



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106140093 B

(45)授权公告日 2020.04.28

(21)申请号 201510164165.7

B01J 20/30(2006.01)

(22)申请日 2015.04.08

B01D 53/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106140093 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据

10-2014-0145823 2014.10.27 KR

(73)专利权人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

专利权人 起亚自动车株式会社

仁荷大学校产学协力团

(72)发明人 裴臣泰 李雪依 许宁廷 朴秀进

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 陈鹏 李静

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 103626150 A, 2014.03.12,

CN 102553641 A, 2012.07.11,

CN 101304945 A, 2008.11.12,

CN 103922305 A, 2014.07.16,

CN 103922317 A, 2014.07.16,

CN 102365123 A, 2012.02.29,

杜振宇等. “氮掺杂多孔碳的制备及CO₂吸附性能研究”.《第十四届全国青年催化学术会议会议论文集》.2013,第1-2页.

王媛. “石油焦基活性炭的制备改性及其对CO₂的吸附性能”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2014,(第2期),B016-134.

审查员 钟玉姣

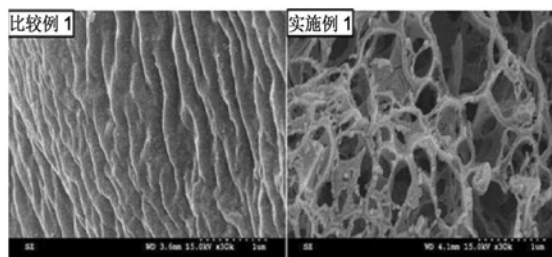
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

活性炭及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及活性炭及其制备方法。公开了活性炭,以全部孔的总体积为基准,活性炭约70vol%至约90vol%的含量包含具有约0.5nm至约0.8nm的直径的微孔,并且具有在其表面上引入的含氮官能团。此外,公开了用于制备活性炭的方法。方法可以包括以下步骤:形成包含碳前体、碱盐、以及含有含氮官能团的有机化合物的反应混合物;以及在氮气的存在下,将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度。



1. 一种活性炭, 包含:

以全部孔的总体积为基准含量为70vol%至90vol%的具有0.5nm至0.8nm的直径的微孔,

其中, 所述活性炭具有在其表面上引入的含氮官能团,

其中, 所述全部孔的体积是从 $2.000\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $2.500\text{cm}^3/\text{g}$,

其中, 所述含氮官能团包括选自由以下组成的组中的至少一种: 用至少一个氨基基团取代的 C_{1-20} 烷基基团、用至少一个氨基基团取代的 C_{3-20} 环烷基基团、以及用至少一个氨基基团取代的 C_{6-20} 芳基基团,

其中, 以所述活性炭的总重量为基准, 在所述含氮官能团中氮的含量为3wt%至10wt%。

2. 根据权利要求1所述的活性炭,

其中, 所述活性炭具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.9\mu\text{m}$ 的直径。

3. 根据权利要求2所述的活性炭,

其中, 以具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.9\mu\text{m}$ 的直径的所述活性炭的总数目的70数目%至90数目%的含量, 包含具有直径为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 的活性炭。

4. 根据权利要求1所述的活性炭,

其中, 所述活性炭具有 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

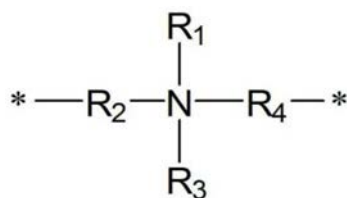
5. 根据权利要求1所述的活性炭,

其中, 所述活性炭具有20mg/g至300mg/g的平均二氧化碳吸附量。

6. 根据权利要求1所述的活性炭,

其中, 所述活性炭的所述表面上的所述含氮官能团的引入由选自由以下官能团组成的组中的至少一种官能团介导: 以下化学式1的官能团、醚官能团和硫醚官能团:

[化学式1]



其中, 在化学式1中,

R_1 和 R_3 相同或不同, 并且独立地是氢或者直链或支链 C_{1-10} 烷基基团; 以及

R_2 和 R_4 相同或不同, 并且独立地是键或者直链或支链 C_{1-10} 亚烷基基团。

7. 一种制备活性炭的方法, 包括以下步骤:

形成反应混合物, 所述反应混合物包含碳前体、碱盐、以及含有含氮官能团的有机化合物; 以及

在氮气的存在下, 将所述反应混合物加热至 800°C 至 1000°C 的温度,

其中, 所述碳前体与所述含有含氮官能团的有机化合物的重量比是从1:2至1:10,

其中, 所述含有含氮官能团的有机化合物包括胺化合物,

其中, 以所述活性炭的总重量为基准, 在所述含氮官能团中氮的含量为3wt%至10wt%,

其中,所述活性炭具有在其表面上引入的含氮官能团。

8.根据权利要求7所述的方法,

其中,所述碱盐与所述含有含氮官能团的有机化合物的重量比是从1:1.5至1:5。

9.根据权利要求7所述的方法,

其中,所述碳前体与所述碱盐的重量比是从1:1.5至1:2.5。

10.根据权利要求7所述的方法,

其中,所述形成反应混合物的步骤在环境温度和环境压力下进行。

11.根据权利要求7所述的方法,

其中,所述碳前体包括选自由以下组成的组中的至少一种:稻壳、椰子壳、陈皮、桔皮、用过的咖啡、以及竹茎。

12.根据权利要求7所述的方法,

其中,所述碱盐包括选自由氢氧化钾、氢氧化钠、以及氢氧化钙组成的组中的至少一种。

13.根据权利要求7所述的方法,进一步包括:

在形成所述反应混合物的步骤之前,粉碎所述碳前体的步骤。

14.根据权利要求7所述的方法,

其中,加热所述反应混合物的步骤进行30分钟至100分钟。

15.一种包括根据权利要求1所述的活性炭的装置。

16.一种包括根据权利要求1所述的活性炭的树脂模制品。

活性炭及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年10月27日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2014-0145823号的优先权权益,通过引用将其全部内容结合于此。

技术领域

[0003] 本发明涉及活性炭及其制备方法。特别地,活性炭可以具有均匀的粒径并且包含大量的微孔,从而具有高比表面积。因此,活性炭可以具有增加的二氧化碳吸附。此外,制备具有改善的二氧化碳的选择性吸附和尺寸均匀的微孔的活性炭的方法可以通过简单工艺而以高产率使用低成本原料。

背景技术

[0004] 近来,由于诸如化石燃料枯竭、温室气体排放等问题,使得随着对绿色车辆关注的逐渐增加,已经积极地进行了关于电动车辆的研究。

[0005] 特别地,当分别进行空气调节或加热时,电动车辆需要PTC(正温度系数)加热剂和冷却剂压缩动力,这是因为与内燃机车辆不同,它们不具有用于加热的废热(发动机冷却水)和用于压缩空气调节冷却剂的发动机动力,因此消耗了额外的动力,并且续驶里程会降低约30%至约50%。

[0006] 因此,为了防止续驶里程降低,已经提出了最大地阻止引入外部空气以保存空气调节/加热车辆的内部空气的方法。然而,在这种情况下,由于乘客排放的二氧化碳,使得车辆中的二氧化碳浓度会增加,并且因此在驾驶车辆过程中可能出现严重安全问题。

[0007] 为了解决该问题,已经开发了能够吸收二氧化碳的活性炭,以便控制车辆中二氧化碳的量。

[0008] 活性炭是可以制备成具有强吸附性的碳,并且活性炭可以通过大比表面积而具有强吸附性。

[0009] 然而,不能获得空气中二氧化碳的选择性吸附,并且活性炭中的孔径分布可能太宽,并且因此吸附能力会不一致。

[0010] 因此,需要开发这样一种活性炭:其可以包含大量的均匀微孔,选择性吸附二氧化碳,并且具有均匀的粒径。

[0011] 在该背景部分中公开的以上信息仅用于增强对本发明的背景的理解,并且因此,背景部分可以包含并不构成这个国家中对于本领域的普通技术人员来说已知的现有技术的信息。

发明内容

[0012] 本发明提供了可以具有均匀的粒径并且包含大量的微孔,从而提供高比表面积的活性炭。此外,活性炭可以具有增加的二氧化碳吸附量。

[0013] 在本发明的一个方面,提供了活性炭。

[0014] 在一种示例性实施方式中,活性炭可以以全部孔的约70vol%至约90vol%的含量包含具有约0.5nm至约0.8nm的直径的微孔。特别地,活性炭可以具有在其表面上引入的含氮官能团。

[0015] 全部孔的体积(总孔体积)可以为约2.000cm³/g至约2.500cm³/g。

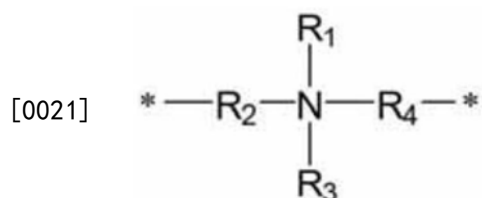
[0016] 活性炭可以具有约0.01μm至约0.9μm的直径。此外,可以以具有约0.01μm至约0.9μm的直径的活性炭的总数目的70数目%至90数目%的含量,包含具有约0.1μm至约0.5μm的直径的活性炭。

[0017] 活性炭可以具有约3000m²/g至约4000m²/g的比表面积。

[0018] 活性炭可以具有约20mg/g至约300mg/g的平均二氧化碳吸附量。

[0019] 含氮官能团可以包括选自由以下组成的组中的至少一种:用至少一个氨基基团取代的C₁₋₂₀烷基基团、用至少一个氨基基团取代的C₃₋₂₀环烷基基团、以及用至少一个氨基基团取代的C₆₋₂₀芳基基团。活性炭表面上含氮官能团的引入可以由选自由以下官能团组成的组中的至少一种官能团介导:以下化学式1的官能团、醚官能团和硫醚官能团,

[0020] [化学式1]



[0022] 其中,在化学式1中,R₁和R₃相同或不同,并且独立地是氢或者直链或支链C₁₋₁₀烷基基团;R₂和R₄相同或不同,并且独立地是键或者直链或支链C₁₋₁₀亚烷基基团。特别地,以活性炭的总重量为基准,在含氮官能团中氮的含量可以是约3wt%至10wt%。

[0023] 在本发明的另一个方面,提供了用于制备具有改善的二氧化碳选择性吸附和尺寸均匀的微孔的活性炭的方法。该方法可以使用低成本原料,通过简单工艺而以高产率提供活性炭。

[0024] 在一种示例性实施方式中,该方法可以包括以下步骤:形成包含碳前体、碱盐(碱金属盐)(alkali salt)、以及含有含氮官能团的有机化合物的反应混合物;以及在氮气的存在下,将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度。

[0025] 碱盐与含有含氮官能团的有机化合物的重量比可以是约1:1.5至约1:5。此外,碳前体与碱盐的重量比可以是约1:1.5至约1:2.5。此外,碳前体与含有含氮官能团的有机化合物的重量比可以是约1:2至约1:10。

[0026] 形成反应混合物的步骤在环境温度和環境压力下进行。特别地,当形成反应混合物时,碳前体可以包括选自由以下组成的组中的至少一种:稻壳、椰子壳、陈皮(tangerine peel)、桔皮、用过的咖啡(exhausted coffee)、以及竹茎。此外,碱盐可以包括选自由氢氧化钾、氢氧化钠、以及氢氧化钙组成的组中的至少一种。

[0027] 在形成反应混合物的步骤之前,该方法可以进一步包括将碳前体粉碎的步骤。

[0028] 加热反应混合物的步骤可以进行约30分钟至约100分钟。

[0029] 此外,提供了包括如在本文描述的活性炭的装置。又进一步地,提供了包括如在本文描述的活性炭的树脂模制品。

[0030] 以下公开了本发明的其他方面。

附图说明

[0031] 结合附图,从以下的详细描述将更清楚地理解本发明的以上和其他目的、特征以及优点,其中:

[0032] 图1示出了在根据本发明的一种示例性实施方式的实施例1中制备的示例性活性炭以及在现有技术中的比较例1中制备的活性炭的示例性SEM图像。

[0033] 图2示出了在根据本发明的一种示例性实施方式的实施例1中制备的示例性活性炭以及在现有技术中的比较例1中制备的活性炭的示例性粒径分布。

具体实施方式

[0034] 本文中使用的术语仅是为了描述具体实施方式的目的,而不旨在进行限制。除非上下文另外明确说明,否则,如在本文中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”旨在也包括复数形式。将进一步理解,当用在本说明书中时,术语“包含”、“包括”、“具有”等说明存在所陈述的特征、区域、整体、步骤、操作、要素、和/或组件,但不排除存在或添加一个或多个其他的特征、区域、整体、步骤、操作、要素、组件、和/或它们的组合。

[0035] 进一步地,除非明确指出或根据上下文显而易见,否则,如在本文中使用的,将术语“约”理解为在本领域中正常公差的范围内,例如,在平均值的2个标准偏差内。可以将“约”理解为在所述值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%内。除非从上下文另外清楚,否则本文中提供的所有数值由术语“约”修饰。

[0036] 在本发明的一个方面,以全部孔的总体积为基准,提供了可以以70vol%至90vol%的含量包含具有约0.5nm至约0.8nm的直径的微孔的活性炭。活性炭可以具有在其表面上引入的含氮官能团。

[0037] 进一步地,在本发明的另一个方面,提供了包括以下步骤的用于制备活性炭的方法:形成包含碳前体、碱盐、以及含有含氮官能团的有机化合物的反应混合物;以及在氮气的存在下,将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度。

[0038] 在下文中,将解释说明说明根据本发明的具体实施方式的活性炭及其制备方法。

[0039] 根据本发明的一种示例性实施方式,活性炭以全部孔的约70vol%至约90vol%的含量包含具有约0.5nm至约0.8nm的直径的微孔。活性炭可以具有在表面上引入的含氮官能团。

[0040] 本发明的发明人已经通过实验确认,当使用以上说明的特定活性炭时,由于其包含大量的微孔,并且因此具有高比表面积,使得能够增加吸附量;并且可以引入含氮官能团以通过电子供体/受体反应(酸/碱反应)来改善二氧化碳的选择性吸附;并且进一步地,由于活性炭具有均匀的粒径,因此能够获得适当的加工。

[0041] 对活性炭中包含的孔的形状和直径的实例没有特别限制,并且根据直径可以将其分类为微孔、介孔、以及大孔。微孔具有约0.5nm至约0.8nm的直径。介孔具有约2nm至约50nm的直径。大孔具有约大于50nm的直径。

[0042] 特别地,以全部孔的总体积为基准,活性炭可以以约70vol%至约90vol%,或特别地,约74vol%至约80vol%的含量包含具有约0.5nm至约0.8nm的直径的微孔。

[0043] 换句话说,在活性炭中分布的全部孔中,可以以约70vol%至约90vol%,或特别地,约74vol%至约80vol%的含量包含具有约0.5nm至约0.8nm的直径的微孔。

[0044] 当微孔的含量小于全部孔的约70vol%时,活性炭中形成的孔径不能规则地分布,会包含大含量的介孔,并且孔径分布变宽,因而二氧化碳吸附能力可能不一致。

[0045] 全部孔的体积可以是约2.000cm³/g至约2.500cm³/g,从约2.050cm³/g至约2.400cm³/g,或特别地,从约2.100cm³/g至约2.200cm³/g。如在本文中使用的全部孔的体积(总孔体积)是指在单位质量的活性炭中包含的全部孔的体积的总和。

[0046] 例如,孔可以包括微孔、介孔、以及大孔。

[0047] 当全部孔的体积小于约2.000cm³/g时,活性炭可能不具有足够的表面积,并且吸附能力会降低。

[0048] 活性炭可以具有约0.01μm至约0.9μm,或特别地,约0.05μm至约0.8μm的直径。

[0049] 此外,在具有约0.01μm至约0.9μm的直径的活性炭中,可以以约70数目%至约90数目%,或特别地,约75数目%至约88数目%的含量包含具有约0.1μm至约0.5μm的直径的活性炭。

[0050] 特别地,活性炭的直径分布可以形成约0.01μm至约0.9μm范围内的正态分布,如在图2中示出的。

[0051] 因此,由于活性炭的直径在窄范围内呈现均匀性,当将活性炭应用于产品时,可以改善模塑性并且可以大幅度改善性能。

[0052] 此外,在活性炭的表面上可以引入含氮官能团。

[0053] 由于在活性炭表面上引入了含氮官能团,使得含氮官能团可以作为亲二氧化碳活性部位,并且选择性地将二氧化碳引入到孔中,从而快速诱导吸附。

[0054] 活性炭表面可以包括活性炭在其上接触外部空气的所有表面,并且其可以包括活性炭中包含的孔在其上接触外部空气的表面。

[0055] 含氮官能团是指包含至少一个氮原子的所有官能团。

[0056] 特别地,含氮官能团可以包括选自以下组成的组中的至少一种:用至少一个氨基基团取代的C₁₋₂₀烷基基团、用至少一个氨基基团取代的C₃₋₂₀环烷基基团、以及用至少一个氨基基团取代的C₆₋₂₀芳基基团,并且特别地,可以使用用至少一个氨基基团取代的C₁₋₂₀烷基基团。

[0057] 烷基基团可以是具有1至20个,或1至10个,或1至6个碳原子的直链或支链饱和一价烃部分(hydrocarbon moiety)。

[0058] 烷基基团可以包括用以下描述的特定取代基取代的那些,以及未取代的那些。

[0059] 对烷基基团没有特别限制,但例如其可以包括甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、十二烷基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、碘甲基、溴甲基等。

[0060] 环烷基基团是指3至20个,或3至12个环碳原子的饱和或不饱和的非芳香族一价单环、双环、或三环烃部分(hydrocarbon moiety),所述环烷基基团可以是未取代的或用以下描述的特定取代基取代的。

[0061] 例如,环烷基基团可以包括环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环辛基、十氢萘基、金刚烷基、降冰片基(即,[2,2,2]庚-5-烯基)等。

[0062] 芳基基团是指具有6至20个,或6至12个环原子的一价单环、双环、或三环芳香族烃部分,所述芳基基团可以是未取代的或用以下描述的具体取代基取代的。

[0063] 芳基基团的实例可以包括苯基、萘基、茛基等。

[0064] 以上说明的取代基是‘取代或未取代的’的描述是指包括用特定取代基取代的那些以及每个取代基本身。

[0065] 除非在本文中另外指出,否则各取代基可以进一步用其取代的取代基的实例可以包括卤素、烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、芳基、卤代芳基、芳烷基、卤代芳烷基、烷氧基、卤代烷氧基、羰氧基、卤代羰氧基、芳氧基、卤代芳氧基、甲硅烷基、甲硅烷氧基,或含氧、含氮、含硫、含硅、或含硼的极性官能团等。

[0066] 可以用1个或更多,或1至5个氨基基团取代上述的烷基基团、环烷基基团、或芳基基团。

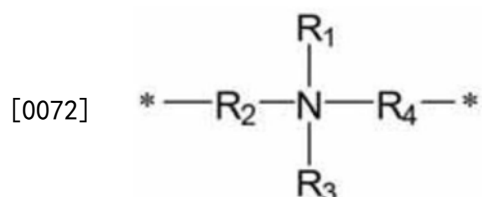
[0067] 氨基基团是指其中从包含一个氮和3个氢原子的氨中除去一个氢原子的官能团。

[0068] 氨基基团取代的位置没有特别限制,并且其可以在烷基基团、环烷基基团、或芳基基团中包含的所有碳原子处取代。

[0069] 用至少一个氨基基团取代的C₁₋₂₀烷基基团没有特别限制,但例如其可以包括用一个氨基基团取代的C₁₋₁₀烷基基团,并且特别地,在末端用一个氨基基团取代的乙基基团。

[0070] 活性炭表面上含氮官能团的引入可以由选自以下官能团组成的组中的至少一种官能团介导:以下化学式1的官能团、醚官能团和硫醚官能团。

[0071] [化学式1]

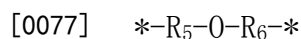


[0073] 在化学式1中,R₁和R₃可以相同或不同,并且可以独立地是氢或者直链或支链C₁₋₁₀烷基基团,并且每一个都可以是氢。R₂和R₄可以相同或不同,并且可以独立地是键或者直链或支链C₁₋₁₀亚烷基基团,并且每一个都可以是键。

[0074] 尽管对直链或支链C₁₋₁₀亚烷基基团的实例没有特别限制,但例如可以使用亚甲基基团或亚乙基基团。

[0075] 醚官能团可以包括以下化学式2的官能团。

[0076] [化学式2]

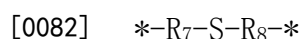


[0078] 在化学式2中,R₅和R₆可以相同或不同,并且可以独立地是键或者直链或支链C₁₋₁₀亚烷基基团。

[0079] 尽管直链或支链C₁₋₁₀亚烷基基团的实例没有特别限制,但例如可以使用亚甲基基团或亚乙基基团。

[0080] 进一步地,硫醚官能团可以包括以下化学式3的官能团。

[0081] [化学式3]



[0083] 在化学式3中, R_7 和 R_8 可以相同或不同,并且可以独立地是键或者直链或支链 C_{1-10} 亚烷基基团。

[0084] 尽管直链或支链 C_{1-10} 亚烷基基团的实例没有特别限制,但例如可以使用亚甲基基团或亚乙基基团。

[0085] 以活性炭的重量为基准,在含氮官能团中包含的氮的含量可以是约3wt%至约10wt%,从约4wt%至约6wt%,或特别地,从约4.5wt%至约5wt%。

[0086] 以活性炭的重量为基准,当在含氮官能团中包含的氮的含量大幅度降低至小于约3wt%时,会降低活性炭的二氧化碳选择吸附性。

[0087] 以活性炭的重量为基准,当在含氮官能团中包含的氮的含量大于约10wt%时,会堵塞活性炭中的微孔或孔壁可能坍塌,因而微孔减少会影响二氧化碳吸附。

[0088] 活性炭可以具有约3000m²/g至约4000m²/g,约3200m²/g至约3800m²/g,或特别地,约3400m²/g至约3500m²/g的比表面积。如在本文中使用的,比表面积是指单位质量的表面积。

[0089] 当活性炭的比表面积大幅度减少至小于约3000m²/g时,会显著降低活性炭的吸附性。

[0090] 具体地,活性炭的平均二氧化碳吸附量可以是约20mg/g至约300mg/g,从约23mg/g至约200mg/g,或特别地,从约24mg/g至约50mg/g。

[0091] 可以将活性炭用作净水器滤芯、车辆空调过滤器、超级电容器电极等。可替换地,可以使用活性炭本身,或其可以与粘合剂树脂组合并且以树脂模制品的形式使用。当其以树脂模制品的形式使用时,其可以以小球或颗粒的形式使用。

[0092] 根据本发明的另一个方面,提供了制备活性炭的方法。

[0093] 在一种示例性实施方式中,该方法可以包括以下步骤:形成包含碳前体、碱盐、以及含有含氮官能团的有机化合物的反应混合物;以及在氮气的存在下,将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度。

[0094] 本发明的发明人已经通过实验证明,当使用以上说明的活性炭的制备方法时,由于使用了廉价的碳前体使得能够降低生产成本;并且通过以下简单工艺可以形成大量的微孔:使碳前体、碱盐、以及包含含氮官能团的有机化合物混合,以及加热混合物;另外,能够以高产率制备具有改善的二氧化碳的选择吸附性,从而完成本发明。

[0095] 特别地,碱盐与包含含氮官能团的有机化合物的重量比可以是约1:1.5至约1:5,从约1:1.8至约1:3,或特别地,从约1:2.0至约1:2.5。

[0096] 通过使碱盐与包含含氮官能团的有机化合物混合,可以通过一步法将包含含氮官能团的有机化合物键合至活性炭的表面。

[0097] 当碱盐与包含含氮官能团的有机化合物的重量比小于约1:1.5时,可能不能充分地键合包含含氮官能团的有机化合物;并且当碱盐与包含含氮官能团的有机化合物的重量比大于约1:5时,可能过量地键合包含含氮官能团的有机化合物,从而减小了活性炭的比表面积。

[0098] 碳前体与碱盐的重量比可以是约1:1.5至约1:2.5,从约1:1.8至约1:2.2,或特别地,从约1:1.9至约1:2.1。

[0099] 通过在加热混合物时使碳前体与碱盐混合,可以蒸发并且除去碳前体中包含的碱

盐,并且碱盐存在的部位可以仍然作为孔,从而形成活性炭内部的孔。

[0100] 当碳前体与碱盐的重量比大于约1:2.5时,由于过量的碱盐,使得通过碳前体与碱盐的反应,碳前体可能过度坍塌,并且因此,介孔可能超过微孔而是主要的,产率可能降低并且可能产生环境污染。

[0101] 当碳前体与碱盐的重量比小于约1:1.5时,与碳前体反应的碱盐的量可能大幅度减少,使得不能最大限度地形成微孔。

[0102] 碳前体与包含含氮官能团的有机化合物的重量比可以是从约1:2至约1:10,从约1:3至约1:8,或特别地,从约1:4至约1:5。

[0103] 在热处理工艺中,通过使碳前体与包含含氮官能团的有机化合物混合,在活性炭的表面上可以引入包含含氮官能团的有机化合物,同时形成孔。

[0104] 当碳前体与包含含氮官能团的有机化合物的重量比大于约1:10时,可能抑制活性炭的微孔的形成。

[0105] 当碳前体与包含含氮官能团的有机化合物的重量比小于约1:2时,由于在活性炭的表面上键合的包含含氮官能团的有机化合物的含量减少,使得可能降低活性炭的二氧化碳吸附性。

[0106] 形成包含碳前体、碱盐、以及包含含氮官能团的有机化合物的反应混合物的步骤可以在环境温度和环境压力下进行。

[0107] 环境温度可以指约20℃至约30℃的气温,并且环境压力可以指大气压。

[0108] 由于形成包含碳前体、碱盐、以及包含含氮官能团的有机化合物的反应混合物的步骤在环境温度和环境压力下进行,因此在进行加热之前,可以充分地混合反应混合物,并且可以简化整个工艺。

[0109] 作为碳前体,可以使用稻壳、椰子壳、陈皮(tangerine peel)、桔皮(orange peel)、用过的咖啡(exhausted coffee)、竹茎、或它们的混合物。碳前体可以获得自植物如水稻、椰子树、柑橘树、桔树、咖啡、竹子等,并且可以使用包含碳成分的那些而没有特别限制。例如,可以使用稻壳,并且可以在不进行热处理的情况下使用稻壳。

[0110] 由于碳前体是通常能得到的,因此使用碳前体可以降低活性炭的生产成本。

[0111] 碱盐可以包括氢氧化钾、氢氧化钠、以及氢氧化钙,或它们的混合物。在本文中使用的碱盐(alkali salt)是指其水溶液包括碱金属(alkali metal)的化合物,并且形成的孔的尺寸和比表面积可以随碱金属的种类而改变。优选地,碱盐包括碱和盐。特别优选,在本文中使用的碱盐(alkali salt)是指其水溶液包括碱金属和/或碱土金属的化合物。

[0112] 尽管对包含含氮官能团的有机化合物的实例没有特别限制,但例如其可以包括胺化合物。

[0113] 如上所描述,通过使用包含含氮官能团的有机化合物,在活性炭的表面上可以引入含氮官能团,并且含氮官能团可以作为诱导吸附二氧化碳气体的亲二氧化碳吸附位点,从而改善活性炭的二氧化碳选择吸附性。

[0114] 尽管对胺化合物的实例没有特别限制,但例如可以使用单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺、乙二胺等,并且优选地,可以使用乙二胺。

[0115] 通过使碳前体、碱盐、以及包含含氮官能团的有机化合物混合形成的反应混合物可以进一步包含溶剂。

[0116] 尽管对溶剂的实例没有特别限制,但例如可以使用蒸馏水、甲醇、乙醇、或它们的混合物,并且优选地,可以以约1:1的体积比使用蒸馏水和乙醇的混合溶剂。对溶剂的量也没有特别限制,并且例如,可以以约20ml至约100ml的量使用溶剂。

[0117] 在形成反应混合物的步骤之前,该方法可以进一步包括粉碎碳前体的步骤。

[0118] 在粉碎碳前体的步骤中,可以制备具有均匀的粒径并且不含杂质的高质量活性炭。

[0119] 特别地,在粉碎碳前体的步骤中,尽管对粉碎碳前体的方法没有特别限制,但例如可以使用球磨机粉碎方法。

[0120] 例如,球磨机粉碎方法可以包括使具有约1mm至约20mm的直径的氧化锆与碳前体以约10:1至约1000:1的比例混合,并且以约100rpm至约500rpm,将混合物粉碎约30分钟至约5小时。

[0121] 在粉碎碳前体的步骤之后,该方法可以进一步包括用酸性溶液处理磨碎的碳前体的步骤。

[0122] 在用酸性溶液处理粉碎的碳前体的步骤中,尽管对酸性溶液的实例没有特别限制,但例如可以使用约1%至约10%的浓度的氢氟酸溶液,或约0.1M至约2M的浓度的盐酸溶液等。

[0123] 通过用酸性溶液处理粉碎的碳前体,可以洗涤粉碎的碳前体以制备不含杂质的高质量活性炭。

[0124] 粉碎碳前体的步骤和用酸性溶液处理粉碎的碳前体的步骤可以在环境温度和环境下进行。

[0125] 因此,与相关技术相比,可以简化示例性方法的整个工艺。

[0126] 同时,制备活性炭的方法可以包括在氮气的存在下,在约800℃至约1000℃的温度下加热反应混合物的步骤。

[0127] 由于制备活性炭的方法包括在氮气的存在下,将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度的步骤,因此可以同时加热包含碳前体、碱盐、以及包含含氮官能团的有机化合物的混合物,并且因此碱盐的蒸发和包含含氮官能团的有机化合物的引入可以同时进行,并且因此,通过一步法可以制备足够量的包含含氮官能团的有机化合物引入到其中的高微孔活性炭。

[0128] 在氮气的存在下将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度的步骤中,通过使用氮气(N₂),可以使其中进行热处理的管式炉的管道(tube pipe)的气氛成为惰性的,能够去除氧气,并且因此可以防止碳前体氧化并且汽化为二氧化碳。

[0129] 氮气的压力可以是约0.5atm至约1.5atm,或特别地,从约0.8atm至约1.2atm,并且尽管对注入氮气的方法没有特别限制,但例如可以使用约100cc/min至约1000cc/min的速度下的注射和排出方法。

[0130] 因此,可以将合成工艺中产生的另外的蒸发物质一起排出。

[0131] 在将混合物加热至约800℃至约1000℃,约850℃至约950℃,或特别地,约880℃至约920℃的温度的步骤中,当混合物的热处理温度小于约800℃时,可能不能充分蒸发碱盐,并且当热处理温度大于约1000℃时,可能大幅度降低活性炭的产率。

[0132] 尽管对将混合物加热至约800℃至约1000℃的温度的时间没有特别限制,但例如

可以将其加热约30分钟至约100分钟,或特别地,约60分钟至约95分钟。

[0133] 在氮气的存在下将反应混合物加热至约800℃至约1000℃的温度的步骤之前,该方法可以进一步包括以约0.5℃/min至约10℃/min的速度,或特别地,以约1.5℃/min至约3℃/min的速度升高反应混合物的温度的步骤。

[0134] 当温度升高的速率小于约0.5℃/min时,会大幅度增加能量消耗,并且当温度升高的速率大于约10℃/min时,会降低活性炭的产率。

[0135] 必要时,制备活性炭的方法可以进一步包括洗涤或干燥步骤。

[0136] 洗涤或干燥方法没有特别限制,并且可以使用但不限于相关技术领域中已知的各种方法。

[0137] <实施例:制备活性炭>

[0138] 实施例1

[0139] 在环境温度和环境压力下,使具有约5mm的直径的氧化锆球与具有约10mm的直径的氧化锆球以约3:7的体积比混合,以制备氧化锆球混合物。然后,使混合的氧化锆球与稻壳以约100:1的体积比混合,并且在约300rpm下将混合物粉碎约1小时。

[0140] 将粉碎的稻壳在约5%的氢氟酸溶液和约1M的盐酸溶液中顺序洗涤,并且在真空烘箱中干燥。

[0141] 在环境温度和环境压力下,将约1g的干燥稻壳和约2g的氢氧化钾(KOH)放置在约50ml的具有约1:1的乙醇与蒸馏水的体积比的乙醇水溶液中,然后,作为含氮化合物,将约4.495g(5ml)的乙二胺(EDA)缓慢地滴加在其中并且搅拌,并且在约60℃的温度下在真空烘箱中加热混合物。

[0142] 之后,将稻壳、氢氧化钾、以及乙二胺的混合物放置在管式电加热炉中,在氮气(N₂)气氛下,以约2℃/min的速率将混合物的温度升高至约900℃并且维持约90分钟,然后冷却至室温,从而制备活性炭。

[0143] 将活性炭用约1M的盐酸溶液和蒸馏水洗涤,并且在约120℃的温度下完全干燥约12小时或更长。

[0144] <比较例:制备活性炭>

[0145] 比较例1

[0146] 除了使用未粉碎的稻壳并且没有使用氢氧化钾和乙二胺之外,通过与实施例1相同的方法制备活性炭。

[0147] 比较例2

[0148] 除了没有使用氢氧化钾和乙二胺之外,通过与实施例1相同的方法制备活性炭。

[0149] 比较例3

[0150] 除了没有使用乙二胺之外,通过与实施例1相同的方法制备活性炭。

[0151] <实验性实施例:测量在实施例和比较例中获得的活性炭的物理性能>

[0152] 如下测量实施例和比较例中获得的活性炭的物理性能,并且在以下表1和表2中示出了结果。

[0153] 1.比表面积(m²/g)

[0154] 将在实施例1和比较例1至3中获得的各活性炭在约200℃的温度下排气约12小时,直至剩余压力变成约10⁻³托或更小。

[0155] 其后,将约0.1g的活性炭放置在约77K下的液氮气氛下,并且使用BEL-HP (BEL Co.) 装置,利用氮气作为被吸附物,测定吸附量。

[0156] 对于其中氮气的相对压力(分压力/饱和蒸汽压)是约0.1至约0.3的范围内的吸附量,使用布鲁诺-埃梅特-特勒方程式(Brunauer-Emmett-Teller equation)转换参数,然后使用直线的斜率测定比表面积,并且在以下表1中示出。

[0157] 2.微孔率(%)

[0158] 将在实施例1和比较例1至3中获得的约0.1g的活性炭放置在约77K的温度下的液氮气氛下,并且使用BEL-HP (BEL Co.) 装置,利用氮气作为被吸附物,测定吸附量。

[0159] 当相对压力(分压力/饱和蒸汽压)是约0.99时,由吸附量计算总孔体积,并且使用杜比宁-兰德科维奇(Dubinin-Radushkevich) (D-R) 方程计算微孔体积。

[0160] 在全部孔中,微孔是指具有约0.5nm至约0.8nm的直径的孔,并且使用总孔体积和微孔体积以测定在以下表1中示出的微孔率。

[0161] 3.产率(%)

[0162] 在约25℃的温度下,利用TP-214(丹佛分析天平公司(Denver Analytical Balance Company))装置,分别测定在约120℃的温度下干燥约12小时的稻壳的质量和在实施例1和比较例1至3中获得的活性炭的质量,通过质量变化测定产率并且在以下表1中示出。

[0163] 4.粒径分布

[0164] 将在实施例1和比较例1中获得的约0.01g的活性炭放置在约100ml的蒸馏水中,并且进行超声波分散约5分钟。用激光射线照射获得的溶液,用Microtrac (Microtrac Company) 装置测定产生的表面电流(surface current),并且转换参数以测量在图2中示出的粒径分布。

[0165] 5.氮含量(wt%)

[0166] 对于在实施例1和比较例1至3中获得的活性炭,使用Al K α 辐射,通过射线光电子光谱法测定氮含量,并且在以下表2中示出。

[0167] 6.平均二氧化碳吸附量(mg/g)

[0168] 将在实施例1和比较例1至3中获得的各活性炭在约200℃的温度下排气约6小时,直至剩余压力变成约 10^{-3} 托或更小。

[0169] 其后,对于约0.1g的活性炭,在约25℃的温度和约1atm的压力下,使用BEL-HP (BEL Co.) 装置,利用二氧化碳气体作为被吸附物测定吸附量。

[0170] 重复该过程5次以测定在以下表2中示出的平均二氧化碳吸附量。

[0171] 【表1】

[0172] 在实施例1和比较例1至3中制备的活性炭的物理性能的测量结果

[0173]

	比表面积 (m ² /g)	总孔体积 (cm ³ /g)	微孔体积 (cm ³ /g)	微孔率 (%)	产率 (%)
实施例1	3420	2.105	1.598	76.0	38.7
比较例1	16	0.031	0	0	-
比较例2	56	0.075	0.010	13.3	-
比较例3	2950	1.910	1.177	61.6	29.3

[0174] 如在表1中示出的,在实施例1中制备的活性炭表现出约76%的高微孔率,并且因而表现出约3420m²/g的高比表面积,而仅使用未粉碎的稻壳制备的比较例1的活性炭没有产生微孔,并且仅使用粉碎的稻壳制备的比较例2的活性炭表现出约13.3%的非常低的微孔率和约56m²/g的低比表面积。

[0175] 此外,通过用氢氧化钾处理粉碎的稻壳制备的比较例3的活性炭表现出约61.6%的微孔率。

[0176] 因此,通过没有用氢氧化钾处理的比较例1和2的活性炭的微孔率的减少,通过用氢氧化钾处理稻壳的工艺可以增加活性炭中微孔的形成。

[0177] 比较没有用乙二胺处理的比较例3与实施例1,通过添加乙二胺可以增加微孔率和比表面积。

[0178] 【表2】

[0179] 实施例1和比较例1至3的活性炭的物理性能的测量结果

[0180]		氮含量 (wt %)	平均二氧化碳吸附量 (mg/g)
	实施例1	4.78	24.7
	比较例1	0	2
	比较例2	0.12	10
	比较例3	2.57	19.8

[0181] 如在表2中示出的,实施例1的活性炭包含约4.78wt%的氮,因而与比较例1至3相比,表现出较高的氮含量。

[0182] 此外,测量的实施例1的活性炭的平均二氧化碳吸附量为约24.7mg/g,其与比较例1至3相比更大。

[0183] 因此,实施例1的活性炭具有能够作为亲二氧化碳吸附部位的增加的氮含量,因而可以具有改善的二氧化碳吸附能力。

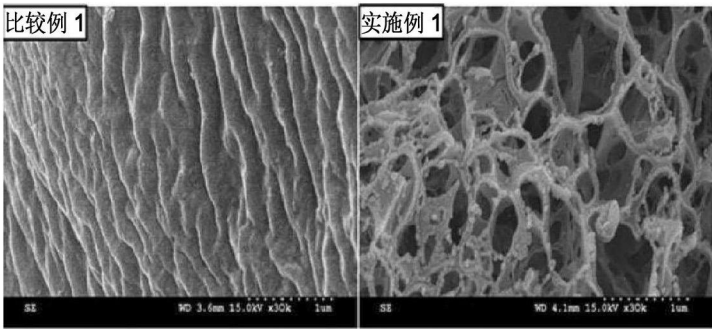


图1

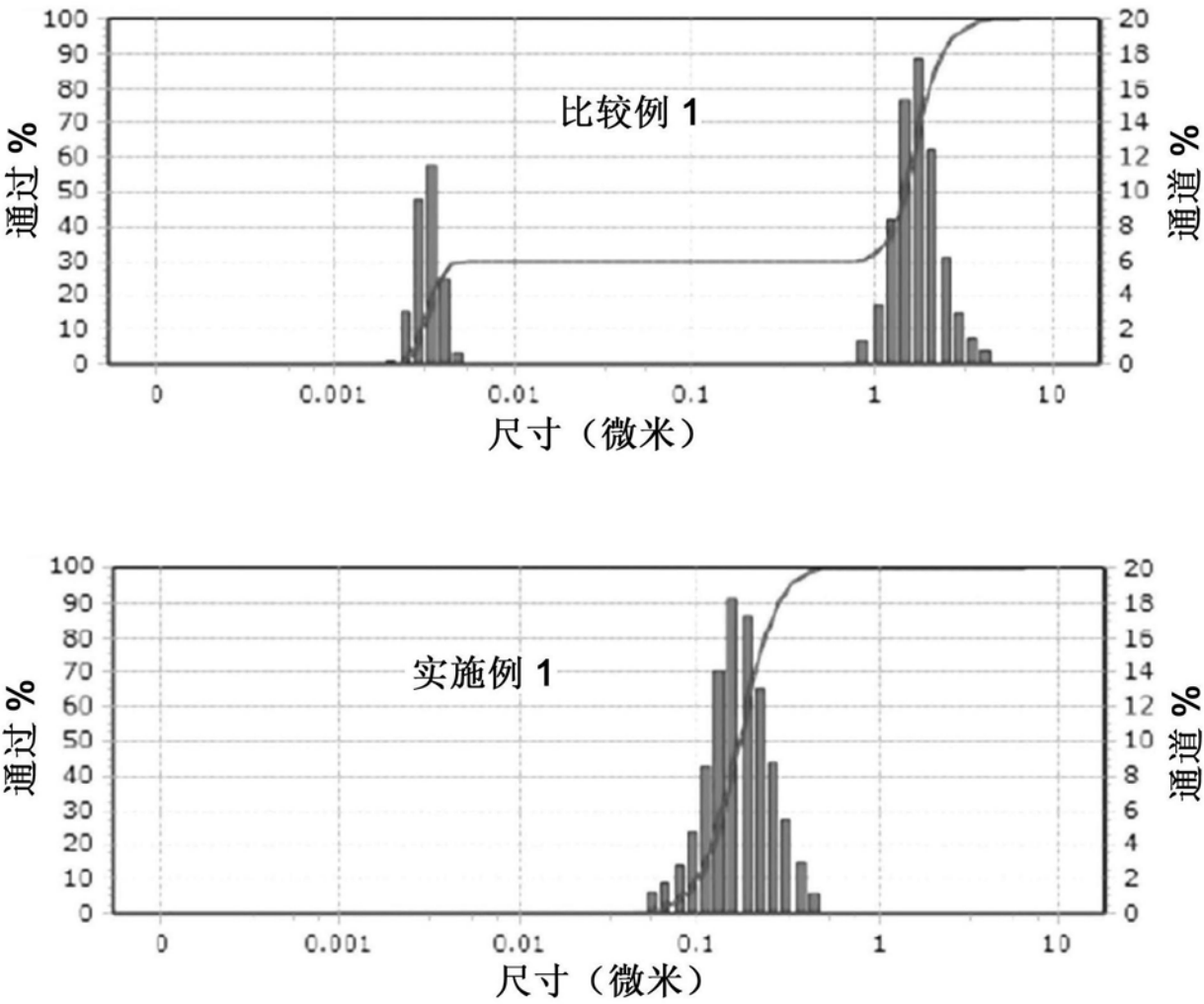


图2