



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106915744 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710060402.4

(22)申请日 2017.01.25

(71)申请人 北京凯风泰智能技术研究有限公司

地址 100190 北京市海淀区北四环西路9号
1708室

(72)发明人 朱明 刘涵 王吉峰

(74)专利代理机构 北京律远专利代理事务所

(普通合伙) 11574

代理人 全成哲

(51)Int.Cl.

C01B 32/342(2017.01)

C01B 32/324(2017.01)

H01G 11/34(2013.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种秸秆资源化利用方法

(57)摘要

本发明提供了一种秸秆资源化利用方法,该方法包括:将棉花秸秆烘干并粉碎,然后浸泡在有机磷酸水溶液中,沥干后置于炭化容器中,先在氮气气氛中于加热预炭化,然后用水蒸气进行梯度加热炭化,洗涤、烘干得到电容炭。该方法制得的炭具有较高的比电容,可以作为超级电容活性炭。

1. 一种秸秆资源化利用方法,该方法用于制备电容炭,包括以下步骤:
 - (1) 将棉花秸秆在60-90℃烘干3-6h,然后粉碎;
 - (2) 将粉碎的棉花秸秆浸泡在有机磷酸水溶液中,在60-80℃下浸泡2-6h;
 - (3) 将浸泡的棉花秸秆粉末取出,沥干,然后置于容器中,在氮气气氛中于300-350℃的温度下加热2-9h;
 - (4) 将容器气氛切换为温度为400-600℃的水蒸气,加热2-9h;
 - (5) 然后冷却至室温,用60-80℃的温热蒸馏水洗涤,直到洗涤溶液的pH为中性,然后在90-110℃下烘干,得到电容炭。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机磷酸为分子中含有3个以上P原子的有机磷酸。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中有机磷酸水溶液的浓度为0.2-0.6mol/L。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述步骤(1)中的烘干在空气下进行。
5. 根据权利要求2或3所述的方法,其中所述棉花秸秆与有机磷酸水溶液溶液的质量比为1:2-1:6。
6. 根据前述权利要求中任一项所述方法获得的电容炭。
7. 根据权利要求6的电容炭的应用,其用作超电容中的活性炭材料。

一种秸秆资源化利用方法

技术领域

[0001] 本发明属于活性炭制备技术领域,具体涉及一种由棉花秸秆制备电容炭的方法,更尤其涉及一种制备超电容器炭的方法。

背景技术

[0002] 超级电容器最重要的是电极材料。电极材料的性能决定超级电容器的性能。活性炭是超级电容器使用最多的电极材料,也是已经商品化生产的超级电容器的主要电极材料。它原料丰富、价格低廉、电化学稳定性好。以活性炭为电极材料的超级电容器的比电容大小与它的比表面积和孔径分布有关。活性炭的比表面积越大,比电容就越高。孔径分布对活性炭的比电容大小也有重要影响。对于微孔含量多比表面积大的活性炭其比电容不大,这是因为孔太小,电解液不能完全进入,大的比表面积不能得到完全利用。良好的孔径分布,既具有一定量中孔又含有微孔,是活性炭的比表面积能够得到尽量多的利用的必要条件。一定量的中孔为电解液进入微孔提供了通道,微孔具有大的比表面积,能够形成大的比电容。

[0003] 原料是影响所制备的超级电容器用活性炭的重要因素,原料的性质直接影响活性炭的孔结构及表面性质,常用的原材料有煤类、石油焦、果壳和其它有机物质例如高分子聚合物。

[0004] 秸秆是一种丰富的可再生资源,特定的天然植物的结构有助于中孔炭的制备。秸秆制备超级炭可以提高秸秆利用的附加值,遏制焚烧秸秆造成的空气污染。近年来,以秸秆为碳源进行了高比电容超级活性炭的制备得到广泛研究。棉花秸秆热解炭化是指将棉花秸秆在一定温度条件下进行热解,通过对炭化条件的控制,使原料内部的大分子有机物受热后分解,最终生成固体产物电容炭和/或其它高附加值产品。

[0005] CN100572270A公开了一种以秸秆制作有机系超级电容器用活性炭材料的方法,选择农作物秸秆为原料,依次经过干燥粉碎、炭化、活化的工艺步骤,获得有机系超级电容器用活性炭材料。

[0006] CN105845947A公开了一种利用油菜秸秆制备微生物燃料电池电极材料的方法;将油菜秆剪碎烘干,与 H_2SO_4 溶液混合于水热釜中, H_2SO_4 的质量浓度为10%、30%、50%,在150℃下反应3h,冷却后抽滤至中性,并加入与产物1:1.5的蒸馏水混合,继续放入水热釜中,在120℃下反应3h抽滤后烘干得到水热碳,将样品在管式炉中氮气氛围下炭化,炭化温度400℃,升温速率10℃/min,氮气流速控制在0.6L/min,炭化后用5wt%的HCl浸泡6h,洗涤至中性,用3wt%的HF浸泡6h,洗涤至中性并烘干,制得电容炭。

[0007] CN105448540A公开了一种超级电容器高导电活性炭电极制备方法,其特征在于:包括有如下步骤:1)氧化石墨烯/活性炭混合物的制备:将活性炭原料加入氧化石墨烯溶液中,超声条件下,在80℃~100℃反应1h~10h,反应结束后,得到混合物溶液;2)石墨烯/活性炭电极的制备:将1)得到的混合物溶液加入聚四氟乙烯容器中,再加入催化剂,密封后在80℃~200℃反应1h~10h,反应结束后用蒸馏水充分清洗,在80-100℃下干燥12-24h,得到

高导电活性炭电极。

[0008] CN105731452A公开了一种活性炭材料,由生物质直接液化得到的生物炭经过活化、酸洗制备而成,生物质直接液化制得生物炭的方法,包括如下步骤:首先将生物质粉碎,在生物质粉末中加入水和催化剂得到混合物,将混合物放入密闭的反应釜中,进行加热反应,将反应产物进行常压蒸馏,剩余的固体残渣即为生物质直接液化得到的生物炭。

[0009] W02010/075053A1公开了通过例如对非木质纤维素碳前体进行碳化和活化获得的活性炭材料的结构有序比小于或等于0.08,氮含量大于0.2重量%,所述活性炭材料的体积电容可以大于或等于70F/厘米³,面积比电阻小于或等于0.1欧姆-厘米²以及/或者比表面积大于300米²/克,适合用来形成用于高能量密度装置的改进的碳基电极。

[0010] JP2008/062433A1公开了一种双电层电容器电极用活性炭的生产方法,所述活性炭具有0.5至7 μ m的平均粒径和1500至3000m²/g的BET比表面积,所述方法包括以下步骤:在500至700℃的温度下煅烧平均粒径3 μ m以下的容易石墨化的碳材料,以使煅烧后所述碳材料中氢/碳原子比(H/C)和挥发性组分的减少率分别为4%至30%和5%至35%,和活化所述碳材料。

[0011] “秸秆基超电容用活性炭制备的工程化研究”,李学良等,第三届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会,2009年,以秸秆为碳源进行了高比电容超级活性炭的制备,结合表面和电化学测试,研究了对制备与处理条件对炭材料性能的影响,获得了高比电容的超级炭材料,并且在放大的炭化活化平台上,研究了工程制备条件对产品性能的影响,形成基于秸秆的高比电容材料的炭化活化等制备工艺和控制技术。

[0012] 然而,在上述现有技术中,制得的炭材料的比表面积偏小且中孔体积分布不合理,使得当用作电容炭时存在诸多缺陷,并且常规含金属活化剂会给炭带来不期望的金属杂质。本领域需要一种比表面积大、中孔体积分布合理且无金属污染物的电容炭制备方法。

发明内容

[0013] 为解决上述问题,本发明人经过深入研究和大量实验,充分结合棉花秸秆的热解特性和电容炭性能要求,对棉花秸秆的炭化方法进行大量改进,能够同时解决上述技术问题。

[0014] 在本发明的一方面,提供了一种秸秆资源化利用方法,该方法用于制备电容炭,包括以下步骤:(1)将棉花秸秆在60-90℃烘干3-6h,然后粉碎;(2)将粉碎的棉花秸秆浸泡在有机磷酸水溶液中,在60-80℃下浸泡2-6h;(3)将浸泡的棉花秸秆粉末取出,沥干,然后置于容器中,在氮气气氛中于300-350℃的温度下加热2-9h;(4)将容器气氛切换为温度为400-600℃的水蒸气(或水蒸汽),加热2-9h;(5)然后冷却至室温,用60-80℃的温热蒸馏水洗涤,直到洗涤溶液的pH为中性,然后在90-110℃下烘干,得到电容炭。

[0015] 优选地,所述有机磷酸优选为分子中含有3个以上P原子的有机磷酸。有机磷酸水溶液的浓度为0.2-0.6mol/L,优选0.5mol/L。

[0016] 所述步骤(1)中的烘干优选在空气中进行。

[0017] 所述棉花秸秆与有机磷酸水溶液溶液的质量比优选为1:2-1:6。

[0018] 在本发明另一方面,提供了根据前述方法获得的电容炭。

[0019] 在本发明另一方面,提供了该电容炭的应用,其用作超电容中的活性炭材料。

[0020] 在步骤(4)中,优选采用梯度升温法,该梯度升温法包括:然后将容器气氛由氮气逐渐切换为300℃的水蒸气,再以4-6℃/min,优选5℃/min的生物速率分别升温至400℃、500℃、600℃,在400℃、500℃、600℃每个温度下保持1.5h。

[0021] 通过步骤(3)的预炭化处理,可以释放棉花秸秆基质中的键合的挥发性组分,防止其与水蒸气反应形成焦油状物质,并且可以有效提高活化剂的活化能力,为步骤(4)的炭化提供良好基础,从有利于中孔和微孔的形成。

[0022] 通过在步骤(4)中采取梯度升温,可以使孔隙逐渐扩大,避免了在高温下快速扩孔导致的孔隙坍塌。本发明人还发现,在步骤(4)中,不能直接将气氛切换为400℃的水蒸气,这是由于温度和气氛的急剧波动会引起炭材料孔隙结构的坍塌。

[0023] 优选地,在步骤(1)之前,还包括对棉花秸秆进行预处理,该预处理包括除去棉花秸秆上的棉花叶和棉花壳。

[0024] 所述容器可以为炭化容器。所述炭化容器优选为管式炉或隧道式加热容器。

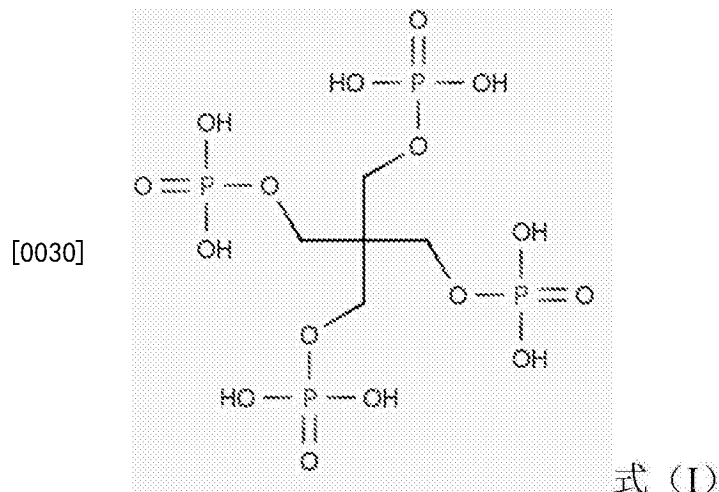
[0025] 特别优选地,步骤(4)中的水蒸气含有基于水蒸气体积计5-10v%的NH₃。

[0026] 本发明方法制得的电容炭与常采用的干馏(热分解)或者采用惰性气体如氮气作为载气进行分解制得的炭相比,由于高温水蒸气具有高渗透性,炭化温度相对低且时间短,高温水蒸气的使用使得制备的电容炭具有丰富的孔结构,中孔和微孔较多。

[0027] 通过本发明方法,还能够获得较高的得炭收率,本发明方法的电容炭的收率为50-60%。与此形成对比的是,在采用氮气作为载气进行热分解的方法中,炭收率或得炭率通常为约40%。

[0028] 在现有的一般电容炭制备中,加入ZnCl₂或FeCl₃或H₃PO₄作为化学活化剂。然而,本发明人发现,与这些常规活化剂相比,有机磷酸具有以下优点:炭化所需温度更低;未反应的酸易于洗涤除去;炭收率高,这是由于炭化温度低并且有机磷酸可以与秸秆生物质发生交联,从而可以阻止挥发物的释放和形成不期望的焦油。

[0029] 为了提高活化效果,本发明人在上述步骤(2)中使用下式(I)所示有机磷酸作为活化剂,:



[0031] 该化合物具有特别良好的成孔效果,可以特别有利于在电容炭中形成中孔和微孔,另外与秸秆生物质交联能力强,从而显著提高炭收率。另外,该化合物能够在较低的温度下分解,从而可降低炭化温度。与磷酸用作活化剂相比,炭回收率可以提高10-20%,比表

面积和中孔比例也有显著提高,从而使得具有更高的比电容。

[0032] 本发明的生物炭的BET比表面积(SBET)可以为800-1800m²/g,优选为1800m²/g。在P/P₀下测得的总孔体积V_总=0.80-1.50cm³/g,其中中孔体积比例为50-70%,微孔体积为15-30%。

[0033] 更优选地,本发明的电容炭表面富含含氧官能团。所述官能团包括C-O-R(酯基)、酚氧基和COOH中的任一种或多种,其中R为烃基,例如甲基、乙基。表面含氧官能团的含量为5.0-6.0mmol/g

[0034] 所述水蒸气优选包含于水蒸气体积计10-50v%的氮气。就本发明而言,与单纯水蒸气炭化相比,氮气的存在能够提高炭化介质的热值,提高加热效率从而提高炭化效率,同时还可以节约蒸气的用量,另外,通过氮气的加入,可以调节所需的蒸气分压,使工艺操作更加灵活。

[0035] 在所述步骤(4)中,压力优选为0.1-0.5MPa。

[0036] 就本发明而言,所述沥干与本领域中的沥干含义基本相同,是指沥除大部分水,不影响后续操作即可。

[0037] 研究发现,当在水蒸气中引入NH₃时,其在高温下通过与电容炭表面的羧基或羟基反应,可以在活性炭中产生含氮官能团,从而使制得的电容炭能够给土壤提供良好的氮元素。反应过程可以由下面方程式所示:



[0040] 通过该方法,可以使制得的电容炭的含氮官能团比水蒸气中不引入NH₃时高10-20%,从而可以有效降低电容炭的酸性。

[0041] 根据本发明方法制得的电容炭具有较高的比电容,在H₂SO₄电解液中以50mV/s进行循环伏安扫描时比电容值为280-400F/g,使得其可以特别良好的用于超电容器。

附图说明

[0042] 图1是根据本发明实施例1获得的电容炭的SEM图。

具体实施方案

[0043] 如本领域技术人员所理解,电容炭的比表面积可以根据标准BET法测定;总孔体积和平均孔径可以根据SEM图进行测定,表面官能团含量根据O原子含量以及XPS数据的状态进行计算。

[0044] 实施例1

[0045] 棉花秸秆取自济南市商河县,取棉花采收后的成熟棉秆,除去去叶、壳,无需除去侧枝,存放于试验室通风阴凉待用。将棉花秸秆在80℃烘干3h,然后粉碎,粉碎颗粒的粒径小于0.5mm,将粉碎的棉花秸秆浸泡在0.5mol/L季戊四醇磷酸酯(得自湖南丰化材料公司)水溶液中,在80℃下浸泡4h,取出,沥干,然后置于炭化容器中,在氮气气氛中于300℃的温度下预炭化2h,然后将容器气氛逐渐切换为300℃的水蒸气,然后以5/min的升温速度将温度加热至400℃,保持1h,再以5/min的升温速度将温度加热至500℃,保持1h,再以5/min的

升温速度将温度加热至600℃,保持1h,然后冷却至室温,用70℃的温热蒸馏水洗涤,直到洗涤溶液的pH为中性,然后在100下烘干,得到电容炭。

[0046] 经检测,该电容炭的 $S_{\text{BET}}=1601\text{m}^2/\text{g}$,孔体积中中孔所占比例为64%,在 H_2SO_4 电解液中以50mV/s进行循环伏安扫描时比电容值为314F/g。

[0047] 对比例1

[0048] 重复实施例1的操作,区别仅在于活化剂为 H_3PO_4 溶液。该电容炭的 $S_{\text{BET}}=965\text{m}^2/\text{g}$,孔体积中中孔所占比例为32%,在 H_2SO_4 电解液中50mV/s循环伏安扫描时比电容值为204F/g。

[0049] 由上面实施例和对比例可以清楚地看出,实施例1制得的电容炭具有较高的比表面积,同时中孔比例较高,使得其比表面积能够得到充分利用,从而具有高的比电容值。

[0050] 本书面描述使用实例来公开本发明,包括最佳模式,且还使本领域技术人员能够制造和使用本发明。本发明的可授予专利的范围由其所附的权利要求书限定,且可以包括本领域技术人员想到的其它实例。如果这种其它实例具有不异于权利要求书的字面语言的结构元素,或者如果这种其它实例包括与权利要求书的字面语言无实质性差异的等效结构元素,则这种其它实例意图处于权利要求书的范围之内。在不会造成不一致的程度下,通过参考将本文中参考的所有引用之处并入本文中。

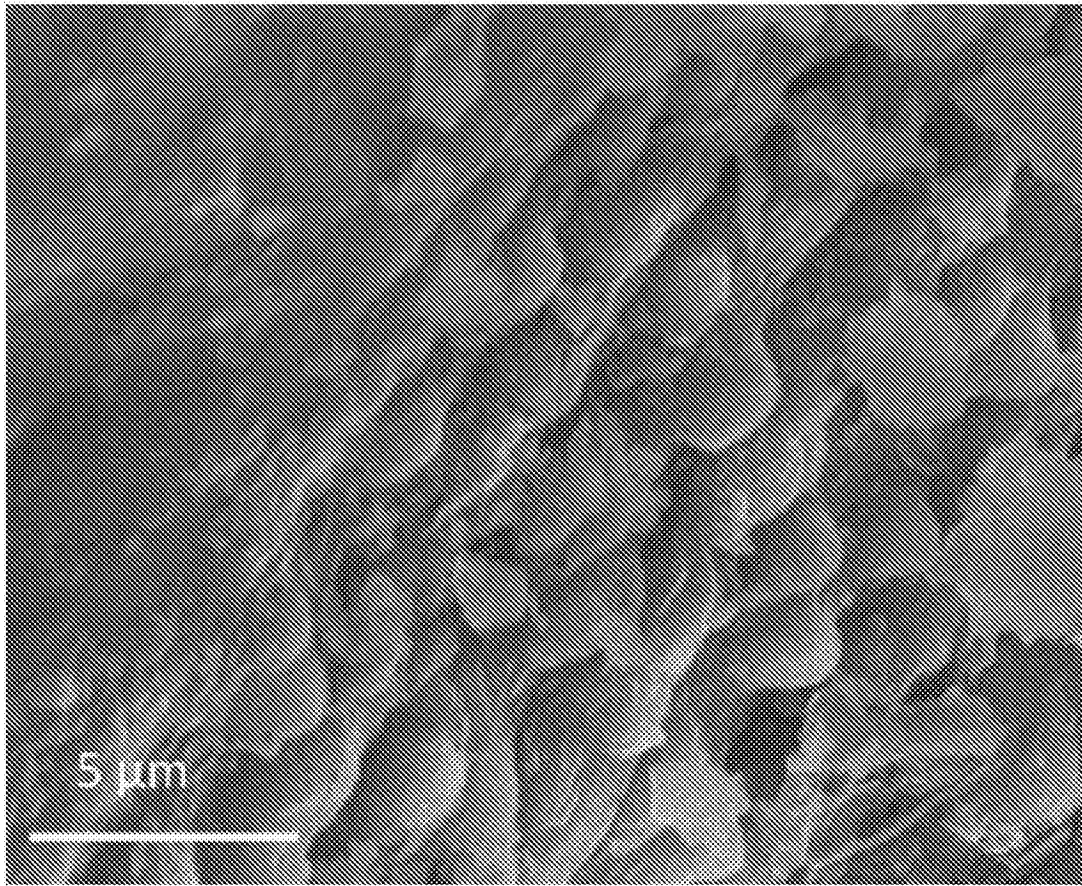


图1