



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108950737 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201710352820.0

(22)申请日 2017.05.18

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司大连石
油化工研究院

(72)发明人 赵亮 王刚 方向晨

(51)Int.Cl.

D01F 9/16(2006.01)

D01F 11/12(2006.01)

D01F 11/14(2006.01)

D01D 5/06(2006.01)

C01B 3/00(2006.01)

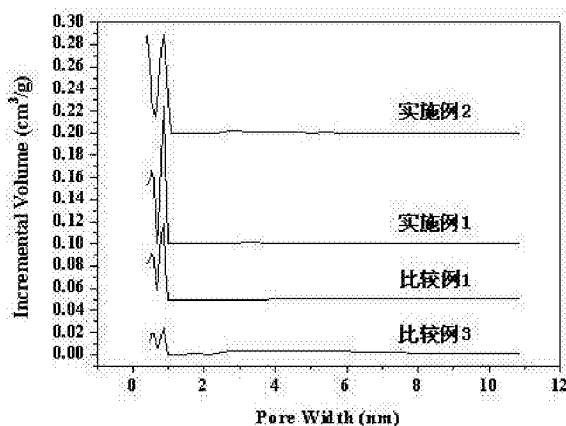
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种碳纤维储氢材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种碳纤维储氢材料及其制备方法,是将生物质原料切成小段,放入碱液中浸泡处理;然后放入混合溶剂中搅拌处理,得到的溶液作为纺丝液进行湿纺处理,处理后进行干燥,所述的混合溶剂为N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯体系;将干燥后的纤维放入碱液中活化,活化后纤维进行干燥;干燥后纤维进行碳化处理,得到最终的碳纤维储氢材料。本发明方法节能环保,工艺简单,所制得的碳纤维储氢材料的孔径分布集中,韧性良好、不易折断,具有良好的储氢性能。



1. 一种碳纤维储氢材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
 - (1) 将生物质原料切成小段,放入碱液中浸泡处理;
 - (2) 取碱液处理后原料放入混合溶剂中搅拌处理,得到的溶液作为纺丝液进行湿纺处理,处理后进行干燥,所述混合溶剂为N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯体系;
 - (3) 将干燥后的纤维放入碱液中活化,活化后进行干燥;
 - (4) 取干燥后纤维进行碳化处理,得到最终的碳纤维储氢材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述的生物质原料选自稻草、秸秆、椰壳、木质枝条等生物质中的一种或几种,将生物质原料切成1~10cm的小段。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述的碱液选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等中的一种或几种,碱液的质量浓度为5%~40%,浸泡时间为10h~40h。
4. 根据权利要求1、2或3所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,生物质原料与碱液的质量比为1:(30~120),优选1:(70~100)。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,生物质原料与N-甲基吗啉-N-氧化物、去离子水、没食子酸丙酯的质量比为1:(3~12):(0.5~5):(0.01~2);搅拌处理的温度为25℃~130℃,搅拌转速为50rpm~350rpm,处理时间为3h~30h。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,湿纺处理具体如下:纺丝溶液倒入纺丝容器中,开启氮气吹扫,使溶液通过喷丝嘴;随后纺丝液在一定温度下经过喷丝头挤出,一段时间后进入凝固剂浴中,再经卷片轴拉长,然后以一定速率将拉长的纤维移出凝固剂浴;经过绕组,线轴上的长丝浸泡在去离子水中一段时间。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述的氮气吹扫速率为10mL/min~50mL/min,喷丝嘴直径为0.05mm~1mm,纺丝液经喷丝头挤出温度为50℃~120℃,进入凝固剂浴前,经喷丝头挤出后在空气中的停留时间为10min~120min;所述的凝固剂浴溶液选自去离子水、无水乙醇、乙醇/去离子水混合溶剂等中的一种,拉长后的纤维移出凝固剂浴的速率为1m/min~20m/min;经过绕组,线轴上的长丝浸泡在去离子水中的时间为10h~40h。
8. 根据权利要求1、6或7所述的方法,其特征在于:步骤(2)纺好的纤维进行干燥,干燥温度为30℃~100℃,干燥时间为1h~20h。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述的碱选自氢氧化钾、氢氧化钠、古豆碱、咖啡碱、麻黄碱、小檗碱、乌头碱、常山碱等中的至少一种,碱液的质量浓度为5%~60%。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)所述的碱为麻黄碱和/或小檗碱,碱液的质量浓度为10%~45%。
11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:活化处理时间为5h~20h,纤维与碱液的质量比为1:(30~120);活化处理后,干燥时间为0.5h~10h,干燥温度为150℃~350℃。
12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)所述的碳化处理温度为600℃~1500℃,处理时间为0.5h~10h。
13. 根据权利要求11或12所述的方法,其特征在于:活化干燥的升温速率为0.1℃/min~5℃/min,碳化处理的升温速率为1℃/min~10℃/min。
14. 权利要求1-13任一所述方法制备的碳纤维储氢材料,其特征在于:碳纤维储氢材料

的比表面积为 $1800\text{m}^2/\text{g} \sim 2400\text{m}^2/\text{g}$, $0.45\text{nm} \sim 0.75\text{nm}$ 的微孔孔径占总孔容的 $65\% \sim 85\%$, 重均分子量为 $590000 \sim 610000$, 数均分子量为 $450000 \sim 530000$, 在 298K 和 25bar 条件下的储氢量为 $1.2\text{wt}\% \sim 3.5\text{wt}\%$, 拉伸强度为 $7\text{MPa} \sim 12\text{MPa}$ 。

15. 权利要求14所述碳纤维储氢材料的应用, 其特征在于: 所制备的碳纤维储氢材料用于氢气、氮气、氧气、甲烷、乙烷小分子气体吸附存储, 特别适合于氢气的存储。

一种碳纤维储氢材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储氢材料技术领域,具体地,涉及一种碳纤维储氢材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢是一种洁净高效的能源载体,被认为是连接化石能源向可再生能源过渡的重要桥梁。氢能的规模化应用必须解决氢的制取、储运和应用三大相关技术,由于氢气存在易燃、易爆、易扩散,以及常温常压条件下体积能量密度低(只有汽油燃料的1/3000)等问题,储氢技术已经成为制约氢能发展的瓶颈。因此,发展高能量密度、高效率 and 安全的氢储运技术是必须解决的关键技术问题。固态储氢材料是通过化学反应或物理吸附将氢气存储于固态材料中,其能量密度高且安全性好,被认为是最有发展前景的一种氢气存储方式。

[0003] 目前,碳基储氢材料因具有成本低、重量轻等特点,正受到越来越多的重视。活性碳纤维是将碳纤维和活性炭技术相结合制备的一种新型吸附材料,具有超高的比表面积、微介孔多级结构、孔径小分布窄、吸附量大且吸脱附速度快等优点,是较理想的固态储氢材料之一。

[0004] CN1350979A公开了一种纳米碳纤维储氢材料的制备方法,通过甲烷在非氧化条件下催化裂解来生产纳米碳纤维,再对该纳米碳纤维在一定温度和气氛下进行处理。该技术制备的纳米碳纤维材料具有快速储氢的特点,但是其制备原料来自甲烷催化裂解,属于化石原料消耗过程,容易造成二次污染;而且裂解温度较高,同样造成单位制备能耗的提高。

[0005] 静电纺丝是高分子流体静电雾化的特殊形式,雾化分裂出的物质不是微小液滴,而是聚合物微小射流,最终固化成为纤维。将静电纺丝与制备活性炭工艺结合,可以获得纳米级碳纤维储氢材料。

[0006] CN104947246A公开了一种静电纺丝法制备木质素基碳纤维储氢材料的方法。首先配置木质素磺酸钠/聚丙烯腈/乙酸镍/硼酸纺丝溶液,通过静电纺丝制备木质素磺酸钠/聚丙烯腈复合微纳米纤维,在真空干燥箱干燥后置于马弗炉中空气气氛下预氧化,并于管式炉中在持续通入惰性气体的条件下,逐渐升温煅烧制备出含有Ni-B催化剂的木质素磺酸钠/聚丙烯腈复合微纳米纤维。该技术采用木质素为原料制备碳纤维储氢材料,来源广泛且价格低廉;但是,其图3的氮气吸附-脱附等温线属于典型的IV型吸附等温线,并伴有较大的H4迟滞环,说明该材料具有明显的介孔结构(即 $>2\text{nm}$ 的孔径),而且还伴有一定微孔结构(即 $<2\text{nm}$ 的孔径,因此制备的碳纤维储氢材料孔径分布范围较宽,影响其储氢速率和后期的氢气释放过程。并且,在室温下(298K)储氢压力往往超过90bar,不利于氢气规模化存储利用。

[0007] CN102677193A公开了一种酚醛树脂基纳米活性碳纤维材料的制备方法。将苯并噁嗪单体和固化催化剂溶解在溶剂中,加入混纺聚合物,进行静电纺丝,将所得的苯并噁嗪复合纳米纤维膜放入烘箱固化处理。将固化后的苯并噁嗪复合纳米纤维膜置于氢氧化钾溶液中浸泡,取出后经真空干燥,得到预处理好的苯并噁嗪复合纳米纤维膜。将预处理好的苯并噁嗪复合纳米纤维膜置于真空管式炉中,在氮气氛围中碳化处理,碳化处理后降至室温进行酸化、烘干,最后得到酚醛树脂基纳米活性碳纤维材料。该技术选择苯并噁嗪单体作为碳

纤维材料的原料来源,具有很高的环境风险隐患,容易造成地下水体污染。同时,静电纺丝与碳化工工艺结合制备的碳纤维理化性质有待改善,如比表面积普遍不高(BET法比表面积低于 $2000\text{m}^2/\text{g}$),储氢能力有限,特别是该工艺制得的碳纤维柔韧性差,容易给再生使用带来困难。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术的不足,本发明提供了一种碳纤维储氢材料及其制备方法。本发明方法节能环保,工艺简单,所制得的碳纤维储氢材料的孔径分布集中,韧性良好、不易折断,具有良好的储氢性能。

[0009] 本发明提供的碳纤维储氢材料的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 将生物质原料切成小段,放入碱液中浸泡处理;
- (2) 取碱液处理后原料放入混合溶剂中搅拌处理,得到的溶液作为纺丝液进行湿纺处理,处理后进行干燥,所述混合溶剂为N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯体系;
- (3) 将干燥后的纤维放入碱液中活化,活化后进行干燥;
- (4) 取干燥后纤维进行碳化处理,得到最终的碳纤维储氢材料。

[0010] 在步骤(1)中,所述的生物质原料选自稻草、秸秆、椰壳、木质枝条等生物质中的一种或几种,优选稻草;将生物质原料切成 $1\sim 10\text{cm}$ 的小段,优选 $5\sim 8\text{cm}$ 。所述碱液选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等中的一种或几种,优选氢氧化钠;碱液的质量浓度为 $5\%\sim 40\%$,优选 $15\%\sim 25\%$;浸泡时间为 $10\text{h}\sim 40\text{h}$,优选 $20\text{h}\sim 30\text{h}$ 。生物质原料与碱液的质量比为 $1:(30\sim 120)$,优选 $1:(70\sim 100)$ 。

[0011] 在步骤(2)中,生物质原料与N-甲基吗啉-N-氧化物、去离子水、没食子酸丙酯的质量比为 $1:(3\sim 12):(0.5\sim 5):(0.01\sim 2)$,优选 $1:(5\sim 8):(0.8\sim 1.5):(0.05\sim 1)$ 。搅拌处理的温度为 $25^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$,优选 $85^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$;搅拌转速为 $50\text{rpm}\sim 350\text{rpm}$,优选 $150\text{rpm}\sim 230\text{rpm}$;处理时间为 $3\text{h}\sim 30\text{h}$,优选 $10\text{h}\sim 20\text{h}$ 。

[0012] 在步骤(2)中,得到的溶液作为纺丝液进行湿纺处理,具体如:倒入纺丝容器中,开启氮气吹扫,使溶液通过喷丝嘴;随后纺丝液在一定温度下经过喷丝头挤出,一段时间后进入凝固剂浴中,再经卷片轴拉长,然后以一定速率将拉长的纤维移出凝固剂浴;经过绕组,线轴上的长丝浸泡在去离子水中一段时间。所述的氮气吹扫速率为 $10\text{mL}/\text{min}\sim 50\text{mL}/\text{min}$,优选 $20\text{mL}/\text{min}\sim 30\text{mL}/\text{min}$ 。喷丝嘴直径为 $0.05\text{mm}\sim 1\text{mm}$,优选 $0.1\text{mm}\sim 0.35\text{mm}$ 。纺丝液经喷丝头挤出温度为 $50^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$,优选 $75^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 。进入凝固剂浴前,经喷丝头挤出后在空气中的停留时间为 $10\text{min}\sim 120\text{min}$,优选 $40\text{min}\sim 70\text{min}$ 。所述的凝固剂浴溶液选自去离子水、无水乙醇、乙醇/去离子水混合溶剂等中的一种,优选去离子水。拉长后的纤维移出凝固剂浴的速率为 $1\text{m}/\text{min}\sim 20\text{m}/\text{min}$,优选 $7\text{m}/\text{min}\sim 12\text{m}/\text{min}$ 。经过绕组,线轴上的长丝浸泡在去离子水中的时间为 $10\text{h}\sim 40\text{h}$,优选 $20\text{h}\sim 30\text{h}$ 。

[0013] 在步骤(2)中,纺好的纤维进行干燥,干燥温度为 $30^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$,优选 $45^\circ\text{C}\sim 75^\circ\text{C}$;干燥时间为 $1\text{h}\sim 20\text{h}$,优选 $5\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

[0014] 在步骤(3)中,所述的碱选自氢氧化钾、氢氧化钠、古豆碱、咖啡碱、麻黄碱、小檗碱、乌头碱、常山碱等中的至少一种,优选麻黄碱、小檗碱。碱液的质量浓度为 $5\%\sim 60\%$,优选

10%~45%。活化处理时间为5h~20h,优选8h~12h。纤维与碱液的质量比为1:(30~120),优选1:(70~100)。活化后的干燥时间为0.5h~10h,优选2h~5h;干燥温度为150℃~350℃,优选200℃~300℃,升温速率为0.1℃/min~5℃/min,优选0.5℃/min~1.5℃/min。与直接升温干燥相比,程序升温处理有利于在碱液处理后的纤维表面生成较多的微孔结构,同时程序升温处理还可以防止温升过快甚至是“飞温”引发的纤维脆化现象,以避免温升过快导致纤维韧性变差。

[0015] 在步骤(4)中,所述的碳化处理温度为600℃~1500℃,优选700℃~1000℃;处理时间为0.5h~10h,优选2h~4h;升温速率为1℃/min~10℃/min,优选3℃/min~6℃/min。与常规直接干燥处理比较,程序升温处理有助于在碳化阶段使得储氢材料中生成一定数量的超微孔结构单元,有利于存储小分子的氢气分子。

[0016] 本发明所述的碳纤维储氢材料是采用上述本发明方法制备的。所述碳纤维储氢材料的比表面积为1800m²/g~2400m²/g,0.45nm~0.75nm的微孔孔径占总孔容的65%~85%,重均分子量为590000~610000,数均分子量为450000~530000,在298K和25bar条件下的储氢量为1.2wt%~3.5wt%,拉伸强度为7MPa~12MPa。

[0017] 本发明制备的碳纤维储氢材料的应用,可用于氢气、氮气、氧气、甲烷、乙烷等小分子气体吸附存储,特别适合于氢气的存储。与常规储氢材料相比,298K下的储氢压力为0bar~25bar。

[0018] 湿纺技术是将成纤高聚物溶解在适当溶剂中,得到一定组成、一定粘度并具有良好的可纺性的溶液,称为纺丝原液。纺丝原液被循环管道送至纺丝机,通过计量泵计量,然后经烛形滤器、连接管而进入喷丝头(帽)。在喷丝头上有规律地分布若干孔眼,孔径为0.05~0.08mm。从喷丝孔眼中压出的原液细流进入凝固浴,原液细流中的溶剂向凝固浴扩散,凝固剂向细流渗透,从而使原液细流达到临界浓度,在凝固浴中析出而形成纤维。湿纺技术在反应原理和产品品质方面与静电纺丝差别较大,相比之下,本发明具有如下优点:

(1) 本发明采用湿纺技术和碳化技术组合工艺制备碳纤维储氢材料,与静电纺丝不同,湿纺技术制备的碳纤维直径较粗,通常是微米级材料,从而有利于后处理过程中在碳纤维内外表面生成较多的微孔、乃至超微孔结构,提高碳纤维的粗糙度,即提高其储氢能力。并且,采用该方法制备的碳纤维储氢材料具有产品孔径分布集中,韧性良好、不易折断等优点。此外,还具有良好的储氢性能,特别适合于氢能源汽车储氢使用。

[0019] (2) 本发明使用生物质原料作为碳源,来源广泛且经济环保。采用碱液浸泡后进行湿纺,随后再采用碱液作为有效活化湿纺工艺在碳纤维内外表层的微孔结构单元,有助于氢气等小分子气体吸附,长期保持碳纤维结构稳定性,即再生使用性能良好。

[0020] (3) 本发明选择麻黄碱和小檗碱等生物碱作为碳纤维后处理剂,通过其特有的有机胺或异喹啉官能团结构,可以在清除碳纤维内外表面积垢、打破残余木质素的同时,有效活化碳纤维内外表层的微孔结构单元,有助于碳纤维结构稳定;同时,使最终得到的碳纤维材料具有较高的平均分子量,孔径分布集中等理化性质。而且,麻黄碱和小檗碱等生物碱较常规无机强碱碱性弱,不易伤害纤维组织结构。

[0021] (4) 本发明制备工艺简单、操作简便、节能环保,无需特殊加工设备,而且湿纺技术纤维产量高于静电纺丝工艺,有利于工业推广使用。

附图说明

[0022] 图1-图4为实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料扫描电镜照片(SEM)；

图5为实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料氮气吸附等温线；

图6为实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料孔径分布曲线；

图7为实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料氢气吸附等温线。

具体实施方式

[0023] 下面通过实施例来进一步说明本发明碳纤维储氢材料的制备方法和效果,但不应认为本发明仅局限于以下的实施例中。

[0024] 实施例1

取稻草秸秆20g,切成约8cm的小段,室温下放入2000g浓度为20%的氢氧化钠溶液中浸泡24h。称取浸泡后的稻草秸秆10g,放置于N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯混合溶液中,N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯的质量分别是50g、10g和1g,开启磁力水浴搅拌,在100℃条件下200rpm处理10h。得到的深黄色溶液倒入纺丝容器中,以20mL/min氮气吹扫,使溶液通过0.1mm的喷丝嘴。随后纺丝液在100℃下经过喷丝头挤出,50min后进入去离子水凝固剂浴中,再经卷片轴拉长,然后以10m/min速率将拉长的纤维移出凝固剂浴。经过绕组,线轴上的长丝浸泡在去离子水中24h。随后将纤维在鼓风干燥箱中以50℃干燥7h。

[0025] 称取5g干燥后的纤维放入400g浓度为15%的氢氧化钾溶液中活化处理,10h后将纤维放入鼓风干燥箱中以0.5℃/min的升温速率升至270℃,恒温干燥5h。取定型后的纤维置于高温碳化炉中,在氮气氛围下以3℃/min升温至750℃,恒温碳化处理3h,得到最终的碳纤维储氢材料A。

[0026] 实施例2

在实施例1中,将稻草秸秆替换为等质量的木质枝条,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料B。

[0027] 实施例3

在实施例1中,将氢氧化钠溶液替换成等量等浓度的氢氧化锂溶液,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料C。

[0028] 实施例4

在实施例1中,将氢氧化钠溶液浓度降低到10%,用量提高到2400g,浸泡时间缩短至10h,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料D。

[0029] 实施例5

在实施例1中,将N-甲基吗啉-N-氧化物、去离子水、没食子酸丙酯的质量减少为30g、5g和0.1g,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料E。

[0030] 实施例6

在实施例1中,将混合溶剂搅拌温度降低到50℃,搅拌速率提高到350rpm,搅拌时间延长至30h,氮气吹扫速率降至10mL/min,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材

料F。

[0031] 实施例7

在实施例1中,选择直径是1mm的喷丝嘴替换原有喷丝嘴,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料G。

[0032] 实施例8

在实施例1中,将纺丝液经喷丝头挤出温度降至50℃,纺丝纤维在空气中的停留时间延长至100min,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料H。

[0033] 实施例9

在实施例1中,将拉长后的纤维移出凝胶剂浴的速率提高到20m/min,将经过绕组,线轴上的长丝浸泡在去离子水中的时间缩短至10h,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料I。

[0034] 实施例10

在实施例1中,将浸泡后的纤维在鼓风干燥箱中的干燥温度提高至100℃,浸泡后的纤维在鼓风干燥箱中的干燥时间缩短至1h,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料J。

[0035] 实施例11

在实施例1中,将后处理过程使用的氢氧化钾替换为古豆碱,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料K。

[0036] 实施例12

在实施例1中,将后处理过程使用的氢氧化钾替换为咖啡碱,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料L。

[0037] 实施例13

在实施例1中,将后处理过程使用的氢氧化钾替换为小檗碱,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料M。

[0038] 实施例14

在实施例1中,将后处理过程使用的氢氧化钾替换为麻黄碱,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料N。

[0039] 实施例15

在实施例1中,将后处理过程中碱液浓度降低至5%,碱液质量减少到150g,浸泡时间增加到20h,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料O。

[0040] 实施例16

在实施例1中,将活化处理后碳纤维干燥时间延长至10h,干燥温度提高至350℃,升温速率提高到5℃/min,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料P。

[0041] 实施例17

在实施例1中,将碳化处理温度升至1500℃,处理时间延长至10h,升温速率缩短至1℃/min,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料Q。

[0042] 比较例1

在实施例1中,省去碱液浸泡步骤,将稻草原料直接放入N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯混合溶剂中搅拌处理,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材

料R。

[0043] 比较例2

在实施例1中,采用氢氧化钠/尿素/去离子水混合溶剂替换N-甲基吗啉-N-氧化物/去离子水/没食子酸丙酯混合溶剂,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料S。

[0044] 比较例3

在实施例1中,采用静电纺丝替换湿纺,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料T。

[0045] 比较例4

在实施例1中,不进行碱液活化处理,直接进行碳化处理,其它反应条件和物料组成不变,得到碳纤维储氢材料U。

[0046] 比较例5

按照CN104947246A描述的方法,称取1g木质素磺酸钠、1g聚乙烯吡咯烷酮、0.4g乙酸镍、0.1g硼酸和17mL二甲基甲酰胺,在室温下搅拌均匀,形成纺丝溶液。随后通过静电纺丝技术得到木质素磺酸钠/聚乙烯吡咯烷酮微纳米纤维,70℃下真空干燥8h。再将干燥后的木质素磺酸钠/聚乙烯吡咯烷酮微纳米纤维于280℃马弗炉中空气气氛下预氧化1h。随后对预氧化后的纤维进行高温煅烧处理,升温至1600℃恒温1h,制备出含有Ni-B催化剂的木质素磺酸钠/聚乙烯吡咯烷酮复合碳纤维V。

[0047] 比较例6

按照CN102677193A描述的方法,室温下在搅拌釜中将1.3g双酚AF-苯胺型苯并噁嗪单体和0.1g苯胺溶液溶解在25.3gN,N'-二甲基甲酰胺中搅拌均匀后,得到质量浓度为4.1%的苯并噁嗪溶液。随后向溶液中添加2.1g尼龙6,搅拌均匀后得到混纺物质量浓度为5.9%的溶液。将混合溶液以0.3mL/h的流速输入到静电纺丝设备的喷丝头上,通过静电纺丝技术得到苯并噁嗪复合纳米纤维膜。再将苯并噁嗪复合纳米纤维膜放入烘箱,干燥后置于质量浓度为15%氢氧化钾溶液浸泡60min,得到预处理好的苯并噁嗪复合纳米纤维膜。最后将纤维膜置于真空管式炉中加热碳化处理,最终得到酚醛树脂基纳米活性碳纤维材料W。

[0048] 测试例1

测定实施例1-17和比较例1-6中的碳纤维储氢材料的理化性质,具体结果见表1。BET比表面积、孔容由低温液氮吸附法测得,测试仪器为美国Micromeritics公司ASAP 2020型吸附仪。重均分子量、数均分子量、分布宽度指数(重均分子量/数均分子量)由英国Malvern公司Viscotek TDMax科研级多检测器凝胶渗透色谱系统测定。储氢量(wt%)使用Micromeritics HPVA-100型吸附仪,在298K和25bar条件下的测定,样品测试前,先在吸附仪上473K下抽真空12h,抽真空压力小于10μmHg,而后在程序升压处理模块指导下,到达指定压力,并获得相应的储氢量(wt%)。拉伸强度依据《BS ISO 11566-1996碳纤维,单丝样品抗拉性能的测定》。

[0049] 表1 实施例和比较例制备的碳纤维储氢材料的理化性质

样品	比表面积 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.45-0.75nm 微孔 占总孔容百分数 %	储氢量 wt%	重均分子量	数均分子量	分布宽度指数	拉伸强度 MPa
A	2350	0.69	85	3.13	609407	529919	1.15	11.9
B	1880	0.57	66	1.58	590002	482036	1.37	7.5
C	2208	0.65	80	2.87	608532	511371	1.19	10.3
D	2153	0.63	77	2.53	607976	498340	1.22	9
E	2189	0.63	77	2.55	608179	502627	1.21	9.2
F	2093	0.62	75	2.39	607582	486063	1.25	8.7
G	2021	0.61	73	2.27	603783	473268	1.28	8.5
H	2091	0.62	75	2.39	607987	486390	1.25	8.8
I	2207	0.65	80	2.85	608478	511326	1.19	10
J	2186	0.64	75	2.53	608765	507304	1.20	9.7
K	2297	0.67	80	2.87	609031	520539	1.17	10.5
L	2133	0.63	76	2.38	606982	493481	1.23	9.7
M	2031	0.61	73	2.21	606386	477469	1.27	8.3
N	2097	0.62	73	2.32	608132	486505	1.25	8.5
O	2105	0.62	75	2.35	608875	499078	1.22	8.9
P	2197	0.63	71	2.37	608675	507229	1.20	9.3
Q	2075	0.61	70	2.19	605983	477152	1.27	8
R	1536	0.42	45	0.39	319076	70749	4.51	2
S	987	0.32	25	0.11	189206	28113	6.73	2.3
T	1187	0.39	37	0.15	220089	41061	5.36	3
U	726	0.27	18	0.05	169832	20035	7.87	1.2
V	1098	0.37	35	0.13	203522	35768	5.69	2.7
W	897	0.30	21	0.08	180789	25864	6.99	1.9

由表1可知,本发明制备的碳纤维储氢材料具有良好的理化性质,尤其是具有较窄的分布宽度指数,如样品A的指数值仅为1.15,说明其孔径分布集中。此外,本发明制备的碳纤维储氢材料还具有韧性良好、不易折断,特别是具有良好的储氢性能。

[0050] 测试例2

测定实施例1的碳纤维储氢材料A对不同气体的吸附效果,吸附量使用Micromeritics HPVA-100型吸附仪,吸附条件为298K和25bar,样品测试前,先在吸附仪上473K下抽真空12h,抽真空压力小于10 μmHg ,而后在程序升压处理模块指导下,到达指定压力,并获得相应的储气量(wt%)。结果见表2。

[0051] 表2 实施例1制备产品的质量储气量效果比较

样品	298K, 25bar 储气量/wt%
氢气	3.13
氮气	0.89
氧气	0.74
甲烷	1.01
乙烷	0.93

由表2可见,本发明制备的碳纤维储氢材料具有较高的储氢量,在同样条件下,对于氢气的吸附明显优于其它小分子气体的吸附量。

[0052] 测试例3

对实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料进行进一步表征和比较。扫描电镜照片由HITACHI S-4800型场发射扫描电镜仪测定;氮气吸附等温线和孔径分布曲线由美国Micromeritics公司HPVA-100型高压吸附仪上进行,测试温度和压力分别是298K、25bar,时间30s,详见图1-4电镜照片。

[0053] 由图1-图4电镜照片可知,由于制备方法不同,本发明方法制备的碳纤维储氢材料的纤维表面呈现出纤细的微孔结构;而对比例1和对比例3制备的碳纤维表面较为光滑,未见明显粗糙微孔结构单元。可见,通过本发明方法可以制备得到纤维表面呈现出纤细的微孔结构的碳纤维储氢材料,所生成的超微孔结构有利于吸附氢气分子。

[0054] 由图5和图6的实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料氮气吸附等温线和材料孔径分布曲线可见,本发明实施例制备的样品的BET比表面积明显高于比较例样品,结合表1可知,实施例样品的BET比表面积普遍在 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上,而且孔径分布主要集中在 $0.45\text{nm}\sim 0.75\text{nm}$ 的超微孔区域,因为氢气分子的动力学直径约为 0.289nm ,因此实施例样品更有利于吸附储氢。相反,比较例样品孔径分布范围较宽,在 $0.5\text{nm}\sim 3\text{nm}$ 之间,不利于快速储氢过程。

[0055] 由图7提供的实施例1、实施例2、对比例1和对比例3的碳纤维储氢材料氢气吸附等温线可知,实施例样品在较短的时间内(30s)的储氢量已经超过 $3\text{wt.}\%$,而且操作压力显著低于对比例样品,有利于未来工业化和氢能汽车快速充气使用。

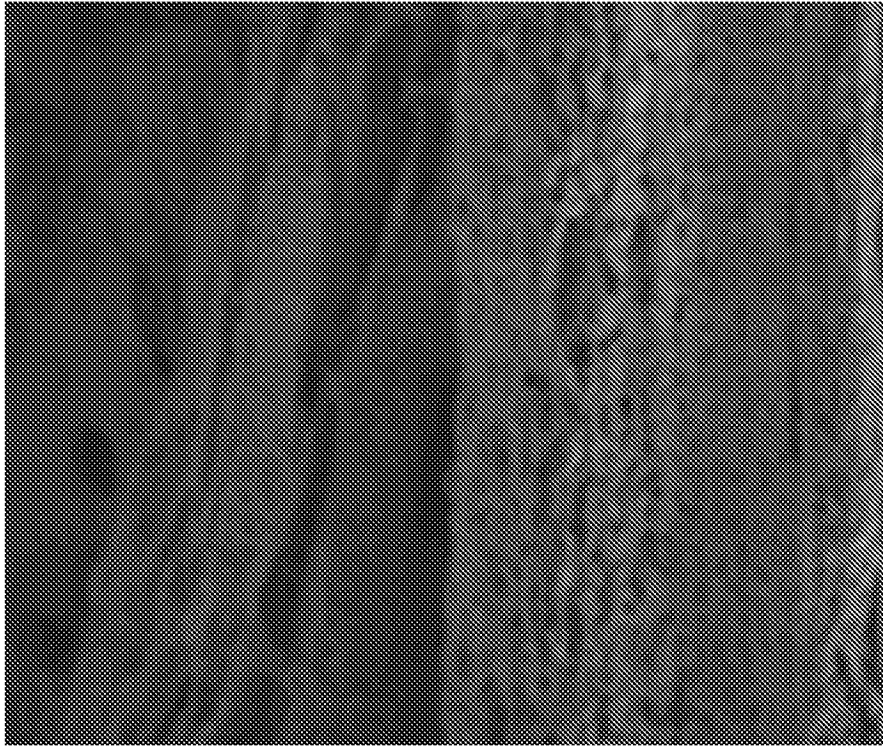


图1

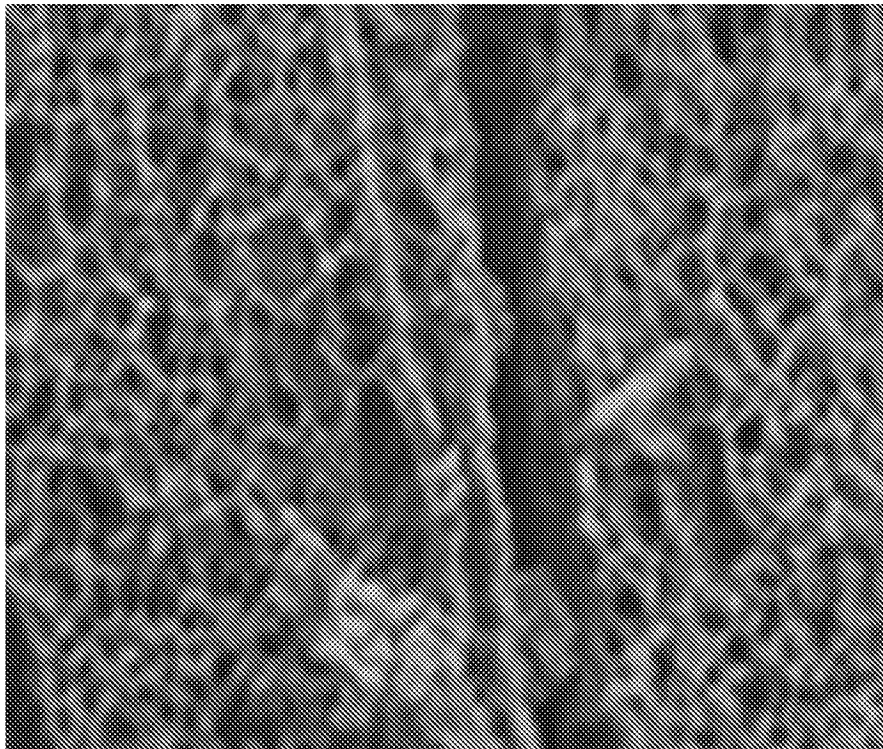


图2

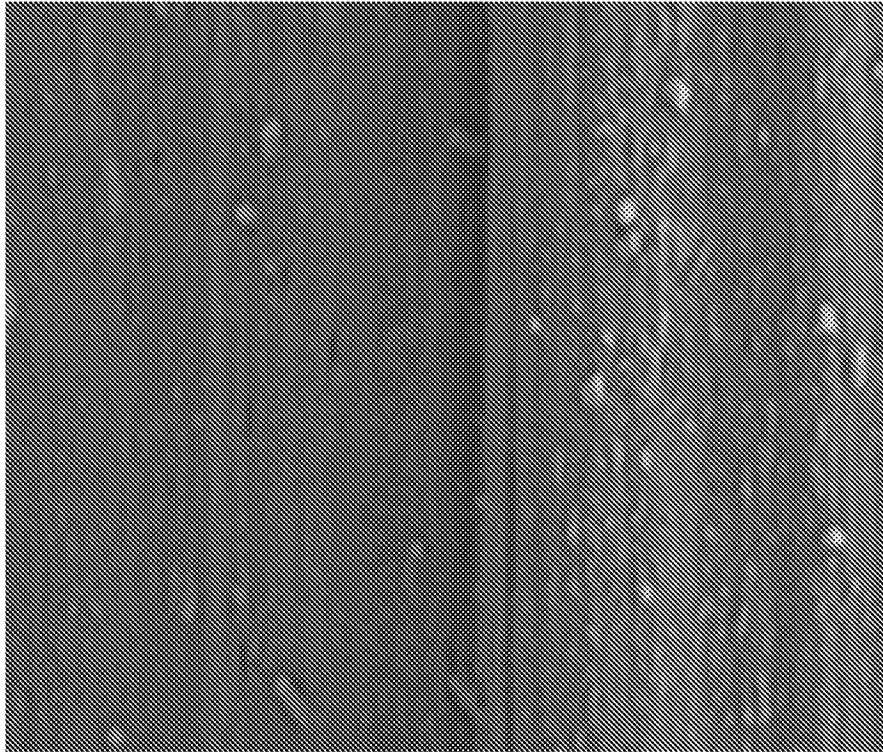


图3



图4

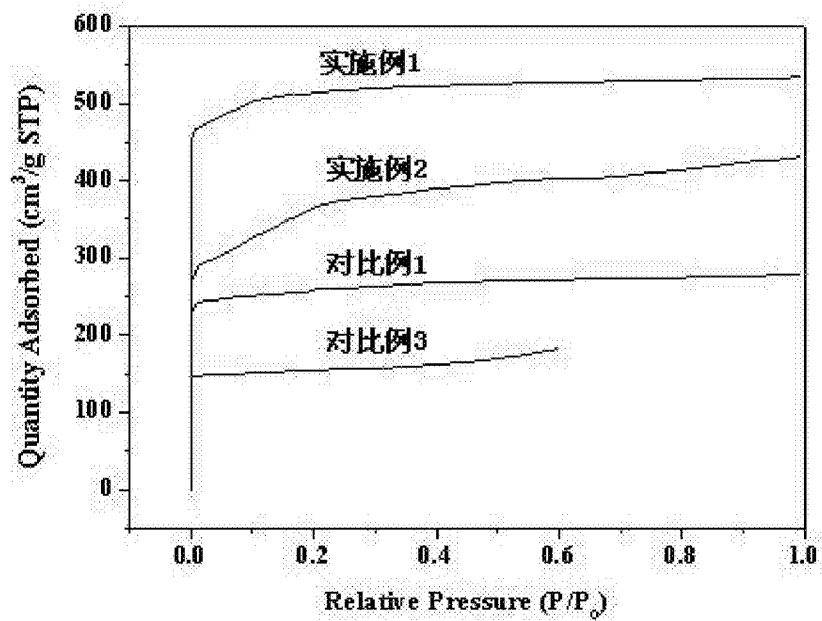


图5

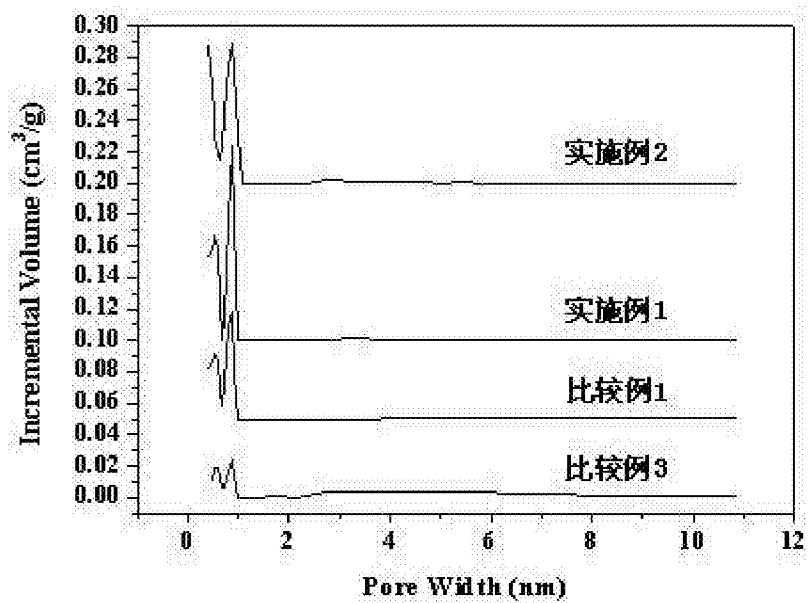


图6

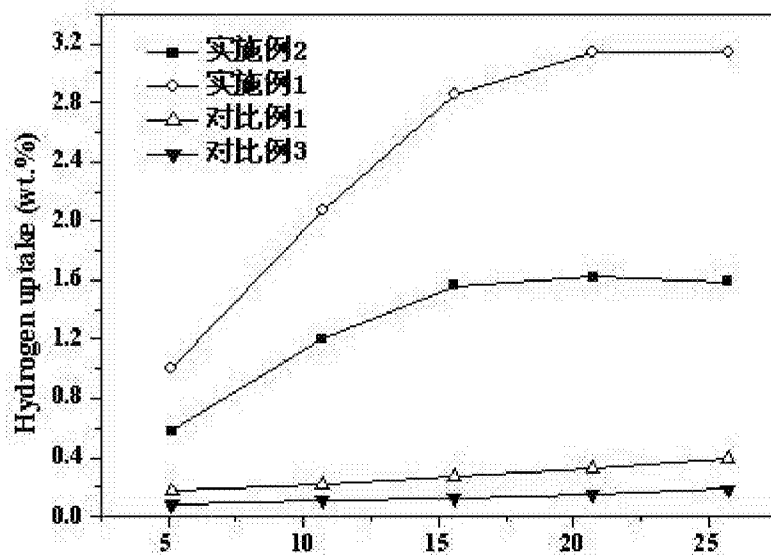


图7