

林 剑 □ 编著

# 木质活性炭纤维的 制备、结构与性能



中国林业出版社

# 木质活性炭纤维的 制备、结构与性能

林 剑 编著



中国林业出版社

图书在版编目(CIP)数据

木质活性碳纤维的制备、结构与性能 / 林剑编著. —北京: 中国林业出版社, 2016. 6  
ISBN 978-7-5038-8556-3

I. ①木… II. ①林… III. ①碳纤维—研究 IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 125991 号

中国林业出版社·教育出版分社

策划编辑: 杨长峰

责任编辑: 杨长峰 苏梅

电话: (010)83143516

传真: (010)83143516

出版发行 中国林业出版社(100009 北京市西城区德内大街刘海胡同7号)

E-mail: jiaocai@163.com

电话: (010)83143500

http: //lycb. forestry. gov. cn

经 销 新华书店  
印 刷 北京北林印刷厂  
版 次 2016年6月第1版  
印 次 2016年6月第1次印刷  
开 本 787mm×960mm 1/16  
印 张 16  
字 数 305千字  
定 价 40.00元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 侵权必究

## 序

活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, ACF)问世以来,以其发达的孔隙结构、较高的比表面积、吸附容量、快速的吸附与脱附、耐热耐酸碱以及多变的形态结构等优势,被广泛用于环境、催化、化工、食品、卫生、电子、电化学、储能材料等领域。

众所周知,以聚丙烯腈等化石资源为原料制造的活性炭纤维早已产业化。然而,随着石油矿产资源的日益枯竭、地球温室效应以及环境污染等问题的日益严重,以环境友好型如木材、木材加工废弃物、棉、麻等生物质资源为原料,制备活性炭纤维已成为学科前沿的重要研究课题。

早在20世纪90年代,浦木等以桦木乙酸木素为原料,采用熔融纺丝方法成功地制备了木质素基活性炭纤维,其比表面积达 $1250\text{m}^2/\text{g}$ 。其后,马晓军、刘文静等以木材苯酚液化物为原料制备活性炭纤维的研究也逐渐展开。近年来,北京林业大学木质基碳纤维研究团队在化学、物理活化处理木质素、木材苯酚液化碳纤维方面取得了令人瞩目的研究成果。该书便是上述学术研究成果的系统性归纳与总结。

通览全书,该书内容构成具有如下特点:

(1)就活化处理方法而言,除物理、化学、预氧化外,还涉及不同炭、活化过程对木质活性炭纤维结构的影响方面内容。

(2)就结构方面而言,除晶体结构、类石墨化结构、表面结构、孔隙结构外,还讨论了载银粒子对结构的影响方面内容。

(3)就性能方面而言,除碘、铜、亚甲基蓝等吸附性能外,还讨论了木质活性炭纤维电化学性能方面内容。

通览全书,该书学术创新性框架式归纳如下:

(1)在活化处理方面,基本上弄清楚了物理或化学活化处理木质碳纤维实体结构和空隙结构的影响规律,以及获得最佳得率的制备优化工艺技术路线。

(2)在微细结构方面,基本上弄清楚了物理或化学活化处理过程中微孔或中孔的生成、转化路径,以及把握了有效调控孔隙结构与微细结构之间的关联性因素。

## 2 序

(3)在性能方面,基本上弄清楚了基于孔隙结构的吸附性能、电化学性能与基于实体结构的力学性能之间的关联性。

综上,可以不夸张地说,林剑博士编著的《木质活性碳纤维的制备、结构与性能》是一本里程碑的学术著作。无论对于教学、科研工作,或对于未来生物质碳材料的发展,都具有十分重要的学术意义和实际应用价值。

衷心祝贺《木质活性碳纤维的制备、结构与性能》的出版。

**赵广杰**

2016年春于北京

## 前 言

活性炭纤维是以碳纤维作为前驱体，采用物理活化方法或化学活化方法，在高温和惰性气体环境中对纤维表面和内部进行造孔，形成具有高比表面积、强吸附性能的碳纤维材料。目前，用于制备活性炭纤维的原料主要来自于酚醛、沥青、聚丙烯腈和黏胶。然而，随着化石资源的开采、转化和利用，其储量不断减少，并导致生态环境严重破坏，加之人们对环境保护和绿色生产的意识不断加强，研究开发以环境友好型和可持续利用的天然木质生物质基资源(如木材及其加工废料等)取代化石资源为原料制备活性炭纤维成为一项重要的前沿性研究课题。

北京林业大学木质基碳纤维材料实验室自成立以来，一直致力于高质量木质基碳纤维和活性炭纤维的研究开发与应用探索。在开展相关科研工作的过程中，发现目前尚无全面介绍木质基活性炭纤维的制备、结构和性能方面的书籍。因此，基于实验室十多年来在该领域的研究，编者系统总结研究成果与科研经验，编写完成此书，旨在为从事这方面研究的实际科学工作者提供一本有学术参考价值的专业书籍。

本书共分8章内容，第1章主要归纳了现有生物质基活性炭纤维在制备、微观结构和吸附性能方面的研究，并对木质基活性炭纤维的研究背景进行了简要的介绍；第2章介绍了采用水蒸气作为活化剂的物理活化方法制备木质基活性炭纤维，及其性能和微观结构；第3章介绍了采用氢氧化钾和磷酸氢钠两种活化剂的化学活化方法制备木质基活性炭纤维，并对其各自的表面形貌、力学性能和微观结构进行了详细地阐述；第4章主要讨论在预氧化处理过程中不同处理工艺对木质基活性炭纤维微观结构的影响，重点分析了其孔结构形成的机理；第5章进一步讨论了碳化与活化过程中木质基活性炭纤维的元素、微晶结构和孔结构的变化；第6章介绍了木质基活性炭纤维对碘、铜离子和亚甲基蓝等液相污染物的吸附性能，并分析其吸附机理；第7章介绍了木质基活性炭纤维在超电容性能方面的特性，并讨论了其影响机制；第8章主要阐述了载银木质基活性炭纤维的微观结构、银颗粒填充机制和抗菌性能等。

在本书的编著过程中，内蒙古农业大学刘文静博士、中国林业科学研究院金

## 2 前 言

枝博士、北京林业大学黄宇翔和武氏奘同学给予了大力支持与帮助；北京林业大学赵广杰教授在内容方面给予了热情的指导，并为本书作序；在此一并表示衷心感谢！

本书力图全面而详细介绍木质基活性碳纤维的相关内容。由于编者知识水平有限，加之相关研究日新月异，书中若有不妥之处，恳请读者匡误斧正。

编 者  
2016 年 3 月

# 目 录

第1章 绪论 .....	(1)
1.1 引言 .....	(1)
1.2 生物质基活性碳纤维 .....	(2)
1.2.1 制备工艺 .....	(2)
1.2.2 表观形态 .....	(3)
1.2.3 孔隙结构 .....	(3)
1.2.4 晶体结构 .....	(7)
1.2.5 表面化学结构 .....	(8)
1.2.6 吸附性能 .....	(9)
1.3 木质基活性碳纤维 .....	(11)
第2章 物理活化法制备木质活性碳纤维 .....	(20)
2.1 引言 .....	(20)
2.2 水蒸气活化法活性碳纤维的制备 .....	(21)
2.3 木材液化物活性碳纤维的烧蚀率 .....	(22)
2.4 木材液化物活性碳纤维的表面形貌 .....	(23)
2.5 木材液化物活性碳纤维的力学性能 .....	(27)
2.6 木材液化物活性碳纤维的晶体结构 .....	(29)
2.6.1 活化温度的影响 .....	(29)
2.6.2 活化时间的影响 .....	(30)
2.6.3 水蒸气流量的影响 .....	(31)
2.7 木材液化物活性碳纤维的孔结构 .....	(32)
2.7.1 活化温度的影响 .....	(33)



## 2 目 录

2.7.2	活化时间的影响 .....	(35)
2.7.3	水蒸气流量的影响 .....	(38)
2.7.4	分段活化工艺的影响 .....	(40)
2.8	木材液化物活性炭纤维表面化学结构 .....	(60)
2.8.1	活化温度的影响 .....	(60)
2.8.2	活化时间的影响 .....	(63)
2.8.3	水蒸气流量的影响 .....	(65)
2.9	小 结 .....	(66)
<b>第3章</b>	<b>化学活化法制备木质活性炭纤维 .....</b>	<b>(73)</b>
3.1	引 言 .....	(73)
3.2	氢氧化钾活化法 .....	(73)
3.2.1	活性炭纤维的制备 .....	(73)
3.2.2	表观形貌 .....	(74)
3.2.3	孔隙结构 .....	(74)
3.2.4	晶体结构 .....	(76)
3.2.5	表面化学结构 .....	(78)
3.2.6	化学反应路径 .....	(81)
3.3	磷酸氢钠活化法 .....	(92)
3.3.1	活性炭纤维的制备 .....	(92)
3.3.2	木材液化物活性炭纤维的得率 .....	(93)
3.3.3	表观形貌 .....	(95)
3.3.4	直径与力学强度 .....	(99)
3.3.5	晶体结构 .....	(103)
3.3.6	孔结构 .....	(105)
3.3.7	表面化学结构 .....	(108)
3.4	小 结 .....	(110)
<b>第4章</b>	<b>预氧化处理对木质活性炭纤维结构的影响 .....</b>	<b>(114)</b>
4.1	引 言 .....	(114)
4.2	不同预氧化工艺参数对得率的影响 .....	(115)

4.3	预氧化升温速率对孔结构的影响 .....	(117)
4.4	预氧化温度对孔结构的影响 .....	(119)
4.5	预氧化时间对孔结构的影响 .....	(122)
4.6	不同活化温度下预氧化对孔结构的影响 .....	(125)
4.7	预氧化处理对孔结构形成的影响机理 .....	(127)
4.7.1	原丝结构变化 .....	(127)
4.7.2	碳纤维结构变化 .....	(132)
4.7.3	制孔机理 .....	(134)
4.8	小 结 .....	(134)
<b>第5章</b>	<b>不同炭化、活化过程对木质活性碳纤维结构的影响</b> .....	<b>(138)</b>
5.1	引 言 .....	(138)
5.2	元素组成变化 .....	(139)
5.3	微晶结构变化 .....	(140)
5.4	孔结构变化 .....	(144)
5.5	小 结 .....	(148)
<b>第6章</b>	<b>木质活性碳纤维液相吸附性能</b> .....	<b>(151)</b>
6.1	引 言 .....	(151)
6.2	碘吸附性能 .....	(153)
6.2.1	吸附性能检测 .....	(153)
6.2.2	水蒸气活化法活性碳纤维碘吸附性能 .....	(153)
6.2.3	磷酸氢钠活化法活性碳纤维碘吸附性能 .....	(154)
6.3	铜离子吸附性能 .....	(157)
6.3.1	吸附性能检测 .....	(157)
6.3.2	表观形貌 .....	(158)
6.3.3	吸附性能 .....	(159)
6.3.4	吸附机理 .....	(160)
6.4	亚甲基蓝吸附性能 .....	(162)
6.4.1	吸附性能检测 .....	(162)
6.4.2	表观形貌 .....	(163)

## 4 目 录

6.4.3	吸附性能	(163)
6.4.4	吸附机理	(164)
6.5	小 结	(166)
<b>第7章</b>	<b>木质活性炭纤维电化学性能</b>	<b>(170)</b>
7.1	引 言	(170)
7.2	超电容性能测试	(173)
7.3	超电容性能	(174)
7.3.1	循环伏安特性	(174)
7.3.2	恒电流充放电曲线	(175)
7.3.3	倍率性能	(175)
7.3.4	交流阻抗图谱	(177)
7.3.5	循环稳定性	(178)
7.4	双电极系统超电容性能	(179)
7.5	超电容性能影响机制	(181)
7.5.1	孔结构	(181)
7.5.2	表面化学官能团	(183)
7.6	小 结	(185)
<b>第8章</b>	<b>载银木质活性炭纤维抗菌性能</b>	<b>(190)</b>
8.1	引 言	(190)
8.2	微细结构	(194)
8.2.1	表面形貌	(194)
8.2.2	晶体结构	(199)
8.2.3	孔隙结构	(201)
8.2.4	表面化学结构	(213)
8.3	银颗粒填充机制	(222)
8.3.1	表面形貌	(222)
8.3.2	银含量和价态	(223)
8.3.3	孔隙结构	(224)
8.3.4	银颗粒填充机制	(226)

8.4 抗菌性能 .....	(228)
8.4.1 菌液浓度影响.....	(228)
8.4.2 接触时间影响.....	(229)
8.4.3 抗菌耐久性.....	(231)
8.4.4 银离子浓度的变化.....	(232)
8.4.5 银颗粒特征.....	(234)
8.4.6 抗菌机制分析.....	(240)
8.5 小 结 .....	(241)

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

作为一种新型的高效吸附材料, 活性炭纤维(Activated Carbon Fiber, ACF)是继粒状活性炭(Granular Activated Carbon, GAC)和粉状活性炭(Powder Activated Carbon, PAC)之后的第三代活性炭产品<sup>[1,2]</sup>, 它是经过物理活化或化学活化的含碳纤维, 即将含碳纤维经过高温活化, 使其表面产生纳米级的孔径, 增加比表面积, 从而改变其物化特性。因其具有发达的孔隙结构、较高的比表面积、较大的吸附容量、快速的吸附与脱附、耐热耐酸碱、稳定的化学性能、较高的力学强度和多变的形态结构等优点, 被广泛用于环境、催化、化工、食品、卫生、电子、电化学、储能材料等领域<sup>[3,4]</sup>。

活性炭纤维最早始于1966年, 由美国的UCC公司从黏胶丝束开发得到<sup>[5]</sup>。随后, 在1972年, Arons和Macnair由酚醛为原料制得酚醛基活性炭纤维<sup>[6]</sup>。1976年, 日本岛崎和平井以特种聚丙烯腈为原料制得聚丙烯腈基活性炭纤维<sup>[7]</sup>。1988年, 日本大阪液化气公司开发生产出沥青基活性炭纤维<sup>[8]</sup>。1990年, 日本岛田将庆出版了《活性炭纤维》一书<sup>[9,10]</sup>。20世纪80年代, 我国上海纺织科学研究院、中国纺织大学、天津工业大学、天津大学、中山大学和中国科学院山西煤炭化学研究所、吉林工学院等单位也开展了活性炭纤维的研究工作。90年代以来, 我国在活性炭纤维的研究与生产方面也取得很大进步, 活性炭纤维的生产能力已经达到几十至数百吨的规模。比如1995年鞍山东亚碳纤维有限公司建成年产45t的沥青基活性炭纤维生产线<sup>[10,11]</sup>。

目前, 在制备活性炭纤维的原料方面, 工业上制备技术比较成熟的活性炭纤维主要包括聚丙烯腈基、沥青基、酚醛基和黏胶基活性炭纤维<sup>[12]</sup>。其中, 除四大工业化活性炭纤维之一的黏胶基活性炭纤维外, 其他纤维的制备原料均来自石化资源<sup>[9]</sup>。然而, 随着石油矿产资源的日益枯竭、地球温室效应的日趋严重以及环境污染问题的压力逐渐提高, 研究开发以环境友好型的天然生物质资源

## 2 木质活性碳纤维的制备、结构与性能

(如木材及其加工废料、农业废弃物,如棉、麻、玉米淀粉等)为原料制备活性碳纤维以取代石化资源成为一项重要课题<sup>[13,16]</sup>。

天然植物纤维主要化学组成为纤维素、半纤维素、木质素等,具有天然植物纤维价格低廉、资源丰富、可再生的特点<sup>[17]</sup>。自从研制成功黏胶基活性碳纤维以来,研究者们也相继展开了对剑麻活性碳纤维<sup>[18,21]</sup>、苧麻活性碳纤维<sup>[22]</sup>、木纤维活性碳纤维<sup>[23,24]</sup>、木棉活性碳纤维<sup>[15]</sup>制备工艺、理化结构和吸附性能的研究。此外,浦木等利用桦木乙酸木素熔融纺丝制备的木质素基活性碳纤维,比表面积达  $1250\text{m}^2/\text{g}$ ,高于商业活性炭<sup>[25]</sup>。近年来,原料成分类似酚醛树脂的生物质苯酚液化物基活性碳纤维和以生物质柴油副产物生物质沥青为原料的生物质沥青基活性碳纤维的研究也逐渐展开<sup>[26,29]</sup>。因此,利用可再生的生物质资源为原料制备活性碳纤维已经成为一种发展趋势。

## 1.2 生物质基活性碳纤维

### 1.2.1 制备工艺

生物质基活性碳纤维的制备原料主要包括木材及其加工废料、剑麻、苧麻、木棉等。炭化处理后的活化工艺通常包括物理活化和化学活化两种方式。

物理活化一般以水蒸气或二氧化碳为活化剂。一般而言,水蒸气的活化能力比二氧化碳更强一些,因此更多的研究者倾向于水蒸气作为活化气体。浦木等曾采用水蒸气活化处理木素制备木素基活性碳纤维<sup>[30]</sup>。陈水挟等以水蒸气为活化剂,制备了剑麻基活性碳纤维<sup>[18,31,33]</sup>。

与物理活化相比,化学活化虽然具有强腐蚀性,制备工艺也相对繁琐等缺点,但它可以获得不同于物理活化特性的产品,因此,大量研究仍采用化学活化方法。在采用化学活化时,活化剂以酸、碱或盐等为主。

酸活化工艺中,主要采用一般的酸性活化剂包括磷酸、硼酸、硫酸等,其中磷酸是最广泛的酸性活化剂,如 Rosas 以大麻纤维为原料,采用 85% 的磷酸为活化剂,在纤维与磷酸质量比 1:3 的条件下浸渍 24 h,  $60^\circ\text{C}$  下干燥,在氮气保护下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速度加热到不同的活化温度下 ( $400\sim 550^\circ\text{C}$ ),活化时间 2 h,冷却到室温后取出纤维,用蒸馏水洗,干燥,最后得到活性碳纤维样品<sup>[34]</sup>。

碱活化时,主要采用碱溶液作为活化剂。一般的碱性活化剂包括氢氧化钾、氢氧化钠等,其中氢氧化钾是最广泛的碱性活化剂。Zaira 以洋麻纤维为原料,采用氢氧化钾为活化剂,在纤维与氢氧化钾质量比 1:4 的条件下浸渍,干燥,在氮气保护下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速度加热到  $400^\circ\text{C}$ ,并活化时间 2 h,冷却到室温后

取出纤维,用蒸馏水洗涤,干燥,最后得到活性炭纤维样品<sup>[35]</sup>。

盐作为活化剂活化时,一般采用氯化锌、磷酸氢二铵、磷酸氢钾、碳酸钾、三氯化铁等,其中氯化锌是最广泛的盐性活化剂。Du以苧麻纤维为原料,采用20%的氯化锌溶液为活化剂,浸渍一定时间,取出纤维,80℃烘干2 h。然后放在管式火化炉中,在氮气保护下进行活化。控制升温速度为5℃/min,分别在不同活化温度(400~750℃)后活化时间1 h或者2 h,然后冷却到室温。将活化后的活性炭纤维浸于1 mol/L的盐酸溶液中,洗去纤维中的残留。反复多次后,再用蒸馏水洗涤至中性,烘干,得到活性炭纤维<sup>[36]</sup>。

### 1.2.2 表观形态

活化反应在保持原有纤维形貌的前提下,一般对纤维的表面具有一定的刻蚀作用。用扫描显微镜观察活性炭纤维的表面形态,发现表面比较光滑。用高分辨率扫描显微镜也可观察到微小的孔。岳中仁等通过观察不同原料制备的活性炭纤维的表面形貌,发现所制备的活性炭纤维基本保持着原纤维的形貌<sup>[37]</sup>。何丽芬等研究发现,未经磷酸预处理炭化的黄麻基活性炭纤维表面粗糙,有多粒状物,而经磷酸预处理后活化的样品表面光滑<sup>[38]</sup>。杜嫫等研究发现,未经氯化锌活化处理的黄麻基纤维样品表面比较平滑,而经过氯化锌活化处理得到活性炭纤维的表面则沿纤维径向出现明显凹陷<sup>[39]</sup>。徐新花等研究表明,磷酸活化汉麻韧皮活性炭纤维表面比较光滑,而且未经磷酸活化汉麻韧皮活性炭纤维表面粗糙,拉状物多于磷酸活化处理的汉麻韧皮活性炭纤维样品<sup>[40]</sup>。赵赫以杉木木粉为原料,通过氢氧化钾制备活性炭纤维,结果表明,在碳化温度400℃时活性炭纤维的表面比较光滑,活性炭纤维的断面形状呈椭圆形,未出明显皮芯现象,并且长度方向比较均匀<sup>[41]</sup>。肖信彤等研究表明,未经磷酸氢二铵处理丝瓜络活性炭纤维的表面粗糙,而经过磷酸氢二铵预处理后表面活化时形成类石墨片层结构,有少量微孔结构在其表面。活性炭纤维的断面生产出丰富的孔结构,表明丝瓜络活性炭纤维产生出巨大的比表面积<sup>[42]</sup>。

### 1.2.3 孔隙结构

根据国际理论和应用化学联合会(IUPAC)的分类:微孔的孔径小于2 nm,中孔的孔径在2~50 nm,50 nm以上称为大孔<sup>[43]</sup>。以液氮作为吸附值,用容量法,在77K的进行液氮吸附测定活性炭纤维的孔隙结构,根据测得吸附等温线来分析相关参数。

与活性炭相比,活性炭纤维引人注目的一个结构特点就是它具有丰富的微

#### 4 木质活性碳纤维的制备、结构与性能

孔, 中孔很少, 没有大孔且孔径分布窄, 较高的比表面积和孔容<sup>[4]</sup>, 如木质素基活性碳纤维的 BET 比表面积为  $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ , 内表面积  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔容  $0.47 \text{ mL/g}$ , 平均孔径  $2 \text{ nm}$ , 所有孔径几乎小于  $10 \text{ nm}$ <sup>[30]</sup>。因活性碳纤维孔隙结构与其性能密切相关, 所以大多数关于活性碳纤维的研究都聚焦于增加其比表面积和孔容方面。而前驱体的性质和活化条件(活化剂的种类、活化剂的浓度、活化温度等)对活性碳纤维的孔隙结构有决定性作用。

##### (1) 生物质纤维原料

麻纤维价格低廉且具备许多自然孔隙, 是制备活性碳纤维常用的一种纤维原料。水蒸气活化剑麻碳纤维比表面积一般在  $700 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , 最高可达  $1788 \text{ m}^2/\text{g}$ , 得率为  $5\% \sim 19\%$ <sup>[18,19,31,32,37]</sup>。陈凤婷等比较了剑麻活性碳纤维、椰壳活性炭和剑麻茎活性炭的孔结构, 在  $850^\circ\text{C}$  下水蒸气活化  $90 \text{ min}$ , 剑麻活性碳纤维的比表面积、微孔孔容、中孔比率和平均孔径较其他两者大; 微孔孔径分布为  $0.4 \sim 2.0 \text{ nm}$ , 极微孔占据绝大部分; 中孔分布在  $3.2 \sim 5.5 \text{ nm}$  的较为集中<sup>[31]</sup>。化学活化剑麻碳纤维得率较水蒸气活化高, 一般可达  $20\% \sim 35\%$ , 但比表面积较小, 一般在  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  左右, 总孔容也较小(约  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ )<sup>[20,44-46]</sup>。刘凤丹等在  $400 \sim 650^\circ\text{C}$  下采用  $\text{ZnCl}_2$  活化制备苧麻碳纤维, 产物孔径分布在  $10 \text{ nm}$  以下, 峰值孔径集中在  $0.5 \text{ nm}$  和  $1.2 \text{ nm}$ <sup>[22]</sup>。随活化温度升高, 微孔孔容从  $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$  升高到  $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 中孔孔容从  $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$  降低到  $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 孔隙向较小的微孔发展; 总孔容与比表面积均逐渐降低, 这是由于高温  $\text{ZnCl}_2$  的挥发造成孔穴收缩导致。Rosas 等将大麻纤维与磷酸以质量比  $3:1$  浸渍后于  $550^\circ\text{C}$  下活化制得活性碳纤维, 比表面积达  $1355 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔孔容达  $0.293 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、中孔孔容达  $1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔平均孔径为  $0.75 \text{ nm}$ 、中孔平均孔径为  $3 \sim 4 \text{ nm}$ ; 对比  $\text{N}_2$  吸附和  $\text{CO}_2$  吸附孔测结果推断大麻活性碳纤维具有一定的宽孔结构<sup>[34]</sup>。

王元庆等将木棉纤维在磷酸氢二铵溶液中浸渍并于  $200^\circ\text{C}$  下预氧化  $2 \text{ h}$ , 而后在  $650^\circ\text{C}$  下活化  $70 \text{ min}$  得到得率约  $40\%$ 、比表面积  $1518 \text{ m}^2/\text{g}$ 、总孔容  $0.878 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔率  $80.3\%$ 、平均孔径  $2.313 \text{ nm}$  的木棉基活性碳纤维<sup>[47]</sup>。Asakura 等采用针阔叶木木纤维在  $\text{N}_2$  保护下以  $5 \text{ K/min}$  由室温加热至  $900^\circ\text{C}$  炭化  $1 \text{ h}$ , 冷却至室温后在  $880^\circ\text{C}$  下  $\text{CO}_2$  活化制备中空活性碳纤维, 比表面积最高达  $1386 \text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔容  $0.898 \text{ cm}^3/\text{g}$ <sup>[23]</sup>。针叶木木纤维活性碳纤维主要为微孔; 阔叶木木纤维活性碳纤维具备中孔和微孔, 且随烧蚀率增高, 中孔率增大。Tan 等指出油棕榈果壳纤维在  $900^\circ\text{C}$  下  $\text{CO}_2$  活化比表面积最高达  $2743 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔孔容  $0.413 \sim 1.153 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、总孔容  $1.162 \text{ cm}^3/\text{g}$ <sup>[24]</sup>。

符若文等发现随磷酸浓度升高, 剑麻基或者黏胶基 ACF 比表面积显著提高,



炭化活化温度最佳是在 400℃, 活性碳纤维微孔丰富, 微孔的孔径为 0.55 ~ 0.66 nm<sup>[14]</sup>。杨儒等采用磷酸活化法制备麻布活性碳纤维<sup>[48]</sup>。研究表明, 汉麻布活性碳纤维的比表面积与总孔容随着活化温度增加而先增大后下降的变化趋势。活性碳纤维的孔分布集中在 2 nm 以下的微孔范围内, 只有少量中孔, 基本没有大孔。活性碳纤维的孔径在微孔范围内都呈现峰分布, 孔径 1 nm 和 1~2 nm 的范围内分别都出现了 2 个峰值孔径。微孔孔容基本上随着活化温度升高而增加, 而中孔孔容的数值则整体上变化不大。而采用氯化锌活化制备大麻布基活性碳纤维时发现<sup>[49]</sup>, 随着活化温度升高, 氯化锌活化大麻布基活性碳纤维 BET 比表面积现先增大后减小的变化趋势, 在活化温度 800℃ 时, 活性碳纤维的比表面积达到最大值 915 m<sup>2</sup>/g, 微孔的孔径分布集中于 2 nm 以下, 中孔的孔径极少, 基本没有大孔。

徐新花等采用磷酸活化法制备麻皮活性碳纤维, 其孔隙结构发达, 活化温度 450℃ 时活性碳纤维的比表面积达到最大值为 1142 m<sup>2</sup>/g, 微孔孔径分布在 0.4 ~ 0.8 nm 和 1.2~2 nm, 中孔主要分布在 2~3 nm 之间, 微孔率达 76.16%<sup>[40]</sup>。杜嫒等研究发现, 氯化锌活化制备活性碳纤维的 BET 比表面积和总孔容随着浸渍比增加或者活化时间的延长而增加, 微孔孔径主要分布在 0.5~1.2 nm 的范围内<sup>[39]</sup>。随着活化温度增加, 活性碳纤维的 BET 比表面积逐渐下降, 微孔孔径主要分布在 0.5~1.2 nm 的范围内。在活化温度 400℃ 时活性碳纤维的比表面积达到最大值 2086 m<sup>2</sup>/g。陈润六等以椰壳纤维为原料, 采用磷酸氢二铵活化制备活性碳纤维, 在磷酸氢二铵与纤维为 1:2、预氧化时间为 2 h、预氧化为 200℃、活化温度为 700℃、活化时间为 80 min 时, 其活性碳纤维的比表面积达到最大值 1268.1 m<sup>2</sup>/g、总孔孔容达 0.6526 cm<sup>3</sup>/g, 中孔孔径主要分布在 2~4 nm 的范围内<sup>[50]</sup>。

## (2) 黏胶纤维

黏胶活性碳纤维在工业化生产中产量最大, 比表面积一般为 900~2000 m<sup>2</sup>/g, 孔结构以微孔为主<sup>[51,52]</sup>。符若文等采用 230~800℃ 下磷酸活化制备黏胶基活性碳纤维, 300~500℃ 比表面积和总孔容均达最大, 磷酸珠粒在纤维基体中的分散性对活化起主要作用<sup>[14]</sup>。Huang 等在 850℃、CO<sub>2</sub> 流速为 200 cm<sup>3</sup>/min 条件下活化 14~60 min 得到的黏胶活性碳纤维相比水蒸气活化产物具有更高的微孔孔容<sup>[53]</sup>。Su 等指出化学活化过程中, 随着活化剂浓度的增加, 黏胶活性碳纤维的比表面积、平均孔径、总孔容增加, 得率和微孔率减少; 当活化剂浓度超过 30% 时, 黏胶活性碳纤维出现裂缝状和瓶颈状的中孔结构<sup>[54]</sup>。另表明增加水蒸气和 N<sub>2</sub> 流量, 比表面积、总孔容、微孔孔容均增加, 微孔率下降, 加大 N<sub>2</sub> 流量