



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113860304 A

(43) 申请公布日 2021.12.31

(21) 申请号 202111375151.1

H01G 11/24 (2013.01)

(22) 申请日 2021.11.18

(71) 申请人 海南大学

地址 570100 海南省海口市美兰区人民大道58号

(72) 发明人 陈永 罗先游 彭浩南 吴金鹏 袁平

(74) 专利代理机构 海南汉普知识产权代理有限公司 46003

代理人 麦海玲

(51) Int. Cl.

C01B 32/348 (2017.01)

C01B 32/33 (2017.01)

H01G 11/34 (2013.01)

H01G 11/44 (2013.01)

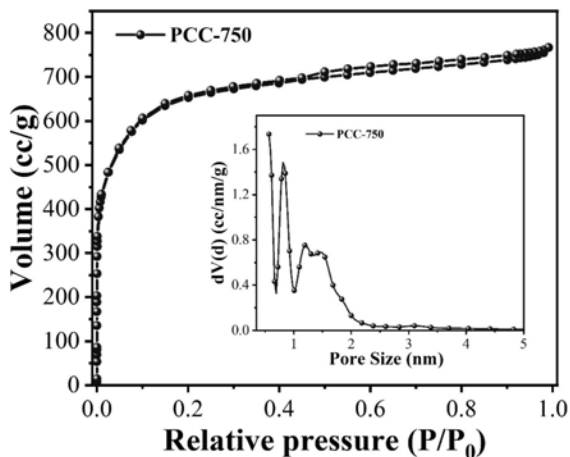
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

一种制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,所述方法包括如下步骤:步骤一:称量石油焦与KOH并混合;步骤二:用KCl对混合料进行包覆,并置于带盖的坩埚中;步骤三:将带盖的坩埚置于马弗炉中,按 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率在 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 下保温 $1\sim 3\text{h}$;步骤四:将活化后的产物用HCl搅拌酸洗;步骤五:将酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗;步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于恒温干燥箱中干燥,即可获得制备好的活性炭。本发明操作简单,不需要昂贵的加热设备和额外的惰性保护气氛,成本低,制备出了比表面积高、孔容大、孔径呈梯级分布的“微孔-介孔”活性炭,可以实现大规模推广。



1. 一种制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于所述方法包括如下步骤:

步骤一:称量石油焦与KOH并混合,其中:石油焦与KOH的质量比为1:2.5~3.5;

步骤二:用KCl对步骤一的混合料进行包覆,在混合料外部包覆一层KCl,并置于带盖的坩埚中;

步骤三:将步骤二带盖的坩埚置于马弗炉空气气氛中,按 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率在750~900 $^{\circ}\text{C}$ 下保温1~3h;

步骤四:将步骤三活化后的产物用酸液搅拌酸洗5~8h;

步骤五:将步骤四酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗5~8h;

步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于恒温干燥箱中干燥,即可获得制备好的活性炭。

2. 根据权利要求1所述的制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于,步骤一中,所述碳源与活化剂的质量比为1:3。

3. 根据权利要求1所述的制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于,步骤三中,按 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率在750 $^{\circ}\text{C}$ 下保温2h。

4. 根据权利要求1所述的制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于,步骤四中,所述酸液为浓度为5vol%的HCl。

5. 根据权利要求1所述的制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于,步骤四中,所述酸洗时间为6h。

6. 根据权利要求1所述的制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于,步骤五中,所述水洗时间为6h。

7. 根据权利要求1所述的制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,其特征在于,步骤六中,将水洗后的产物进行抽滤,之后放置于70 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱中干燥12h。

一种制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种活性炭的制备方法,具体涉及一种利用“熔盐包覆化学活化”方法制备高比表面积活性炭的方法。

背景技术

[0002] 活性炭是由生物质、煤质、石油焦及一些合成高分子等含碳的原料经热解、活化等热处理制备而成的多孔性炭材料。活性炭具有丰富的孔隙结构,这使得其具有较高的比表面积($500\sim 2000\text{m}^2\text{g}^{-1}$)和优异的吸附性能。通常,活性炭的吸附性能主要取决于其两方面的性质,一是其比表面积的高低,二是其孔结构与吸附质尺寸之间的匹配情况,即不同种类的吸附质需要不同孔隙大小的活性炭与之相匹配,若活性炭孔隙太小,吸附质则无法进入孔隙内被吸附;若孔隙太大,吸附质则易脱出,因而合适尺寸的孔隙越多,活性炭对该吸附质的吸附能力就越大。此外,活性炭还具有良好的物化稳定性、优异的导电性、低成本、环保、资源丰富等优点,这些特点使其可广泛应用于工业、农业、环境、能源、生态、医药医疗等领域。一般地,高的比表面积与合适的孔径分布,是活性炭具有广泛用途的必要条件。

[0003] 目前,常规的活性炭在制备过程中需要在惰性气氛(Ar 或 N_2)保护下进行“炭化-活化”,以防止碳被过度烧蚀。此制备过程工艺复杂、设备昂贵且需惰性气氛保护。而且在以往的熔盐法制备活性炭方法中,大多都是利用高温下的熔融盐作为活化剂和模板剂使用,尚未见用高温下的熔融盐作为包覆剂使用。

发明内容

[0004] 针对常规的活性炭制备过程工艺复杂、设备昂贵(如气氛炉)且需惰性保护气氛的问题,本发明提供了一种制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种制备高比表面积活性炭的熔盐包覆化学活化方法,包括如下步骤:

[0007] 步骤一:称量碳源与活化剂并混合,其中:碳源为石油焦,活化剂为 KOH ,碳源与活化剂的质量比为 $1:2.5\sim 3.5$;

[0008] 步骤二:用熔盐对步骤一的混合料进行包覆,在混合料外部包覆一层熔盐,并置于带盖的坩埚中,其中:熔盐为 KCl ,熔点 770°C ,适量即可;

[0009] 步骤三:将步骤二带盖的坩埚置于马弗炉中,按 5°Cmin^{-1} 的升温速率在 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 下保温 $1\sim 3\text{h}$,其中:马弗炉为空气气氛;

[0010] 步骤四:将步骤三活化后的产物用 $5\text{vol}\%\text{HCl}$ 搅拌酸洗 $5\sim 8\text{h}$;

[0011] 步骤五:将步骤四酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗 $5\sim 8\text{h}$;

[0012] 步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于恒温干燥箱中干燥,即可获得制备好的活性炭(上述各工艺条件下的样品,简称为 PCC-X ,其中 PCC 代表Petroleum coke carbon, X 代表活化温度)。

[0013] 相比于现有技术,本发明具有如下优点:

[0014] 1、本发明设计了一种“熔盐包覆化学活化”策略,利用高温下的熔融盐作为包覆剂使用,高温下熔融态的盐在活化过程中可以隔绝空气,可以作为保温层,可以作为模板,且内层流动的液态熔融盐也可以插层进入碳缝隙中从而促进活化过程。

[0015] 2、本发明操作简单,不需要昂贵的加热设备和额外的惰性保护气氛,成本低,制备出了比表面积高、孔容大、孔径呈梯级分布的“微孔-介孔”活性炭,可以实现大规模推广。

[0016] 3、本发明制备的高比表面积活性炭在超级电容器应用上展现出优异的电容性能,包括高的比电容、优异的倍率性能、良好的循环稳定性。

附图说明

[0017] 图1为PCC-700的N₂吸脱附等温线及其孔径分布示意图。

[0018] 图2为PCC-750的N₂吸脱附等温线及其孔径分布示意图。

[0019] 图3为PCC-800的N₂吸脱附等温线及其孔径分布示意图。

[0020] 图4为PCC-900的N₂吸脱附等温线及其孔径分布示意图。

[0021] 图5为PCC-Ar的N₂吸脱附等温线及其孔径分布示意图。

[0022] 图6为PCC-Air的N₂吸脱附等温线及其孔径分布示意图。

[0023] 图7为前驱体及制备的活性炭的微观形貌示意图,(a):石油焦前驱体;(b):PCC-700;(c):PCC-750;(d):PCC-800;(e):PCC-900;(f):(c)中的椭圆区域局部放大图;(g-i):(f)中的EDSmapping。

[0024] 图8为PCC-700、PCC-750、PCC-800、PCC-900、PCC-Ar、PCC-Air 在20mV s⁻¹下的CV曲线。

[0025] 图9为PCC-700、PCC-750、PCC-800、PCC-900、PCC-Ar、PCC-Air 在100mV s⁻¹下的CV曲线。

[0026] 图10为PCC-750与PCC-Ar的倍率性能。

[0027] 图11为PCC-750循环稳定性。

[0028] 图12为PCC-Ar循环稳定性。

[0029] 图13为PCC-Air循环稳定性。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例提供了一种制备PCC-700活性炭的方法,所述方法包括如下步骤:

[0033] 步骤一:按质量比为1:3称量石油焦与KOH并混合;

[0034] 步骤二:用KCl对步骤一的混合料进行包覆,在混合料外部包覆一层KCl,并置于带盖的坩埚中;

[0035] 步骤三:将步骤二带盖的坩埚置于马弗炉(空气气氛)中,按5°C min⁻¹的升温速率在700°C下保温2h;

[0036] 步骤四:将步骤三活化后的产物用5vol% HCl搅拌酸洗6h;

[0037] 步骤五:将步骤四酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗6h;

[0038] 步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于70℃的恒温干燥箱中干燥12h,即可获得制备好的PCC-700活性炭。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例提供了一种制备PCC-750活性炭的方法,所述方法包括如下步骤:

[0041] 步骤一:按质量比为1:3称量石油焦与KOH并混合;

[0042] 步骤二:用KCl对步骤一的混合料进行包覆,在混合料外部包覆一层KCl,并置于带盖的坩埚中;

[0043] 步骤三:将步骤二带盖的坩埚置于马弗炉(空气气氛)中,按5℃ min⁻¹的升温速率在750℃下保温2h;

[0044] 步骤四:将步骤三活化后的产物用5vol% HCl搅拌酸洗6h;

[0045] 步骤五:将步骤四酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗6h;

[0046] 步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于70℃的恒温干燥箱中干燥12h,即可获得制备好的PCC-750活性炭。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例提供了一种制备PCC-800活性炭的方法,所述方法包括如下步骤:

[0049] 步骤一:按质量比为1:3称量石油焦与KOH并混合;

[0050] 步骤二:用KCl对步骤一的混合料进行包覆,在混合料外部包覆一层KCl,并置于带盖的坩埚中;

[0051] 步骤三:将步骤二带盖的坩埚置于马弗炉(空气气氛)中,按5℃ min⁻¹的升温速率在800℃下保温2h;

[0052] 步骤四:将步骤三活化后的产物用5vol% HCl搅拌酸洗6h;

[0053] 步骤五:将步骤四酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗6h;

[0054] 步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于70℃的恒温干燥箱中干燥12h,即可获得制备好的PCC-800活性炭。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例提供了一种制备PCC-900活性炭的方法,所述方法包括如下步骤:

[0057] 步骤一:按质量比为1:3称量石油焦与KOH并混合;

[0058] 步骤二:用KCl对步骤一的混合料进行包覆,在混合料外部包覆一层KCl,并置于带盖的坩埚中;

[0059] 步骤三:将步骤二带盖的坩埚置于马弗炉(空气气氛)中,按5℃ min⁻¹的升温速率在900℃下保温2h;

[0060] 步骤四:将步骤三活化后的产物用5vol% HCl搅拌酸洗6h;

[0061] 步骤五:将步骤四酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗6h;

[0062] 步骤六:将步骤六水洗后的产物进行抽滤,之后放置于70℃的恒温干燥箱中干燥12h,即可获得制备好的PCC-900活性炭。

[0063] 对比例1

[0064] 本对比例提供了一种制备PCC-Ar活性炭的方法,所述方法包括如下步骤:

[0065] 步骤一:按质量比为1:3称量石油焦与KOH并混合,然后置于带盖的坩埚中;

[0066] 步骤二:将步骤一带盖的坩埚置于马弗炉(Ar保护气氛)中,按 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率在 800°C 下保温2h;

[0067] 步骤三:将步骤二活化后的产物用5vol% HCl搅拌酸洗6h;

[0068] 步骤四:将步骤三酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗6h;

[0069] 步骤五:将步骤四水洗后的产物进行抽滤,之后放置于 70°C 的恒温干燥箱中干燥12h,即可获得制备好的PCC-Ar活性炭。

[0070] 对比例2

[0071] 本对比例提供了一种制备PCC-Air活性炭的方法,所述方法包括如下步骤:

[0072] 步骤一、用KCl将石油焦进行包覆,并置于带盖的坩埚中;

[0073] 步骤二、将带盖的坩埚置于马弗炉(空气气氛)中,按 $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速率在 800°C 下保温2h;

[0074] 步骤三:将步骤二活化后的产物用5vol% HCl搅拌酸洗6h;

[0075] 步骤四:将步骤三酸洗后的产物用去离子水搅拌水洗6h;

[0076] 步骤五:将步骤四水洗后的产物进行抽滤,之后放置于 70°C 的恒温干燥箱中干燥12h,即可获得制备好的PCC-Air活性炭。

[0077] 本发明测试了实施例1(PCC-700,图1)、实施例2(PCC-750,图2)、实施例3(PCC-800,图3)、实施例4(PCC-900,图4)、对比例1(PCC-Ar,图5)、对比例2(PCC-Air,图6)中所制备的活性炭的 $\text{N}_2(77\text{K})$ 吸脱附等温线,并解析汇总了其比表面积、孔径分布等孔结构性质(如表1所示)。

[0078] 表1PCC-700、PCC-750、PCC-800、PCC-900、PCC-Ar及PCC-Air的孔结构参数

Sample	^a SBET	^b QSDF	^c V _{Total}	^d V _{micro}	^e V _{meso}	V _{micro} /V _{meso}
	(m^2g^{-1})	(m^2g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(cm^3g^{-1})	(%)
PCC-700	1401	1435	0.742	0.529	0.213	71.29
PCC-750	2408	2071	1.186	0.954	0.232	80.47
PCC-800	2502	2096	1.314	1.008	0.306	76.70
PCC-900	2290	1909	1.355	0.869	0.486	64.15
PCC-Ar	1716	1430	0.924	0.678	0.246	73.39
PCC-Air	55	58	0.051	0.017	0.033	34.00

[0079] 注:a: BET比表面积;b: QSDF比表面积;c: $P/P_0=0.99$ 处单点吸附总体积;d: QSDF计算的微孔孔隙体积;e: QSDF计算的中孔孔隙体积。

[0081] 同时测试了石油焦前驱体(图7a)、实施例1(PCC-700,图7b)、实施例2(PCC-750,图

7c)、实施例3(PCC-800,图7d)、实施例4(PCC-900,图7e)中所制备的活性炭的微观形貌(SEM),以及实施例2中所制备的活性炭的EDSMapping(PCC-750,图7f-i)。

[0082] 此外,为了评估所制备的高比表面积活性炭在双电层超级电容器中的应用,本发明测试了实施例1(PCC-700)、实施例2(PCC-750)、实施例3(PCC-800)、实施例4(PCC-900)、对比例1(PCC-Ar)及对比例2(PCC-Air)中所制备的活性炭在不同扫速下的CV曲线(图8、图9);实施例2(PCC-750)与对比例1(PCC-Ar)中所制备的活性炭的倍率性能(图10);实施例2(PCC-750,图11)、对比例1(PCC-Ar,图12)及对比例2(PCC-Air,图13)中所制备的活性炭的循环稳定性。

[0083] 本发明设计了一种“熔盐包覆化学活化”策略,此法操作简单,不需要昂贵的加热设备,不需要额外的惰性保护气氛,成本低,可以实现大规模推广。相比于在相同工艺条件下Ar保护气氛中未采用熔盐包覆活化制备出的活性炭(PCC-Air:比表面积 $1716\text{m}^2\text{g}^{-1}$;总孔体积 $0.924\text{cm}^3\text{g}^{-1}$;微孔体积 $0.678\text{cm}^3\text{g}^{-1}$),本发明所制备出的活性炭比表面积高,如PCC-750($2408\text{m}^2\text{g}^{-1}$)、PCC-800($2502\text{m}^2\text{g}^{-1}$)、PCC-900($2290\text{m}^2\text{g}^{-1}$);总孔体积大,如PCC-750($1.186\text{cm}^3\text{g}^{-1}$)、PCC-800($1.314\text{cm}^3\text{g}^{-1}$)、PCC-900($1.355\text{cm}^3\text{g}^{-1}$);孔径分布主要以微孔($<2\text{nm}$)为主,如PCC-750($0.954\text{cm}^3\text{g}^{-1}$)、PCC-800($1.008\text{cm}^3\text{g}^{-1}$)、PCC-900($0.869\text{cm}^3\text{g}^{-1}$)。

[0084] 本发明制备的高比表面积活性炭在双电层超级电容器中表现出优异的电容性能。相比于PCC-Ar和PCC-Air,PCC-750展现出高的比电容、优异的倍率性能、良好的循环稳定性。

[0085] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

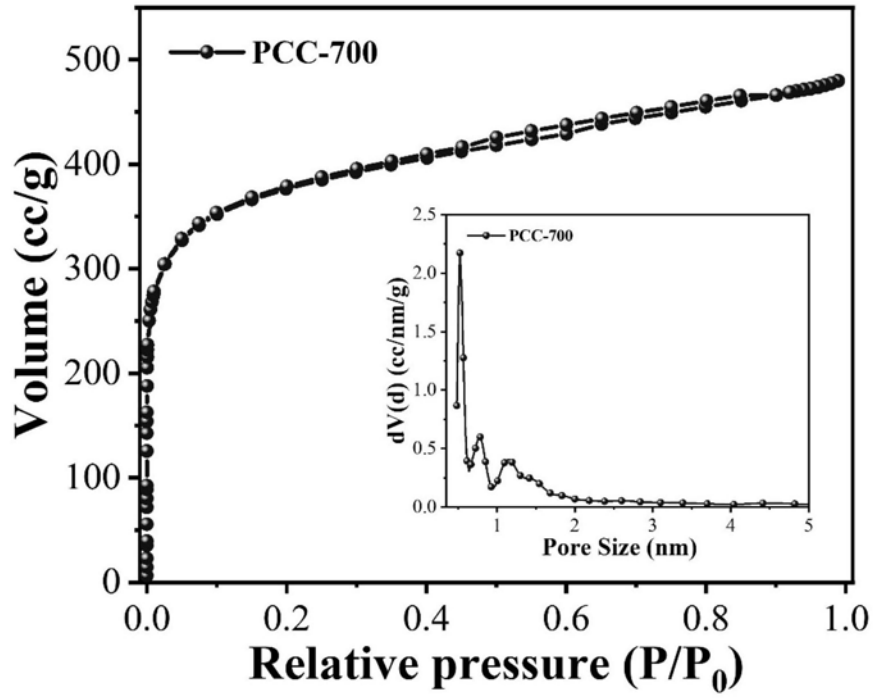


图1

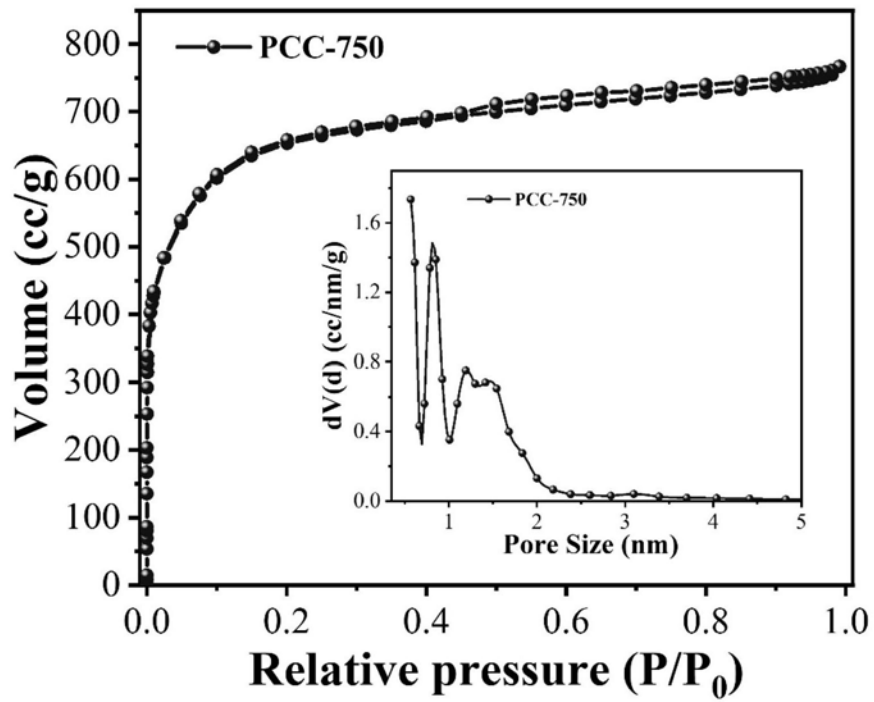


图2

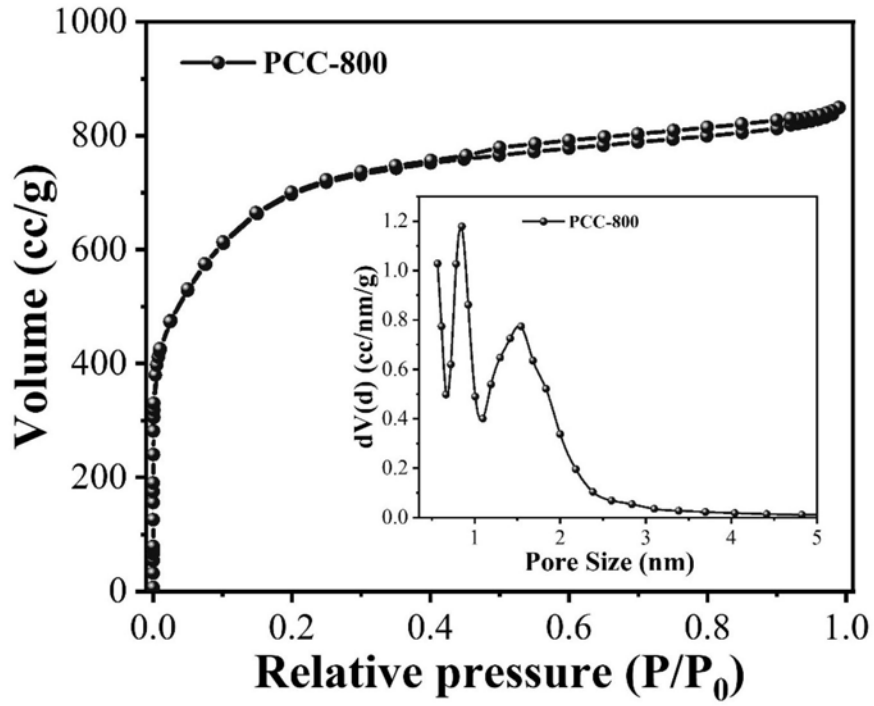


图3

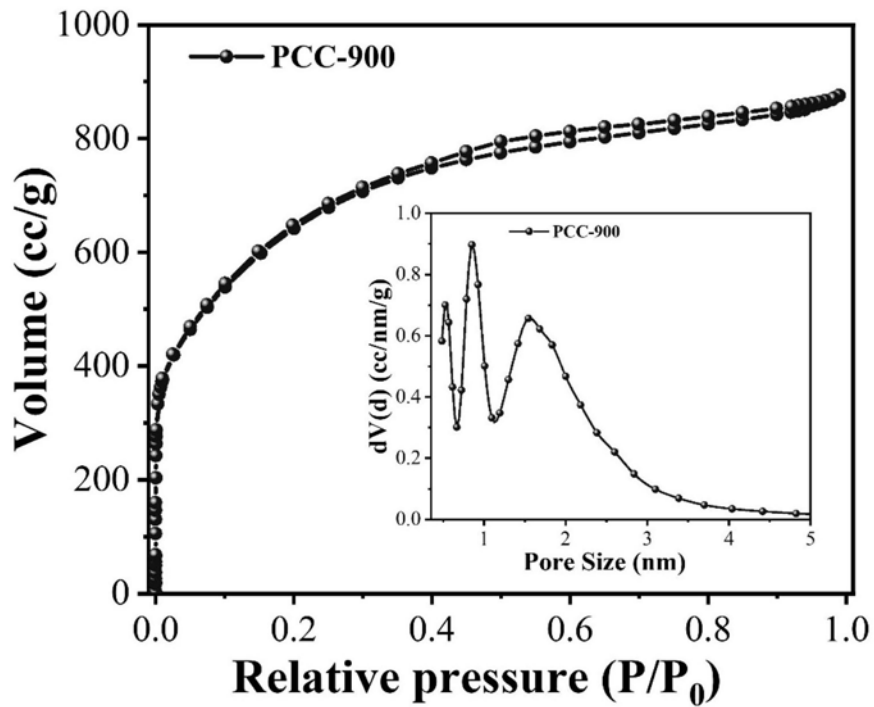


图4

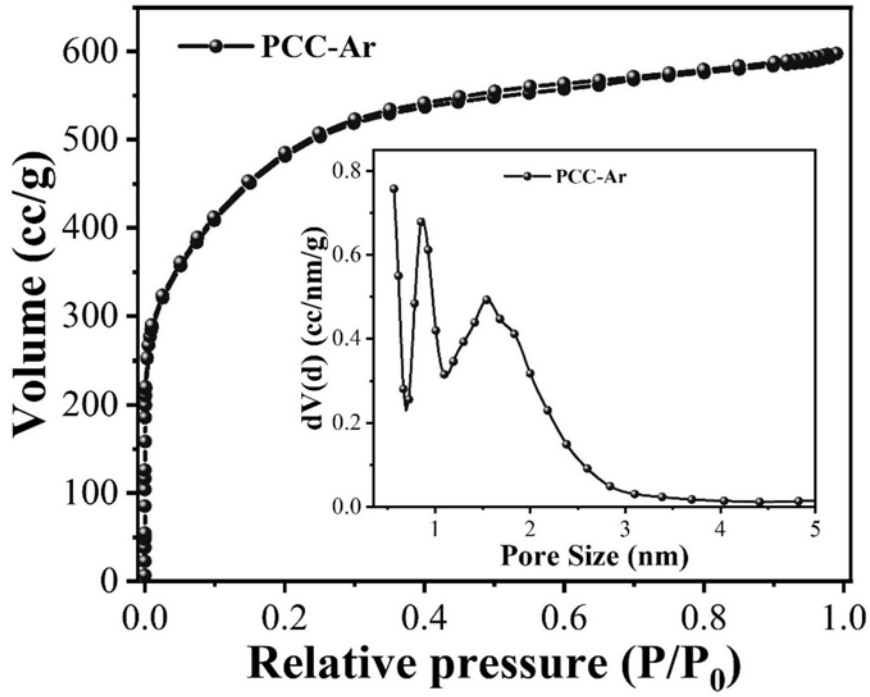


图5

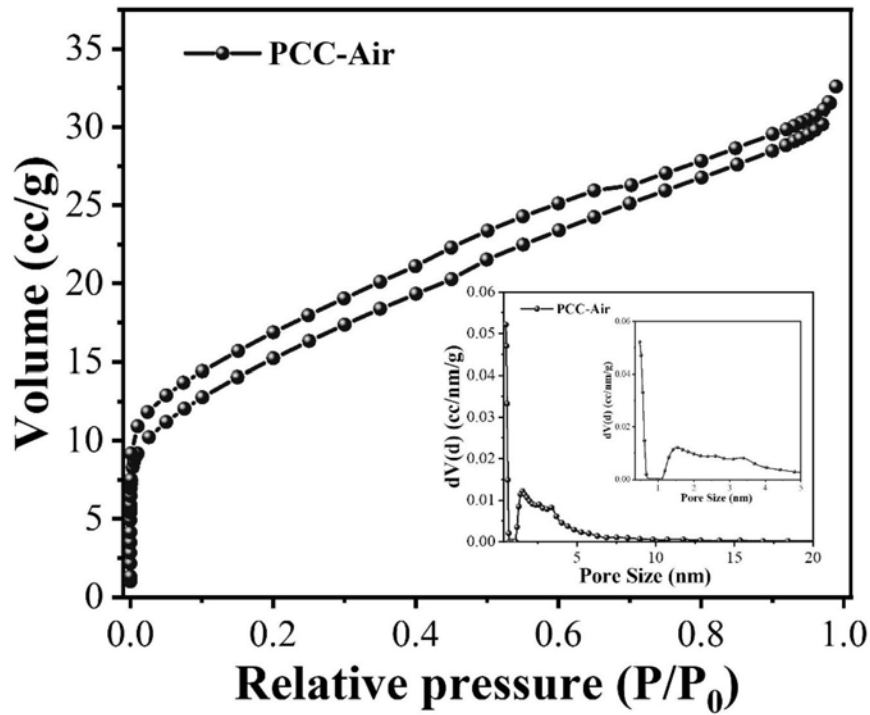


图6

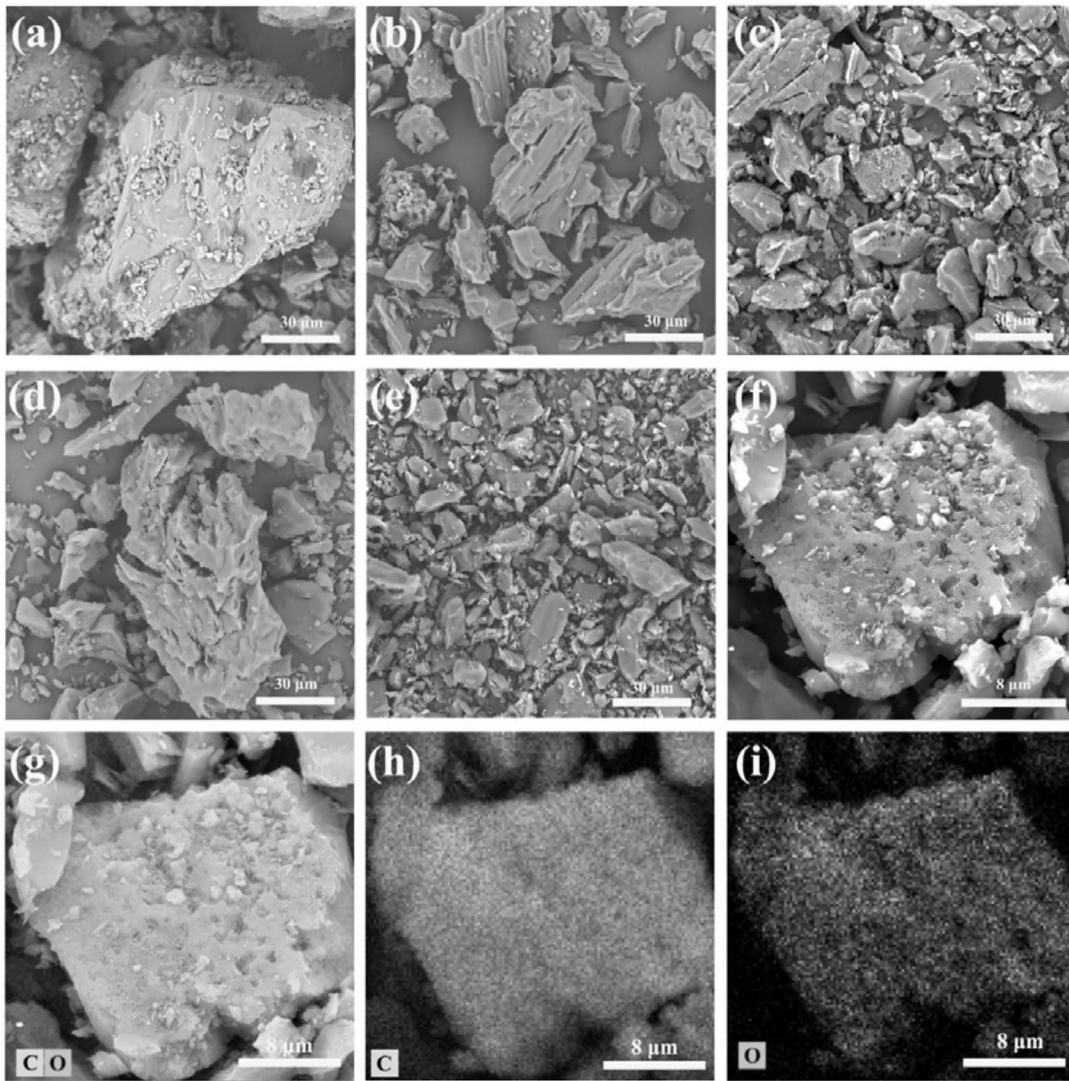


图7

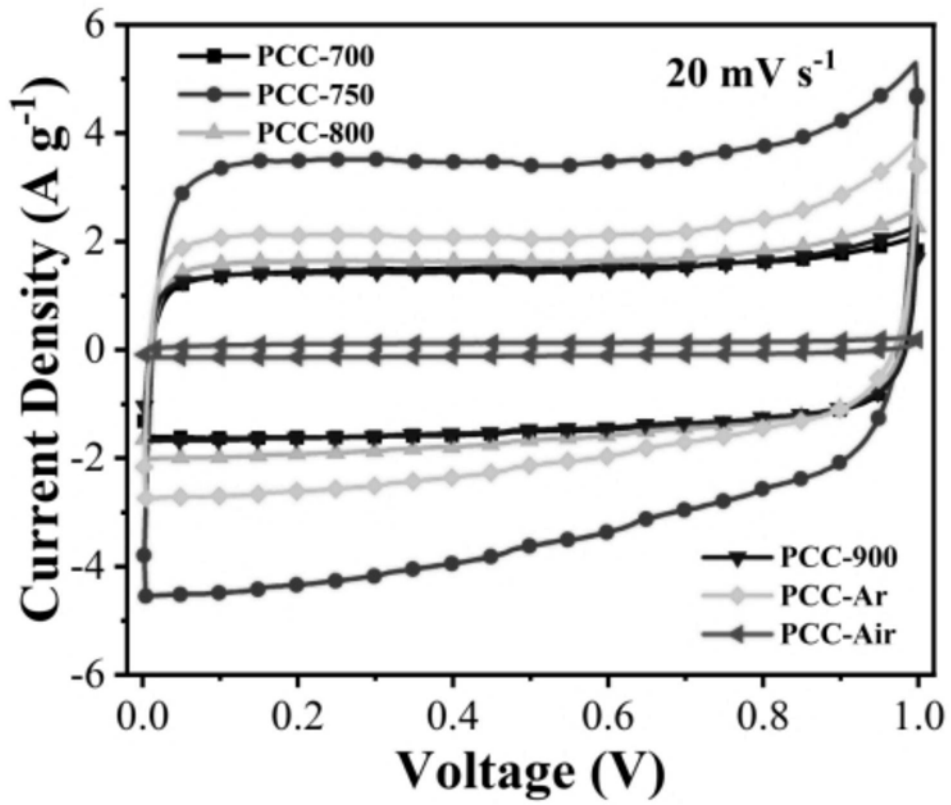


图8

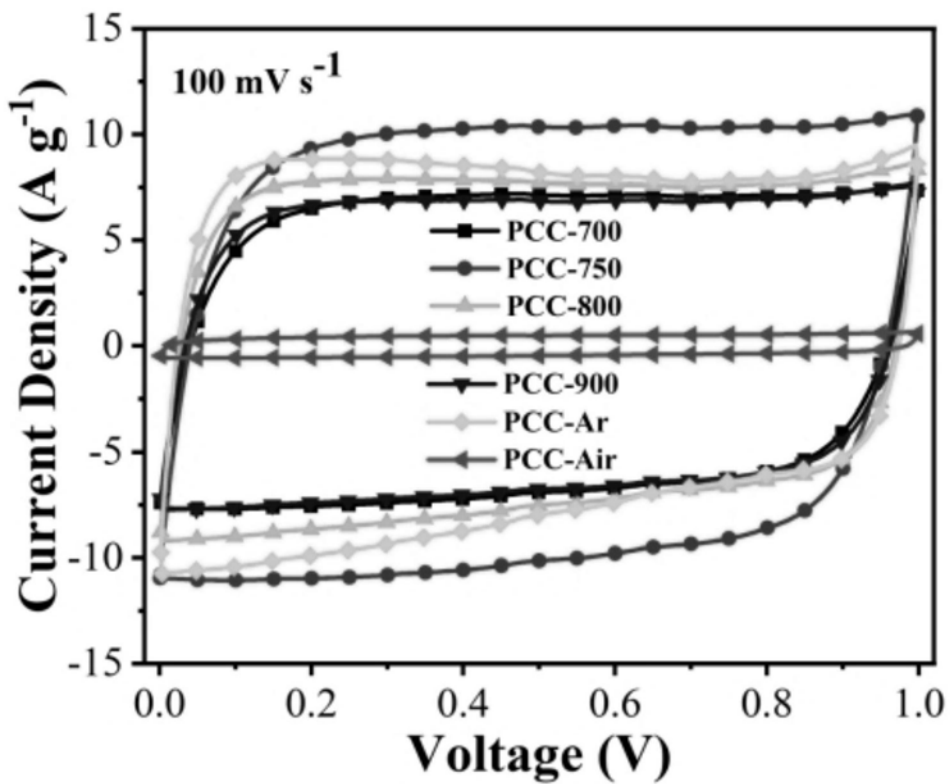


图9

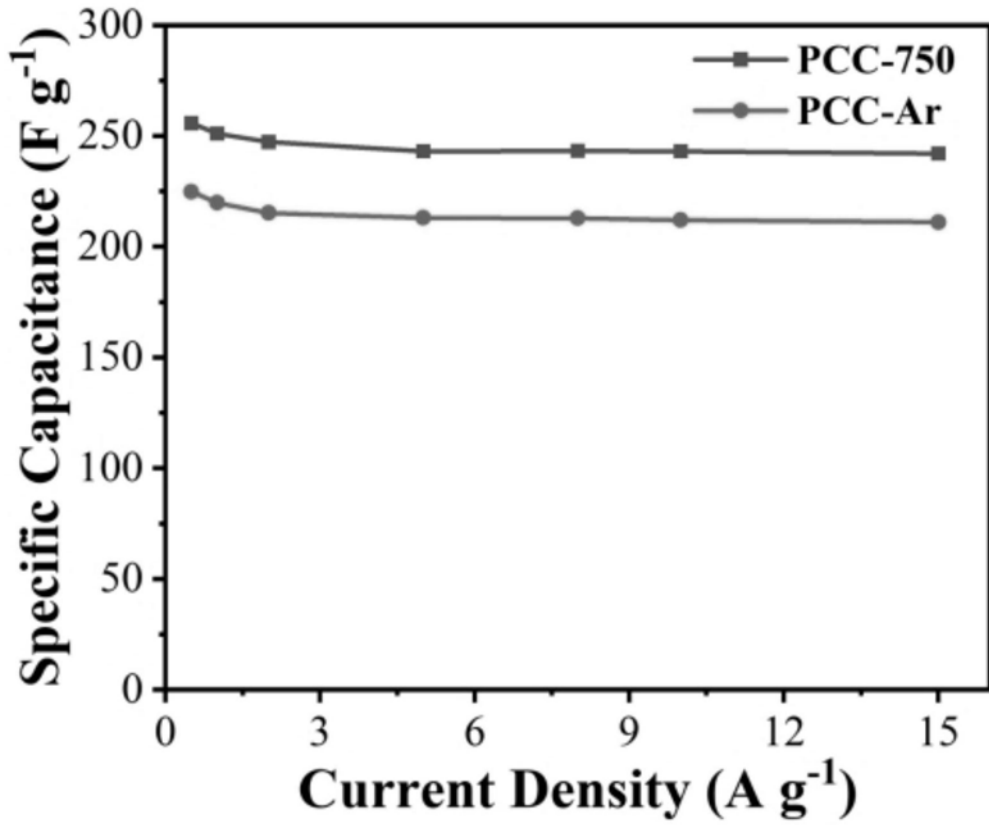


图10

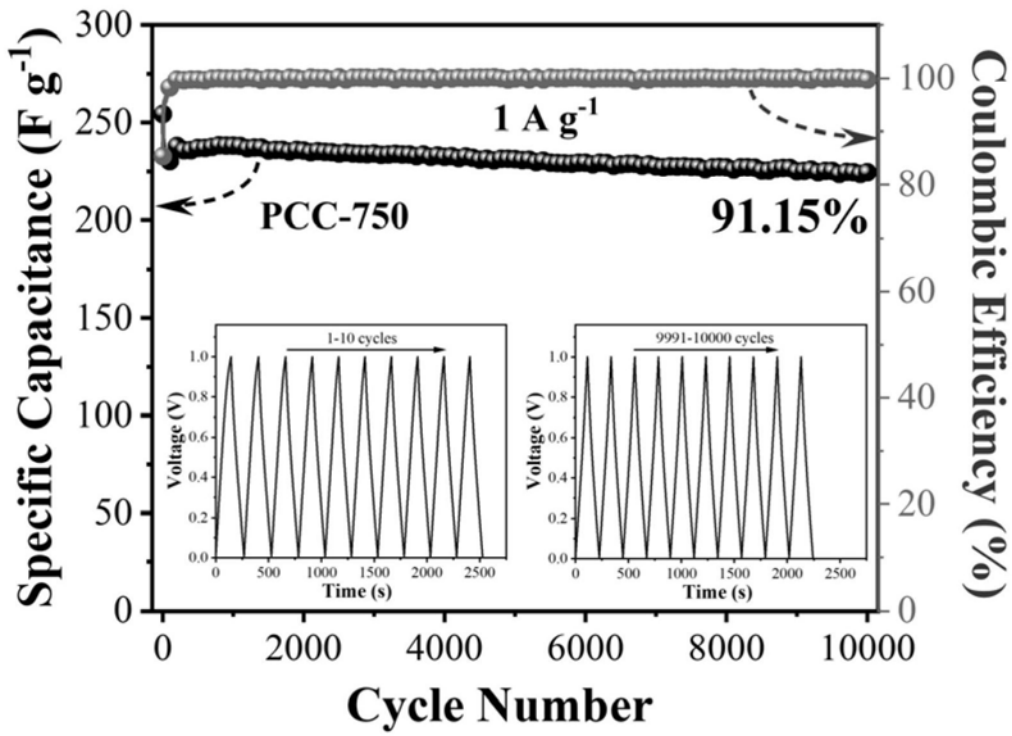


图11

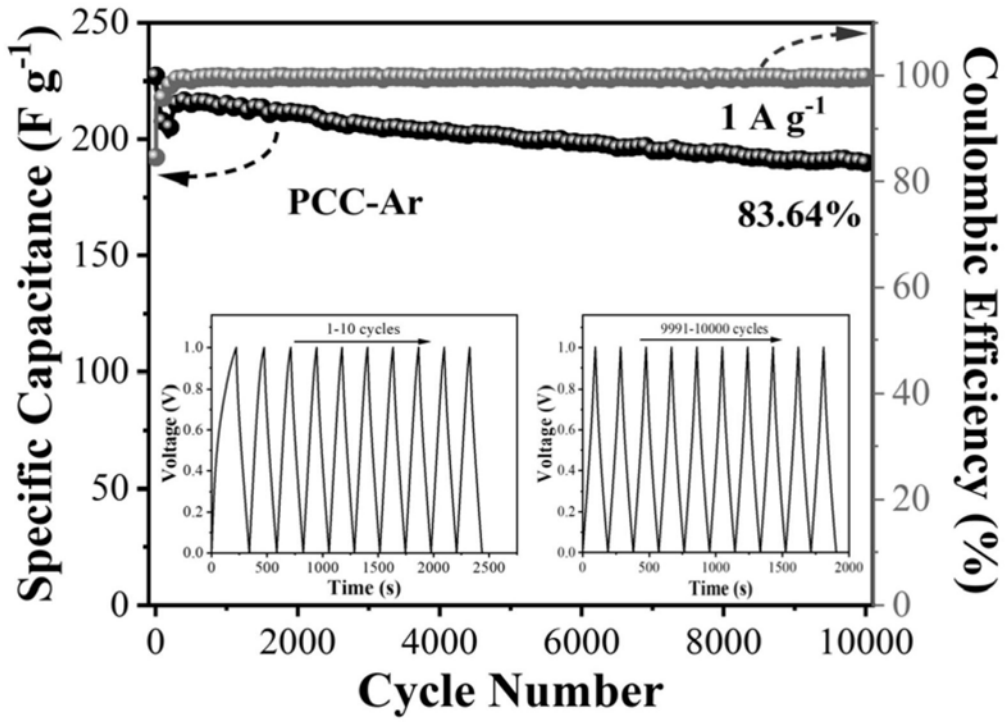


图12

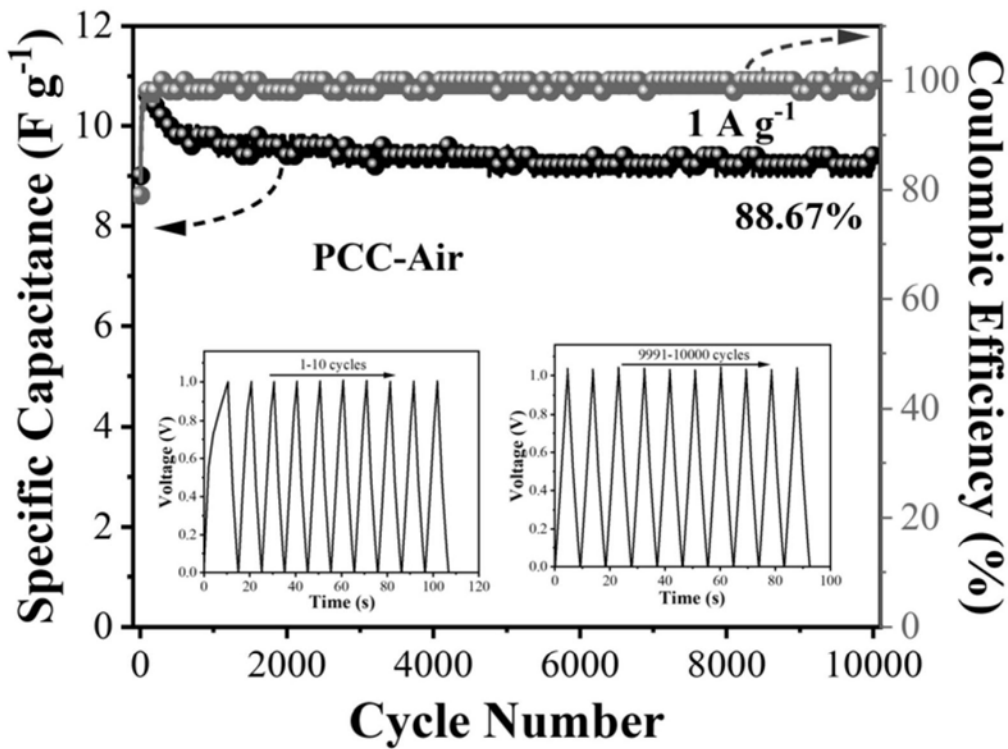


图13