

水蒸气活化液化木基活性碳纤维孔隙结构表征

金枝, 赵广杰

北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

摘要 研究了不同活化温度、不同活化时间下, 水蒸气活化液化木基活性碳纤维的孔隙结构特性。-196℃氮气吸附脱附等温线用于检测孔隙结构。结果表明, 随着活化温度或活化时间的增加, 比表面积和烧失率增加, 且在较高活化温度时增加率更高。随着活化时间延长, 活化温度为 750~800℃时总孔容和微孔孔容增加明显, 中孔孔容在 650~700℃活化初期和 750~800℃活化后期均有所发展。各活化温度下, 随着活化时间的延长, 在微孔范围内孔径分布均有所扩大且趋向多样化。

关键词 活性碳纤维; 液化木; 孔隙结构

中图分类号 TQ351

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.003

Pore Structural Characterization of Liquefied Wood-based Activated Carbon Fiber by Water Steam Activation

JIN Zhi, ZHAO Guangjie

College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract The pore structural characteristics of the liquefied wood-based activated carbon fiber with water steam activations at different activation temperatures and activation times are studied. The pore structure is assessed by N₂ adsorption/desorption isotherms at -196℃. The specific surface area and the burnt-off are increased with the increase of the activation temperature or the activation time, and are more dependent on the activation time when activated at higher temperatures. With increasing activation time, the total pore volume and micropore volume are increased more significantly when activated at 750℃ and 800℃, while the mesopore volume is high at the early stage of activations at 650℃ and 700℃ then is decreased, and does not develop until the later stage of activations at 750℃ and 800℃. The pore size distribution analysis indicates that the micropore size distribution becomes increasingly heterogeneous with increasing the activation time under all activation temperatures.

Keywords activated carbon fiber; liquefied wood; pore structure

活性碳纤维因高比表面积、高孔容和高吸附速率, 被作为高性能吸附剂广泛应用于提纯和净化、催化剂载体、电极电容制备和气体储存^[1]。近年来, 随着石化资源的减少, 许多木质生物质被用于制备活性碳纤维, 并达到较高的比表面积。Uraki 等^[2,3]将针叶木和阔叶木乙酸木素纺丝后经热稳定

处理, 在氮气保护下 900~1000℃碳化 1 h 后, 在 900℃下水蒸气活化 40~80 min, 得到的木素基活性碳纤维的比表面积可达 1250~1930 m²/g。Qiao 等^[4]将热解木材得到的液体焦油蒸馏后得到木质沥青, 将其纺丝后在 1000℃下利用二氧化碳活化制得的木质沥青基活性碳纤维的比表面积可达 1645 m²/g。

收稿日期: 2013-12-13; 修回日期: 2014-02-19

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201004057)

作者简介: 金枝, 博士研究生, 研究方向为液化木活性碳纤维, 电子信箱: lucy870828@163.com; 赵广杰(通信作者), 教授, 研究方向为木材科学与技术, 电子信箱: zhaows@bjfu.edu.cn

引用格式: 金枝, 赵广杰. 水蒸气活化液化木基活性碳纤维孔隙结构表征[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 26-30.

近年来,木材苯酚液化物也用作制备活性碳纤维的原料。由于木材苯酚液化物的制备无需对木材成分进行分离,且可以在较低的温度制得液化物,具有能耗低、木材利用率高等特点,利于原材料制备工艺的简化。此外,在900℃下采用水蒸气活化制备的液化木基活性碳纤维的比表面积可达2641 m²/g^[9],这表明木材液化物是一种良好的制备活性碳纤维的原料。

目前,对液化木基活性碳纤维的孔隙结构多样性研究较少。除了比表面积和孔容,孔径分布情况对活性碳纤维的应用也有很大的影响。例如,均一孔径大小的活性碳纤维具备分子筛的作用^[6],可用于特定大小的分子的分离;较高的中孔率有利于较大分子的吸附和优质电极材料的制备^[7,8]。许多研究表明活化程度对孔隙结构有很大的影响^[9,10]。在活化初期,孔隙结构的发展主要是微孔的生成,随着活化工艺的进行,微孔孔容达到最大值,而后孔隙将发生扩大或坍塌导致中孔和大孔的形成。此外,活化行为还与活化前驱体的结晶程度密切相关^[11]。活化剂将首先侵蚀非晶区的碳源,而后逐渐侵蚀有序结晶区的骨架碳。研究表明,600~800℃是液化木基碳纤维结晶结构变化的重要区间^[12]。因此,本文选择在650~800℃下活化不同时间制备液化木基活性碳纤维,以研究此温度区间内,不同活化程度下液化木基活性碳纤维孔隙结构多样性。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

杉木(*Cunninghamia lanceolata*)碎料由浙江安吉某家具厂提供,植物粉碎机磨至40~60目,干燥备用。苯酚(分析纯)、磷酸(分析纯)、盐酸、六次甲基四胺(分析纯)、甲醛等均购于北京蓝弋药品公司。

1.2 实验方法

将杉木木粉和苯酚按1:6的质量比混合,在8%磷酸(基于苯酚的质量)的催化下,放入500 mL三口烧瓶中,160℃下不断搅拌液化2.5 h液化制备木材苯酚液化物。将木材苯酚液化物与5%合成剂六次甲基四胺(按液化产物的质量比)加入反应管中,制成纺丝液。将纺丝液加入纺丝机中,当温度达到120℃左右时,采用熔融纺丝工艺制备初始纤维。随后将初始纤维浸入盐酸和甲醛(体积比30:37)混合溶液中,以15℃/h的升温速率加热到90℃固化处理2 h。随后取出纤维水洗并放入干燥箱中于85℃干燥2 h,即可得到原丝。原丝分别在650、700、750、800℃水蒸气活化20、60、100、140、180、220、260 min,制得活性碳纤维。活性碳纤维样品采用“温度+时间”命名,分别用A、B、C、D表示650、700、750、800℃,用1、2、3、4、5、6、7表示20、60、100、140、180、220、260 min,如A1表示在650℃下活化20 min得到的活性碳纤维样品。

1.3 测试方法

活性碳纤维样品比表面积及其孔径分布采用美国Quantachrome公司生产的Autosorb-iQ全自动比表面及孔径

分布测定仪检测,采用容量法,以氮气为吸附质,-196℃下进行吸附;用Brunauer-Emmett-Teller法计算比表面积,t-plot法计算微孔比表面积,总孔容由相对压力为0.99时的液氮吸附量换算成液氮体积得到,Density Functional Theory法测试微孔孔容、中孔孔容、大孔孔容和孔径分布。

烧失率是表征活化程度的重要参数,其计算公式为

$$\text{烧失率} = \frac{(\text{活化后产物的质量} - \text{原丝的质量})}{\text{原丝的质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 氮气吸附/脱附等温线

图1为不同活化温度不同活化时间下制得的液化木基活性碳纤维的氮气吸附脱附等温线。由图1可看出,所有的等温线在较低的压强范围内氮气吸附量呈迅速升高而后趋于平缓,属于I型吸附脱附等温线的特征,表现出典型的中孔结构。此外,A1的氮气吸附量随着相对压强的增加成较明显的增加,这属于II型吸附脱附等温线的特征,表明为无孔或大孔的结构。C6、C7、D5、D6和D7氮气吸附脱附等温线出现圆滑的“转折点”,这属于IV型吸附脱附等温线的特征,表明了孔隙的扩大。总体上可以看出,随着活化程度的增加,氮气吸附脱附等温线的形状由I+II型过渡到I型再到I+IV型,表明在此活化程度下得到的液化木基活性碳纤维的孔隙结构中,微孔占重要的地位,中孔在较低和较高活化程度时发展。

此外,氮气吸附量也随着活化温度和时间的增加呈现明显的变化。650℃活化时,在较低相对压强范围内,氮气吸附量随活化时间增加逐渐升高,在较高相对压强范围内,氮气吸附量随活化时间增加逐渐降低。700~800℃氮气吸附量随着活化时间增加呈现增加趋势。

2.2 总比表面积、微孔比表面积和烧失率

图2为不同活化温度下液化木基活性碳纤维的比表面积和微孔比表面积随活化时间延长的变化。由图2可看出,液化木基活性碳纤维在650~800℃活化20~260 min过程中总比表面积为644~2478 m²/g,微孔比表面积359~2134 m²/g。随着活化温度的增加或活化时间的延长,总比表面积、微孔比表面积逐渐增加。随着活化温度的增加,总比表面积增加率逐渐增大,750~800℃增加率明显增大,表明此温度范围内碳有较强的反应活性且通过控制活化时间可以得到较多多样化的孔隙结构。650~700℃微孔比表面积的增长率高于相应总比表面积的增长率,表明在此温度范围内微孔的发展占主导地位。750~800℃微孔比表面积的增长率低于相应总比表面积的增长率,暗示中孔的发展。

图3为不同活化温度下液化木基活性碳纤维的烧失率随活化时间延长的变化。烧失率范围在38%~88%,且变化趋势和总比表面积的变化趋势相似,表明在活化过程中,表面烧失和孔隙形成的相对速率保持在一定的水平。

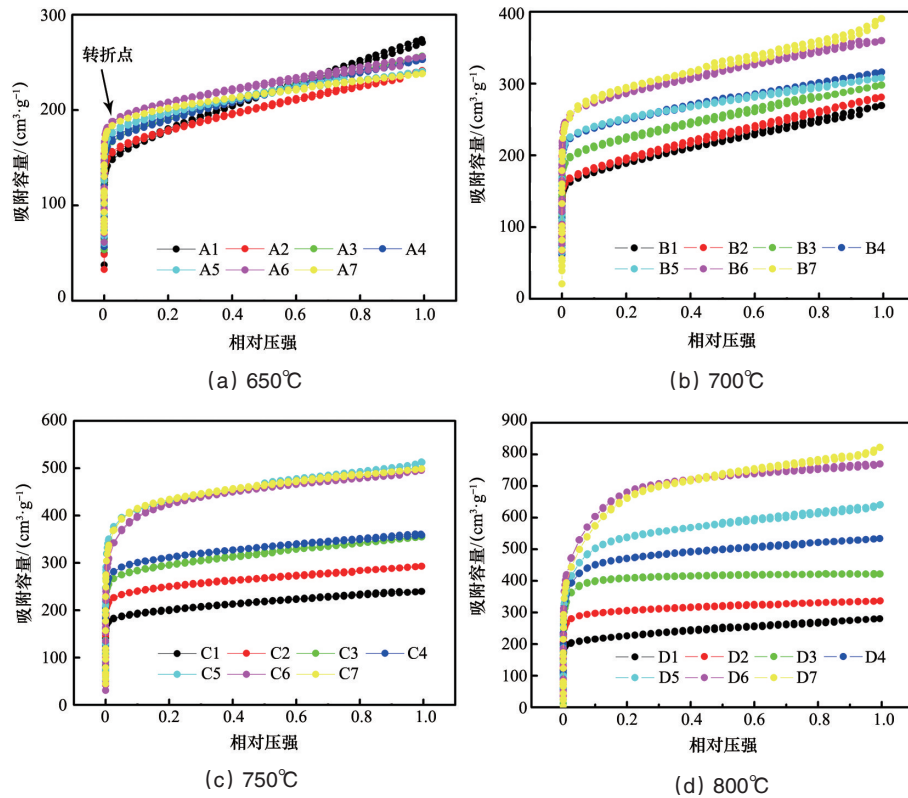


图1 液化木基活性碳纤维的氮气吸附脱附等温线

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of liquefied wood-based activated carbon fiber

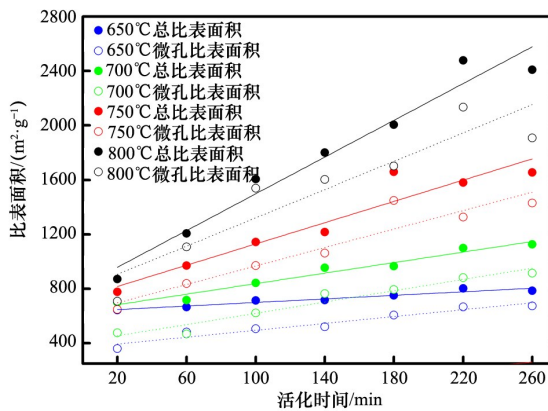


图2 液化木基活性碳纤维的比表面积和微孔比表面积

Fig. 2 Specific surface area and micropore specific surface area for liquefied wood-based activated carbon fiber

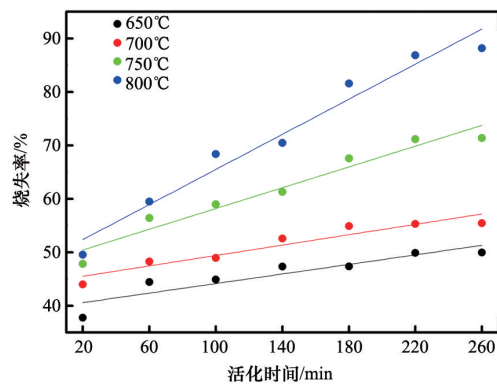


图3 液化木基活性碳纤维的烧失率

Fig. 3 Burnt-off for liquefied wood-based activated carbon fiber

2.3 孔容

图4显示了不同活化温度下液化木基活性碳纤维的总孔容、微孔孔容、中孔孔容和大孔孔容随活化时间的变化。由图4可看出,650~700°C活化时,活化20 min中孔孔容几乎达到总孔容一半,随着活化时间延长,中孔孔容降低、微孔孔容升高,总孔容几乎不变。此活化温度区间活化初期较高的中孔率可能是由于650、700°C活化前驱体纤维较宽的结晶层间距和较低的结晶程度导致的^[12]。750~800°C活化初期中孔率

低,主要是微孔结构;随着活化时间延长,750、800°C活化的微孔孔容分别在活化180 min和140 min后几乎停止增加,同时中孔孔容开始增加。表明750、800°C活化后期,中孔的发展极可能来自微孔的扩大或坍塌。值得注意的是在800°C活化下,活化液化木基活性碳纤维的微孔率在活化100 min时达到最高92%;活化260 min中孔孔容达到最大值0.545 cm³/g,总孔容达到最大1.272 cm³/g。在本实验活化工艺范围内,液化木基活性碳纤维大孔的发展不明显,含量很低。

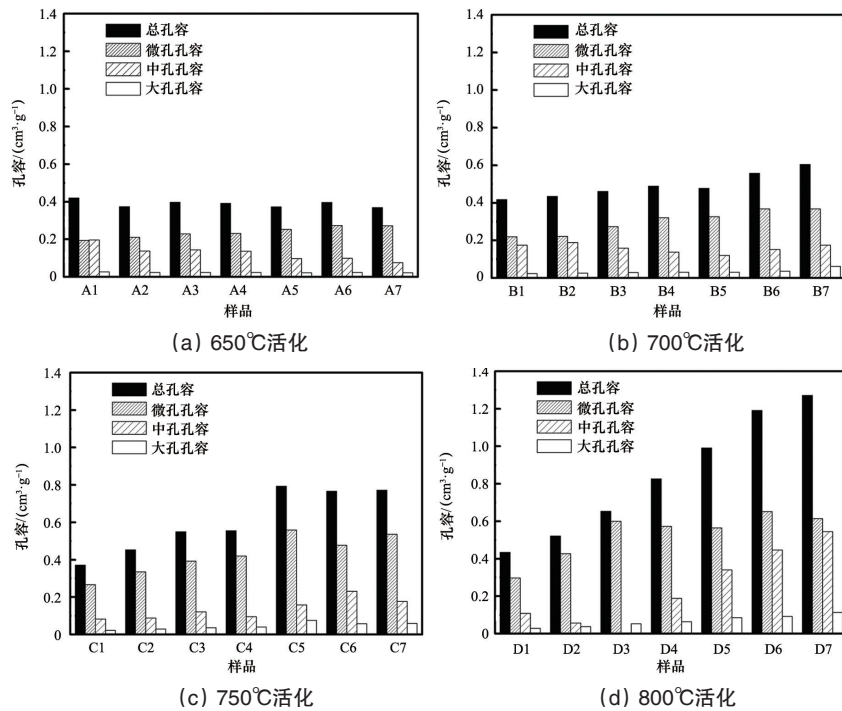


图4 液化木基活性炭纤维孔隙变化

Fig. 4 Changes of pore volume of liquefied wood-based activated carbon fiber

2.4 孔径分布

图5表示的是650、700℃水蒸气活化样品的孔径分布。在微孔范围内(孔径0~2 nm),650℃活化时,随着活化时间从20 min增加至260 min,峰值孔径由0.524 nm发展为0.59、0.694和0.852 nm。700℃活化时,随活化时间20 min增加至

260 min,峰值孔径由0.59 nm发展为0.504、0.59、0.69、0.85、0.98和1.15 nm。在中孔范围内(孔径2~50 nm),活化初期高的中孔率峰值孔径主要分布在2、3.2、3.9、5.4、6.2 nm(650℃活化)和3.2、3.9、5.2、6.0 nm(700℃活化),随着活化时间增加,这些峰值孔径的强度减弱。

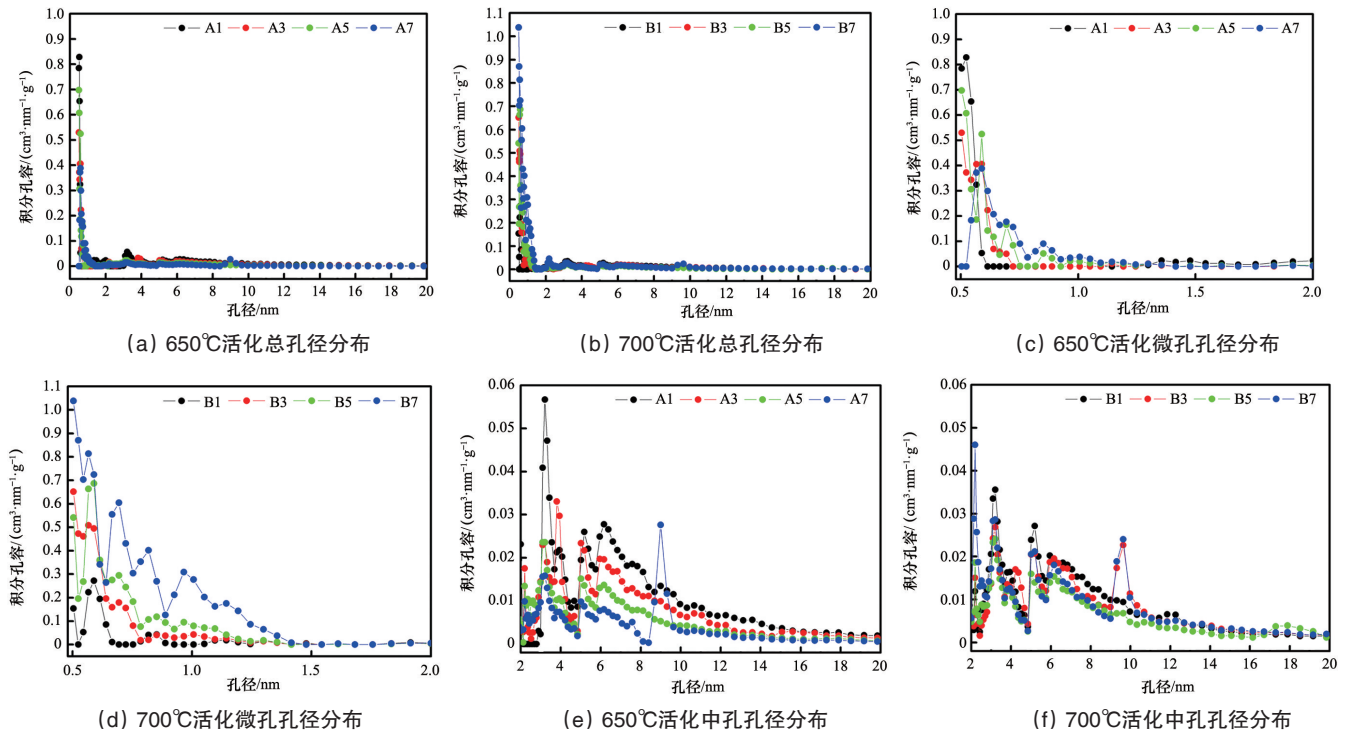


图5 650℃和700℃活化样品孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of liquefied wood-based activated carbon fiber activated at 650℃ and 700℃

图6为750、800℃水蒸气活化样品的孔径分布。微孔范围内,750℃活化时,随活化时间从20 min增加至260 min,孔径范围由0.5~0.8 nm发展到0.5~1.4 nm,峰值孔径由0.85 nm和0.96 nm发展为0.504、0.57、0.7、0.85和1.10 nm。800℃活化

时,随活化时间从20 min增加至260 min,0.5~1.6 nm的孔逐渐生成,活化260 min时孔径分布扩大到2 nm,峰值孔径由最初的0.52 nm发展到0.82 nm。中孔范围内,活化后期2~2.5 nm(750℃活化)和2~3.5 nm(800℃活化)的中孔生成。

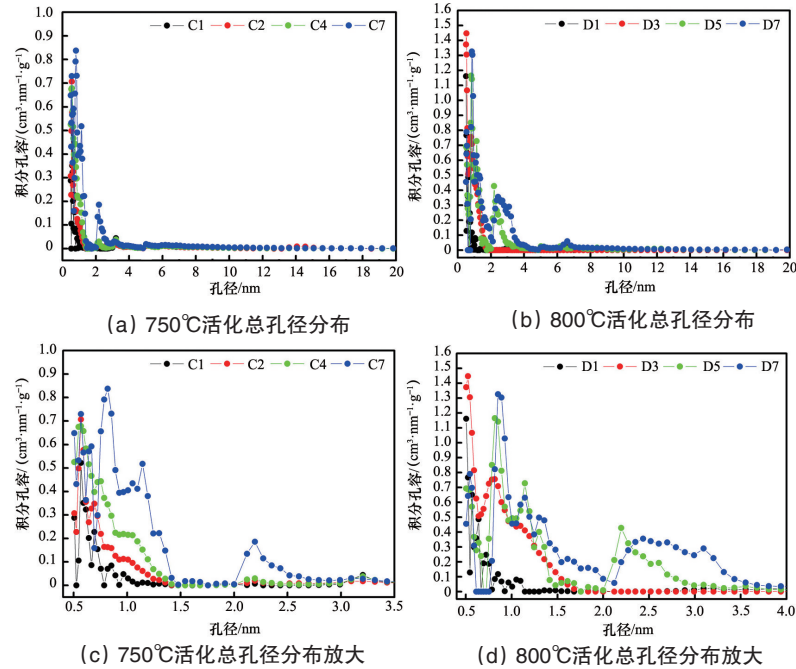


图6 750℃和800℃活化样品孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution of liquefied wood-based activated carbon fiber activated at 750℃ and 800℃

3 结论

液化木基活性碳纤维在650~800℃活化20~260 min过程中:

1) 随着活化程度的增加,氮气吸附脱附等温线由I+II型过渡到I型再到I+IV型;

2) 总比表面积可达644~2478 m²/g,微孔比表面积可达359~2134 m²/g,烧失率为38%~88%。微孔率最高达到92%,中孔孔容最高达到0.545 cm³/g,总孔容最高达到1.272 cm³/g。650~700℃活化延长活化时间主要表现为微孔的发展和孔的消耗,总比表面积和微孔比表面积增加缓慢,总孔容几乎不变。750~800℃活化延长活化时间,总比表面积、微孔比表面积、总孔容、微孔孔容、中孔孔容、大孔孔容都有明显增加。

3) 各个活化温度下,随着活化时间的延长,在微孔范围内孔径分布均有所扩大且趋向多样化,750~800℃长时间活化有中孔生成。

参考文献 (References)

[1] Naik J R, Bikshapathi M, Singh R K, et al. Preparation, surface functionalization, and characterization of carbon micro fibers for adsorption applications[J]. Environmental Engineering Science, 2011, 28(10): 725-733.
[2] Uraki Y, Nakatani A, Kubo S, et al. Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin [J]. Journal of Wood Science, 2001, 47(6): 465-469.
[3] Uraki Y, Kubo S, Kurakami H, et al. Activated carbon fibers from acetic acid lignin[J]. Holzforschung. 1997, 51(2): 188-192.

[4] Qiao W M, Huda M, Song Y, et al. Carbon fibers and films based on biomass resins[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(6): 2576-2582.
[5] Liu W, Zhao G. Effect of temperature and time on microstructure and surface functional groups of activated carbon fibers prepared from liquefied wood[J]. Bioresources, 2012, 7(4): 5552-5567.
[6] Xie J C, Wang X H, Deng J Y. Modifying the pore structure of pit-ACF with the chemical vapor deposition of methane and propylene[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 76(1-3): 167-175.
[7] Ozaki J, Endo N, Ohizumi W, et al. Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend[J]. Carbon, 1997, 35(7): 1031-1033.
[8] Xu B, Wu F, Chen R J, et al. Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(7): 2118-2124.
[9] Kumar K, Kothari R, Bohra J N. Effect of reactive atmosphere and maximum heat treatment temperature on char characteristics of pyrolyzed rayon cloth[J]. Carbon, 1997, 35(5): 703-706.
[10] Yang M C, Yu D G. Influence of activation temperature on the properties of polyacrylonitrile-based activated carbon hollow fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(8): 1331-1336.
[11] Su C I, Zeng Z L, Peng C C, et al. Effect of temperature and activators on the characteristics of activated carbon fibers prepared from viscose-rayon knitted fabrics[J]. Fibers and Polymers, 2012, 13(1): 21-27.
[12] Ma X J, Zhao G J, Liu X Y, et al. Effects of carbonization temperatures on the adsorption properties and pore structure of carbon fibers from liquefied wood[J]. Functional Materials, 2011, 42(10): 1746-1749.

(责任编辑 王媛媛)