

多孔活性炭孔径调控研究现状*

刘俊科¹, 孙 章^{1,2}, 樊丽华^{1,2}, 许立军¹

(1.华北理工大学 化学工程学院,河北 唐山 063009;

2.河北省环境光电催化材料重点实验室,河北 唐山 063009)

摘 要: 随着活性炭在各个领域的广泛应用,对其孔结构的要求越来越高,孔结构的调控成为研究热点和难点。主要综述了目前国内外关于活性炭孔径调控技术的研究进展,分别介绍了微孔、中孔和大孔调控孔结构方面的研究成果及指出了不同调控技术的优缺点,重点介绍模板法、物理-化学联合活化法、催化活化法对孔结构调控的研究,并对孔径调控技术的发展进行展望。

关键词: 活性炭;孔径调控;孔结构;模板法;物理-化学联合活化法;催化活化法

中图分类号: TQ836

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2019.03.010

0 引 言

活性炭具有孔结构发达、吸附能力强、比表面积大、可回收利用等优点,所以被广泛应用于食品、饮料、电子、化工、国防等行业^[1-2]。随着现代科学的进步与发展,在不同的应用领域对孔结构要求也日益提高,日常商品化活性炭不能满足各个领域的应用。为了满足各个领域需要,相关学者对孔径调控进行了更深入的研究^[3-4]。活性炭孔结构和表面官能团对其吸附性能有很大影响^[5]。当活性炭用作双电层电容器电极材料时,比电容与孔结构、表面官能团、比表面积有很大关系,合适的孔径分布有利于电解液充分进入孔隙内部,提高有效比表面积,增加比电容量,提高电化学性能,因此孔结构调控技术的研究对活性炭的开发和应用有很重要的意义^[6]。根据 IUPAC 的标准,孔径通常分微孔、中孔和大孔,微孔 d (孔径) <2 nm,结构尺寸小,微孔仅适用于吸附小分子^[7]; d 分布在 2~50 nm 之间的为中孔,以中孔为主的炭材料主要应用于水处理^[8-9]、血液净化^[10]等方面,中孔炭材料在电极材料^[11]也广泛应用,当微孔、中孔成镶嵌模式时,有利于电解质溶液迅速进出,达到迅速充放电的目的;大孔炭材料的 $d>50$ nm,大孔炭材料主要用于催化剂载体^[12]、吸附和分离^[13]、电极材料^[14]、生物材料^[15]方面。孔径调控技术的研究势在必行,本文主要针对微孔、中孔和大孔 3 方面调节技术进行综述。

1 微孔调控

1.1 物理活化法

物理活化法,也称为气体活化法,是最常用的微孔孔径调控方法之一和相对较成熟的方法。物理活化法

是在高温下用氧化性气体如 $H_2O(g)$ 、 CO_2 或空气活性炭材料,在炭材料内部形成发达的微孔结构,制备出以微孔为主的炭材料。杨坤彬等^[16]采用 CO_2 活化法从椰壳中制备微孔活性炭。研究了活化温度、活化时间和活化剂流量的影响,活化温度 900 °C,活化时间 1.5 h, CO_2 流量 0.51 L/min,制备的活性炭亚甲基蓝吸附效果最好、碘吸附值大,比表面积达 1 000 m^2/g 。Chattopadhyaya 等^[17]研究不同的气体氛围对活性炭性质的影响。结果表明,在活化温度 475 °C 时炭化时间 120 min,得到微孔分布发达的活性炭。表明通过物理活化法制备的活性炭以微孔为主,且 CO_2 气体活化剂较好于采用 $H_2O(g)$ 作为活化剂。

在制备活性炭时物理活化法是最绿色的方法,优点是无环境污染,工艺成熟,成本较低,尤其利用植物果壳来制备活性炭时最为突出,缺点是工艺耗时长,活化反应时间长,产率低,而研究如何降低能源消耗,增加反应速率,降低活化时间是需要克服的难点。

1.2 模板法

模板法是将原料加入相应级别的模板当中并对原料进行炭化,之后将其模板去除,得到相应级别孔径多孔炭材料。模板方法的最突出特点是不需要物理活化和化学活化就可获得具有高比表面积的多孔炭材料。制备的活性炭孔结构均匀分布,模板法对结构大小可精准控制,此法为炭材料孔径有效控制并改进孔结构排列提供一个有效手段^[18-19]。

制备微孔多孔炭材料,模板法中常用的方法是采用金属有机骨架(MOFs)、沸石分子筛作为模板。金属有机骨架(MOFs)用作模板合成微孔碳材料^[20-21], MOF-5 作为模板,也可用作碳源和还原剂;沸石分子筛具有孔结构有序均匀分布的优点。不同沸石分子筛

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(21506047);国家自然科学基金基金资助项目(51874136);河北省自然科学基金资助项目(B2017209240)

收到初稿日期:2018-09-22

收到修改稿日期:2018-10-26

通讯作者:樊丽华, E-mail: lihuafan71@126.com

作者简介:刘俊科 (1991—),男,河北邯郸人,在读硕士,师承樊丽华教授,从事煤化工及下游产品的开发研究。

可以产生不同的微孔炭材料,已有研究者成功证明可以采用不同的分子筛制备微孔炭材料^[22]。Su等^[23]以糠醇为炭源, NH_4Y 沸石为模板得到了比表面积达 $3\,683\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容为 $2.02\text{ cm}^3/\text{g}$ 的微孔炭材料。研究表明,微孔孔径太小引起其选择性较差,因此模板法制备的微孔炭材料应用范围小,仅适用于能量储气和小分子吸附分离。

微孔调控,还可采用高温重整法、聚合物共混炭化法等。高温重整法在高温下可引起碳骨架的收缩,导致孔结构向微孔发展。许伟等^[24]以商品木质活性炭为原料,通过高温重整法考察不同的重整温度、重整时间对孔结构的影响。研究结果中发现,重整后活性炭孔径 $<1.2\text{ nm}$ 的微孔非常集中,特别是 $0.5\sim1.2\text{ nm}$ 的分布比例明显高于重整前的活性炭。高温重整使活性炭的孔径分布整体向微孔方向移动,微孔率的提高更有利于提高对小分子物质的吸附能力。聚合物炭化法的原理是选取合适的炭前驱体与聚合物单体来制备微孔炭材料。田忠卫等^[25]利用聚合物炭化法,以聚偏二氯乙烯(PVDC)树脂粉末为碳源直接炭化制备微孔炭材料并利用KOH活化调控孔径结构分布。经孔结构表征,比表面积达到 $2\,150\text{ m}^2/\text{g}$,而孔径 $<1.5\text{ nm}$ 的微孔分布比较集中。上述制备炭材料的过程比较简单且含有大量的微孔,在气体吸附剂工业化应用方面有潜在价值。

2 中孔调控

与大孔炭材料和微孔炭材料相比,中孔炭材料具有更发达的孔结构,在活性炭作电极材料时,中孔的存在可以使电解液更加充分浸入孔隙结构内部,提高有效比表面积,从而提高电化学性能^[26]。中孔调控的方法有以下几种。

2.1 物理-化学联合活化法

物理-化学联合活化法是利用物理活化和化学活化两种方法的特点对孔结构进行调控。物理活化法制备的活性炭以微孔居多^[1],化学活化法制备的活性炭则中孔较多,孔结构比较发达。因此,通过物理活化法和化学活化法优点对孔结构调控以制备中孔炭材料。岳晓明等^[27]以太西无烟煤作原料,经过成型、炭化工艺后,在 CO_2 氧化性气氛下活化得到柱状活性炭(AC-1),AC-1经过化学活化得活性炭(AC-2)。结果表明,先通过物理活化制备的AC-1以微孔居多,在电流密度为 0.2 A 时测得比电容达 73.96 F/g ,再次通过化学活化之后的AC-2,在相同电流密度下比电容达 165.5 F/g 。分别对AC-1和AC-2进行孔结构表征,结果显示都以微孔为主,AC-1的孔径分布主要集中于 1 nm 以下,而AC-2主要集中于 $1\sim1.5\text{ nm}$ 之间,少量分布于 $3\sim4\text{ nm}$ 之间,表明化学活化法使微孔扩孔,增加中孔的存在,适量中孔的存在充分的使电解液进入内部,提高炭材料电化学性能。

添加合理的添加剂也可以有效改善微孔孔结构的发育,进而增加中孔量。如金属钠盐,因为碱金属原子可以加速炭化阶段煤分子芳香结构的破坏,促进微晶结构向无序层结构的转变。增加活性位点,有利于后续活化的进行,同时可充当催化剂,缩短活化反应时间,利于节省能源。袁翠翠等^[28]采用气体活化法制备微孔活性炭,探究添加不同添加剂比例(如无水 NaCO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等)对活性炭性能的影响。不加添加剂时,孔径分布主要集中在 $0.5\sim1.2\text{ nm}$ 之间,微孔发育不充分;加入添加剂后,随着添加剂比例的增加,微孔发育更加完全,主要分布在 $0.7\sim1.5\text{ nm}$ 之间,少部分在 $>2.0\text{ nm}$ 。结果表明添加添加剂可以达到调控孔径分布的目的,有利于微孔向中孔方向发育。

2.2 模板法

模板法中有许多模板可用于合成中孔碳材料。中孔碳材料的顺序取决于模板,并且可以通过控制模板来制备中孔碳材料^[29]。在无机模板法中,中孔分子筛作为模板制备中孔碳材料是最常用且特别有效的一种方法,其优点是可以调节合理的孔径分布。缺点是模板难以去除,导致成本高且难以生产^[30]。栾广贵等^[31]采用模板法,通过控制正硅酸乙酯的溶胶-凝胶反应以达到所需模板的孔径尺寸,获得具有高中孔率的中孔碳材料,经过孔径结构表征,孔径分布在 $2\sim7\text{ nm}$ 之间,中孔孔隙率可达 74.6% ,比表面积为 $1\,012\text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,纳米级别的碳酸盐类作为模板合成中孔炭材料也是一种可行的方法,如 CaCO_3 作为模板制备中孔炭^[32],该方法的优点在于模板易于去除,并且在热解中产生的气体可在内部具有成孔效果。这为去除模板提供一个新途径。

2.3 催化活化法

催化活化是使用各种催化剂(过渡金属或稀土金属化合物)制备活性炭的方法^[33]。在活化过程中,金属盐释放的氧化气体与微孔壁反应,使微孔朝向中孔发展。同时,含有纳米尺寸金属颗粒的碳基质的迁移导致微孔朝向中孔发展。此法优点是原料广泛,缺点是在制备活性炭的过程当中,会残留一定的金属元素,而这些金属元素在应用时会产生严重的影响,如在血液净化过程中会产生危害。乔文明等^[34]比较了不同浸渍液对孔结构的影响。浸渍液含量越大,向中孔发育越充分,比表面积随含量升高而降低。在为 $5\%\text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸渍液时,孔径为 3.44 nm ,比表面积为 $1\,116\text{ m}^2/\text{g}$;而在 $5\%\text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍液中,孔径为 9.95 nm ,比表面积为 $804\text{ m}^2/\text{g}$ 。研究结果表明,由于 NO_2 比 SO_2 氧化性要强,反应更剧烈,更加容易提高中孔率,表明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 比 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 效果好。利用生成氧化性气体来扩孔控制孔径的想法为制备商业中孔活性炭提供了一种可行的新途径,不含金属元素的炭材料的发展是未来研究的重点、难点和热点^[35]。

2.4 聚合物炭化法

聚合物炭化法也能够满足某些方面制备中孔炭材料,可以制备出合理孔结构的炭材料,但是对于聚合物炭化法规律尚不明确。Horikawa 等^[36]利用聚合物炭化法,在酚醛树脂中添加乙二醇(EG)、己二醇(1,6HD)、聚乙烯醇(PEG)等有机添加剂,经过炭化制备炭材料。比较了不同有机添加剂对孔径分布的影响。相同有机添加剂下不同炭化温度,测得其孔径分布,添加 EG 时孔径分布在 3~4.5 nm;添加剂为 1,6HD 时,孔径分布主要在 3~4.8 nm 之间;添加 PEG 时,孔径分布主要在 3~6.0 nm,少量>6 nm。研究发现添加剂的种类和分子链的长度对活性炭孔结构有很大的影响。

调控中孔还可采用化学活化调控法、有机凝胶炭化调控法。化学活化法可以制备出以中孔为主的炭材料,主要通过活化条件调控孔结构,制备合适孔径分布的活性炭材料,活化试剂为氯化锌,磷酸以及氢氧化钾等。化学活化的优点是活化温度低、产率高、成本低;缺点是容易造成环境污染^[37]。以氯化锌活化剂为例,在一定范围内随着是氯化锌含量的增加,中孔率增加。杨欣等^[38]以氯化锌为活化剂,松木粉为原料制备活性炭材料,经孔结构表征比表面积达到 1 647 m²/g,孔体积达到 3.56 cm³/g,平均孔径在 2.5~8.6 nm 的中孔炭材料。许岩等^[39]采用氯化锌活化剂活化木屑制得活性炭,经孔结构表征平均孔径在 2.4~9.9 nm 范围内,孔体积分布在 3.0~4.0 cm³/g 之间,比表面积达到 1 600 m²/g。结果表明,通过添加氯化锌量可调控中孔结构。调控中孔还可采用有机凝胶炭化法,通过控制溶胶-凝胶反应达到精准调控炭结构的目的。此法主要缺点是表面张力产生变化而导致有机凝胶内微孔发生变化,可采用超临界干燥法在干燥过程当中来保护其网状结构。刘海花等^[40]采用 Na₂CO₃ 为催化剂,利用溶胶-凝胶反应在超临界干燥气体的保护下制得碳气凝胶。分别考察了间苯二酚与间苯三酚的摩尔比,催化剂用量,原料质量分数和反应温度对孔结构的影响。经孔径结构表征,最佳条件下,炭气凝胶平均比表面积为 609.11 m²/g,平均孔径为 5.42 nm。

3 大孔调控

目前的孔结构调控技术主要针对于微孔和中孔炭材料,对大孔炭材料的调控技术研究很少。与一般炭材料相比,大孔炭材料具有三维空间有序性,使其在催化剂载体、吸附和分离、电极材料、生物材料等领域有广泛的应用前景。大孔的调控可通过模板法、聚合物共混炭化法和炭气凝胶法等^[41]来进行。与模板法相比,炭气凝胶法和聚合物共混炭化法的缺点是无法控制孔径均匀分布,无法制备出有序性很好的炭材料。模板法的优点在于目标明确,根据所需选择合适模板来制备特定的炭材料,所以是常用的方法之一。随着

胶晶模板法的出现,为有序大孔材料的生产和应用提供了新路径。米君华^[14]通过胶晶模板法成功合成三维有序大孔炭材料,并比较磷掺杂和钛掺杂两种大孔炭材料的区别以及所制备的大孔炭材料在超级电容器方面的性能。经过表征,炭材料具有较大的比表面积和大孔体积,比表面积在 1 083~1 212 m²/g,大孔体积在 1.07~1.15 cm³/g。比表面积、孔体积与磷、钛掺杂量是正比关系。含磷前驱液所制备的大孔炭材料在超级电容器方面表现出良好的电化学性能,而含钛前驱液所制备的大孔炭材料在锂电池方面有良好电化学性能。

4 结 语

炭材料孔径调控技术各有千秋,合理孔径分布的炭材料,更能满足实际应用中的需求及提高炭材料地位。现阶段孔径调控技术尚未达到实际应用中的要求,主要体现在以下几方面:

- (1) 调控微孔的方法中,CO₂ 活化法能耗过高、模板法难除去模板;
- (2) 调控中孔的方法中,催化活化法容易带来金属元素危害,并且工艺成本高;
- (3) 采用聚合物炭化法和炭气凝胶法调控大孔孔结构的有序性较差。

针对以上问题,首先开发合适催化剂缩短活化反应时间,降低能耗;采用 CaCO₃ 作为模板在热解中产生气体发生致孔效应调控孔结构为其他方法的优化提供一个新思路,既环保又解决模板难除的问题;在去除金属元素方面,加入合理的既调控孔结构又充当催化剂的添加剂还待进一步开发。

参考文献:

- [1] Jiang Jianchun, Sun Kang. Review on preparation technology and application of activated carbon[J]. Forest Products Chemistry and Industry, 2017, 37(1): 1-13(in Chinese).
蒋剑春, 孙 康. 活性炭制备技术及应用研究综述[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(1): 1-13.
- [2] Hou Caixia, Kong Bihua, Fan Lihua, et al. Study on coal-based activated carbon for supercapacitors[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 56-61(in Chinese).
侯彩霞, 孔碧华, 樊丽华, 等. 超级电容器用煤基活性炭研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(5): 56-61.
- [3] Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control[J]. New Carbon Materials, 2009, 24(3): 193-232.
- [4] Liu Xuemei, Jiang Jianchun, Sun Kang. Research progress of activated carbon pore control technology[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(7): 3818-3820(in Chinese).
刘雪梅, 蒋剑春, 孙 康. 活性炭孔径调控技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(7): 3818-3820.

- [5] Xie Qiang, Zhang Xianglan, Li Lanting, et al. Adjustment of pore structure of activated carbon: theory, method and practice [J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 183-190(in Chinese).
解 强, 张香兰, 李兰廷, 等. 活性炭孔结构调节: 理论, 方法与实践[J]. 新型碳材料, 2005, 20(2): 183-190.
- [6] Grażyna G, Jacek M, Ewa L, et al. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(5): 1197-1206.
- [7] Pal A, Lin J B, Chand S, et al. A 3D microporous MOF with mab topology for selective CO₂ adsorption and separation[J]. Chemistryselect, 2018, 3(3): 917-921.
- [8] Zhang Shumin, Chen Wei, Hou Weiwei. Progress in the application of ozone-biological activated carbon technology in treatment of high algae raw water[J]. Water Purification Technology, 2016, 35(1): 21-25(in Chinese).
张淑敏, 陈蓓蓓, 侯伟映. 臭氧-生物活性炭技术在高藻原水处理中的应用研究进展[J]. 净水技术, 2016, 35(1): 21-25.
- [9] Liu Wei, Feng Lajun, Feng Hui, et al. Preparation and characterization of silver-containing activated carbon for water treatment[J]. 功能材料, 2015, 46(S2): 150-154 (in Chinese).
刘 潇, 冯拉俊, 冯 慧, 等. 水处理用含银活性炭的制备和表征[J]. 功能材料, 2015, 46(S2): 150-154.
- [10] 孙百胜. 活性炭对比格犬胃肠道内百草枯的吸附作用研究[D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2017.
- [11] Wang Kai, Zhang Li, Gao Yuan, et al. Preparation of ordered mesoporous carbon by template method and its super-electric properties[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(1): 136-138(in Chinese).
王 凯, 张 莉, 高 源, 等. 模板法制备有序介孔炭及其超电性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(1): 136-138.
- [12] Yang Jing, Huang Ruimin, Xie Chunsheng, et al. Preparation of supported nano-CuO/MnO₂ catalysts and catalytic oxidation for advanced treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(1): 34-40(in Chinese).
杨 晶, 黄瑞敏, 谢春生, 等. 负载型纳米 CuO/MnO₂ 催化剂的制备及催化氧化深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1): 34-40.
- [13] Zheng X, Liu E, Zhang F, et al. Selective adsorption and separation of gadolinium with three-dimensionally interconnected macroporous imprinted chitosan films[J]. Cellulose, 2016, 24(2): 1-12.
- [14] 米君华. 炭基三维有序大孔材料的制备、表征及电化学性能研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2013.
- [15] Song Y, Shen Y, Chen J, et al. A pH-dependent electrochemical immunosensor based on integrated macroporous carbon electrode for assay of carcinoembryonic antigen[J]. Electrochimica Acta, 2016, 211: 297-304.
- [16] 杨坤彬. 物理活化法制备椰壳基活性炭及其孔结构演变[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [17] Chattopadhyaya G, Macdonald D G, Bakhshi N N, et al. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(11): 997-1006.
- [18] Wu Xiaohui, Hong Xiaoting, Nan Junmin, et al. Research status of synthetic porous carbon materials by template method[J]. Materials Review, 2012, 26(7): 61-65(in Chinese).
吴小辉, 洪孝挺, 南俊民, 等. 模板法合成多孔炭材料的研究现状[J]. 材料导报, 2012, 26(7): 61-65.
- [19] Li Aijun, Chuan Xiuyun, Cao Yu. et al. Progress in the preparation of porous carbon materials by mineral template method[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(2): 2063-2070(in Chinese).
李爱军, 传秀云, 曹 曦. 等. 矿物模板法制备多孔炭材料研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(2): 2063-2070.
- [20] Guo B, Yang Y, Hu Z, et al. Redox-active organic molecules functionalized nitrogen-doped porous carbon derived from metal-organic framework as electrode materials for supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2017, 223: 74-84.
- [21] Huang G, Yang L, Ma X, et al. Metal-organic framework-templated porous carbon for highly efficient catalysis: the critical role of pyrrolic nitrogen species [J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2016, 22(10): 3470-3477.
- [22] Kyotani T, Ma Z, Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites[J]. Carbon, 2003, 41(7): 1451-1459.
- [23] Su F, Zhao X S, Lyu L, et al. Synthesis and characterization of microporous carbons templated by ammonium form zeolite Y[J]. Carbon, 2004, 42(14): 2821-2831.
- [24] Xu Wei, Liu Junli, Sun Kang, et al. Study on the properties of wood-formed activated carbon by high temperature reforming [J]. Chemical Industry and Industry, 2016, 36(3): 9-15(in Chinese).
许 伟, 刘军利, 孙 康, 等. 高温重整调控木质成型活性炭性能的研究[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(3): 9-15.
- [25] Tian Zhongwei, Xiang Min, Zhao Wenyan. Preparation of high specific surface area microporous carbon materials by polymer carbonization and their CO₂ adsorption properties[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1007-1013(in Chinese).
田忠卫, 向 敏, 赵文艳. 聚合物碳化制备高比表面积微孔炭材料及其 CO₂ 吸附性能[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1007-1013.
- [26] Lim E, Jo C, Lee J. A mini review of designed mesoporous materials for energy-storage applications: from electric double-layer capacitors to hybrid supercapacitors. [J]. Nanoscale, 2016, 8(15): 7827-7833.
- [27] Yue Xiaoming, Wu Yajun, Zhang Shuangquan, et al. Preparation of coal-based activated carbon electrode ma-

- terials by physical chemical two-step activation method [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(4): 888-894(in Chinese).
- 岳晓明, 吴雅俊, 张双全, 等. 物理化学两步活化法制备煤基活性炭电极材料[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(4): 888-894.
- [28] 袁翠翠. CO₂ 活化法制备煤基微孔活性炭的研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2016.
- [29] Morishita T, Tsumura T, Toyoda M, et al. A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons[J]. Carbon, 2010, 48(10):2690-2707.
- [30] Chuan Xiuyun, Zhou Shuhui. Synthesis of mesoporous carbon materials by template method[J]. New Carbon Materials, 2011, 26(2): 151-160(in Chinese).
- 传秀云, 周述慧. 模板法合成中孔炭材料[J]. 新型碳材料, 2011, 26(2): 151-160.
- [31] Geng Guanggui, Liu Zhenhui, Rong Haiqin, et al. Preparation and characterization of porous carbon materials in template method[J]. Carbon Technology, 2006, 25(1): 10-14(in Chinese).
- 栾广贵, 刘振辉, 荣海琴, 等. 模板法中孔炭材料的制备与表征[J]. 炭素技术, 2006, 25(1): 10-14.
- [32] Xu B, Peng L, Wang G, et al. Easy synthesis of mesoporous carbon using nano-CaCO₃ as template[J]. Carbon, 2010, 48(8): 2377-2380.
- [33] So  o E, Kalemekiewicz J. Effect of chemical modification of the coal fly ash onto adsorption of lead(II) ions in the presence of cadmium(II) ions in a single-and bi-component system[J]. Environment Protection Engineering, 2016, 19(1): 81-95.
- [34] Qiao W M, Song Y, Yoon S H, et al. Modification of commercial activated carbon through gasification by impregnated metal salts to develop mesoporous structures[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(3): 198-204.
- [35] Sun Longmei, Zhang Liping, Xue Jianhua, et al. Research progress in preparation methods and applications of activated carbon[J]. Chemical and Bioengineering, 2016, 33(3): 5-8(in Chinese).
- 孙龙梅, 张丽平, 薛建华, 等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(3): 5-8.
- [36] Horikawa T, Ogawa K, Mizuno K, et al. Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances[J]. Carbon, 2003, 41(3): 465-472.
- [37] Jiang Kemaoy, Wu Qilin. Preparation and electrochemical performance of high specific surface area biomass activated carbon[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(11): 11153-11156(in Chinese).
- 姜可茂, 吴琪琳. 高比表面积生物质活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. 功能材料, 2017, 48(11): 11153-11156.
- [38] 杨 欣. 生物质超高孔容中孔活性炭及活性炭纤维的制备[D]. 咸阳:西北农林科技大学, 2014.
- [39] Xu Yan, Yang Xin, Cheng Yawen, et al. Preparation and adsorption properties of activated carbon with super-large pore volume[J]. Journal of Experiment Technology and Management, 2015, 32(1): 523-528(in Chinese).
- 许 岩, 杨 欣, 程雅文, 等. 超大孔容中孔活性炭制备及吸附性能[J]. 实验技术与管理, 2015, 32(1): 523-528.
- [40] Liu Haihua, Yang Lili, Yan Meifang, et al. Preparation and electrochemical properties of novel carbon aerogels[J]. Carbon Technology, 2016, 35(5): 24-27(in Chinese).
- 刘海花, 杨莉丽, 闫美芳, 等. 新型炭气凝胶的制备及电化学性能研究[J]. 炭素技术, 2016, 35(5): 24-27.
- [41] Sun Hui, Zhao Dongfeng, Zheng Jingtang, et al. Preparation and structural characterization of three-dimensional ordered macroporous carbon materials[J]. Carbon, 2018, (1): 12-17(in Chinese).
- 孙 慧, 赵东风, 郑经堂, 等. 三维有序大孔炭材料制备与结构表征[J]. 炭素, 2018, (1): 12-17.

Research status of pore control of porous activated carbon

LIU Junke¹, SUN Zhang^{1,2}, FAN Lihua^{1,2}, XU Lijun¹

(1.College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China;

2.Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: With the wide application of activated carbon in various fields, the pore structure is becoming more and more demanding, and the regulation of pore structure has become a research hotspot and a difficult point. The research progress of activated carbon pore size control technology at home and abroad was summarized, the research results of micropore, mesoporous and macroporous pore structure were introduced, and the advantages and disadvantages of different control techniques were pointed out. The template method and physics-the chemical combined activation method and catalytic activation method used to study the pore structure regulation were focused on, and the development of pore size control technology was prospected.

Key words: activated carbon; pore size control; pore structure; template method; physical-chemical combined activation method; catalytic activation method