M 产化子与 L 业 Chamistan and Industry of East Daylort

Chemistry and Industry of Forest Products

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2021.04.013

响应面优化设计棕榈壳活性炭的制备及储氢性能研究



罗路1, 罗凌聪1, 邓剑平1, 范毡仔1,2, 杜官本3, 赵伟刚1*

(1.福建农林大学 材料工程学院,福建 福州 350018; 2.英国布鲁内尔大学 土木工程学院, 英国 伦敦 UB8 3PH; 3.西南林业大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650224)

摘 要:以生物质材料棕榈壳作原料,采用 KOH 活化方法制备高比面积活性炭,以比表面积和微孔孔容作为考察目标,分别通过单因素试验和响应面法探究不同的制备工艺条件的影响及其最优工艺参数,并考察了最佳工艺条件下制备的活性炭的储氢性能。研究结果表明:活化温度和浸渍比

LUO Lu

值对比表面积和微孔孔容均具有显著影响,以微孔孔容模型进行预测优化得到的最优工艺参数为活化温度 795 °C,浸渍比值 3.64,制备得到的棕榈壳活性炭的平均比表面积和微孔孔容分别为 3 491 m^2/g 和 1.08 cm^3/g 。孔结构分析结果表明:棕榈壳活性炭主要以微孔为主,微孔率最高可到 89%,也有中孔并存。从扫描电镜和透射电镜图也可以看出活性炭存在大量微孔和中孔,两者结果一致。同时棕榈壳活性炭的储氢性能优异,在 -196 °C 和4 MPa条件下,其过量储氢量和绝对质量储氢量可分别高达 6.4%和 6.8%。

关键词: KOH 活化:棕榈壳;比表面积:微孔孔容;储氢材料

中图分类号:TO35

文献标志码:A

文章编号:0253-2417(2021)04-0092-09

Vol. 41 No. 4

Aug. 2021

引文格式:罗路,罗凌聪,邓剑平,等.响应面优化设计棕榈壳活性炭的制备及储氢性能研究[J]. 林产化学与工业,2021,41(4):92-100.

Preparation of Activated Carbons from Palm Shell by Response Surface Optimization Design and Its Hydrogen Storage Performance

LUO Lu¹, LUO Lingcong¹, DENG Jianping¹, FAN Mizi^{1,2}, DU Guanben³, ZHAO Weigang¹

(1.College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350018, China; 2.College of Engineering, Design and Physical Sciences, Brunel University, London UB8 3PH, United Kingdom; 3.College of Material Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: The palm shell was used as precursor to prepare activated carbons with high specific surface area by KOH activation method. The specific surface area and micropore pore volume were taken as the inspection targets, the influence of different preparation process conditions was explored through single factor experiments and central composite design methods. The hydrogen storage performance of activated carbons prepared under the optimal conditions was studied. The results showed that the activation temperature and the weight ratio of KOH/palm shell char had significant effects on the surface area and micropore volume. The preparation parameters obtained after optimization were 795 ℃ for activation temperature and 3.64 for impregnation ratio. The average specific surface area and micropore volume of activated carbon prepared under these conditions were 3 491 m²/g and 1.08 cm³/g, respectively. The pore structure analysis results showed that palm shell-based activated carbon was mainly composed of micropores and mesopores, with the maximum microporosity of 89%. Furthermore, it could be seen from the SEM and TEM images that there were a large number of micropores and mesopores distributed in activated carbon. Meanwhile, palm shell activated carbon had excellent hydrogen storage performance. The excess and absolute hydrogen storage capacities were as high as 6.4% and 6.8% under the conditions of −196 ℃ and 4 MPa, respectively.

Key word: KOH activation; palm shell; specific surface area; micropore volume; hydrogen storage material

收稿日期:2020-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31971593); 福建省自然科学基金高校联合项目(2019J01386); 福建农林大学科技创新专项基金项目(CXZX2019103)

作者简介:罗路(1992—),男,福建大田人,博士生,主要从事生物质能源与材料的研究工作

^{*}**通讯作者:**赵伟刚,副教授,硕士生导师,研究领域为生物质基复合材料与多孔炭材料;**E-mail**;weigang-zhao@fafu.edu.cn。

氢气由于具有可再生、环境友好、热值高等特点,使其成为替代化石燃料的理想新能源之一[1-2]。 氢气在标准条件(温度 33.19 K,压力 1.296 MPa)下的超临界性质,使其具有非常低的密度:在100 kPa、 273 K 时只有 90 g/m³.存储难度极大[3]。氢气的存储问题严重制约着其实际应用,高压储氢、液化储 氢、金属氢化物储氢和炭材料吸附储氢等等都是目前常见的储氢方法[4-7]。炭材料因其孔隙率高、比表 面积大、化学性质稳定、储氢量相对较高、可逆性好等优点受到了更广泛的关注。同时炭材料制备工艺 简单且原材料来源广泛,例如木材、聚合物、竹子和各种农业副产品等都可以作为制备炭材料的原 料[8-11]。棕榈壳是马来西亚最常见的低成本农业废弃物,产量丰富,年产量均超过 500 万吨,加之较 高的碳含量,使其成为一种理想的制备高性能活性炭的原料[12-13]。利用棕榈壳高效制备具有适宜 孔径的高比表面积活性炭并探究其在储氢领域的应用是一项很有意义的研究课题,这不但体现在可 以有效利用生物质废弃物棕榈壳,从而实现对生物质材料的有效回收利用,同时也为其高值化应用, 尤其是在储氢领域的应用提供了可能性。但是,制备工艺尤其是活化工艺对高比表面积活性炭的多 孔性具有重要影响,而活性炭的孔隙结构又与其储氢性能息息相关,因此,如何优化制备工艺和参 数,进而调控活性炭的比表面积和孔径分布,制得孔径适宜的储氢用高比表面积活性炭一直是活性 炭作为储氢材料研究的重点。本研究以低成本的生物质材料棕榈壳为原料,采用 KOH 活化方法, 分别通过单因素试验和响应面法探究了浸渍比值和活化温度对活性炭孔隙结构的影响,进而通过 方差分析和模型分析确定了最佳的制备工艺条件,最后对样品在高压下的储氢性能进行了测试与 分析。

1 实验

1.1 材料与仪器

棕榈壳购于南京菲尔莫材料科技有限公司,进口于马来西亚。氢氧化钾(KOH)、盐酸(HCl,37%), 均为分析纯,购于天津登科化学试剂有限公司。

ASAP 2020 HD88 全自动物理吸附仪,美国麦克公司; KDF 80-plus 气氛式马弗炉,日本 KDF 公司; DF-1200 程序控温管式炉,合肥科晶公司; HPVA-100 高压气体吸附仪,美国 VTI 公司。

1.2 实验方法

- 1.2.1 棕榈壳活性炭的制备 将所购棕榈壳置于自来水中冲洗,然后在室外晾晒 5 天。称取 60 g 晾晒后的棕榈壳原料,置于气氛式马弗炉中进行炭化,炭化温度 650 ℃,炭化时间 1 h,升温速度 5 ℃/min,氮气作为保护性气体流速为 500 mL/min。将炭化后的棕榈壳进行粉碎,并称取 10 g 粉末状颗粒(粒径 100 ~ 200 μ m)与一定量的 KOH 进行机械搅拌混合,然后放置于管式炉中进行高温活化,活化温度根据试验设计方案进行确定,活化时间 2 h,升温速率为 3 ℃/min,氮气流速 300 mL/min,最后将其在氮气气氛下自然冷却至室温。用 1 mol/L 的盐酸溶液对样品进行多次冲洗,然后用热水进行洗涤直至洗涤液 pH 值为 7。将所得到样品置于 103 ℃的鼓风干燥箱中干燥 12 h,即得到棕榈壳活性炭。
- **1.2.2** 单因素试验和响应面设计优化 选取活化温度(X_1)和浸渍比值(X_2 ,KOH 和炭化后棕榈壳颗粒的质量比)进行单因素试验,试验参数范围为活化温度 600~900 ℃,浸渍比值 2~6。

利用软件 Design-Expert V8.06 进行响应面分析设计,选用2因素3阶试验,共进行13次实验,中心点重复次数为5次。对所得模型进行方差分析从而确定模型和回归系数的显著性,同时对优化后的工艺参数进行验证。

1.2.3 棕榈壳活性炭的结构和储氢性能分析 采用全自动物理吸附仪对样品孔隙结构进行表征,将样品首先于260 $^{\circ}$ 条件下脱气12 h以上,然后在液氮温度下进行氮气吸附-脱附测试。根据氮气吸附-脱附等温线计算得到活性炭的比表面积($S_{\rm BET}$)、总孔容($V_{0.99}$)、微孔孔容($V_{\rm DR}$)、中孔孔容($V_{\rm meso}$)。同时通过密度泛函理论计算得到活性炭的孔径分布范围 $^{[14-15]}$ 。

采用高压气体吸附仪对活性炭的储氢性能进行表征,将样品首先于320 ℃条件下脱气12 h以上,

然后在液氮环境(-196 °C)下进行氢气的高压吸附-脱附测试,测试压力高达 8 MPa。通过设备自带软件计算 1 g 储氢材料含有多少氢气,即为储氢量(g/g)。储氢量又可分为过量储氢量和绝对质量储氢量两大类,过量储氢量指的是对应于吸附相中超过气相密度的过剩量,绝对质量储氢量指的是吸附相中吸附质分子的总量。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

活化温度和浸渍比值被认为是 KOH 活化法制备高比表面积活性炭中最重要的两个参数^[16-17]。本试验分别考察了活化温度和浸渍比值对活性炭孔隙结构的影响。如图 1 所示,首先在浸渍比值为 3 的条件下,考察了活化温度 600~1 000 ℃对活性炭比表面积和微孔孔容的影响。同时,在活化温度 800 ℃的条件下,考察了浸渍比值 2~6 对活性炭比表面积和微孔孔容的影响。之所以选择比表面积和微孔孔容作为考察对象,是因为活性炭储氢主要是利用其丰富的孔隙结构,通过物理吸附储存氢气。也正因为如此,一般普遍认为,高的比表面积,尤其是高的微孔孔容对提高活性炭的储氢量是有利的。

由图 1(a) 可知,在浸渍比值一定的条件下,活性炭的比表面积和微孔孔容随活化温度的变化表现出相似的变化趋势,即随着活化温度的增加先增加后减小,其最大值出现在活化温度 800 °C 时,分别为 $3~201~m^2/g$ 和 $1.01~cm^3/g$ 。从图 1(b) 可以看出,在活化温度一定的条件下,活性炭的比表面积和微孔孔容随浸渍比值的变化也表现出相同的变化趋势,首先随着浸渍比值的增加急剧增加,在浸渍比值为 4 时,达到最大值 $3~503~m^2/g$ 和 $1.1~cm^3/g$,然后呈明显的下降趋势。综上所述,为了使得棕榈壳活性炭的比表面积和微孔孔容尽可能的大,合适的活化温度和浸渍比值分别为 800 °C 和 4~左右。通过后续响应面试验设计,优化得到最佳的活化工艺参数。

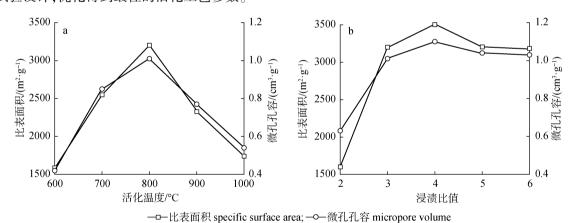


图 1 活化温度(a)和浸渍比值(b)对活性炭比表面积和微孔孔容的影响

Fig. 1 Effect of activation temperature(a) and impregnation ratio(b) on specific surface area and micropore volume of activated carbon

2.2 响应面试验

2.2.1 响应面试验设计与结果 根据单因素试验的结果,在响应面试验设计过程中,选择的活化温度范围为 700~900 $\,^\circ$ C,而浸渍比值的范围为 3~5。由 Design-Expert V8.06 设计得到的具体的试验设计方案见表 1。表 1 同时列出了试验设计方案下通过氮气吸脱附实验得到的所有活性炭的孔隙结构参数,结果表明:比表面积的范围在 1851~3503 $\,^\circ$ M2/g之间,微孔孔容为 0.61~1.10 $\,^\circ$ Cm3/g,中孔孔容为 0.14~0.61 $\,^\circ$ Cm3/g,总孔容为 0.77~1.72 $\,^\circ$ Cm3/g。微孔孔容和总孔容的比在 0.62~0.84 的范围内,说明制备的棕榈壳活性炭具有较高的比表面积和孔容,而且同时存在微孔和中孔结构,是以微孔为主的具有超高比表面积的活性炭材料,是一种理想的物理吸附储氢材料[18]。

表 1 CCD 试验设计及孔隙测试结果

Table 1	CCD	experimental	design	and	texture	results
---------	-----	--------------	--------	-----	---------	---------

序号 No.	X ₁ 温度/℃ temp.	X ₂ 浸渍比值 impregnation ratio	比表面积/ (m²·g ⁻¹) specific surface area	总孔容/ (cm³·g ⁻¹) total pore volume	微孔孔容/ (cm³·g ⁻¹) micropore volume	微孔率/% microporosity	中孔孔容/ (cm³·g ⁻¹) mesopore volume
1	700	4	2260	0.96	0.81	0.84	0.15
2	800	4	3450	1.68	1.07	0.66	0.58
3	800	3	3202	1.51	1.01	0.67	0.50
4	800	4	3485	1.67	1.08	0.65	0.59
5	700	3	2550	1.11	0.85	0.77	0.26
6	700	5	1851	0.77	0.63	0.82	0.14
7	800	5	3008	1.48	0.92	0.62	0.56
8	800	4	3503	1.72	1.10	0.65	0.61
9	900	3	2327	1.00	0.77	0.77	0.23
10	800	4	3425	1.59	1.04	0.69	0.49
11	900	5	1857	0.81	0.61	0.76	0.20
12	900	4	2407	1.04	0.79	0.76	0.25
13	800	4	3468	1.62	1.05	0.67	0.53

2.2.2 模型建立、方差和曲面图结果分析 在表 1 的基础上,分别以比表面积(Y_1)和微孔孔容(Y_2)作为因变量,利用 Design-Expert V8.06 对其进行拟合并建立二次方程式的回归模型,其模型分别为:

$$Y_{1} = -652\ 67.\ 149\ 43 + 165.\ 350\ 57X_{1} + 1\ 534.\ 862\ 07X_{2} + 0.\ 572\ 50X_{1}X_{2} - 0.\ 104\ 85X_{1}^{2} - 277.\ 482\ 76X_{2}^{2}$$

$$Y_{2} = -16.\ 085\ 98 + 0.\ 040\ 690X_{1} + 0.\ 556\ 15X_{2} + 1.\ 500\ 00 \times 10^{-4}X_{1}X_{2} - 2.\ 593\ 10 \times 10^{-5}X_{1}^{2} - 0.\ 094\ 310X_{2}^{2}$$

$$(2)$$

表 2 所示为活性炭比表面积(Y_1)的回归方程的方差分析结果,其模型 F 值为 69. 485,概率 P 值 < 0. 000 1,说明上述式(1)所示的二次多项式回归模型的显著性极好。模型的校正决定系数 R^2 = 0. 966 1,线性关系良好,说明该模型应该可以较好地预测活性炭的比表面积值。同时,该二次多项式回归模型中, X_1^2 对活性炭的比表面积具有极显著的影响, X_2 和 X_1^2 影响显著,而 X_1X_2 作为交互项的影响不显著。需要指出的是,失拟值可以评估模型的拟合度,对于比表面积模型,其 P 值为0.002 6,小于0.01,说明模型失拟显著,拟合度不好,证明该模型未能与数据准确拟合。综合来看,活性炭比表面积(Y_1)的回归方程不能够用来对实验数据和工艺参数进行预测和优化。

表 2 活性炭比表面积 (Y_1) 的回归方程之方差及显著性分析

Table 2 Analysis of variance and significance of the regression equation of activated carbon specific surface area (Y_1)

方差来源 source of variance	平方和 sum of squares	自由度 degree of freedom	均方 mean square	F 值 F value	P值 P value	显著性 ¹⁾ significant
模型 model	4839645.919	5	967929.184	69.485	< 0.0001	***
X_1	816.667	1	816.667	0.059	0.8156	
X_2	309174.000	1	309174.000	2.195	0.0022	**
X_1X_2	13110.250	1	13110.250	0.941	0.3643	
X_1^2	3036206.358	1	3036206.358	217.962	< 0.0001	***
X_2^2	212657.501	1	212657.501	15.266	0.0058	**
残差 residual	97509.773	7	13929.968			
失拟项 lack of fit	93838.973	3	31279.658	34.085	0.0026	**
纯误差 pure error	3670.800	4	917.700			
总变异 total	4937155.692	12				

^{1) ** :}P < 0.01 差异高度显著 highly significant difference; *** :P < 0.001 差异极显著 very significant difference; 表 3 同 the same for table 3

表 3 所示为活性炭微孔孔容(Y_2)的回归方程的方差分析结果,其模型 F 值为 79.001,概率 P 值 < 0.000 1,说明上述式(2)所示的二次多项式回归模型的显著性也极好。模型的校正决定系数 R^2 = 0.970 1,线性关系良好,说明该模型可以较为准确地预测棕榈壳活性炭的微孔孔容结果。同时,该二次多项式回归模型中, X_2 和 X_1^2 对活性炭的微孔孔容具有极显著的影响。需要特别强调,也是和表 2 中的数据最大的不同体现在微孔孔容模型的失拟值不显著(P = 0.224 1),说明此模型的拟合度较好,可以很好地反映试验结果,即可以采用微孔孔容的模型对实验数据进行较好地预测和工艺参数的优化。

表 3	活性炭微孔孔容(Y_2)的回归方程之方差及显著性分析

Table 3 Analysis of variance and significance of the regression equation of activated carbon micropore volume (Y,)

•	•				•	` -
方差来源 source of variance	平方和 sum of squares	自由度 degree of freedom	均方 mean square	F 值 F value	P值 P value	显著性 significant
模型 model	0.346	5	0.069	79.001	< 0.0001	***
X_1	0.002	1	0.002	2.738	0.1420	
X_2	0.037	1	0.037	41.995	0.0003	***
X_1X_2	0.001	1	0.001	1.027	0.3447	
X_{1}^{2}	0.186	1	0.186	211.839	< 0.0001	***
X_2^2	0.025	1	0.025	28.021	0.0011	**
残差 residual	0.006	7	0.001			
失拟项 lack of fit	0.004	3	0.001	2.255	0.2241	
纯误差 pure error	0.002	4	0.001			
总变异 cor total	0.352	12				

由响应面图(图 2)可知,在本试验条件范围内,棕榈壳活性炭的比表面积随着浸渍比值和活化温度的升高先增加后降低。浸渍比值在 3.5 左右比表面积会达到最大值;而活化温度在 800 ℃左右比表面积达到最大值,这与笔者之前的研究结果类似^[18]。这是因为在 KOH 活化过程中,同时存在孔隙的产生和孔道的扩展两个方面,所以不论是活化温度亦或是浸渍比值均存在最佳值。初始阶段活化温度和浸渍比值的增加,均会导致和促进孔隙的产生,但是过大的活化温度或者浸渍比值会导致孔隙的坍塌或者过度扩展,使得孔隙的形成速度小于其破坏或扩展的速度,从而导致其比表面积的下降^[19-20]。图 2(b) 所示曲面图为在试验条件范围内,棕榈壳活性炭的微孔孔容随浸渍比值和活化温度的变化,可以很明显地看出,随着活化温度和浸渍比值的增加,活性炭的微孔孔容均呈现出先增大后减小的趋势,这与图 2 (a)的趋势是完全一致的。

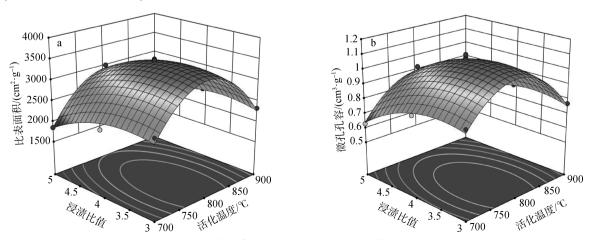


图 2 活性炭比表面积(a)和微孔孔容(b)的响应面图

以得出棕榈壳活性炭制备的最优工艺参数是活化温度 795 ℃,浸渍比值 3.64,在此工艺条件下,棕榈壳

Fig. 2 The response surface diagrams of activated carbon specific surface area(a) and micropore volume(b) 2.2.3 工艺参数优化与模型实验 以微孔孔容模型进行预测,设置目标为得到最大的微孔孔容值,可

活性炭的理论预测微孔孔容为 1.08 cm³/g。为了验证模型和响应面分析试验数据的准确性和可靠性,采用优化的制备工艺进行实验,其实际的微孔孔容值分别为 1.07、1.10、1.08 cm³/g,相应的比表面积分别为 3 479、3 508、3 487 m²/g。优化后的活化温度和浸渍比都有所降低,同样可以得到与单因素试验结果相近甚至更佳的结果,从而达到节省原料与能量的目的。从结果可知,在 3 组重复实验的情况下,所制备的棕榈壳活性炭的平均比表面积为 3 491 m²/g,平均微孔孔容为 1.08 cm³/g。微孔孔容偏差极小,说明预测值和实际值具有极好的拟合度,也从试验的角度进一步证实了模型的准确性和可靠性。

2.3 活性炭的分析表征

2.3.1 孔结构分析 图 3(a) 所示为优化工艺条件下制备的棕榈壳活性炭的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,棕榈壳活性炭的氮气吸附-脱附曲线为 I 型等温线。样品对氮气的吸附量,尤其是低压部分($P/P_0 < 0.05$)的吸附量,随着相对压力的增加急剧增加,说明棕榈壳活性炭的孔隙结构以微孔为主。同时随着相对压力的持续增加($0.05 \sim 0.20$),氮气吸附量的增加变缓,说明棕榈壳活性炭的孔隙结构虽然是以微孔为主,但是其孔径范围较大,有中孔并存。图 3(b) 的孔径分布图进一步印证了氮气吸附-脱险曲线的结果,即活性炭是以微孔为主,但是在 $2 \sim 5$ nm 的范围内也存在大量的中孔。

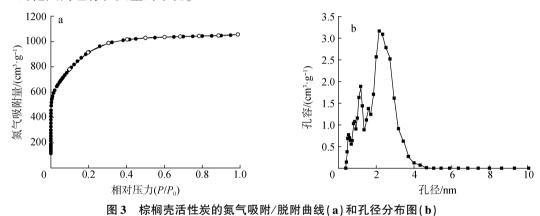
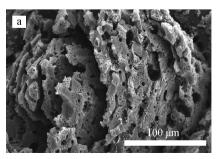
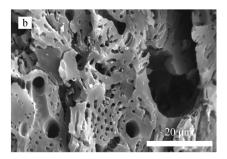


Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of activated carbon from palm shells

2.3.2 表面形貌分析 图 4 所示为优化条件下制备的活性炭的电镜表征结果,从图中可以很明显地看出,经过 KOH 活化后,棕榈壳活性炭呈现出多层级的孔隙结构,包括大量的微米级的大孔以及不同孔径大小的纳米孔隙。图 5 也给出了棕榈壳活性炭不同放大倍率的透射电镜图,从图上可以清楚的观察到大量分布均匀的蠕虫状纳米级孔隙结构。说明 KOH 活化的造孔作用明显,这些多层级的孔隙结构可以作为氢气流动的通道或者储存的吸附点。结合不同的研究成果发现,氢气吸附的最佳孔径范围目前并不统一,比如 0.5 ~ 0.7、0.68、0.7、0.71、1.3 nm^[21-22]。笔者通过实验也发现,尽管微孔具有较大的吸附能,吸附效率更高,但是中孔也可贡献超过 3%的储氢量^[19]。

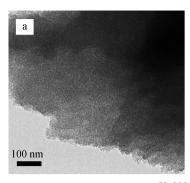


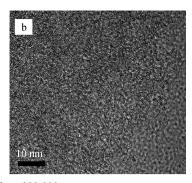


a. ×500; b. ×2 000

图 4 棕榈壳活性炭的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of activated carbon from palm shells





a. ×50 000; b. ×200 000

图 5 棕榈壳活性炭的透射电镜图

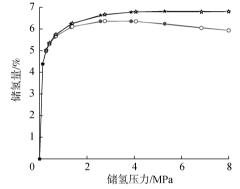
Fig. 5 TEM images of activated carbon from palm shells

2.4 储氢性能分析

一般来说,同时也被大量的理论计算和实验所证实的是,在低温液氮条件下,氢气在纳米材料上的物理吸附量和材料的比表面积,尤其是微孔孔容大小关系密切^[19-20,22]。这是由于氢气分子较小,所以

其在微孔上的吸附效率要比中孔上大得多,一般情况下,储氢量和微孔孔容呈良好的线性关系,即微孔孔容越大,储氢量越大。基于此,推测制得的棕榈壳活性炭应该是一种良好的储氢材料。图 6 所示为优化工艺下制得的棕榈壳活性炭在低温液氮条件下的高压氢气吸附和脱附曲线,最大测试压力高达 8 MPa。由图 6 的结果可知,不论是过量质量储氢量还是绝对质量储氢量,都在压力 4 MPa 附近达到最大值。当压力大于 4 MPa 时,绝对质量储氢量基本维持最大值,达到平稳,但过量质量储氢量则随着压力的继续增大呈现下降的趋势^[23]。同时还需要指出的是棕榈壳活性炭作为储氢材料具有极好的可逆性,随着压力的下降,物理吸附的氢气可以完全可逆地脱附,没

(5.61%),具有较大的应用前景。



- → 过量质量储氢量 excess hydrogen storage capacity;
- → 绝对质量储氢量 absolute hydrogen storage capacity
 图 6 棕榈壳活性炭的储氢量

Fig. 6 Hydrogen storage capacity of activated

力的卜降,物理吸附的氢气可以完全可逆地脱附,没 carbon from palm shells 有滞后环。在 – 196 $\,^\circ$ C和 4 MPa 条件下,其过量质量储氢量可达 6.4%,而绝对质量储氢量可达 6.8%,暂未达到美国能源部设定的 2020 年的储氢目标,即整个储氢系统的储氢量需达 5.5%(对应的材料的绝对质量储氢量约为11.0%) $^{[18-20,24]}$ 。但尽管如此,和其他纳米储氢材料相比,棕榈壳基活性炭的优势明显(见表 4),在 – 196 $\,^\circ$ C和 4 MPa 条件下,棕榈壳基活性炭储氢量高于竹子基活性炭(6.50%)、毛豆

表 4 棕榈壳活性炭的储氢性能和文献比较

Table 4 Comparison of hydrogen storage capacities of lab made samples and ACs from open literatures

壳基活性炭(5.74%)、玉米芯基活性炭(5.80%)、无烟基煤活性炭(6.60%)、壳聚糖基活性炭

生物质炭 biomass carbon	比表面积/(m²·g ⁻¹) specific surface area	微孔孔容/(cm³·g ⁻¹) micropore volume	储氢量 ¹⁾ /% H ₂ storage capacity	文献 references
棕榈壳基活性炭 palm shell-based activated carbon	3491	1.08	6.80	
毛竹基活性炭 bamboo based activated carbon	3485	1.07	6.50	[11]
毛豆壳基活性炭 edamame shell-based activated carbon	2838	0.84	5.74	[25]
玉米芯基活性炭 corn cob based activated carbon	3721	0.59	5.80	[2]
无烟煤基活性炭 anthracite based activated carbon	3312	1.05	6.60	[19]
壳聚糖基活性炭 chitosan based activated carbon	3066	1.11	5.61	[26]

^{1) – 196 ℃、4} MPa 下的储氢量 H₂ storage capacity under – 196 ℃ and 4 MPa

3 结论

以棕榈壳为原料,采用 KOH 浸渍并活化的方法制备了一系列具有高比表面积和高孔容的活性炭。考察了浸渍比值和活化温度对样品的比表面积和微孔孔容的影响。研究结果表明:随浸渍比值和活化温度的升高,样品比表面积和微孔孔容先增加后减少。当浸渍比值为 4、活化温度为 800 ℃时,制备所得样品的比表面积和孔容达到最大。通过响应面分析探究了 2 种关键因素对比表面积和微孔孔容的影响规律及其交互作用,得到最优工艺条件为:浸渍比 3.64 和活化温度 795 ℃。在此优化工艺条件下,制得的活性炭的平均比表面积为 3 491 m²/g,平均微孔孔容为 1.08 cm³/g。从活性炭的孔结构分析可知,棕榈壳基活性炭主要以微孔为主,微孔率最高可到 89%,还存在少量中孔。同时,从扫描电镜图和透射电镜也可以看出活性炭表面存在大量微孔和中孔,两者结果一致。对棕榈壳活性炭在高压下的储氢性能进行测试与分析可以得出,在 – 196 ℃和 4 MPa 条件下,其过量储氢量和绝对质量储氢量可分别高达6.4%和 6.8%,具有较大的应用前景。

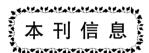
参考文献:

- [1] ZHAO W, LUO L, WANG H, et al. Synthesis of bamboo-based activated carbons with super-high specific surface area for hydrogen storage [J]. Bioresources, 2017, 12(1):1246-1262.
- [2]周向阳,耿振,张存满,等. 生物质活性炭的微结构调控及其储氢性能研究[J]. 功能材料,2016,3(47);3001-3006.

 ZHOU X Y,GENG Z,ZHANG C M, et al. Study on microstructure regulation and hydrogen storage performance of biomass activated carbon [J]. Function Materials,2016,3(47);3001-3006.
- [3] ZHAO W, LUO L, CHEN T, et al. Activated carbons from oil palm shell for hydrogen storage [J/OL]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 368:1-7[2020-01-10]. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/368/1/012031.
- [4] SHERIF S A, ZEYTINOGLU N, VEZIROGLU T N, et al. Liquid hydrogen; Potential, problems and a proposed research program [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1997, 22 (7):683-688.
- [5] AHLUWALIA R K, HUA T Q, PENG J K, et al. Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3):4171-4184.
- [6] EON K J, MOON H R, RUMINSKI A M, et al. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavymetal catalysts [J]. Nature Materials, 2011, 10(4):286-290.
- [7] ZHAO W, FIERRO V, FERA'NDEZ-HUERTA N, et al. Hydrogen uptake of high surface area-activated carbons doped with nitrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25):10453-10460.
- [8]朱光真,邓先伦,郭昊,等. 催化活化法制备超高面积颗粒活性炭[J]. 林产化学与工业,2014,34(1):113-116.

 ZHU G Z,DENG X L,GUO H, et al. Preparation of ultra-high area granular activated carbon by catalytic activation method[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2014,34(1):113-116.
- [9]李丹丹. 聚苯胺/碳纳米管复合材料的制备及性能研究[D]. 天津:河北工业大学,2010.
 LI D D. Preparation and properties of polyaniline/carbon nanotube composites[D]. Tianjing; Hebei University of Technology,2010.
- [10] 孙昊,孙康,蒋剑春,等. 竹材微正压热解自活化制备高吸附性能活性炭的机制研究[J]. 林产化学与工业,2019,39(5):19-25. SUN H,SUN K,JIANG J C, et al. Study on the mechanism of preparation of activated carbon with high adsorption performance by micropositive pressure pyrolysis of bamboo[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2019,39(5):19-25.
- [11] LUO L, CHEN T, ZHAO W, et al. Hydrothermal doping of nitrogen in bamboo-based super activated carbon for hydrogen storage [J]. Bioresources, 2017, 12(3):6237-6250.
- [12]常国璋,黄艳琴,谢建军,等. 棕榈壳热解失重特性及动力学研究[J]. 林产化学与工业,2016,36(4):31-40. CHANG G Z,HUANG Y Q,XIE J J,et al. Study on weight loss characteristics and kinetics of palm shell pyrolysis[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2016,36(4):31-40.
- [13] HOSEINZADEH H R, ARAMI-NIYA A, WAN W M A, et al. Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO₂ or N₂ for CO₂ adsorption [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 24:196-205.
- [14] BRUNAUER S, EMMET P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2):309-319.
- [15] TARAZONA P. Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches [J]. Surface Science, 1995, 331;989-994.
- [16]魏留芳. 超级活性炭的制备、改性及其储氢研究[D]. 天津:天津大学,2005.

- WEI L F. Preparation, modification and hydrogen storage of super activated carbon [D]. Tianjin; Tianjin University, 2005.
- [17] XIE H, SHEN Y, ZHAOU G, et al. Effect of preparation conditions on the hydrogen storage capacity of activated carbon adsorbents with superhigh specific surface areas [J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 141(1):203-207.
- [18] ZHAO W, FAN M, GAO H, et al. Central composite design approach towards optimization of super activated carbons from bamboo for hydrogen storage [J]. RSC Advance, 2016, 6(52);46977–46983.
- [19] ZHAO W, FIERRO V, ZLOTEA C, et al. Optimization of activated carbons for hydrogen storage [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18):11746-11751.
- [20] ZHAO W, FIERRO V, FERA'NDEZ-HUERTA N, et al. Impact of synthesis conditions of KOH activated carbons on their hydrogen storage capacities [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37 (19):14278-14284.
- [21] YANG Z X, XIA Y D, MOKAYA R. Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(6):1673–1679.
- [22] ZHENG Z, GAO Q, JIANG J. High hydrogen uptake capacity of mesoporous nitrogen-doped carbons activated using potassium hydroxide [J]. Carbon, 2010, 48 (10); 2968–2973.
- [23]周理,李明,周亚平. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. 中国科学:B 辑,2000,30(1):49-56. ZHOU L,LI M,ZHOU Y P. Adsorption measurement and theoretical analysis of supercritical methane on high surface activated carbon[J]. Science in China(Series B),2000,30(1):49-56.
- [24] ZHAO W, FIERRO V, ZLOTAE C, et al. Activated carbons doped with Pd nanoparticles for hydrogen storage [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(6):5072-5080.
- [25] CHEN T, ZHOU Y, LUO L, et al. Preparation and characterization of heteroatom self-doped activated biocarbons as hydrogen storage and supercapacitor electrode materials [J/OL]. Electrochimica Acta, 2019, 325(1):1-10[2020-01-10]. https://doi.org/10.1016/j.electacta. 2019.134941.
- [26] IWONA W, NOBEL D, GRYGLEWICZ G. Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(17):5788-5796.



《林产化学与工业》继续被 Scopus 数据库收录

《林产化学与工业》继续被全球著名学术出版商爱思唯尔出版集团(Elsevier)旗下的 Scopus 数据库收录。

Scopus 数据库与 EI 数据库一样,同属全球著名学术出版商 Elsevier 公司旗下,是目前世界上最大的文摘及引文数据库。Scopus 收录了 5000 余家出版社发行的科技、医学和社会科学方面的 22 000 多种期刊。相较于其他的数据库,Scopus 的内容更加全面,学科更加广泛,特别是在获取欧洲及亚太地区的文献方面,Scopus 更具优势。通过 Scopus,用户可以检索到 1823 年以来的近 4 000 万条摘要和题录信息,以及 1996 年以来所引用的参考文献。目前,Scopus 数据库只收录了约 600 种中国期刊。

在主管主办单位的关心与支持下,在编委会、同行专家和广大作者的支持下,《林产化学与工业》编辑部将再接再厉,不断提高期刊质量与水平,充分发挥期刊在林产化工和生物质化工研究中的桥梁与纽带作用,为科研成果的广泛传播做好服务。