

Preparation and Properties of Activated Carbon Fiber by Secondary Activation

Zimin Guo¹, Fuqiang Wang^{1,2}, Qinglin Su¹, Jiandong Zhang¹, Peng Liu¹, Yan Liu¹, Yi Liang¹

¹No. 33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi

²Key Laboratory of the Technology of Electromagnetic Protection, Taiyuan Shanxi

Email: 450844472@qq.com

Received: Oct. 22nd, 2018; accepted: Nov. 6th, 2018; published: Nov. 14th, 2018

Abstract

Activated carbon fibers were prepared by etching the carbon fibers by physical activation of water vapor and KOH chemical activation. The effects of KOH on the structure and adsorption properties of PAN-ACFs were studied by specific surface area (BET) measurements, scanning electron microscope (SEM) and iodine adsorption. The results show that the activated carbon fiber prepared by secondary activation has an iodine adsorption value of 1900 mg/g and a specific surface area of 2051.14 m²/g, which has high adsorption performance. It can be continuously produced.

Keywords

Activated Carbon Fibers, Physical Activation, Chemical Activation

基于二次活化的活性碳纤维制备及性能研究

郭子民¹, 王富强^{1,2}, 苏青林¹, 张建东¹, 刘鹏¹, 刘艳¹, 梁祎¹

¹中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原

²电磁防护技术山西省重点实验室, 山西 太原

Email: 450844472@qq.com

收稿日期: 2018年10月22日; 录用日期: 2018年11月6日; 发布日期: 2018年11月14日

摘要

论文采用水蒸气物理活化、KOH化学活化结合的方式, 在PAN基碳纤维上进行刻蚀, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、比表面积(BET)、碘吸附对纤维的微观结构、孔结构以及吸附性能进行分析。结果表明: 二次活化制备的活性碳纤维碘吸附值可达1900 mg/g、比表面积可达2051.14 m²/g, 具有较高的吸附性能,

文章引用: 郭子民, 王富强, 苏青林, 张建东, 刘鹏, 刘艳, 梁祎. 基于二次活化的活性碳纤维制备及性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(11): 1032-1037. DOI: 10.12677/ms.2018.811123

能够连续化生产制备。

关键词

活性炭纤维, 物理活化, 化学活化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚丙烯腈基活性炭纤维(PAN-ACFs)作为最具有发展潜力的新一代吸附材料,其应用领域和需求量越来越广泛,在如何保证纤维力学性能的同时,进一步扩大其微孔数量,提高吸附性能已成为人们关注的重点[1]。

本文通过采用自主研发的连续化生产试验线,对碳纤维原丝连续进行预氧化、水蒸气活化、KOH 物理活化等工艺处理,在缩小工序的同时,实现了连续化批量生产 PAN-ACFs,重点探究了 KOH 浓度对制备的影响。

2. 实验部分

2.1. 原材料

连续碳纤维原丝,英国 Courtaulds 公司,12 K;氢氧化钾,天津市风船化学试剂厂;去离子水,自制。

T700-6K 连续碳纤维,广州卡本碳纤维公司,直径为 7 μm ;E-51 环氧树脂,济南易盛树脂公司,T31 固化剂,济南易盛树脂公司。FR-101 (磷系阻燃剂),青岛旭昕化工有限公司。其余试剂均为分析纯,天津试剂有限公司。

2.2. 活性炭纤维制备

碳纤维原丝先经过水洗,然后进入 3 个不同的温区进行预氧化处理,空气气氛,每个高温炉的预氧化时间为 15 min,温度设置为 100 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 。然后直接进行高温炉进行水蒸气活化处理,水蒸气气氛,活化时间为 10 min,温度区间为 650 $^{\circ}\text{C}$ ~850 $^{\circ}\text{C}$ 。再将制备好的纤维进行 KOH 浸渍,然后送入相连的高温,氮气气氛,活化时间为 20 min,温度区间为 650 $^{\circ}\text{C}$ ~850 $^{\circ}\text{C}$ 。通过调整 KOH 的浓度来制备不同性能的活性炭纤维(图 1)。

2.3. 性能测试

1) 碘吸附

依据 GB 7702.7-1987 对样品进行碘吸附测试。将样品研磨成直径 $\leq 1\text{ mm}$ 的粉末,进行烘干。称取 0.5 g 的样品,然后加入一定量的标准碘液进行吸附,两个小时进行过滤,通过硫代硫酸钠来滴定滤液[2],通过公式(1)来计算样品的碘吸附值。

$$A = 5(10c_1 - c_2)V127/m \quad (1)$$

式中 c_1 为标准碘溶液的浓度, mol/L; c_2 为标准硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L; V 为标准硫代硫酸钠溶液的体积, mL; m 为样品质量, g。

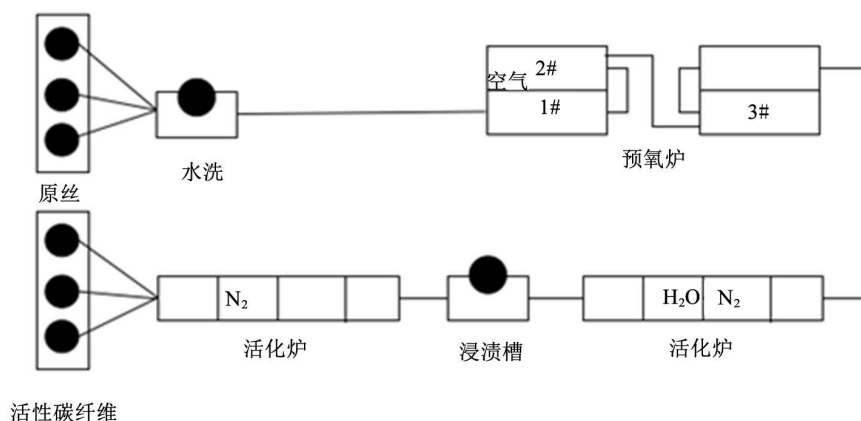


Figure 1. Production line of ACF by two activation method activation method
图 1. 二次活化法制备 ACF 的连续生产设备

2) 扫描电镜

使用日立公司 S4700 型扫描电子显微镜(SEM)观察连续活性碳纤维的表面和截面形貌。

3) 比表面积及孔径分析

采用静态容量法对样品进行吸脱附测试, 对吸附和脱附等温线进行分析表征, 计算样品的比表面积和微孔比表面积, 利用 H-K 模型及密度函数理论分析孔径分布进[3]。

3. 结果与分析

3.1. 活性碳纤维的碘吸附值

如图 2 所示, 图中是经过不同浓度 KOH 活化处理之后得到的 PAN-ACFs 的碘吸附值变化情况。每个样品最少重复测试 3 次, 求得平均值。从图中可以明显的看出, 随着 KOH 浓度的逐步增大, PAN-ACFs 的碘吸附值先缓慢增大, 然后趋于平缓, 最后再大幅度的上升, 与碳化收率正好相反, 碘吸附值最高能达到 1765 mg/g。因为在活化过程中, 大量的小分子以及焦油的脱除造成纤维表面孔隙的逐步增多, 增大了纤维比表面积, 促进了活化反应, 生成了大量的微孔。KOH 浓度的增加, 是活化的反应速度增快, 产生了更多的微孔, 扩大了比表面积, 因此吸附性能增加。但当活化剂的浓度增大到一定浓度之后, 反应过于剧烈, 形成的微孔逐渐被扩大, 对纤维的结构造成破坏, 所以很难收到连续的样品。

如表 1 所示, 不同浓度的氢氧化钾对活性碳纤维的碘吸附的影响, 每个样品经过多次测量。从表中可以看出, 经过 KOH 活化, 样品的碘吸附值有了明显的提升, 并且随着 KOH 浓度的增加, 样品的碘吸附值逐步增多, 说明在化学活化的过程, KOH 与纤维中的活性碳原子反应, 生成小分子脱出, 在纤维的表面留下了大量的孔洞, 随着浓度的增多, 活化反应剧烈, 微孔的数量增多, 导致吸附性能增大[4]。

3.2. 活性碳纤维形貌分析

如图 3 所示, 图为是经过浓度为 4 wt% 的 KOH 活化制备 ACF 的微观形貌图, 从图(a)中可以明显的看出, 样品的表面有明显的褶皱与沟槽结构, 大大增大了纤维的比表面积, 纤维表面光滑, 说明经过 KOH 活化之后, 在产品表面主要形成微孔结构(<2 nm), 没有明显的缺陷与孔洞。从图(b) (c)中可以明显的看出, KOH 活化对纤维的内部刻蚀严重, ACF 在高温的碳化过程中, 由外向内结构逐步的向乱层的石墨网

状结构转变,形成了明显的皮芯结构,芯部的结构不稳定,其中的含氧官能团较多,与 KOH 活化反应剧烈,被完全刻蚀掉了,形成明显的中空结构[5]。皮层结构致密,其中不稳定的结构数量较小,与 KOH 活化,产生小分子产物挥发出去,形成多孔结构。因为在皮层内外进行刻蚀,导致比表面积大大增多,提高了吸附效率[6]。

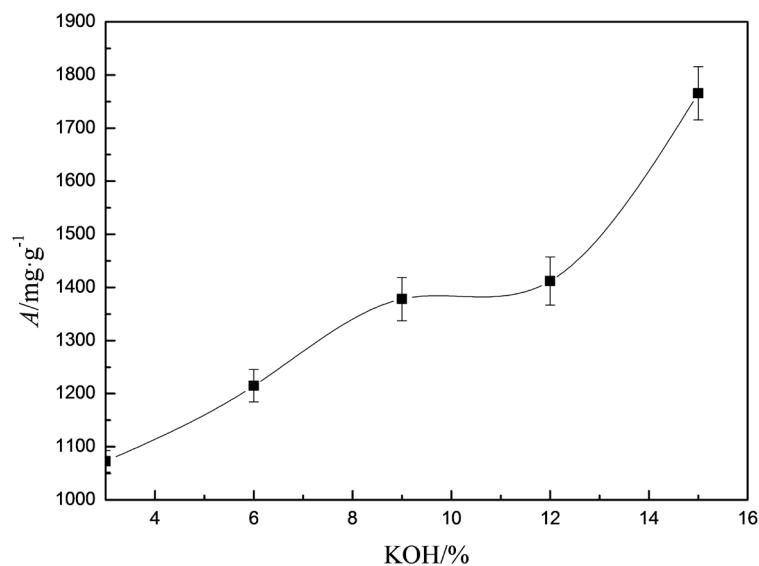


Figure 2. The iodine adsorption values of activated carbon fibers treated with different KOH
图 2. 不同浓度 KOH 处理的活性碳纤维的碘吸附值

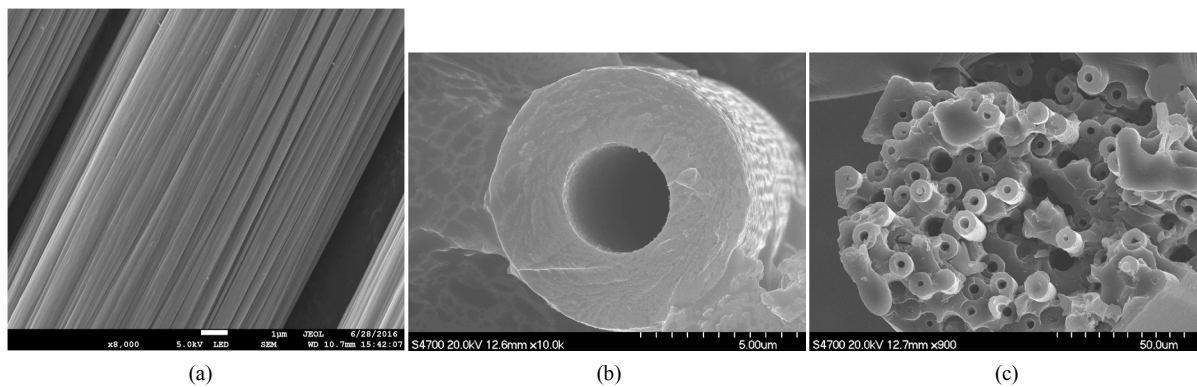


Figure 3. Microscopic morphology of KOH activated ACF
图 3. KOH 活化的 ACF 的微观形貌

Table 1. The relationship of iodine adsorption value between KOH and ACF
表 1. KOH 浓度与活性碳纤维碘吸附关系

氢氧化钾含量(wt%)	碘吸附值(mg/g)	偏差(%)
0	774.12	1.2
1	1414.53	1.4
2	1623.4	0.8
3	1861.21	0.9
4	1939.82	1.1

3.3. 活性碳纤维的孔结构分析

如表 2 所示,表中为不同浓度的氢氧化钾对活性碳纤维的比表面积和微孔比表面积的影响,从表中可以明显的看出,比表面积和微孔比表面积一直随着 KOH 浓度的增大而增大,说明 KOH 活化在产品的表面起到了刻蚀作用,产生了大量的多孔结构,来提高吸附性能[7]。其中,微孔比表面积的占比很大,达到 93%以上,说明 KOH 活化主要刻蚀产生了微孔结构,并且随着微孔数量的增多,产品的吸附性能也随之增加,当 KOH 浓度进一步增大时,刻蚀剧烈,微孔塌陷形成中孔甚至大孔,造成了塌陷,形成缺陷,大大降低纤维的强度,影响产品的连续制备[8]。

Table 2. The surface area of the ACF by different concentrations of KOH treatment

表 2. KOH 浓度与活性碳纤维比表面积及微孔比表面积的关系

氢氧化钾含量(wt%)	比表面积(m ² /g)	微孔比表面积(m ² /g)
0	916.78	865.12
1	940.07	869.91
2	1025.52	955.07
3	1049.78	986.96
4	1484.12	1394.96

如图 4 所示,图中为不同浓度的氢氧化钾对活性碳纤维的孔径分布的影响,从图中可以明显的看出,产品的经过活化后形成的孔径分布很窄,基本都集中在 0.8 nm 左右,以微孔为主,孔径分布均匀,表面 KOH 活化是一个不断的刻蚀形成微孔的过程[9]。

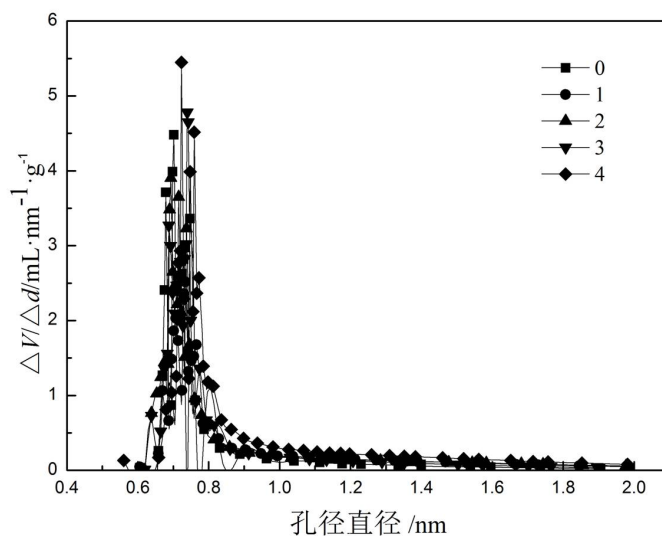


Figure 4. The relationship between pore size distribution of ACF and KOH concentration

图 4. 活性碳纤维的孔径分布与 KOH 浓度的关系

4. 结论

本文采用了连续二次活化制备活性碳纤维的工艺,通过水蒸气物理活化和 KOH 化学活化工艺先结合的方式,制备可以连续批量化生产性能稳定、吸附性强的活性碳纤维产品。通过对产品制备工艺以及形貌结构、吸附性能等的研究,判定了 KOH 对活性碳纤维性能的影响。经过试验可知,在 KOH 浓度为 4 wt% 的时候,可制备出高性能、稳定的活性碳纤维产品,便于连续化生产。

基金项目

中国网安创新基金项目。

参考文献

- [1] Xu, B., Feng, W., Cao, G.P. and Yang, Y.S. (2006) Effect of Carbonization Temperature on Microstructure of PAN-Based Activated Carbon Fibers Prepared by CO₂ Activation. *New Carbon Materials*, **21**, 14-18.
- [2] Wang, W., Murthy, N.S., Chae, H.G. and Kumar, S. (2008) Structural Changes during Deformation in Carbon Nano-tube-Reinforced Polyacrylonitrile Fibers. *Polymer*, **49**, 2133-2145. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.035>
- [3] 刘莹, 张国栋, 余学强, 等. 聚丙烯腈基活性炭纤维的制备及其性能[J]. 安徽工业大学学报, 2008, 25(2): 128-132.
- [4] Macia-Agullo, J.A., Moore, B.C., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2007) Influence of Carbon Fibers Crystallinities on Their Chemical Activation by KOH and NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, **101**, 397-405. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.002>
- [5] Liu, J., Tian, Y.L., Chen, Y.J., *et al.* (2010) A Surface Treatment Technique of Electrochemical Oxidation to Simultaneously Improve the Interfacial Bonding Strength and the Tensile Strength of PAN-Based Carbon Fibers. *Materials Chemistry and Physics*, **122**, 548-555. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.045>
- [6] Radishevskii, M.B., Serkov, A.T. and Budnitskii, G.A. (2005) Improvement of Manufacturing Technology for Ultra-strong and High-Modulus Carbon Fibres. *Fibre Chemistry*, **37**, 327-331. <https://doi.org/10.1007/s10692-006-0003-6>
- [7] 刘杰, 牛鹏飞, 薛岩, 等. 炭化气场压力对 PAN 基碳纤维聚集态结构和力学性能的关联性研究[J]. 复合材料学报, 2013, 30(增刊): 7-14.
- [8] Huang, H.X., Chen, S.X. and Yuan, C. (2008) Platinum Nanoparticles Supported on Activated Carbon Fiber as Catalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Power Sources*, **175**, 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.107>
- [9] Yang, M.C. and Yu, D.G. (1996) Influence of Oxidation Conditions on Polyacrylonitrile-Based Activated Hollow Carbon Fibers. *Textile Research Journal*, **66**, 115-121. <https://doi.org/10.1177/004051759606600209>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org