

文章编号: 1007-8827(2005)02-0122-07

超临界水和水蒸气活化制备酚醛树脂基活性炭的对比研究

蔡琼, 黄正宏, 康飞宇

(清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用一种新型的活化技术——超临界水活化(650 °C, 32 Pa)和传统的水蒸气活化(800 °C)来制备活性炭。用氮气吸附法表征活性炭样品的孔结构,在差热/热重分析仪上考察了原料的热失重行为,对比研究了超临界水和水蒸气活化对酚醛树脂基活性炭孔结构的影响,并探讨了酚醛树脂基炭的炭化程度对活性炭孔结构的影响。研究表明:(1)超临界水活化有益于中孔的发展,而水蒸气活化有益于微孔的发展。(2)炭化程度较低的酚醛树脂基炭,在较低的活化烧蚀率时就能得到高比表面积和较高中孔率的活性炭。

关键字: 活性炭 超临界水活化,水蒸气活化 孔结构

中图分类号: TQ 424 **文献标识码:** A

1 前言

活性炭因其巨大的比表面积和发达的孔隙结构,在很多领域都得到了广泛应用^[1-5],如用于催化剂载体、超级电容器、生物医学工程等。越来越多的新型应用领域,要求活性炭不仅具有巨大的比表面积,还要有发达的中孔^[6-10]。

活性炭的主要制备方法有气体活化法、化学活化法和催化活化法等。这些活化方法都有一些缺陷和不足。气体活化法中,高比例中孔的发育需要高的活化烧蚀率,而高的活化烧蚀率会导致活性炭的强度降低。化学活化法常用于制备高比表面积和微孔发达的活性炭,但是化学活化剂容易使制得的活性炭不纯净,并且易腐蚀设备^[11]。催化活化法是制备中孔炭常用的方法,所得中孔炭应用到液相吸附中时,金属离子可能会逸出到溶液中,即使这种逸出量很小,也可能产生严重的问题^[9]。这些问题促使我们寻求一种新的活性炭制备和孔结构控制技术。西班牙的 F. Salvador 等^[12]用超临界状态的水($T_c = 374\text{ °C}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$)作为活化剂取代气体状态的水使木炭、煤和各种果壳活化,发现超临界水是比水蒸气更有效的活化剂。但是关于超临界水活化制备活性炭的研究尚处于起步阶段,对超临界水与炭活化反应的动力学、反应的选择性还没有进行

过深入的探索。

山西煤化所曾采用传统的水蒸气活化及催化活化法对酚醛树脂基球形活性炭的制备及孔径控制进行了大量的研究^[13-15]。传统的水蒸气活化法主要得到微孔发达的活性炭,而且活化不均匀。而催化活化法虽然得到了一些有益的结果,但是成本较高、工艺复杂。本实验室采用超临界水活化法,以酚醛树脂基炭为原料,得到了活化均匀,强度较高的球形活性炭^[16]。本文试图进一步对比研究超临界水活化和水蒸气活化对活性炭孔结构发展的差异以及材料本身的差异对活化结果的影响。

2 实验

2.1 实验原料

2.1.1 酚醛树脂基球形炭

酚醛树脂基炭由聚合物共混法制备^[14]。以软化点为 95 °C ~ 105 °C 的线性热塑性酚醛树脂为原料,六次甲基四胺为固化剂,聚乙烯醇(PEG)为造孔剂,甲醇为溶剂得到的混合液在减压下去除甲醇,得到有机物的固态混和物。

将上述固态混合物破碎成预定粒度的颗粒,在添加了十二烷基硫酸钠为表面活性剂的水溶液中于高压反应釜中得到球形酚醛树脂。在 N_2 保护下,将

收稿日期 2005-04-28; 修回日期 2005-05-08

基金项目 国家自然科学基金(50172028)

通讯作者 康飞宇, E-mail: fykang@mail.tsinghua.edu.cn

作者简介 蔡琼(1978-),女,云南人,硕士研究生,主要从事多孔炭孔结构控制的研究。E-mail: caiqiong@tsinghua.org.cn

得到的球形酚醛树脂在普通活化炉中以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 80 min 进行后固化处理。然后以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min 后自然冷却, 得到酚醛树脂基球形炭。经过筛选后, 选用粒度在 $0.5\text{ mm} \sim 1.0\text{ mm}$ 之间的酚醛树脂基炭作为活化原料。

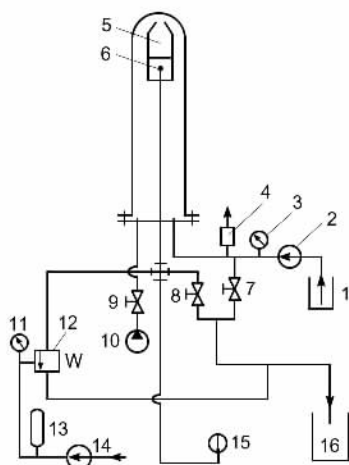
2.1.2 酚醛树脂基破碎炭

与球形炭不同的是, 破碎炭没有经过成球阶段, 而是按制备球形炭的工艺, 将破碎后的有机固态混合物直接经过后固化和炭化得到的。炭化后粒径也控制在 $0.5\text{ mm} \sim 1.0\text{ mm}$ 之间。

2.2 活化

2.2.1 超临界活化

超临界活化反应装置如图1所示。活化过程如下: 原料 1.5 g 置于样品室中, 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。温度达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时启动平流泵, 设定进水流速为 $2.5\text{ mL}/\text{min}$ 。同时通过背压压力手柄控制压力为 32 MPa 。活化 $2\text{ h} \sim 8\text{ h}$ 后停止进水, 炉体自然冷却至室温。由此得到的酚醛树脂基球形活性炭样品组编号为 SS1、SS2、SS3, 酚醛树脂基破碎状活性炭样品组编号为 SG1、SG2。



(1) Water tank; (2) Peristaltic pump; (3) Pressure meter; (4) Relief valve; (5) Reactor; (6) Thermocouple; (7) Drainage valve for inflow circle; (8) Drainage valve for outflow circle; (9) Air inlet valve; (10) Low pressure valve; (11) Back pressure meter; (12) Stable pressure valve; (13) Accumulator; (14) Manual back pressure valve; (15) Thermoscope; (16) Drainage tank

图1 超临界活化反应装置示意图

Fig.1 The set-up of supercritical activation

2.2.2 水蒸气活化

水蒸气活化在管式立式电阻炉中进行。活化过程如下: 样品 1.5 g 置于样品室中, 在 N_2 保护下以

$5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 通入过热的水蒸气活化一定时间。由此得到的酚醛树脂基球形活性炭样品组编号为 TS1、TS2、TS3, 酚醛树脂基破碎状活性炭样品组编号为 TG1、TG2。

2.3 分析测试

原料的热失重行为在差热/热重分析仪 (STA449C 型) 上进行。在氮气气氛下, 程序升温速率控制为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 从室温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 一直升到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 得到热解过程中质量和热量随温度和时间变化的曲线。

所有样品的比表面和孔结构的信息通过 ASAP2010 (Micromeritics) 氮气吸附仪在 77 K 下进行氮气等温吸附获得。比表面积由 BET 法得出^[17]。总孔容由相对压力 $p/p_0 = 0.99$ 时的氮气吸附量转换为液氮体积得到^[18]。微孔孔容由相对压力 $p/p_0 = 0.1$ 时的氮气吸附量转换为液氮体积而得到。孔径分布由 DFT 法计算得到^[19]。

3 结果与讨论

3.1 活化工艺对酚醛树脂基活性炭孔结构的影响

图2是由两种活化工艺制得的酚醛树脂基球形活性炭的氮气吸附等温线。可以看到它们均属于典型的 I 型等温线, 表明样品中的孔隙是以微孔为主, 中孔或大孔的数量很少。图3是由两种活化工艺制备得到的酚醛树脂基破碎活性炭的氮气吸附等温线, 仍然属于典型的 I 型等温线。与球形活性炭不同的是, 破碎活性炭的氮吸附等温线在分压接近 1 时出现上翘, 说明出现了相当数量的中孔。

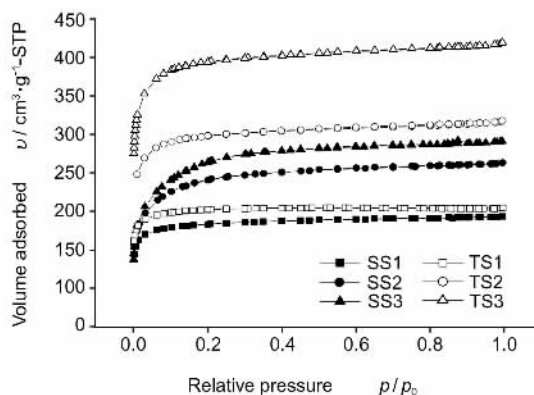


图2 由两种活化工艺制备得到的酚醛树脂基球形活性炭的氮气吸附等温线

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of phenolic resin-based activated carbon spheres (SS denotes sphere sample form supercritical water activation, TS denotes sample form traditional steam activation)

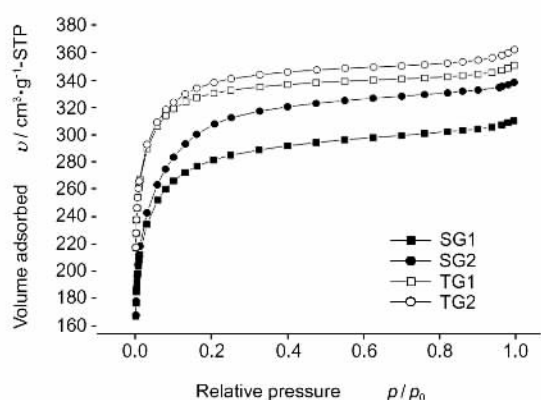


图 3 由两种活化工艺制备得到的酚醛树脂基破碎状活性炭的氮气吸附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption isotherms of phenolic resin-based granular activated carbons (SG denotes granule sample form supercritical water activation, TG denotes sample form traditional steam activation)

表 1 给出了两种活化工艺制备的收率相近的酚醛树脂基球形活性炭样品的孔结构参数。可以看出,在收率相近的情况下,传统的水蒸气活化得到的样品比超临界水活化得到的样品具有更大的比表面积,活化烧蚀的程度越大,由两种活化方法制备得到的样品的比表面积的差距越大。例如,在烧蚀率较低(质量分数约为 30%)时,由传统水蒸气活化得到的样品 TS1,其比表面积比由超临界水活化得到的样品 SS1 的大 10.6%;当活化烧蚀的程度增大到 50% 时,由传统水蒸气活化得到的样品 TS3,其比表面积比由超临界水活化得到的样品 SS3 的大 44.9%。

表 2 给出了两种活化工艺制备的酚醛树脂基破碎炭的孔结构参数。和球形活性炭相似,在收率相近的情况下,传统水蒸气活化得到的样品具有更大

表 1 酚醛树脂基球形活性炭的孔结构参数

Table 1 Pore structure characteristics of phenolic resin-based spherical activated carbons

Sample No.	Yield w/%	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$v_{tot}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$v_{micro}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$v_{meso}/cm^3 \cdot g^{-1}$
SS1	75.8	613	0.300	0.277	0.022
SS2	59.8	825	0.407	0.349	0.058
SS3	49.2	919	0.451	0.373	0.078
TS1	71.4	678	0.317	0.307	0.010
TS2	57.0	1005	0.492	0.450	0.041
TS3	50.0	1332	0.649	0.594	0.055

的比表面积。同时可以看出,两种活化工艺对孔的发展是各有侧重的,在收率相近的情况下,传统水蒸气活化的样品具有更大的微孔容积,明显比超临界

活化的样品高,这也是传统水蒸气活化得到的样品具有更大比表面积的缘故;但是超临界活化的样品却具有比传统水蒸气活化的样品更大的中孔容积。

表 2 酚醛树脂基破碎活性炭的孔结构参数

Table 2 Pore structure characteristics of phenolic resin-based granular activated carbons

Sample No.	Yield w/%	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$v_{tot}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$v_{micro}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$v_{meso}/cm^3 \cdot g^{-1}$
SG1	72	961	0.480	0.412	0.068
SG2	58	1062	0.524	0.439	0.085
TG1	70	1116	0.542	0.494	0.048
TG2	58	1146	0.561	0.501	0.060

对于超临界活化的样品 SS1、SS2 和 SS3,随着活化烧蚀率的增加,微孔容积和中孔容积都得到了发展,尤其是中孔容积提高较大;对于传统水蒸气活化的样品 TS1、TS2 和 TS3,随着活化烧蚀率的增加,微孔容积和中孔容积都在增大,但主要是以微孔容积增加为主,中孔容积增加不大。在收率相近的情况下,超临界活化的样品具有更大的中孔容积,如 SS3 的中孔容积比 TS3 的中孔容积大 41.7%,而水蒸气活化的样品具有更大的微孔容积,如 TS3 的微

孔容积比 SS3 的微孔容积大 59.2%。

图 4 比较了两种活化工艺对酚醛树脂基球形活性炭孔径分布的影响。可以看出,经过水蒸气活化的样品 TS3 的孔主要在 0 nm ~ 2 nm 间分布,在 0.6 nm 处有一个很高的峰;而经过超临界水活化的样品 SS3 的孔在 0 nm ~ 3 nm 间都有分布,尤其是在 2 nm ~ 3 nm 之间出现相当数量的孔分布。进一步证实水蒸气活化得到了较多的微孔,而超临界水活化使 2 nm ~ 3 nm 之间的中孔得到了发展。

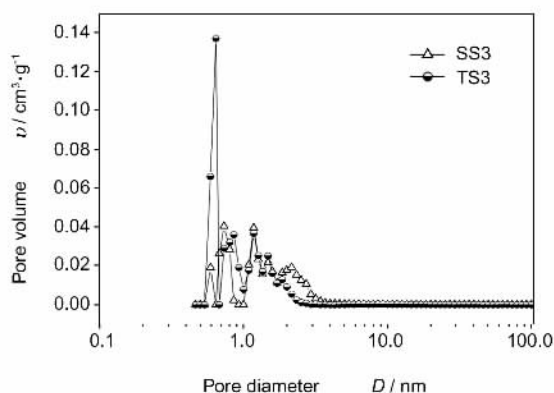


图4 两种活化工艺对酚醛树脂基球形活性炭
DFT 孔径分布的影响

Fig. 4 Effects of two activation methods on the pore size distribution
(by DFT) of phenolic resin-based activated carbon spheres

3.2 超临界水活化和水蒸气活化的成孔机理探讨

从以上分析可知,以酚醛树脂基炭为活化原料,不管原料的形状是球形还是破碎状,超临界活化都表现出更有利于中孔发展的趋势。

炭材料在活化期间,孔结构的产生和发展有三种途径^[20] 第一,活化剂使炭基体中已经存在的闭孔打开成为开孔,烧蚀率小于质量分数 10 % 时,阻塞孔的不定形炭被首先烧蚀,孔被打开;第二,进一步活化,表面不同部分晶格上的碳以不同速率反应,位错和边缘上的碳原子以气体氧化物的形式离开表面,形成新孔;第三,深度活化时,孔被扩宽。在所有活化阶段,会发生一定量石墨层面的重整,但当一些石墨从两个平行层面间除去时,可能发生微孔“坍塌”,造成炭结构收缩,或相邻微孔相连而扩宽。在本研究中,传统水蒸气活化得到样品的烧蚀率均小于质量分数 50 %,活化过程中开始是闭孔被打开成为开孔,烧蚀程度增加时,进一步生成新孔,只有少量的微孔被扩宽。由于在活化过程中发展了大量的新孔,传统活化得到了较大的微孔容积。

在超临界状态下,高压使得与碳表面接触的水分子的数目比气体状态的水与炭表面接触的分子数大得多,碳—水反应速度加快。对于多孔材料来说,超临界水的低黏度,高的扩散系数以及消除了界面的影响^[21] 使它可以很好地渗透到炭的多孔结构中去,这使活化反应可以在整个炭的内外表面同时进行,活化分子在微孔孔道中扩散能力的提高使得超临界水活化表现出不同的成孔倾向。在活化反应的起始阶段,超临界水与阻塞孔的炭反应,使闭孔打

开,炭的多孔结构得到了充分的发展^[22] 进一步活化时,超临界水在炭基体中不是倾向于发展新的微孔,而是对已经存在的孔的孔壁进行刻蚀,扩宽已有的孔。因此超临界活化能得到了较大的中孔容积。

此外,超临界水活化过程中,活化反应在整个炭体同时进行,成孔均衡一致,而且活化反应产生的气体在超临界水中有很强的溶解性和扩散性,因而得到的多孔炭强度较高,灰分也较低。

一般来说,活性炭的孔隙类型是由活化原料本身的结构决定的,而活化方法在一定程度上也对最终的孔径分布产生一定的影响^[23]。H. Teng 和 J. S. Wang 等用物理活化和化学活化法制备了高比表面积 ($1\,500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1\,600\text{ m}^2/\text{g}$) 的酚醛树脂基活性炭,但其中孔率只达到 4%^[24]。而本研究中,同样的原料经过超临界水活化后,烧蚀率为质量分数 50.8 % 的酚醛树脂基活性炭微球其比表面积和中孔率分别达到 $919\text{ m}^2/\text{g}$ 和 17 %。如果进一步适当提高活化烧蚀率,将会得到更大的比表面积和更高的中孔率,这说明与传统的物理活化和化学活化相比,超临界水活化有助于中孔的发展。

3.3 原料的炭化程度对活性炭孔结构的影响

3.3.1 两种酚醛树脂基炭材料炭化程度的比较

为了研究酚醛树脂基球形炭与酚醛树脂基破碎炭的本质差异,我们对两种酚醛树脂基炭材料进行了氮气气氛下的热失重分析,得到如图 5 所示的差热/热失重曲线。

在室温 $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,酚醛树脂基球形炭的热失重缓慢而匀速地进行,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时热失重加快,至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时热失重约为质量分数 6 %;对于酚醛树脂基破碎炭来说,温度低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,炭基体失重缓慢,损失约为质量分数 2 %, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 开始,失重急剧增加,至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 变得缓慢,到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重达到质量分数 25 %。这两种材料的热失重行为说明它们的炭化程度是不同的,球形炭的炭化程度较高,破碎炭的炭化程度较低。另外其热失重过程中表现出不同的放热/吸热行为也说明了这点。

3.3.2 原料的炭化程度对活性炭孔结构的影响

图 6 和图 7 分别为两种酚醛树脂基炭材料活化后比表面积及孔容积的比较。可以看出,由酚醛树脂基破碎炭活化得到的活性炭样品与具有相近收率的由酚醛树脂基球形炭活化得到的活性炭样品相比,具有更大的比表面积和更大的孔容积,尤其是具有更大的中孔容积。

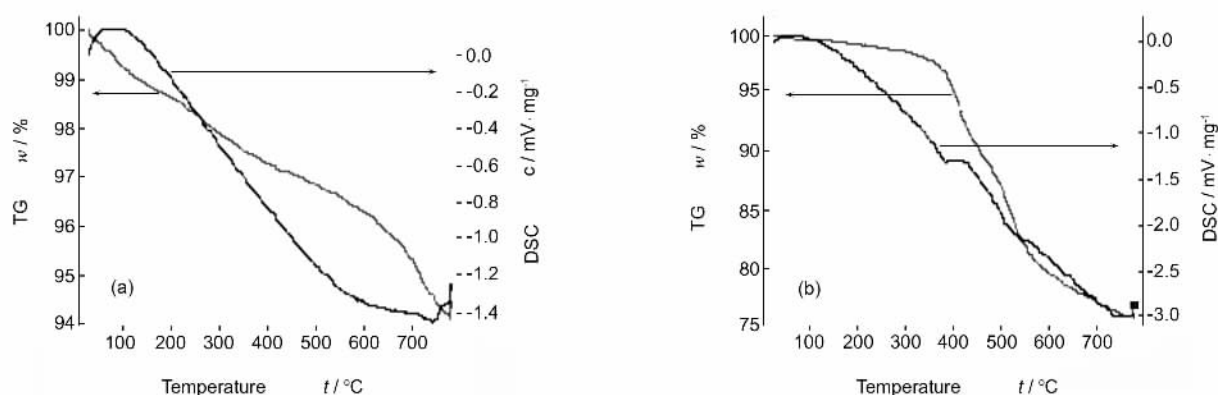


图 5 酚醛树脂基(a)球形炭和(b)破碎状炭的热失重曲线

Fig 5 TG-DSC curves of phenolic resin-based (a) spherical and (b) granular carbon

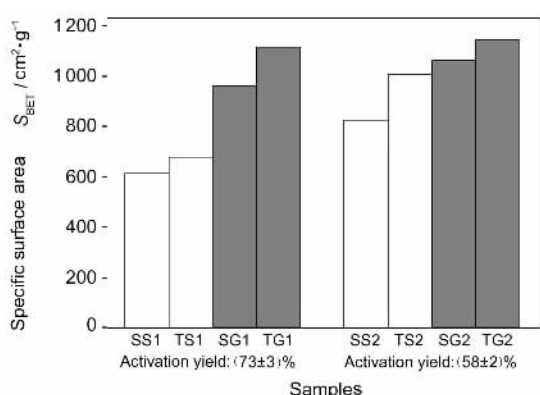


图 6 酚醛树脂基球形和破碎活性炭比表面积的比较

Fig. 6 Comparison of specific surface areas of phenolic resin-based spherical and granular activated carbons

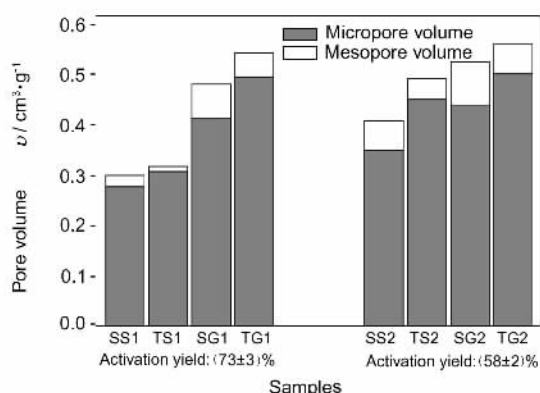


图 7 酚醛树脂基球形和破碎状活性炭孔容积的比较

Fig. 7 Comparison of pore volumes of phenolic resin-based spherical and granular activated carbons

例如在收率相近($(73 \pm 3)\%$)的 SS1、TS1、SG1、TG1 系列中,超临界活化得到的破碎状样品 SG1 的 BET 比表面积比同样经过超临界活化的球形炭 SS1 的 BET 比表面积高 57%,微孔容积高

48.7%,中孔容积高 209%。活化烧蚀率增大时,球形炭与破碎炭的孔结构的差距变小。在收率相近($(58 \pm 2)\%$)的 SS2、TS2、SG2、TG2 系列中,超临界活化得到的破碎状样品 SG2 的 BET 比表面积比同样经过超临界活化的球形炭 SS2 的 BET 比表面积高 28.7%,微孔容积高 25.8%,中孔容积高 46.5%。

大量的研究表明,炭化期间形成的孔隙对多孔炭材料孔径分布的形成具有重要的意义^[25,26]。多孔炭材料的孔结构主要是炭化期间形成的,炭化期间原料中所含的小分子物质以及原料本身热分解放出的小分子物质以气态形式逸出,在炭基体中留下孔隙,这种孔隙在炭化后期由于炭骨架的收缩以及被焦油物质覆盖,成为闭孔。在随后的活化期间,这些闭孔被活化剂分子打开,成为开孔。

对于酚醛树脂球形炭,可能是因成球时分子间的进一步交联,使得其在炭化过程中的交联反应比未球化的破碎炭更充分,形成网状体型结构。树脂分子脱水缩聚,炭化程度较高时,导致酚醛树脂炭骨架收缩,炭基体内部有大量细孔收缩而后闭合。进行活化时,开始一部分闭孔被打开,随着活化的深入,炭基体中的大量闭孔被打开,同时由于水分子与碳的接触面积增大,碳水反应活性增大,因此孔容积提高很显著。可以预计进一步加大活化烧蚀率(如收率达到质量分数 20% 左右),球形炭中的孔容积将会得到大幅度提高。

对于酚醛树脂破碎炭,则可能是由于其在炭化过程中的交联反应不充分,以致酚醛树脂热分解不完全,非碳原子尚未完全脱出,在炭基体中留下大量的气孔和活性点,活化时这些有机小分子得以脱出,多孔结构在早期烧蚀阶段得到了很好的发展,进一

步活化时,新孔生成较少,主要以孔壁破坏为主,因此更低收率($(58 \pm 2)\%$)的样品相对于收率高($(73 \pm 3)\%$)的样品,微孔容积几乎不变,中孔容积有所提高。

4 结论

超临界水活化和水蒸气活化得到的酚醛树脂基活性炭其孔结构仍然是以微孔为主。与传统水蒸气活化相比,超临界水活化更有利于发展中孔。比较超临界水与传统水蒸气分别活化所获收率相近的酚醛树脂基活性炭,可以看出前者能够促进 $2\text{ nm} \sim 3\text{ nm}$ 范围内的中孔的发展,因此得到了更大的中孔容积。而后者则由于在活化过程中发展了大量的新孔,得到了较大的微孔容积。

炭化程度较低的酚醛树脂基炭材料,在活化初期孔结构就得到了充分的发展,因此在较低的活化烧蚀率的情况下,就可以得到较高比表面积和较高中孔率的活性炭,进一步提高活化烧蚀率时,孔隙的发展不大。

参考文献

- [1] 吕春祥,李开喜,吕永根,等. 沥青基球状活性炭的医用性能评价[J]. 新型炭材料, 2002, 17(3): 11-14.
(LU Chun-xiang, LI Kai-xi, LU Yong-gen, *et al.* The medical performance of pitch-based spherical activated carbon [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(3): 11-14.)
- [2] 马青兰,王增长,李敏敏,等. 活性炭净化废水处理研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 59-61.
(MA Qing-lan, WANG Zeng-zhang, LI Min-min, *et al.* Study of activated carbon applied to water treatment [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(1): 59-61.)
- [3] 詹亮,李开喜,吕春祥,等. 超级活性炭的制备及其储氢性能初步研究[J]. 新型炭材料, 2001, 16(4): 31-35.
(ZHAN Liang, LI Kai-xi, LU Chun-xiang, *et al.* The preparation of super-activated carbons and its properties for hydrogen storage [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(4): 31-35.)
- [4] 王芙蓉,李开喜,吕春祥,等. 酚醛树脂基活性炭微球的电化学性能研究 I. 酚醛树脂基微球制备过程的研究[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 58-62.
(WANG Fu-rong, LI Kai-xi, LU Chun-xiang, *et al.* The electrochemical performance of phenolic resin-based activated carbon microbeads I. An investigation on the preparation of the microbeads [J]. New Carbon Material, 2005, 20(1): 58-62.)
- [5] 邹李鸣,黄正宏,康飞宇,等. 载银酚醛树脂基球形活性炭的研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18(3): 214-218.
(ZOU Li-ming, HUANG Zheng-hong, KANG Fei-yu, *et al.* The study of silver-supported phenolic resin-based spherical activated carbon [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(3): 214-218.)
- [6] 杜亚平,毛清龙,张德祥,等. 石油焦基活性炭制备工艺对其吸附性能及孔结构的影响[J]. 新型炭材料, 2003, 18(3): 225-230.
(DU Ya-ping, MAO Qing-long, ZHANG De-xiang, *et al.* Effect of the preparation processes of activated carbon from petroleum coke on its adsorption ability and pore structure [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(3): 225-230.)
- [7] 王艳莉,刘振宇,黄张根,等. 载体预处理对蜂窝状 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACH}$ 低温脱硫脱硝活性的影响[J]. 新型炭材料, 2004, 19(3): 179-185.
(WANG Yan-li, LIU Zhen-yu, HUANG Zhang-gen, *et al.* Effect of pretreatment on simultaneous SO_2 and NO removal activity over activated carbon honeycomb supported V_2O_5 catalysts at low temperatures [J]. New Carbon Materials, 2004, 19(3): 179-185.)
- [8] HOU Zhao-hui, LI Xin-hai, LIU En-hui, *et al.* New mesoporous carbons prepared by a simultaneous synthetic template carbonization method for electric double layer capacitors [J]. New Carbon Materials, 2004, 19(1): 11-15.
(侯朝辉,李新海,刘恩辉,等. 同步合成模板炭化法制备双电层电容器电极用中孔炭材料的研究[J]. 新型炭材料, 2004, 19(1): 11-15.)
- [9] Takashi K. Control of pore structure in carbon [J]. Carbon, 2000, 38: 269-286.
- [10] Hsieh C T, Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions [J]. Carbon, 2000, 38: 863-869.
- [11] Evans M J B, Halliop E, MacDonald J A F. The production of chemically-activated carbon [J]. Carbon, 1999, 37: 269-274.
- [12] Salvador F, Sanchez M J, Martin A, *et al.* Preparation of active carbon from charcoal by activation with supercritical water [P]. European patent: EP 98500258.3, U. S. Patent: US 09/209439, Spain Patent: SP 9801552.
- [13] Yang J B, Ling L C, Liu L, *et al.* Preparation and properties of phenolic resin-based activated carbon spheres with controlled pore size distribution [J]. Carbon, 2002, 40: 911-916.
- [14] 杨骏兵. 酚醛树脂基球形炭的制备、结构及性能 [D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1999.
(YANG Jun-bin. Preparation, structure and properties of phenolic resin-based spherical activated carbon [D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1999.)
- [15] 杨骏兵,凌立成,刘朗. 酚醛树脂基球形炭活化特性的研究[J]. 新型炭材料, 1999, 14(4): 11-16.
(YANG Jun-bing, LING Li-cheng, LIU Lang. Study on the activation characterization of phenolic resin-based spherical carbon [J]. New Carbon Materials, 1999, 14(4): 11-16.)
- [16] Cai Q, Huang Z H, Kang F Y, *et al.* Preparation of phenolic-resin based activated carbon microspheres by supercritical water activation [J]. Carbon, 2004, 42: 775-783.

- [17] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. London: Academic Press, 1982.
- [18] Girgis B S, Yunis S S, Soliman A M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation [J]. Materials Letters, 2002, **57**: 164-172.
- [19] Cao N Z, Darmstadt H, Roy C, *et al.* Thermogravimetric study on the steam activation of charcoal obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues [J]. Carbon, 2002, **40**: 471-479.
- [20] Rodriguez-Reinoso F. Controlled gasification of carbon and pore structure development [A]. Lahaye J, Ehrburger P. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity [C]. Netherlands: Kluwer Academic, 1991. 533-571.
- [21] Li Y Y, Kazuhiro M, Akiyoshi S, *et al.* Activation studies of vapor-grown carbon fibres with supercritical fluids [J]. Carbon, 2001, **39**: 2143-2150.
- [22] Matsumura Y, Xu X, Antal M J. Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water [J]. Carbon, 1997, **35**: 819-824.
- [23] Laine J, Yunes S. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell [J]. Carbon, 1992, **30**: 601-604.
- [24] Teng H, Wang S C. Preparation of porous carbon from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation [J]. Carbon, 2000, **38**: 817-824.
- [25] Yun C H, Park Y H, Park C R. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw [J]. Carbon, 2001, **39**: 559-567.
- [26] Daud W M A W, Ali W S W, Sulaiman M Z. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon [J]. Carbon, 2000, **38**: 1925-1932.

A comparative study of phenolic resin-based activated carbons by means of supercritical water activation and steam activation

CAI Qiong, HUANG Zheng-hong, KANG Fei-yu

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A new activation method, supercritical water activation (650 °C, 32 Pa), and a traditional method, steam activation (650 °C), were used to prepare phenolic resin based activated carbons. Based on pore structure characterization of the samples by nitrogen adsorption and weight loss behavior of the starting materials by TG/DSC analysis, the effects of the two different activation methods and the degree of carbonization of the starting materials on the evolution of the pore structure of phenolic resin-based activated carbons were obtained. Results show that: (1) supercritical water activation benefits the development of mesoporosity, while steam activation benefits the development of microporosity; (2) activated carbons with high specific surface area and mesoporosity were obtained at a low degree of burn-off from phenolic resin-based carbons carbonized to a low degree.

Keywords: Activated carbon; Supercritical water activation; Steam activation; Pore structure

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50172028)

Corresponding author: KANG Fei-yu, E-mail: fykang@mail.tsinghua.edu.cn

Author introduction: CAI Qiong (1978-), female, Master Student, engaged in the study of pore structure control of porous carbons.

E-mail: caiqiong@tsinghua.org.cn