



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108069426 B

(45)授权公告日 2019.12.06

(21)申请号 201710806183.X

C01B 32/348(2017.01)

(22)申请日 2017.09.08

C01B 32/342(2017.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C01B 32/336(2017.01)

申请公布号 CN 108069426 A

H01G 11/32(2013.01)

(43)申请公布日 2018.05.25

(56)对比文件

(73)专利权人 山东大学

CN 107104000 A,2017.08.29,

地址 250061 山东省济南市经十路17922号

CN 103771408 A,2014.05.07,

专利权人 山东大学深圳研究院

CN 104495837 A,2015.04.08,

(72)发明人 韩奎华 李诗杰 李明 路春美

张振等,.超级电容器用竹基活性炭原料脱灰工艺的研究.《电池工业》.2013,第18卷(第1/2期),第55-57页.

韩旭东 李金晓

审查员 王倩

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 郑平

(51)Int.Cl.

C01B 32/378(2017.01)

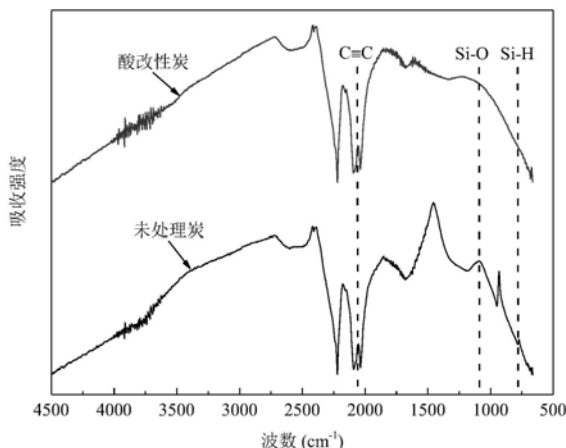
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种超级电容器用海藻基活性炭的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种超级电容器用海藻基活性炭的制备方法,主要包括:首先利用物理、化学或物理-化学联合活化法对海藻进行活化处理,然后通过氢氟酸酸洗工艺溶解除去活性炭中难溶的二氧化硅、硅盐及其他无机盐杂质,最后通过硝酸酸洗除去氢氟酸处理过程中生成的氟化镁杂质,水洗,干燥得到最后所需活性炭。本发明通过两步酸洗,可以除去活性炭中几乎所有无机盐杂质,大大提高炭的有效含量,同时溶去的矿物质形成新的孔结构,Si-O和Si-H键的去除增强了活性炭的亲水性和润湿性,酸处理后的活性炭电化学性能得到大幅度改善。



1. 一种超级电容器用海藻基活性炭的制备方法,其特征在于,包括:将海藻进行碳化、活化制备海藻基活性炭;

将海藻基活性炭进行氢氟酸处理,硝酸处理、水洗、干燥,即得超级电容器用海藻基活性炭;

所述海藻为褐藻门、绿藻门、红藻门或蓝藻门中的一种;

所述海藻的粒径小于0.178mm;

所述碳化条件为:炭化温度550~900℃,炭化时间60~240min,升温速率5~20℃/min,惰性气体流量0.5~2NL/min;

所述惰性气体为氮气、氦气、氩气中的一种或几种组合;

所述活化方法为物理活化、化学活化或两种活化方法结合;

所述物理活化是指在水蒸气、CO₂、空气中的一种或两种以上气氛下600~900℃下处理,时间为60~240min;

所述的化学活化具体为:将炭化得到的碳材料与KOH,NaOH,ZnCl₂,K₂CO₃,CaCl₂,H₃PO₄中的一种在高温下处理;处理温度为650~850℃,保温时间为60~240min;

所述氢氟酸处理条件为:氢氟酸浓度0.5~10mol/L,搅拌,酸处理时间3~12h,酸处理温度50~60℃;

所述硝酸处理条件为:硝酸浓度0.5~15mol/L,搅拌,酸处理时间3~12h,酸处理温度80~90℃。

2. 如权利要求1所述的一种超级电容器用海藻基活性炭的制备方法,其特征在于,所述海藻为海带、裙带菜、巨藻、马尾藻、浒苔、石莼、江蓠、麒麟菜或螺旋藻中的一种。

3. 权利要求1或2所述的方法制备的海藻基活性炭。

4. 权利要求3所述的海藻基活性炭在制备超级电容器中的应用。

一种超级电容器用海藻基活性炭的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器技术领域,特别涉及一种超级电容器用海藻基活性炭的制备。

背景技术

[0002] 当前,化石能源短缺和全球变暖导致的能源和环境问题日益凸显,大力发展清洁和可再生能源成了不可逆转的趋势。超级电容器的相关研究及近年来的快速发展顺应了人们对新型能源的需求。超级电容器以充放电时间短、循环寿命长、使用温度范围宽、兼具物理电容器高比功率和电池高比能量的优异特性迅速吸引了人们的注意。

[0003] 超级电容器主要由电极、电解质、隔膜等组成,其中,电极对超级电容器的电化学性能起着至关重要的作用。所以当前对于超级电容器的研究主要集中在电极材料方面。超级电容器的电极材料主要有碳材料,金属氧化物和导电聚合物等,虽然对上述三种材料进行了大量的研究和开发,但是由于碳材料价格低廉,理化性质稳定,电化学性能优良,循环寿命长等特点,成为应用和研究最多的电极材料。

[0004] 碳材料的孔隙大小、孔径分布、比表面积、表面官能团等是决定其比电容的重要因素。一般认为,当电极材料的孔隙大小明显大于电解质溶液的离子大小时,可获得较大的电容。Raymundo-Pinero等发现,有效微孔表面的存在可以显著提高电极材料的比电容。分级多孔碳材料能将其结构上多级孔隙的优点结合起来。人们普遍认为微孔能增强材料的双电层电容,中孔可以提供电解液离子运输的低阻力通道,大孔能作为离子的缓冲库,存储大量电解液离子,从而减小离子扩散距离。大量研究表明0.4~1nm的微孔结构,不仅可以使电解质离子顺利通过,而且可以较大程度地提高活性炭的比表面积,有利于提高活性炭的电化学性能。另外,中孔的增加可以大大改善活性炭的倍率性能。

[0005] 这些理论为研究电解液离子在亚纳米孔道中的行为和储能机理提供了理论依据,也为多孔碳材料的孔隙结构设计提出了一个新方向。制备孔隙结构发达的活性炭,并合理的控制多孔碳材料孔径大小和孔隙分布,是当前多孔碳材料研究的主要方向。

[0006] 生物质在生长加工过程中会引入无机盐分,这部分无机盐分在炭化和活化过程中不能除去。导致制备的活性炭中无机盐杂质含量过高,孔隙之间连通性较差。

[0007] 中国专利CN201310746693.4提供了一种基于海藻的超级电容器用活性炭的制备方法,主要包括:首先利用多价金属阳离子对海藻表面进行交联预处理,然后通过碳化、酸洗工艺制备表面具有介孔结构的预碳化中间体,最后通过进一步活化酸洗制备活性炭。但其中仍有一部分无机盐杂质无法被HCl除去,大大影响了活性炭的电化学性能。

发明内容

[0008] 针对活性炭中含有二氧化硅以及其他无机盐杂质的问题,本发明对海藻基活性炭的制备进行研究,目的在于通过对已有的海藻基活性炭进行酸改性,减少活性炭中无机盐含量,使活性炭孔隙结构更加丰富、孔隙连通性更好,比表面积更高、孔径分布更加合理,活

性炭润湿性更好、导电性更强,从而提高超级电容器电容量,改善高倍率充放电性能以及循环使用寿命。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一种超级电容器用海藻基活性炭的制备方法,包括:

[0011] 将海藻进行碳化、活化制备海藻基活性炭;

[0012] 将海藻基活性炭进行氢氟酸处理,硝酸处理、水洗、干燥,即得超级电容器用海藻基活性炭。

[0013] 现有技术一般采用硝酸、盐酸、硫酸对活性炭处理,以脱除活性炭中Na、Mg、Al以及K金属盐等,但本发明研究发现:马尾藻等海藻基超级活性炭中金属杂质主要包括Na、Mg、Al、Si以及K金属盐(其EDS分析如图1所示),而SiO₂及Si盐不溶于硝酸、盐酸、硫酸,为此,本申请先用HF对活性炭进行处理,其对Na、Al、Si、以及K金属盐都有较好的脱除效果,但实验结果表明:HF会和Mg盐生成不溶于水和HF的MgF₂杂质,影响活性炭的电化学性能。为了解决上述问题,本申请对马尾藻等海藻基超级活性炭中各金属杂质在不同酸溶液中的溶解规律,及不同酸处理对活性炭孔隙结构和电化学性能的影响进行系统研究和大量实验,偶然发现:通过采用氢氟酸和硝酸两步酸洗,不仅脱除了Na、Mg、Al以及K、SiO₂以及Si盐(图1酸处理后活性炭EDS分析中可以看到,处理后的活性炭中几乎没有任何金属杂质),还产生了更多的孔隙结构,而且脱除了活性炭中对电化学性能有负面作用的Si-H键以及Si-O键,增强了对电化学性能有正面作用的C≡C键,提高了活性炭的电化学性能。同时,由于在氢氟酸脱除SiO₂以及Si盐的过程中,氢氟酸与Mg盐不可避免的生成杂质MgF₂,因此,第二步的硝酸处理还脱除了活性炭氢氟酸处理过程中生成的MgF₂不溶杂质,减少活性炭的灰分含量,改善活性炭的电化学性能(提高比电容,降低电阻,漏电率等)。

[0014] 优选的,所述海藻为褐藻门(海带、裙带菜、巨藻、马尾藻);绿藻门(浒苔、石莼);红藻门(江蓠即龙须菜、麒麟菜)或蓝藻门(螺旋藻)。

[0015] 优选的,所述海藻的粒径小于0.178mm。

[0016] 优选的,所述碳化条件为:炭化温度550~900℃,炭化时间60~240min,升温速率5~20℃/min,惰性气体流量0.5~2NL/min。

[0017] 优选的,所述惰性气体为氮气、氩气、氙气等惰性气体中的一种或几种组合。

[0018] 优选的,所述活化方法为物理活化、化学活化或两种活化方法结合。

[0019] 优选的,所述物理活化是指在水蒸气、CO₂、空气等或两种以及多种气体混合气氛下600~900℃下处理,时间为60~240min;

[0020] 优选的,所述的化学活化具体为:将炭化得到的碳材料与KOH,NaOH,ZnCl₂,K₂CO₃,CaCl₂,H₃PO₄中的一种或几种混合后在高温下处理;处理温度为650~850℃,保温时间为60~240min。

[0021] 优选的,所述氢氟酸处理条件为:氢氟酸浓度0.5~10mol/L,搅拌,酸处理时间3~12h,酸处理温度50~60℃;

[0022] 优选的,所述硝酸处理条件为:硝酸浓度0.5~15mol/L,搅拌,酸处理时间3~12h,酸处理温度80~90℃。

[0023] 本发明还提供了任一上述的方法制备的海藻基活性炭。

[0024] 本发明还提供了上述的海藻基活性炭在制备超级电容器中的应用。

[0025] 本发明的有益效果

[0026] (1) 本发明采用海藻为原料,通过HF、HNO₃处理,将制备的海藻基活性炭中包括二氧化硅在内的大部分无机盐杂质除去,提高了活性炭的炭含量。

[0027] (2) 本发明得到的活性炭孔隙含量更加丰富,比表面积增大,中孔含量增多,活性炭的电容性能、倍率性能和循环性能均得到改善。

[0028] (3) 本发明得到的活性炭表面官能团中Si-O和Si-H键含量减少,活性炭的亲水性和润湿性增强。C≡C含量增大,活性炭的导电性增强。

[0029] (4) 本发明制备方法简单、检测效率高、实用性强,易于推广。

附图说明

[0030] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的不当限定。

[0031] 图1为实施例1的活性炭酸处理前后的EDS分析图;其中,(a) 未经酸处理的活性炭的EDS分析图;(b) 经酸处理后活性炭的EDS分析图;

[0032] 图2为实施例1活性炭酸处理前后的孔径分布图;

[0033] 图3为实施例1活性炭酸处理前后的红外谱图;

[0034] 图4为实施例1活性炭酸处理前后的交流阻抗分析;

[0035] 图5为实施例1活性炭酸处理前后的循环伏安图;

[0036] 图6为实施例1活性炭酸处理前后的倍率性能图;

[0037] 图7为实施例1活性炭酸处理前后的循环性能图。

具体实施方式

[0038] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0039] 实施例1;

[0040] 步骤1,将30g马尾藻原料放入管式电阻炉中炭化,炭化时间120min,炭化温度600℃,升温速率5℃/min,氮气流量2NL/min。

[0041] 步骤2,将炭化得到的碳产物与KOH按照浸渍比4:1进行80℃高温浸渍2h。然后放入真空马弗炉中进行化学活化,活化温度800℃,活化时间90min,升温速率5℃/min。

[0042] 步骤3,将步骤2得到的活化产物放入2mol/L的氢氟酸溶液中酸洗,搅拌,酸洗温度60℃,酸洗时间12h。

[0043] 步骤4,将氢氟酸酸洗的碳产物放入2mol/L的硝酸溶液中酸洗,搅拌,酸洗时间3h,酸洗温度80℃。

[0044] 步骤5,将硝酸处理后的活性炭用去离子水反复冲洗至中性,在鼓风干燥箱中120℃干燥24h。

[0045] 实施效果:取0.1g制备的活性炭,按照质量比8:1:1的比例加入测试材料、导电炭黑、粘结剂(PTFE乳液/聚四氟乙烯粘结剂,DAIKIN AMERICA, INC.),加入适量无水乙醇,用超声分散处理30min进行混合均匀,将浆液均匀涂抹在直径16.2mm的泡沫镍上,烘干后取质

量相近的两个电极片,使用液压机在16MPa下压1min,然后将两个电极组装成电容器,以6mol/LKOH为电解液进行恒电流充放电、循环伏安、交流阻抗测试。通过测试,活性炭在电流密度为0.1A/g时的比电容值为310F/g,10A/g时的比电容值为259F/g。图1~7展示了酸处理后的活性炭与未处理活性炭的EDS、孔径分布、红外谱图以及电化学性能情况。

[0046] 实施例2:

[0047] 步骤1,将30g马尾藻原料放入管式电阻炉中炭化,炭化时间180min,炭化温度650℃,升温速率5℃/min,氮气流量1.5NL/min。

[0048] 步骤2,将炭化得到的碳产物与KOH按照浸渍比4:1进行80℃高温浸渍2h。然后放入真空马弗炉中进行化学活化,活化温度800℃,活化时间90min,升温速率5℃/min。

[0049] 步骤3,将步骤2得到的活化产物放入1mol/L的氢氟酸溶液中酸洗,搅拌,酸洗温度60℃,酸洗时间12h。

[0050] 步骤4,将氢氟酸酸洗的碳产物放入2mol/L的硝酸溶液中酸洗,搅拌,酸洗时间3h,酸洗温度80℃。

[0051] 步骤5,将硝酸处理后的活性炭用去离子水反复冲洗至中性,在鼓风干燥箱中120℃干燥24h。

[0052] 实施效果:取0.1g制备的活性炭,按照质量比8:1:1的比例加入测试材料、导电炭黑、粘结剂(PTFE乳液/聚四氟乙烯粘结剂,DAIKIN AMERICA, INC.),加入适量无水乙醇,用超声分散处理30min进行混合均匀,将浆液均匀涂抹在直径16.2mm的泡沫镍上,烘干后取质量相近的两个电极片,使用液压机在16MPa下压1min,然后将两个电极组装成电容器,以6mol/L KOH为电解液进行恒电流充放电、循环伏安、交流阻抗测试。通过测试,活性炭在电流密度为0.1A/g时的比电容值为278F/g,10A/g时的比电容值为193F/g。

[0053] 实施例3:

[0054] 步骤1,将30g马尾藻原料放入管式电阻炉中炭化,炭化时间180min,炭化温度650℃,升温速率5℃/min,氮气流量1.5NL/min。

[0055] 步骤2,将炭化得到的碳产物与KOH按照浸渍比4:1进行80℃高温浸渍2h。然后放入真空马弗炉中进行化学活化,活化温度800℃,活化时间90min,升温速率5℃/min。

[0056] 步骤3,将步骤2得到的活化产物放入0.5mol/L的氢氟酸溶液中酸洗,搅拌,酸洗温度60℃,酸洗时间12h。

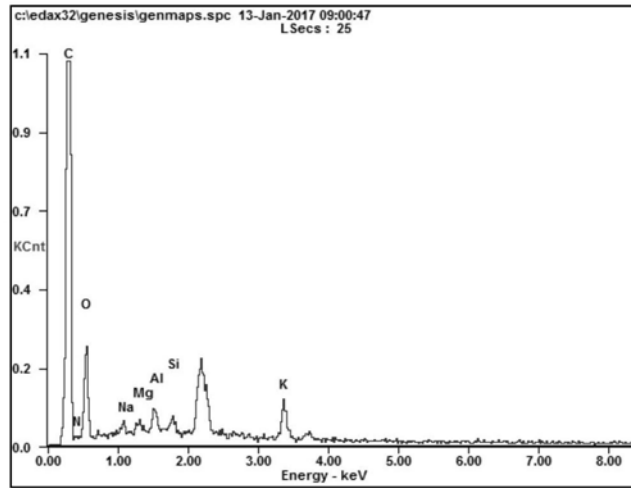
[0057] 步骤4,将氢氟酸酸洗的碳产物放入2mol/L的硝酸溶液中酸洗,搅拌,酸洗时间3h,酸洗温度80℃。

[0058] 步骤5,将硝酸处理后的活性炭用去离子水反复冲洗至中性,在鼓风干燥箱中120℃干燥24h。

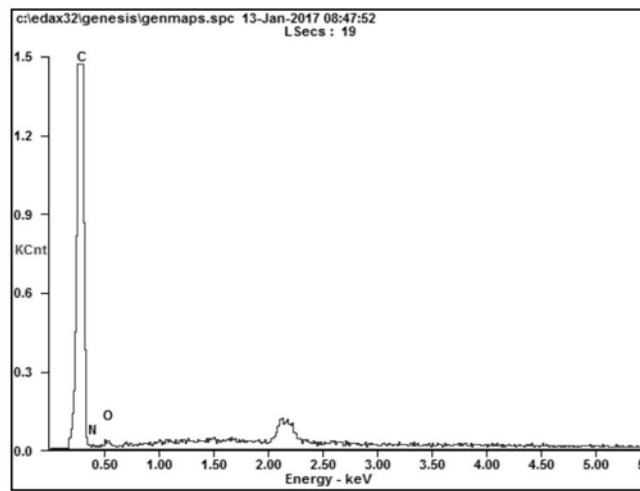
[0059] 实施效果:取0.1g制备的活性炭,按照质量比8:1:1的比例加入测试材料、导电炭黑、粘结剂(PTFE乳液/聚四氟乙烯粘结剂,DAIKIN AMERICA, INC.),加入适量无水乙醇,用超声分散处理30min进行混合均匀,将浆液均匀涂抹在直径16.2mm的泡沫镍上,烘干后取质量相近的两个电极片,使用液压机在16MPa下压1min,然后将两个电极组装成电容器,以6mol/LKOH为电解液进行恒电流充放电、循环伏安、交流阻抗测试。通过测试,活性炭在电流密度为0.1A/g时的比电容值为297F/g,10A/g时的比电容值为221F/g。

[0060] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技

术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。



(a)



(b)

图1

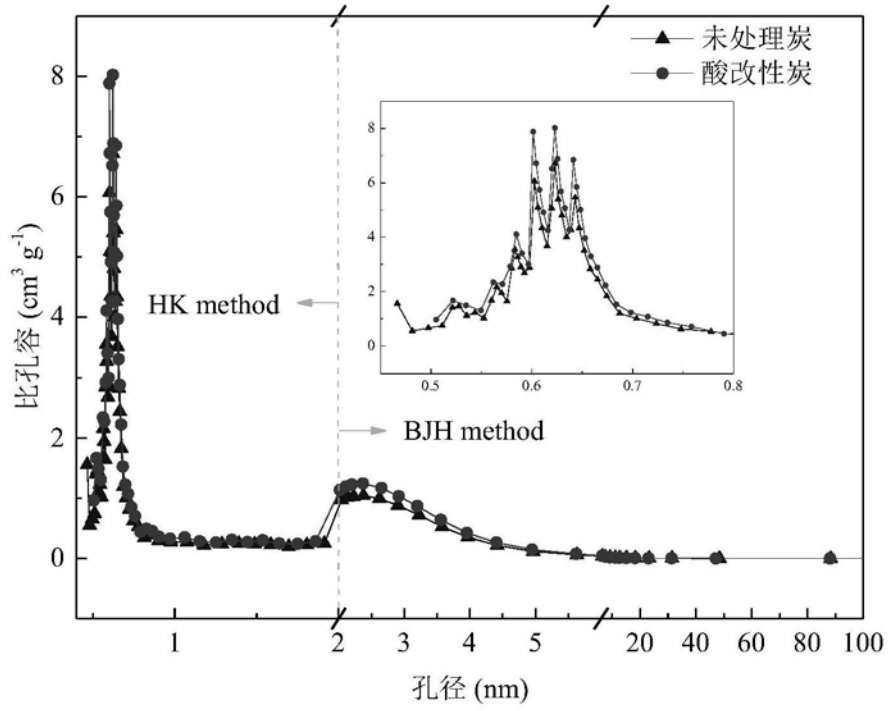


图2

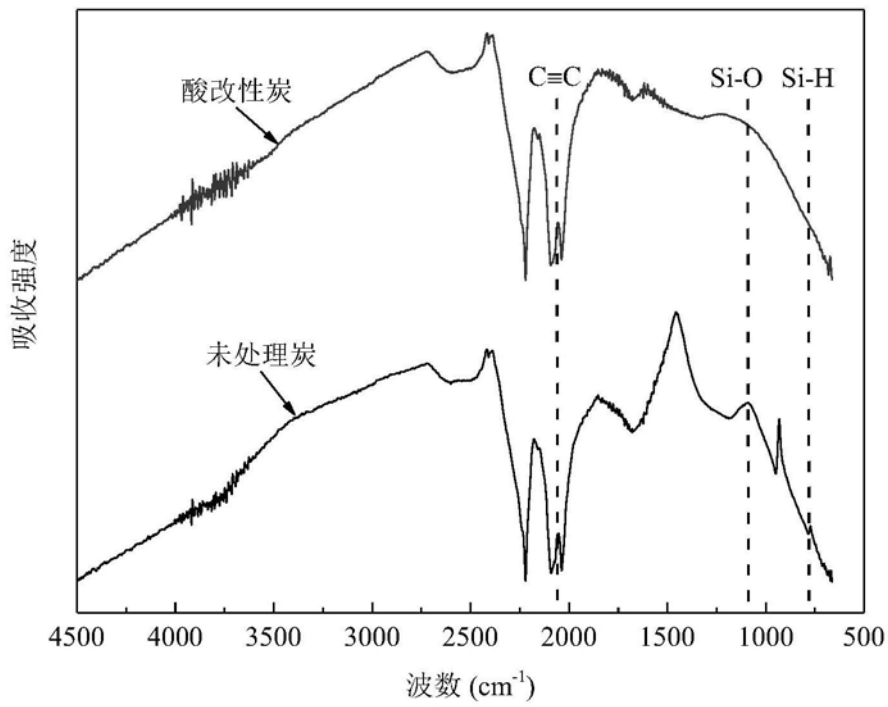


图3

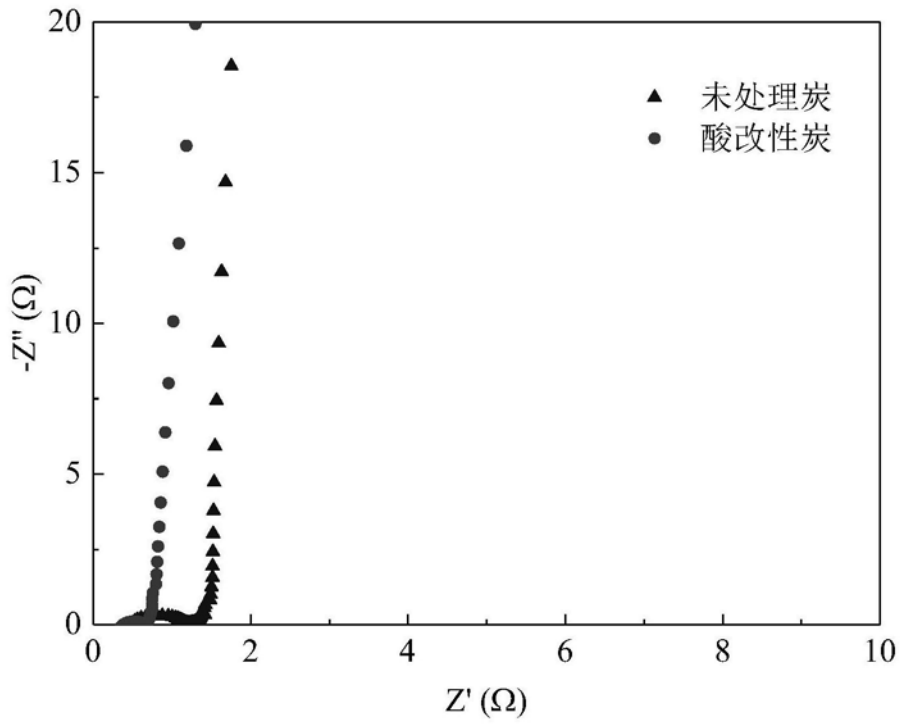


图4

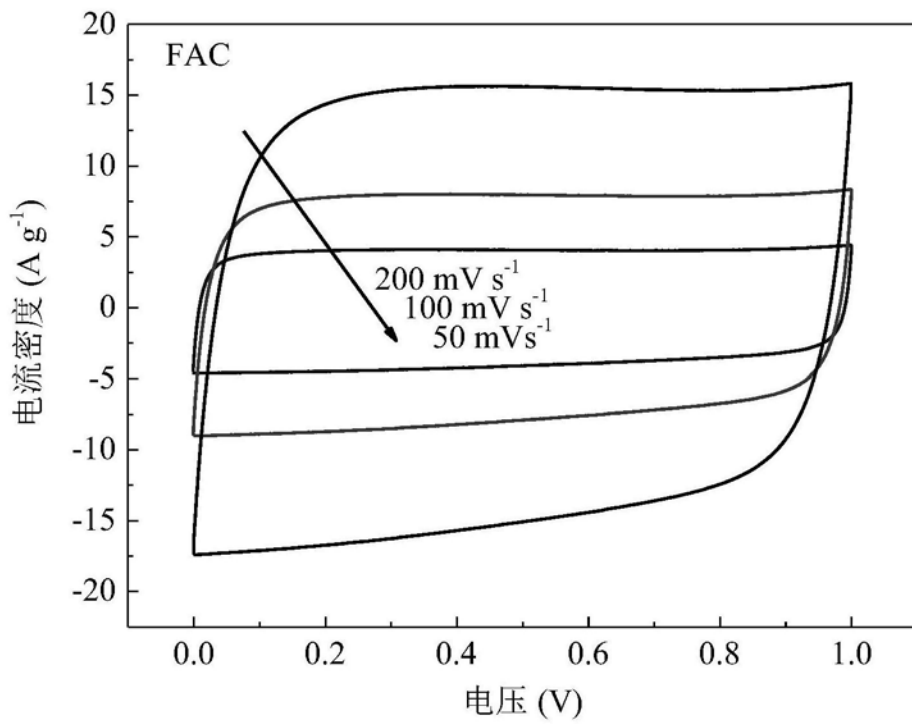


图5

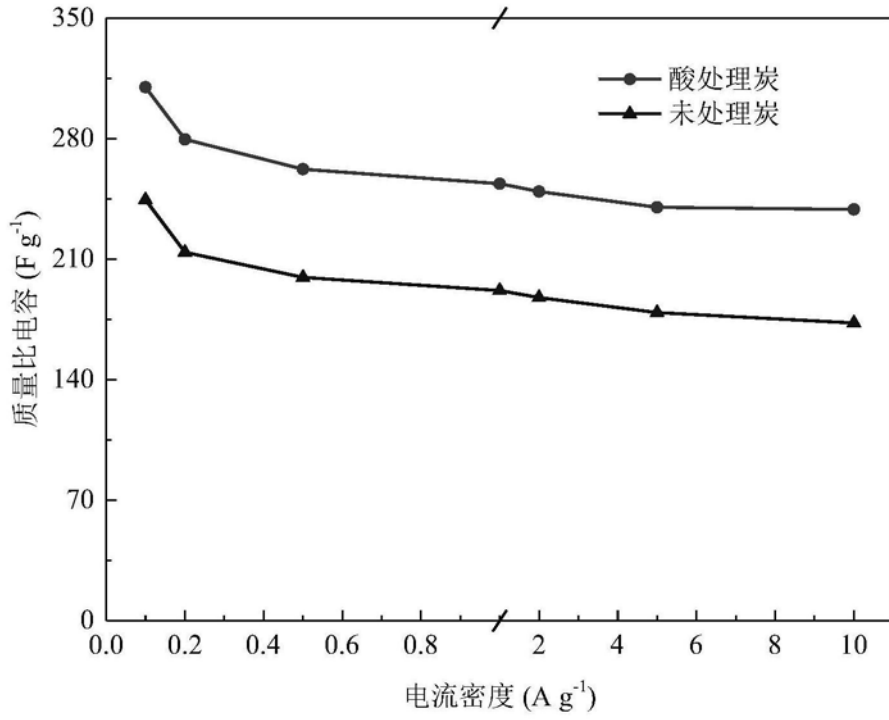


图6

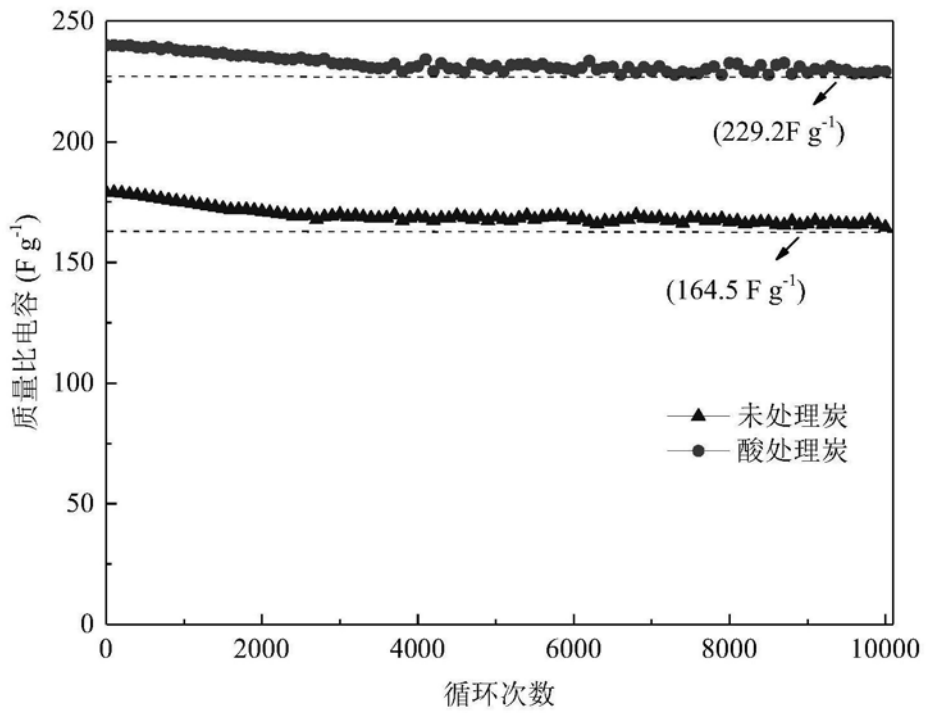


图7