滞后环	12
2.3.3 比表面积	13
2.3.4 孔径分析	14
3 实验内容	17
3.1 材料与仪器	17
3.2 介孔碳的制备	17
3.3 介孔碳性能表征	18
3.3.1 介孔碳亚甲基蓝吸附测定	18
3.3.2 介孔碳孔隙结构的表征	19
4 介孔碳的性能测试结果与分析	20
4.1 介孔碳的失重率	20
4.1.1 活化温度的影响	21
4.1.2 活化时间的影响	21
4.2 介孔碳的亚甲基蓝吸附能力	22
4.2.1 活化温度的影响	23

4.2.2 活化时间的影响	24
4.2.3 亚甲基蓝吸附能力对比	24
4.3 介孔碳的孔隙结构	25
4.3.1 介孔碳的氮气吸附-脱附等温线	25
4.3.2 介孔碳的孔隙结构参数	29
5 结 论	31
参考文献	33

1 引言

随着社会的不断发展，行业也发展迅速，城市生活质量也有了显著提高。然而，随着社会逐渐走向城市化和工业化，人类赖以生存的生态环境逐渐产生更多的问题。空气污染对生态环境的破坏是日益突出的环境问题之一。而大气污染物很大程度上来源于工厂和汽车尾气的排放^[1]。然而，作为大气污染物之一，汽油在生产制造流程中会产生一定量的油气蒸发，导致出现部分损失问题^[2]，这会浪费汽油资源。同时，耗散的油气在光化学烟雾中发挥重要的作用，是一类主成分，对于空气危害很大。所以，最近几年，越来越多的学者关注汽油蒸汽回收利用的问题，该方面的研究逐渐深入。其中，汽油蒸汽常用的回收方有炭吸法，吸附法，缩合法和膜分离法，在这四种方法中，吸附法应用场合最多且流程简单。经常选择活性炭作为吸收剂使用。

目前，我国已经逐渐开始针对加油站的加油和卸油过程中会挥发浪费油气的问题做出合理的解决办法，也就是说，安装了回收装置，通过这种装置回收挥发性油气，以防止油气的损失，从而保护大气环境。此外，每辆车都配备了活性炭罐，用于回收发动机停止或空转时挥发的汽油蒸汽。活性炭罐和回收装置配备有能够吸附和解吸汽油蒸气的颗粒状活性炭，其用量增加^[3]。然而，目前用作吸附剂的商业活性炭主要是微孔活性炭，并且具有低比表面积，低孔体积和小孔径的缺点。不利于汽油蒸气的回收和利用。

多孔材料有一定的特征，例如孔道多、结构复杂、功能多样化等，正因为这些优势，它被广泛应用在工业生产活动中，发挥关键作用。然而当前市面上存在的多孔材料，多是传统材料例如多孔硅胶、活性碳等，这类材料存在较大的缺陷，包括功能局限、品种单一和应用流程繁琐等，不能够满足 21 世纪快速发展的工业市场需求。最近几年，由于介孔孔径均匀，孔体积大，化学稳定性高，介孔碳材料作为一种新型多孔碳材料而出现。它在催化、吸附、分离等方面有一定的优势，还有待开发的空間。受到了有关学者的关注^[4]。

作为一种常见的吸附剂，活性炭由于其发达的孔结构和高比表面积而被广泛用于化学和环境保护领域^[5]。其吸附性能与其孔结构密切相关，是最广泛使用的吸附剂。活性炭的孔径分布和吸附物的分子大小是影响活性炭吸附性能的最重要因素，即活性炭作为吸附剂。吸附物分子的孔径和直径需要彼此匹配，以获得最佳的吸附效果。因为这些活性炭的表面面积较小、吸附能力较低、吸附功能弱等，因此如果处于较高温度下进行解吸和再生流程，可能会导致晶体结构变化。而且

活性炭热稳定性不好，进行多次吸附流程以及脱附的操作之后就无法保持原有的吸附性能^[6]。活性炭的孔径只有在大于吸附分子的大小时才能被有效吸附，约为其分子临界直径的 1.7-3.0 倍^[7]。目前，市售的活性炭主要是微孔活性炭，它对吸附小分子气体和液体具有很强的吸附能力，但对气体大分子如汽油蒸气的吸附和去除效果差。因为汽油这类有机气体分子如辛烷的分子直径为 0.59 nm、苯分子直径为 0.68 nm，所以大于 2 nm 的介孔能够更有效的吸附汽油分子。因此，高介孔活性炭的制备引起了越来越多的关注^[8]。

介孔发达的活性炭具有特殊类型的孔径，结构较特别，尤其是在医药制造、食用油脱色等大分子液相脱色还有作为催化剂介质方面，充分发挥自身优势，给予学者们的研究一定参考依据。当前，介孔活性炭的生产通常利用一些化学活化法，例如磷酸法，氯化锌法和氢氧化钾法等。然而，长期大批量利用化学剂品不利于周围的环境保护，污染空气，影响人们的生活质量。蒸汽活化法属于物理类方法，相对来说是环保无污染的，当前应景被广泛应用与清洁流程中。所以，以水蒸气为活化剂制备富含介孔结构的活性炭材料发展很快，已经出现便吸引人们的关注，属于当前吸附剂的一类热点^[9]。

在本实验中，将市售的活性炭 #1 和活性炭 #2 直接用作原料，并通过蒸汽活化法制备具有介孔发展的活性炭。研究了活化时间和活化温度对介孔碳孔结构和吸附性能的影响。为活性炭作为原材料制备介孔碳在吸附汽油的应用的进一步研究提供了一定的理论参考^[10]。

2 文献综述

2.1 介孔碳材料的研究

多孔材料是二十世纪以来开发的新材料系统，具有尺寸可调，孔结构规则排列，吸附量大，比表面积大等显著优点。其中，介孔碳作为多孔材料的重要分支之一，具有高比表面积，化学稳定性好，制备成本支出少和电子传导性优的特点。该种材料也逐渐被广泛应用，主要在气体分离储存、空气净化和超级电容机器制备等范围内^[11]。

2.1.1 介孔碳材料概述

参考国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）^[12]的制定的碳材料相关概念，了解到，孔径大于 50nm 的多孔材料是大孔材料。小于 2nm 的是微孔材料，介孔材料的范围为 2-50nm。与其他多孔材料相比，介孔材料不仅具有较大的比表面积，适中的壁厚和孔径，而且具有较高的热稳定性和水热稳定性。在性能方面，由于其表面效应，宏观量子隧穿效应，量子控制效应，介电控制效应等，许多新特性得以体现。因此，它在催化，分离和吸附领域以及材料科学，电磁学，环境科学和光电子学领域具有广阔的应用前景^[13]。

中孔碳材料是指一种具有中孔通道的多孔碳材料独特的优势与结构吸引人们的关注，给多孔碳有关研究提供了理论基础依据^[14]。当前介孔碳因为具有大孔容积、大比表面积、可调的介孔孔径、优异的传质能力和高性价比的电化学特点等，被广泛利用在气体吸附存储分离，催化和吸附还有材料科学等领域。制备介孔碳材料的方法很多，包括化学和物理活化方法，热液碳化方法，溶胶 - 凝胶碳化和模板法（硬模板法和软模板法）^[15]。

介孔碳材料可按顺序分为无序介孔碳材料和有序介孔碳材料。其中，有序介孔碳（OMC）材料的主要特征是：①长程即介观水平结构有序；②孔径分布窄，孔径大小可以调节；③合成条件优化或后处理后，具有良好的热稳定性和水热稳定性；④个颗粒具有规则的形状并且可以在微米级中保持高度的孔隙顺序；⑤孔隙率高；⑥表面富含不饱和基团。与有序介孔二氧化硅材料相比，与有序介孔二氧化硅材料相比，有序介孔碳材料具有良好的化学惰性，机械强度高，比表面积大，导电性稳定性好。而且它拥有有机大分子，能够专门作用于分离和吸附流程，效

率高，还在催化、传感器等方面有待开发的应用价值^[16]。

2.1.2 介孔碳材料的制备方法

1. 催化活化法

金属及其化合物对碳的气化^[17]不能准确控制中孔的结构和尺寸。同时过渡金属如铁、钴、镍等经常会部分残留在介孔碳材料中，通过该制备方法制备的中孔碳也具有大量微孔^[18]。

2. 化学和物理活化法

活化方法是这样的过程，其中材料与活化剂熔合以使材料中的原子与活化剂发生化学反应。由此，形成更好的孔结构，并且通过控制活化剂的添加量来调节所形成的材料的比表面积。活化决定了材料的孔结构和材料的吸附性能^[19]。

化学活化方法是将原料粉碎和分级，在惰性气氛中用相应的活化剂进行热处理，并碳化以最终形成中孔碳材料。化学和物理活化方法都有其自身的优点，然而在使用流程中有着一定的局限性。例如：使用物理活化法制备得到的活性炭大多有孔径较大，比表面积较小和宽孔分布的特征。在制备过程中可能发生腐蚀设备，环境污染等。

3. 水热碳化法

水热碳化（HTC）是指在封闭系统中使用碳水化合物作为原料。使用水作为介质，在特定温度范围内（一般是 130-250° C）与自产的压力状态下，会发生特定流程的化学反应，进而转化成碳材料。例如，Kubo 等^[20]利用果糖当做是基础和核心的碳前体，采取水热法开始制备中孔碳材料。得到的碳材料在一定度内，能够灵活调节孔径大小，不过结构稳定性不好，较易坍塌，而且比表面积小；Wang 等^[21]得到的碳球具有储能性能。通过水热碳化制备中孔碳，具有广泛的原料和温和的合成条件，虽然当前收获了某些成绩。不过，整体上看，还有较大的不足之处，包括制备过程中产生副产物多、流程繁琐和导电稳定性差等。

4. 有机凝胶碳化法

通过溶胶 - 凝胶反应制备的有机凝胶的碳化^[22]。溶胶 - 凝胶法（称为 SG 法）是温和制备的材料，通常以无机或金属醇盐为主要前体。在一系列化学反应如水解和缩合之后，形成凝胶，凝胶通过溶剂挥发并通过烧结固化以获得最终材料。川岛等人然后通过 HF 除去二氧化硅然后得到中孔碳材料，同时明确表明：通过有效控制溶胶 - 凝胶反应前提，能够很好的控制中孔碳材料的中孔孔径大小。然而这种制备方法昂贵、复杂，无法准确掌控孔隙的分布，制备出的介孔碳介孔孔隙

率低。

5. 硬模板法

硬模板法，又称纳米浇铸法，一般需要先制备介孔硅铝酸盐或二氧化硅等，把他们当做是固有模块，然后利用液体浸渍或化学气相沉积（CVD）方式把不同的碳前体导入到那些模块的中孔中；然后，在煅烧之后，在纳米孔中形成氧化物晶体，并且在通过化学蚀刻剂（氢氟酸或强碱溶液）去除硬盘之后，最后，获得了各种有序介孔结构的介孔碳材料，同时此时制备出的介孔碳材料的孔隙半径通常小于 10 纳米。为了得到稳定的复制品。硬模板剂应具有以下特征：①三维孔道；②易去除；③形态和结构可控制；④高度有序且热稳定性良好。除去模板剂的方法主要包括煅烧方法，溶剂提取方法，氧化方法^[23]等。目前，用于制备中孔碳的硬模板方法已经成熟。整个制备过程复杂，耗时，生产成本低，导致出现工业制备时间长、流程繁琐和安全性保障低等问题。

6. 软模板法

软模板法指的是在嵌段共聚物和聚合物碳前体之间的一种有机-有机物。主要利用组装合成介观模块（包括氢键功能，离子对间的静电功能等）高温碳化除去嵌段共聚物软模板以形成中孔碳材料。在制备中孔碳材料之前，挑选适合的、能够分解的驱体与成形模板剂是非常重要的，这是一个基础前提，也是发挥核心作用的关键步骤。尽管和硬模板法做对比，该方法的制备流程比较少，条件限制较低，然而当前在制备流程中依然有较多的缺陷，需要进一步完善，否则可能会导致发展进程停滞不前。例如，碳前体苯酚及其衍生物大多都有一定的毒性、成本投入多而且不可再生；甲醛（作为交联剂使用）拥有一定的致癌性，通常情况下不能够应用在工业大批量生产中；另外，溶液自组装制备过程中，大量的溶剂被使用，同时还会伴随挥发现象出现，所以成本支出较多^[24]。综上所述，新型介孔碳合成技术相关的研究是有必要的，它拥有的成本支出少、能耗小、无污染又环保的优势，有较大的开发价值。

2.1.3 介孔碳材料的功能化和改性

介孔碳材料的功能化主要是一种深入拓展它的应用范围和性能的重要手段，但通常情况下，碳表面非常惰性，难以改变其表面上的某些官能团。C-X 键的键能弱，不能承受高温碳化，在碳化过程中容易破裂。因此，关于碳材料功能化的研究很少。介孔碳材料的功能化方法一共有两大类：直接合成法、后修饰法。

1. 直接合成法

直接合成法相对来说，流程少而且比较简单。通常情况下，能够把它分成两种方法：①浇铸法：主要是用来填充一些溶液或通过化学气相沉积；②多元共组装机：主要是在制备介孔碳材料的流程中，引入一些杂原子，同时把它固定在材料的骨架结构中，能够提升结构的稳定性，同时还可以进一步增强水热稳定性。而且，掺杂剂材料均匀地分布在中孔材料的骨架中，从而有效地防止了堵塞的发生。

2.后修饰法

后改性方法主要是指表面氧化，KOH 或 CO₂ 活化，磺化，卤化接枝，浸渍等，使介孔碳官能化，最终达到改性效果。这种功能化方式可以改善通过直接合成方式制备出的介孔碳因高温碳化而导致的结构缺陷和基团分解流失等问题。

(1) 表面氧化法

当官能团不能通过直接法引入时，可以先在碳表面引入含氧官能团，如酚、内酯、乳醇、醚、羧酸、酸酐等，然后再通过共价结合、静电或氢键作用对表面氧化的碳材料进行改性。氧化作用增强了孔的润湿性，提高了微孔的比例和碳的比表面积。含氧碳表面还可以增加碳材料的电化学性质。

氧化剂可以选用气体，如空气、氧气、臭氧、含氮氧化物，也可以选用液体，如硝酸、过氧化氢、高氯酸、过硫化物等。最常用的碳材料氧化剂是硝酸，它可以通过控制酸的浓度和温度来有效地产生表面官能团。通常，中孔碳材料的表面 BET 比表面积和孔隙率先增加后减小。初始增加主要是因为产生了微孔结构，然而，较长的氧化时间导致部分结构被破坏，从而使比表面积和孔容积有所下降^[25]。

(2) KOH/CO₂ 活化

中孔碳材料的微观结构可以通过 KOH 或 C₂ 活化来改变。在 750℃ 下加热介孔碳材料，CMK-8 和 KOH 的混合物，可通过骨架蚀刻产生微孔结构，从而增加 BET 比表面积和孔体积。然而，中孔具有降低的有序和孔径，并且可以通过洗涤除去有吸引力的碱金属^[26]。

(3) 磺化

相对于液体酸催化剂，磺酸盐官能化的中孔碳材料是环境友好的固体酸催化剂，固体酸催化剂可以重复使用并消除由使用液体酸催化剂引起的副反应。

(4) 卤化

表面卤化可以显著改善介孔碳材料的物理性质。如氟化可以用来产生疏水的表面。氟化中孔碳材料可以通过在流动的 F₂ 流中在室温至 250℃ 的温度下处理中孔碳材料来获得。

(5) 接枝

接枝技术是获得表面功能化介孔碳材料的重要方法。通常，在碳材料的表面上存在特定的官能团，并且可以通过有机反应进行表面官能化。

(6) 浸渍

除了上述官能化方法之外，中孔碳材料的官能化可以通过浸渍方法实现，该方法简单，易于操作且成本低。能够利用浸渍法把不同类型的金属氧化物进行改良，包括氧化铁，氧化钴，氧化镍，氧化铜，氧化锰，氧化锌纳米颗粒等。

2.1.4 介孔碳材料的应用

当前，市场拥有很多种类的碳材料。包括活性炭，碳纤维，碳片，整体碳，碳纳米管等，他们主要应用在吸附、催化、医药制造和环保等领域，使用频率逐渐增加，受到广泛关注。介孔碳材料具有高比表面积，高孔隙率，均匀的孔径分布，完善稳定的介观结构，还有化学惰性和优质的热稳定性。在诸多领域范围中，都能够发挥关键作用，有待开发的应用价值[27]，可以应用于催化剂载体，吸附剂，纳米反应器，储能，储氢材料以及电化学领域。

介孔碳材料在气相中的应用主要是空气净化和除臭溶剂保护设备和香烟过滤嘴。介质碳过滤器安装在酒店，商店，剧院，人防工程等建筑物的通风系统中，净化室内烟雾，厕所异味等有害气体。此外，介孔碳可用于气体分离和回收，例如从城市燃气和焦炉煤气中回收苯和汽油以及轻质烃；浸渍某些金属盐的中孔碳可以有效地去除有毒有害气体，如抗化学和民用多孔气体防毒面具，核电厂放射性碘的净化和碘中孔碳在放射性惰性气体中的浸泡。第三个方面是工业气体精炼中的应用，例如，中孔碳是工业原料气体脱硫，净化饮料的二氧化碳气体净化和工业空气净化所必需的。天然气中汽油，丙烷，丁烷等的分离和回收。

2.2 活性炭的研究

选择合适的石油和天然气吸附剂是一个重要且非常基本的步骤。活性炭是无法与水结合并且对有机物有一定的吸附力，所以能够广泛应用在气体或液体混合物中有机物的吸附和回收方面。它应该被视为首选对象。通常情况下，它的吸附作用和孔体积大小息息相关，而且还和孔径分布结构和比表面积大小等参数有关联^[28]。

2.2.1 活性炭吸附机理

1. 活性炭吸附过程

吸附指的是不同物质或材料间的相互作用，主要是由于异相分子和本相分子有各自的特征，所以它们之间的相互作用表现不一致。通常情况下，相界面处流体分子密度与本体堆积密度大小不一致，可能高也可能低，和环境分布有关。活性炭发挥吸附作用的流程主要有三步：第一步，气体分子逐渐扩大散布到气相固相相交的界面，导致它的边缘界面层面的气体分子密度同时逐渐增加；第二步，气体的分子通过表层界面传入到孔隙中；第三步，孔隙的内部的表面牢牢的吸附住了气体的分子。

2. 活性炭表面物理结构吸附机理^[29]

活性炭的物理吸附性能是由活性炭的表层界面的物理结构特点决定的。图 1 是不同类型孔径结构的吸附机理。

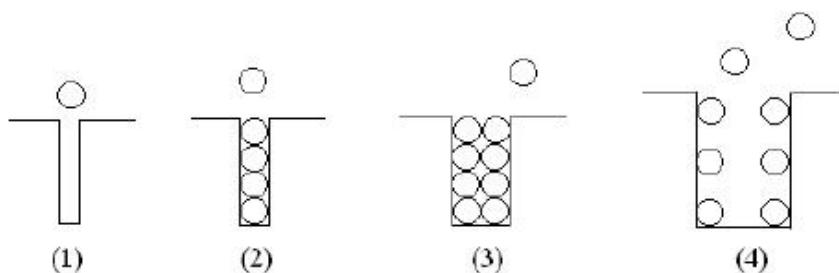


图 2-1 不同类型孔径结构的吸附机理

- ①当被吸附的物质的分子直径比孔径长度大时，因为分子筛存在发挥的功能导致物质分子没有办法进入到孔隙的内部结构，因此这种情况的吸附值不会被吸附；
- ②当被吸附的物质的分子直径近似等于孔径时，也就是说被吸附的物质的分子直径与孔隙直径相当，吸附剂在这种情况下拥有超高放入的捕捉能力，这类吸附剂非常适合在吸附质分子的浓度极低的情况下进行吸附；
- ③当被吸附的物质的分子直径约小于孔径时，孔隙内部结构中的毛细管道或会凝结作用，这种类型的西估计吸附能力很强；
- ④当被吸附的物质的分子直径远远不及孔径时，尽管发挥吸附作用，然而因为容积原因，容易出现脱附情况，而且整个过程很快，导致在该情况下吸附量很少。

综合上面针对不同类型孔径的吸附机理可以得出不同类型孔径的不同的作用：直径非常大的孔隙在活性炭中的作用是被吸附物质的分子成功进入到吸附剂的表面结构的道路，只有通过它吸附质才有可能被吸附，大孔孔隙内部是否通畅

极大影响着吸附速率高低；通常情况下，中等大小的孔隙能够发挥和大孔一样的作用，还能够在相对分压情况下产生毛细孔中凝结聚集现象，倘若是分子直径较大，不能够进入到孔径中，会被吸附住，因此介孔的多少决定了吸附剂吸附大分子物质的吸附能力；微孔结构在活性炭中所占比例最大，因此对吸附作用影响最大的是微孔。活性炭发挥作用的过程中，吸附物质与孔径间的关系要在一定范围内，产品性能取决于活性炭的孔径分布。

2.2.2 活性炭的分类

活性炭是一种无定型碳，不是一般意义上的，也不是完全结晶碳就如同石墨或金刚石，它具有一种乱层结构，基本微晶也具有这种乱层结构石墨特性。活性炭的一个重要特征是它拥有较多种类的孔隙结构，分布较合理，参考 IUPAC 的分类依据，能够把孔径划分成大孔（ $d > 50\text{nm}$ ），中孔（ $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ ），微孔（ $d < 2\text{nm}$ ）三种类型。活性炭主要是利用原料、形状、用途等做相应的分类^[30]。详细阐述如下：

参考生产原料，活性炭能够划分成：①木活性炭，稻壳，稻草，木炭，木屑等制成的活性炭；②壳活性炭，由杏仁，椰子壳，核桃壳等制备成功的活性炭；③煤基活性炭，主要是通过烟，褐煤还有泥炭等制备成功的活性炭；④基于石油的活性炭，主要是沥青作为主原料。

参考形状依据，活性炭能够划分成：①颗粒活性炭，粒径大于 0.18mm 的颗粒占大部分活性炭；②粉末状活性炭，外部尺寸小于 0.18mm（约 80 目）的颗粒占大部分活性炭；③圆形柱状的活性炭，直径大小是由圆形柱状的颗粒的横截面直径特点决定的；④球形活性炭，同③；⑤其它怪异形状的活性炭。

参考用途依据，活性炭能够划分成：金炭，木炭，脱色炭，净化炭，吸附炭，制药炭，空气净化炭及催化剂载体炭。

2.2.3 活性炭的制备及应用

活性炭制备方法主要有三种^[31]。

化学活化方法通过利用不同类型的化学物质进行浸渍碳材料流程，同时调整温度在适合的范围中，然后碳化和活化它们。比较常用的试剂有 ZnCl_2 、 H_3PO_4 和碱金属的氢氧化物等。化学活化较常利用磷酸作为活化剂，并且磷酸作为活化剂在制备活性炭时具有低活化温度和相对高的产率。孔径和孔分布易于控制，制备的活性炭孔结构发达，比表面积大。然而，化学污染在化学活性炭制备的整个

过程中是不可避免的，因此化学活化方法不能应用于绿色化学生产中。

物理活化方法是使碳化材料与碳材料如水蒸汽，二氧化碳或空气在高温下反应。碳材料中的无序碳被部分氧化并蚀刻成孔，以在碳材料内部形成一种显影的微孔结构。碳化温度和活化温度分别是大约是 600℃ 和 850 至 900℃ 范围中。通过使用水蒸气作为活化剂来制备活性炭可以避免由添加活化剂引起的杂质，并且不需要其他化学品^[32]。操作过程简单，生产过程清洁环保，安全系数高，有利于制备微孔发达，孔径分布宽的活性炭。

化学物理活化法结合了物理活化法的优势和化学活化法优势，形成具有更合理的孔道结构和更优秀的吸附性能的活性炭。当 Budinova 和其他人用桦木作制备活性炭的原料时，发现首先用磷酸活化然后再次活化水蒸气的方法会制备出具有更发达的孔结构和更高的比表面积的活性炭。。

在应用方面，活性炭在空气净化、化工分离、工业吸附等领域表现出了良好的应用前景^[33]。活性炭的应用主要有：①气相吸附过程中的应用，主要包括有害或有毒气体的防护、净化、吸附和分离等；②液相吸附过程中的应用，主要包括西药脱色精制、糖制品脱色精制和废水处理等；③其它过程中的应用，主要包括制作电极、做杀虫剂、作为催化剂应用等。

2.2.4 活性炭表面结构改性

活性炭因其独特的表面结构具有优秀的吸附其他物质分子的能力。判断活性炭是否有好的吸附能力需要通过它的孔体积、比表面积和孔隙结构分布来判定。首先吸附性能优良的活性炭，具有较大的比表面积和较大的孔隙体积^[34]。

如今日常最普遍的活性炭存在很多缺点，比如：孔体积非常小、灰分含量高、较低的比表面积、分布过宽的微小孔隙以及吸附能力较差。而对活性炭做改性处理，能够很好的完善此方面的缺陷。表面结构改性主要包括三种方法^[35]。

物理方法上的改性通常包括两个过程：第一种是碳化原料以除去挥发性组分，从而产生富含碳的固体热解产物。之后利用相应的活化活性炭等氧化气体进行空隙结构的建设。通常在活化过程中会出现下面几类化学反应：



通过各种化学物质对活性炭更深一个层次进行活化、碳化，进而使活性炭产生更加丰富的微小孔隙，这种改性方法成为化学改性法。像碱金属、碱土金属的氢氧化物、无机盐类以及一些酸类都属于常用的活化剂，而 KOH、ZnCl₂ 和 H₃PO₄ 等这种比较成熟的化学活化剂在目前的活性炭改性实验中应用很多^[36]。

化学物理法将两者结合起来，一般先使用化学法，然后使用物理法。

2.3 吸附研究方法

用来表征多孔材料吸附剂的方法有很多，其中最重要的方法之一是气体吸附法^[11]。通过气体吸附法能够用来表征出具有多种孔隙的材料孔隙结构参数，并且能够进一步研究表面性质。

2.3.1 吸附等温线

针对吸附剂的孔隙结构相关参数做计算时，要把握好等温线的类型，这是非常重要的。每一种吸附等温线的形状表明各种类型吸附剂的吸附机理，根据 IUPAC^[12]的分类，到目前一共存在 6 种类型的吸附等温线，如图 2-2 所示。

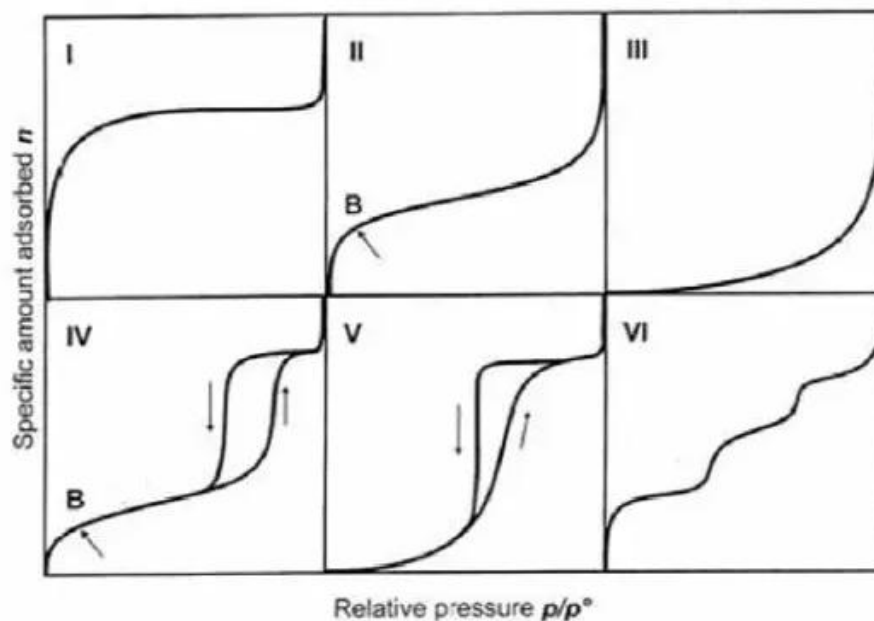


图 2-2 6 种类型的吸附等温线

活性炭和分子筛属于微孔吸附剂，当气体在这类吸附剂上吸附时，形成的是 I 型，出现该种结果的主要吸附机制是：没有孔隙在均匀一致的表面做单分子层吸附、化学吸附的微小孔隙填充机制，这种机制在亚临界温度下产生吸附作用的主要是微孔来负责填充。原理是微小孔隙的内部势能由于邻近墙壁之间总有气固特点叠加在一起，进而吸附力度增大，如果压力减小，吸附量会急剧增多，当吸附量上升到一定数量时，吸附等温线越来越靠近水平台，压力再逐渐增大，气体的吸附量几乎不再变化。

对于吸附机制为多分子层吸附的吸附剂来说，它们的吸附等温线是II型。这类吸附剂的孔道结构主要为大孔或者具有没有孔隙的均一固体表面，它们无法限制材料表面的吸附空间，因而吸附作用随着相对分压的增大从单分子层过渡到多分子层。

吸附等温线表现为III型的吸附剂孔隙结构与吸附等温线为II型的吸附剂相同，然而这类吸附剂与分子间相互作用较小。

IV型吸附等温线表征的就是典型的介孔吸附剂，在吸附过程中毛细孔中的液体进行凝结聚集，这个过程开尔文的半径与解吸过程中开尔文的半径不同，导致两个过程的等温线无法重合，因此形成了滞后环，也因为这种特殊情况可以通过开尔文方程计算出介孔吸附剂的孔径大小。

V型吸附等温线表征的吸附剂与吸附的物质分子的相互作用较小，主要存在微小孔隙和中等的孔隙，因为存在介孔，所以和IV型吸附等温线一样存在滞后环。

明显阶梯状的吸附等温线是VI型吸附等温线，它表征的吸附剂拥有能量均匀的表面，在这种表面上可以吸附住结构简单的非极性分子如：Ar、Kr、Xe。温度的提高，会导致VI型等温线的阶梯状修炼模糊。等温线的垂直增加部分能够被当作是二维相变，并且可以通过类似于自由空间中吸附物的三维相变来获得二维相图。

2.3.2 吸附-脱附滞后环

滞后环的产生是吸附剂内部孔隙结构即相互联通的孔而产生的，其本身被简单地解释为孔隙结构的几何效应。IUPAC^[7]通过滞后环形状的不同将滞后环分为4类—H1型、H2型、H3型、H4型，如图2-3所示。

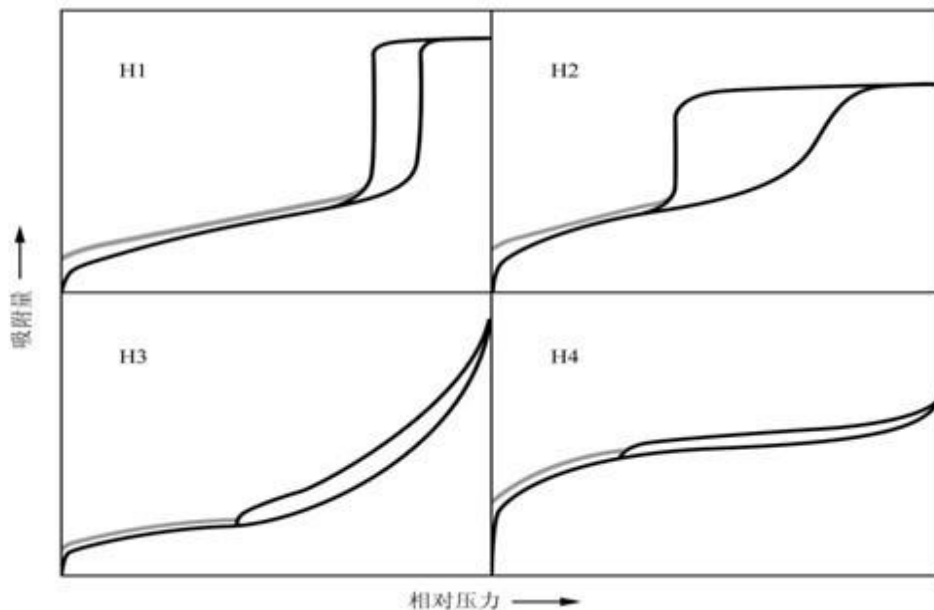


图 2-3 吸附-解吸滞后环的分类

H1 型滞回线表现出平行且几乎直的磁滞回线，主要是由具有均匀孔径和规则形状的简单互连孔引起的。常见的孔结构包括具有均匀孔径分布的圆柱形独立细长孔和具有均匀尺寸球形颗粒的孔。

由于毛细凝聚现象，H2 型滞回线（右线）的吸附曲线逐渐上升。并且解吸曲线的突然下降（左线）几乎是直立的，吸附剂突然解吸，并且空穴被腾空。相应的孔结构通常归因于墨瓶孔（大口腔）。根据开尔文定律，孔隙气体越小，毛细管凝结就会在低压下发生。在吸附过程中在孔中冷凝的液体为孔体的吸附和附聚提供蒸汽，并且解吸使得从孔体蒸发的气体被阻塞。它必须等到孔中的液体蒸发并开始解吸。也就是说，吸附线表示腔体处的状态，解吸线表示孔颈部的特征。

H3 型滞回线是由不均匀的狭缝状孔引起的。

H4 型滞回线是由形状和尺寸均匀的狭缝状孔引起的。

2.3.3 比表面积

BET 是目前计算多孔材料比表面积，特别是介孔材料比表面积最经典的理论方法，这是一种吸附方法，由 Brunauer、Emmett 和 Teller 根据前人的研究，在 1938 年联合提出的，这个理论方法在最开始是用来形容没有孔隙的粉末状材料的吸附行为，尽管它还存在着很多的不足，但是已经成为较为成熟的比表面积计算方式了。

BET 方程的公式是：

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/108070043142006042>