

棉纤维基活性碳纤维的制备及表征

刘瑞来^{1,2}

- (1.武夷学院生态与资源工程学院,福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷山 354300;
2.福建师范大学材料科学与工程学院,福建省高分子材料重点实验室,福州 350007)

摘 要 以棉纤维为前驱体,经聚磷酸铵(APP)浸泡,预氧化和碳化制备棉纤维基活性碳纤维。研究 APP 浓度、预氧化温度和时间等条件对活性碳纤维形貌、孔径和得碳率的影响。热重结果表明:经 APP 浸泡后,棉纤维的热裂解温度向低温方向移动,失重率大大降低。扫描电镜结果表明:经预氧化和碳化处理后,纤维未发生粘连和严重断裂,纤维形貌并无发生改变。活性碳纤维大部分为微孔结构、孔径分布较宽。预处理温度为 400℃、时间为 60min、APP 浓度为 15%(质量分数)时,活性碳纤维得碳率最高达 49.2%,比表面积为 280.13m²/g。

关键词 棉纤维,活性碳纤维,聚磷酸铵,预氧化

Fabrication and characterization of cotton fiber based activated carbon fiber

Liu Ruilai^{1,2}

- (1.College of Ecological and Resources Engineering,Fujian Provincial Key laboratory of Eco-Industrial Green Technology,Wuyi University,Wuyishan 354300;
2.College of Material Science and Engineering,Fujian Provincial Key Laboratory of Polymer Materials,Fujian Normal University,Fuzhou 350007)

Abstract Cotton fibers based activated carbon fibers were fabricated by cotton fibers as precursor and immersion in ammonium polyphosphate (APP) solution, pre-oxidation and carbonation. The effect of APP concentration, pre-oxidation temperature and time on the morphology, pore size and carbon yield were investigated. The thermogravimetry results showed that the pyrolysis temperature decreased, and the weight loss greatly reduced after immersion APP solution. The scanning electron microscopy results showed that adhesion and greatly breakage will not occur after immersion APP solution. Most of pores of activated carbon fibers were micropore and pore size distribution was widen. The highest of yield carbon reached to 49.2% and surface area was 280.13m²/g with pre-oxidation temperature 400℃, pre-oxidation time 60min and APP concentration 15%.

Key words cotton fiber, activated carbon fiber, ammonium polyphosphate, pre-oxidation

活性碳纤维是指将某种含碳材料(如聚丙烯腈纤维、沥青基纤维、聚丙烯酰胺纤维、酚醛树脂纤维和粘胶基纤维)经过高温碳化、活化,使其产生大量纳米级孔洞结构而制成的一种多孔性纤维状材料^[1-5]。与颗粒状活性炭相比,活性碳纤维具有更高的比表面积、孔径分布更窄、孔径更小,使其在超级电容器电极、催化剂及催化剂载体、有机溶剂净化、高效吸附剂、燃料电池和结构增强材料等领域具有

广泛的应用前景^[6-7]。

目前主要通过物理活化和化学活化来调控孔结构和大小。常用的物理活化方法主要包括 CO₂ 和水蒸汽活化^[8],而化学活化法主要采用如 ZnCl₂、H₃PO₄、KOH 等活化剂活化^[9-10]。

棉纤维又称棉花,是棉属植物种籽上被覆的纤维,在我国黄河和长江流域种植及其广泛。

本研究以棉纤维为前驱体,聚磷酸铵为活化剂,

基金项目:国家自然科学基金(51406141);福建省自然科学基金(2018J05092);福建省高校产学研合作(2018Y4011);福建省教育厅项目(JAT170595 和 JAT170596);武夷学院项目(XD201501)

作者简介:刘瑞来(1984-),男,博士,副教授,主要从事水处理研究。

考察聚磷酸铵浓度、预氧化和碳化温度对活性碳纤维得碳率、比表面积、孔径和孔容分布等因素的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

氯化铵(NH_4Cl)、丙酮、氯化锌(ZnCl_2),均为分析纯,上海国药试剂有限公司; N,N -二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),上海展云化工有限公司;聚磷酸铵(APP),济南上善精细化工有限公司;棉纤维(MF),市售。

真空管式高温烧结炉(GSL-1700X 型),合肥科晶材料技术有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海一恒科技有限责任公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A 型),上海精宏实验设备有限公司;注射泵(LSP02-18 型),保定兰格有限责任公司;高压直流电源,天津市东文高压电源厂;水浴振荡器(SHA-C 型),巩义市予华仪器有限责任公司。

1.2 活性碳纤维的制备

将 MF 分别浸泡于质量分数为 3%、7%、11%、15%、20% 和 25% 的 APP 溶液中,水浴振荡器中 80℃ 振荡 24h 后将棉纤维取出,常温下自然晾干,其后在真空干燥箱中干燥 24h,取出备用,分别得到样品 MF-APP-3、MF-APP-7、MF-APP-11、MF-APP-15、MF-APP-20 和 MF-APP-25。

将上述 6 种样品在 N_2 保护下分别置于气氛炉中,从 20℃ 分别升温到 300、350 和 400℃,并在相应温度下分别保持 30、45、60、90 和 120min,升温速率为 10℃/min,最后气氛炉升温至 850℃ 炭化 30min,得到一系列 MF 基活性碳纤维(按照 MF-APP-3-300-30 的格式进行标记,下同)。

1.3 测试与表征

采用冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-7500F 型,日本 JEOL 公司)观察样品,喷金处理,电压 3.0kV,操作电流 10.0mA;使用仪器配套软件 Smile View 2.0 测量纤维的直径,取 50 根纤维求统计平均值;采用热重分析仪(TG, TGA-SDTA851e 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司)测量样品的热性能, N_2 气氛,升温速率 10℃/min,温度范围 30~900℃;采用比表面积分析仪(Gemini-Ⅶ 2930 型,美国麦克公司)测定液氮温度下(-196℃)样品的 N_2 吸附-脱附等温线,并采用 BET 方程计算活性碳纤维比表面积,BJH 法计算活性碳纳米纤维的平均孔径。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

MF 和 MF-APP-3 的 TG 曲线见图 1。由图可知, MF 在 280℃ 前大约失重为 3%, 该失重为 MF 吸附水;在 280~388℃ 之间出现了快速失重, 失重率达到 93%, 该过程为 MF 热裂解过程, 此时纤维素分解为 CO_2 和水蒸汽小分子。浸泡 APP 后, MF-APP-3 在 40~240℃ 范围内失重率约为 3%, 该失重为吸附水。240~329℃ 范围内出现了快速失重, 失重率达到 60%, 后缓慢失重。相比较图 1(a) 和 1(b), 浸泡 APP 后, MF-APP-3 的热裂解温度向低温方向移动, 而且失重率大大降低。主要因为 APP 具有阻燃作用, 使 MF 脱水炭化, 形成热传导性低的不挥发焦炭层, 隔绝 MF 与 O_2 的接触, 在固相起到阻止燃烧的作用, 因此 MF 热裂解温度降低, 得碳率提高。

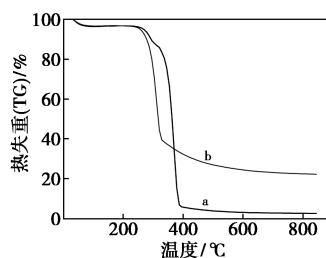


图 1 MF(a)和 MF-APP-3(b)的 TG 曲线图

2.2 SEM 分析

MF 和 MF-APP-3-400-60 的 SEM 图见图 2。由图可知, MF 的直径为 $20 \pm 1.3 \mu\text{m}$, 表面粗糙。MF-APP-3-400-60 经预氧化和炭化处理后, 未发生粘连和严重断裂现象, 纤维形貌和直径都无发生明显变化。

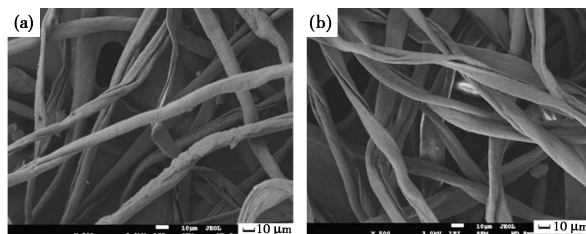


图 2 MF(a)和 MF-APP-3-400-60(b)的 SEM 图

一般认为纤维在 150~240℃ 脱水, 在 240~400℃ 进行脱聚反应, 400℃ 以上发生芳构化反应。在进行脱聚反应过程中, 纤维的环化受到破坏, 产生高活性的自由基, 促成 CO_2 、 CO 、水蒸汽及焦油的产生。浸泡 APP 的 MF, 在预氧化过程中(小于 400℃), APP 迅速分解为 N_2 和聚磷酸, N_2 冲稀了

气体副产物产生的助剂,在气相中起到了阻止燃烧的作用。而聚磷酸在 MF 表面形成了一层传导性低的不挥发焦炭层,隔绝 O_2 作用,在固相起到阻止燃烧作用。纤维热分解过程中所产生的副产物气体有足够的时间排出,可避免纤维因发生自由基反应而紧密粘结在一起,可以很好地保持纤维原有形貌。

2.3 孔容及孔径分析

MF-APP-3-400-60 的 N_2 吸附-脱附等温线见图 3(a)。由图可知,吸附线呈反 S 型,为典型的 IV 型等温线。在高相对压力区($P/P_0 > 0.95$),吸附量随压力的增大急剧上升,而在 $0.03P/P_0 \sim 0.95$ 之间时,吸附量随相对压力的增加缓慢升高。然而吸附与脱附曲线并不闭合,主要因为活性碳纤维上含有大量微孔。有理论指出,当分子在 $1.5 \sim 2.0\text{nm}$ 的孔中吸附时,吸附质会发生凝聚而形成液态,继而因毛细管凝聚作用而出现弯月面,因而当吸附质发生脱附时,孔隙被吸附质堵塞,使吸附等温线与脱附等温线无法重合。

MF-APP-3-400-60 的孔容与孔径分布情况见图 3(b)。由图可知,MF-APP-3-400-60 的孔分布在 $1.01 \sim 3.0\text{nm}$ 之间,大部分孔小于 2.0nm 。根据国际纯粹与应用化学协会规定,微孔大小为 $< 2\text{nm}$,说明 MF-APP-3-400-60 的孔大部分为微孔,但孔径分布较宽。根据 BET 方法计算活性碳纤维的比表面积为 $280.13\text{m}^2/\text{g}$ 。

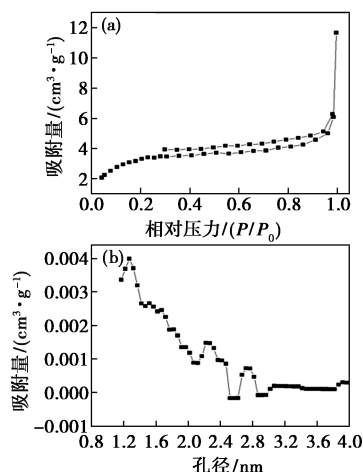


图 3 MF-APP-3-400-60 的 N_2 吸附-脱附曲线图(a)和孔容-孔径分布情况图(b)

2.4 得碳率的影响因素分析

在 APP 浓度为 15%、最大预处理时间为 60min 的条件下,考察预处理温度对活性碳纤维得碳率的影响,结果见图 4。由图可知,在 3 个不同温度条件下,随着预处理时间的增加,活性碳纤维得碳率逐渐

增加,预处理时间为 60min 时,得碳率达到最大值;后随着预处理时间增加,得碳率又逐渐降低。比较 3 个预处理温度,预处理温度为 400°C 时得碳率最大, 350°C 次之, 300°C 预处理得碳率最小。

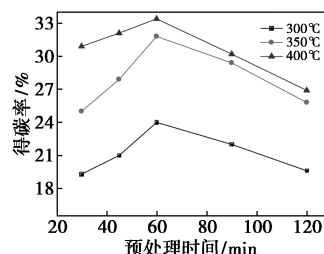


图 4 预处理温度对活性碳纤维得碳率的影响

在 400°C 、预处理时间为 60min 的条件下,考察 APP 浓度对活性碳得碳率的影响,结果见图 5。由图可知,随着 APP 浓度的增大,活性碳得碳率逐渐增大,APP 浓度为 15% 时,得碳率达到最大值为 49.2%,其后随着 APP 浓度进一步增大,得碳率不再增加,趋于平稳。

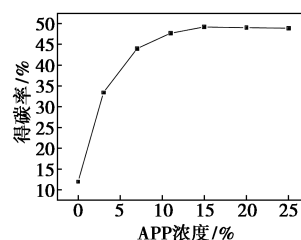


图 5 APP 浓度对活性碳纤维得碳率的影响

3 结论

以 MF 为前驱体,经过 APP 浸泡,预氧化、炭化制备直径为 $20\mu\text{m}$ 的活性碳纤维,活性碳纤维上含有大量的微孔结构。经 APP 浸泡,MF 的热分解温度降低,得碳率提高,主要因为 APP 具有阻燃作用,使 MF 脱水炭化,形成热传导性低的不挥发焦炭层,隔绝 MF 与 O_2 的接触,在固相起到阻止燃烧的作用,因此 MF 热裂解温度降低,得碳率提高。预处理温度从 300°C 增加到 400°C ,活性碳纤维得碳率逐渐增加,预处理时间增加,得碳率先增加后降低。随着 APP 浓度的增加,得碳率增加,后趋于缓和。预处理温度为 400°C 、时间为 60min、APP 浓度为 15% 时,活性碳纤维得碳率最高达 49.2%。

参考文献

- [1] Osmond N M. Activated carbon fibre adsorbent materials[J]. Adsorption Science and Technology, 2000, 18(6): 529-539.

(下转第 192 页)