



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102259852 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201110135235. 8

JP 10-297913 A, 1998. 11. 10, 全文.

(22) 申请日 2011. 05. 24

审查员 陈冠钦

(73) 专利权人 华南师范大学

地址 510630 广东省广州市天河区石牌中山大道西 55 号

(72) 发明人 陈红雨 王富茜 石光 陈艳霞

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 禹小明 廖继海

(51) Int. Cl.

C01B 31/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101780955 A, 2010. 07. 21, 全文.

CN 1724142 A, 2006. 01. 25, 全文.

JP 2006-225231 A, 2006. 08. 31, 全文.

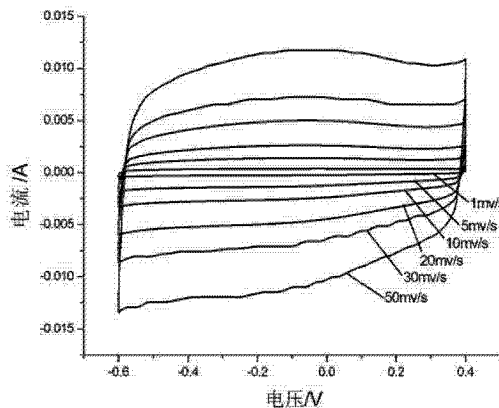
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 10 页

(54) 发明名称

一种超级电池用活性炭的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超级电池用活性炭的制备方法,包括以下步骤:(1)将壳聚糖溶解在醋酸溶液中,磁力搅拌至壳聚糖全部溶解,然后加入交联剂溶液,搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶,在室温下老化 20~24 小时;(2)室温下用 NaOH 溶液中和过量的醋酸,用水洗涤至中性,然后在 -50~-30℃ 下冷冻干燥 12~24 小时,得到壳聚糖气凝胶;(3)将冷冻干燥后的壳聚糖气凝胶在惰气氛中高温炭化得到壳聚糖质活性炭。本发明制备的壳聚糖质活性炭在铅酸蓄电池环境下表现出良好的电化学性能,具有较高比电容,大电流充放电性能尤为突出。



1. 一种超级电池用活性炭的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)将壳聚糖溶解在醋酸溶液中,磁力搅拌至壳聚糖全部溶解,然后加入交联剂溶液,搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶,在室温下老化 20~24 小时;所述的醋酸溶液的体积浓度为 0.5~2%,壳聚糖与醋酸溶液的质量体积比为 0.02~0.1g/mL;壳聚糖与交联剂的用量比为 0.5~1g/mmol;所述的交联剂为甲醛、戊二醛或其混合物;

(2)室温下用 NaOH 溶液中和过量的醋酸,用水洗涤至中性,然后在 -50~-30℃下冷冻干燥 12~24 小时,得到壳聚糖气凝胶;

(3)将冷冻干燥后的壳聚糖气凝胶在惰性气氛中高温炭化得到壳聚糖质活性炭。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述壳聚糖的分子量在 20~100 万范围内,脱乙酰度在 85%~99% 范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述的高温炭化的具体过程为:以 5~8℃/min 的速度从室温升至 300℃,再以 1~3℃/min 的速度从 300℃升至 500℃,然后以 5~8℃/min 的速度从 500℃升至 800℃,并恒温保持 1~5 小时后,自然冷却至室温。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的交联剂溶液的摩尔浓度为 0.1~5 mol/L。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的交联剂为甲醛与戊二醛的混合物,其摩尔比为 1:(0.5~2)。

一种超级电池用活性炭的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料,具体涉及一种超级电池用活性炭的制备方法。

背景技术

[0002] 超级电容器亦称电化学电容器,是近些年来发展起来的一种新型绿色储能器件,具有快速充放电、功率密度大、循环寿命长等特点。基于这些优异的性能,超级电容器可以作为无污染的后备电源用于多种电器设备,同时它也可与电池共同组成复合电源为电动汽车提供动力,近年来受到广泛关注并得到快速发展。

[0003] 活性炭是一种重要的工业原料,因其来源丰富、成本低廉、具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和丰富的表面官能团、结构稳定等优点成为超级电容器的首选电极材料,得到了广泛的应用。

[0004] 壳聚糖(chitosan)是由自然界广泛存在的几丁质(chitin)经过脱乙酰作用得到,化学名称为聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基-β-D-葡萄糖。自1859年,法国人Rouget首先得到壳聚糖后,这种天然高分子的生物官能性和相容性、血液相容性、安全性、微生物降解性等优良性能被各行各业广泛关注,在医药、食品、化工、化妆品、水处理、金属提取及回收、生化和生物医学工程等诸多领域的应用研究取得了重大进展。

[0005] 由澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)研发的超级电池,是将超级电容器与铅酸电池由并联使用(“外并”)进化为“内并”,即将双电层电容器的高比功率、长寿命的优势融合到铅酸电池中,在保持“外并”提高功率、延长电池寿命优点的同时,又能简化电路,提高比能量,并降低总费用。超级电池与传统铅酸蓄电池相比:功率可提高20~50%,寿命至少可延长2~3倍,此外超级电池可以变更组合,适应各种用途,除了电动车辆的动力之外,还可适用于固定型电池、UPS、边远地区的光伏系统等。

[0006] 值得注意的是,超级电池的性能突破依靠的是将高比表面炭材料或炭电极应用到铅酸电池中,即“铅炭复合”。高比表面炭材料在高功率充放电和脉冲放电时可提供双电层电容,减弱大电流对负极的损害,可以有效的抑制大晶粒的硫酸铅的累积,提高电池的充电接受能力,延长电池使用寿命。从超级电池的研发可以看出,炭材料起到了关键的作用,这就要求超级电池用炭材料在铅酸蓄电池环境下具有高比电容,而且在高浓度硫酸中性质稳定。因此,一种在硫酸电解液中具有高比电容性质及电化学性能稳定的炭材料是实现超级电池功能的关键技术之所在。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种在铅酸蓄电池环境下具有高比电容、电化学性能稳定的超级电池用活性炭的制备方法,从而进一步提高超级电池功率、循环寿命等性能。

[0008] 本发明上述目的通过以下技术方案予以实现:

[0009] 一种超级电池用活性炭的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0010] (1) 将壳聚糖溶解在醋酸溶液中, 磁力搅拌至壳聚糖全部溶解, 然后加入交联剂溶液, 搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶, 在室温下老化 20 ~ 24 小时; 所述的醋酸溶液的体积浓度为 0.5 ~ 2%, 壳聚糖与醋酸溶液的质量体积比为 0.02 ~ 0.1g/mL; 壳聚糖与交联剂的用量比为 0.5 ~ 1g/mmol;

[0011] (2) 室温下用 NaOH 溶液中和过量的醋酸, 用水洗涤至中性, 然后在 -50 ~ -30°C 下冷冻干燥 12 ~ 24 小时, 得到壳聚糖气凝胶;

[0012] (3) 将冷冻干燥后的壳聚糖气凝胶在惰性气氛中高温炭化得到壳聚糖质活性炭。

[0013] 进一步的, 步骤(1)所述壳聚糖的分子量在 20~100 万范围内, 脱乙酰度在 85%~99% 范围内。

[0014] 进一步的, 所述的交联剂为甲醛、戊二醛或其混合物。进一步的, 所述的交联剂为甲醛与戊二醛的混合物, 其摩尔比为 1:(0.5 ~ 2)。

[0015] 进一步的, 步骤(3)所述的高温炭化的具体过程为: 以 5 ~ 8°C/min 的速度从室温升至 300°C, 再以 1 ~ 3°C/min 的速度从 300°C 升至 500°C, 然后以 5 ~ 8°C/min 的速度从 500°C 升至 800°C, 并恒温保持 1 ~ 5 小时后, 自然冷却至室温。

[0016] 进一步的, 所述的交联剂溶液的摩尔浓度为 0.1 ~ 5 mol/L。

[0017] 上述方法制备的壳聚糖质活性炭, 在 1mol/L 的硫酸电解液中其比电容为 269 ~ 121 F/g。

[0018] 与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果:

[0019] 本发明制备活性炭的原料易得, 制备工艺具有简单、快速、设备要求低等特点, 易于实现工业化生产, 且成本低廉。本发明制备的壳聚糖质活性炭在铅酸蓄电池环境下表现出良好的电化学性能, 具有较高比电容, 大电流充放电性能尤为突出, 10000 次循环后比电容无明显衰减, 可以作为超级电池候选炭材料本发明突破了超级电容器用活性炭常规的应用范围(碱性、中性应用环境), 将由壳聚糖制备的活性炭应用到铅酸蓄电池的环境中, 在较高浓度的硫酸电解液中具有高比电容、电化学性能稳定等特性, 为超级电池的“铅炭复合”提供了可行性。

[0020] 与现有的活性炭相比, 本发明制备的壳聚糖质活性炭能在超级电池上有所应用主要是由于: 壳聚糖本身含有丰富的氮元素和氧元素, 且有大量的氨基存在, 高温炭化后得到的壳聚糖质活性炭中仍含有一定比例的氮元素和氧元素, 从而增加其在铅酸蓄电池环境下的赝电容特性, 而氮元素以氨基形式存在, 对铅离子有很好的吸附作用, 在铅酸电池体系中能够有效抑制硫酸铅晶体的长大, 提高其在硫酸电解液中的稳定性和比电容特性。

[0021] 作为电容器电极材料, 炭材料的中孔结构主要是为离子提供扩散的通道, 而微孔结构有利于离子的吸脱附, 只有具有适合的中孔、微孔结构等才能使电极材料具有较好的电容性质。现有方法制备的壳聚糖质活性炭(如中国发明专利 201010128969.9 制备的壳聚糖质活性炭), 没有通过控制壳聚糖分子之间的交联度而直接制备活性炭, 所以形成的活性炭材料没有形成发达的中孔和微孔结构, 而是以大孔居多, 所以炭材料比电容较小不适宜作为超级电池用炭材料; 且采取微波炭化的方法制备壳聚糖质活性炭, 可能导致炭化不充分影响活性炭的微观中孔和微孔结构的形成, 因此现有方法制备的壳聚糖质活性炭不适用于超级电池的体系中。本专利通过使用不同种类的交联剂、控制交联剂的添加量来控制壳聚糖的交联度, 从而控制产物活性炭的中孔、微孔结构。甲醛分子量较小, 若单独作为交

联剂使用,形成的壳聚糖质活性炭小孔居多,没有足够的中孔结构(见图 1 和图 9),若甲醛和戊二醛混合作为交联剂使用,可以有效的控制壳聚糖的交联度,形成的壳聚糖质活性炭具有发达的中孔和微孔结构(图 2 和图 10)。壳聚糖质活性炭在铅酸蓄电池环境下, H^+ 和 HSO_4^- 可以顺畅的扩散到活性炭内部,充分形成双电层。因而不会因为缺少发达的中孔结构而使离子扩散受阻,从而影响炭材料的比电容,所以壳聚糖活性炭在硫酸环境中具有较好的电容特性和电化学稳定性,可以作为超级电池候选炭材料。

附图说明

- [0022] 图 1 是实施例 1 所制得的壳聚糖质活性炭的 SEM 图;
- [0023] 图 2 是实施例 2 所制得的壳聚糖质活性炭的 SEM 图;
- [0024] 图 3 是实施例 1 所制壳聚糖质活性炭不同扫速的循环伏安曲线;
- [0025] 图 4 是实施例 2 所制壳聚糖质活性炭不同扫速的循环伏安曲线;
- [0026] 图 5 是实施例 1 所制壳聚糖质活性炭的恒流充放电曲线;
- [0027] 图 6 是实施例 2 所制壳聚糖质活性炭的恒流充放电曲线;
- [0028] 图 7 是实施例 1 所制壳聚糖质活性炭的循环寿命比电容变化;
- [0029] 图 8 是实施例 2 所制壳聚糖质活性炭的循环寿命比电容变化;
- [0030] 图 9 是实施例 1 所制壳聚糖质活性炭的孔径分布;
- [0031] 图 10 是实施例 2 所制壳聚糖质活性炭的孔径分布。

具体实施方式

[0032] 实施例 1 将 1.5g 粘均分子量为 40 万、脱乙酰度为 90% 的壳聚糖溶解在 50mL 的 1% (体积比) 醋酸去离子水溶液中,磁力搅拌至壳聚糖全部溶解。快速加入 4mL 浓度为 0.5mol/L 的甲醛交联剂溶液,搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶,湿凝胶在室温老化 24 小时;

[0033] 室温下用溶解了 1.87g 的 NaOH 溶液中和未反应的醋酸,蒸馏水洗涤至中性,然后在 -50°C 下冷冻干燥 24 小时,得到壳聚糖气凝胶;

[0034] 高温炭化:在氮气氛围中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升至 300°C ,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 300°C 升至 500°C ,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 500°C 升至 800°C ,并恒温保持 2 小时后,自然冷却至室温得到壳聚糖质活性炭。图 1 和图 9 分别是实施例 1 所制得的壳聚糖质活性炭的 SEM 图和孔径分布图。图 3 是实施例 1 所制得的壳聚糖质活性炭在不同扫速下的循环伏安曲线,在不同扫描速下该种炭材料都能保持很好的矩形循环伏安图形,说明该种活性炭具有很好的双电层电容特性。

[0035] 将所制活性炭与乙炔黑、PVDF 按质量比为 80:10:10 的比例进行混合,加入 NMP 调成浆膏,采用钛片做集流体,涂覆于钛片上,涂覆厚度 1mm, 50°C 下干燥过夜,得到工作电极,以 1mol/L 硫酸作为电解液,组装模拟超级电容器单元进行循环伏安和恒流充放电测试,0.1A/g 电流密度下其比电容达 170F/g (图 5 是实施例 1 所制得的壳聚糖质活性炭的恒流充放电图),10000 次循环后容量保持 90.2%,衰减很小(图 7 是实施例 1 所制得的壳聚糖质活性炭的循环寿命比电容变化图)。测试结果表明,该材料在铅酸蓄电池环境下具有较高的比容量和良好的电化学稳定性,是做为超级电容蓄电池的理想候选材料。

[0036] 实施例 2 将 1.5g 粘均分子量为 20 万、脱乙酰度为 99% 的壳聚糖溶解在 75mL 的 0.5% (体积比) 醋酸去离子水溶液中, 磁力搅拌至壳聚糖全部溶解。快速加入 7.5mL 浓度为 0.1mol/L 的甲醛溶液和 7.5mL 浓度为 0.1mol/L 的戊二醛溶液, 搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶, 湿凝胶在室温老化 22 小时;

[0037] 室温下用 NaOH 溶液中和未反应的醋酸, 蒸馏水洗涤至中性, 然后在 -40℃ 下冷冻干燥 12 小时, 得到壳聚糖气凝胶;

[0038] 高温炭化: 在氮气氛围中, 以 6℃/min 的速度从室温升至 300℃, 再以 2℃/min 的速度从 300℃ 升至 500℃, 然后以 7℃/min 的速度从 500℃ 升至 800℃, 并恒温保持 5 小时后, 自然冷却至室温得到壳聚糖质活性炭, 图 2 和图 10 是实施例 2 所制得的壳聚糖质活性炭的 SEM 图和孔径分布图。图 4 是实施例 2 所制得的壳聚糖质活性炭在不同扫速下的循环伏安曲线。

[0039] 将所制活性炭与乙炔黑、PVDF 按质量比为 80:10:10 的比例进行混合, 加入 NMP 调成浆膏, 采用钛片做集流体, 涂覆于钛片上, 涂覆厚度 1mm, 50℃ 下干燥过夜, 得到工作电极, 以 1mol/L 硫酸作为电解液, 组装模拟超级电容器单元进行循环伏安和恒流充放电测试, 0.1A/g 电流密度下其比电容达 269F/g (图 6 是实施例 2 所制得的壳聚糖质活性炭的恒流充放电图), 9000 次循环后容量保持 99%, 衰减很小 (图 8 是实施例 2 所制得的壳聚糖质活性炭的循环寿命比电容变化图)。测试结果表明, 该材料在铅酸蓄电池环境下具有较高的比容量和良好的电化学稳定性, 是做作超级电容蓄电池的理想候选材料。

[0040] 实施例 3 将 1.5g 粘均分子量为 100 万、脱乙酰度为 85% 的壳聚糖溶解在 25mL 的 2% (体积比) 醋酸去离子水溶液中, 磁力搅拌至壳聚糖全部溶解。快速加入 0.6mL 浓度为 5mol/L 的戊二醛交联剂溶液, 搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶, 湿凝胶在室温老化 20 小时;

[0041] 室温下用 NaOH 溶液中和未反应的醋酸, 蒸馏水洗涤至中性, 然后在 -30℃ 下冷冻干燥 18 小时, 得到壳聚糖气凝胶;

[0042] 高温炭化: 在氮气氛围中, 以 8℃/min 的速度从室温升至 300℃, 再以 1℃/min 的速度从 300℃ 升至 500℃, 然后以 8℃/min 的速度从 500℃ 升至 800℃, 并恒温保持 1 小时后, 自然冷却至室温得到壳聚糖质活性炭。

[0043] 将所制活性炭与乙炔黑、PVDF 按质量比为 80:10:10 的比例进行混合, 加入 NMP 调成浆膏, 采用钛片做集流体, 涂覆于钛片上, 涂覆厚度 1mm, 50℃ 下干燥过夜, 得到工作电极, 以 1mol/L 硫酸作为电解液, 组装模拟超级电容器单元进行循环伏安和恒流充放电测试, 0.1A/g 电流密度下其比电容达 150F/g, 10000 次循环后容量保持 93%。测试结果表明, 该材料在铅酸蓄电池环境下具有较高的比容量和良好的电化学稳定性, 是做为超级电容蓄电池的理想候选材料。

[0044] 实施例 4 将 1.5g 粘均分子量为 20 万、脱乙酰度为 99% 的壳聚糖溶解在 50mL 的 0.5% (体积比) 醋酸去离子水溶液中, 磁力搅拌至壳聚糖全部溶解。快速加入 1mL 浓度为 0.5mol/L 的甲醛溶液和 2mL 浓度为 0.5mol/L 的戊二醛溶液, 搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶, 湿凝胶在室温老化 22 小时;

[0045] 室温下用 NaOH 溶液中和未反应的醋酸, 蒸馏水洗涤至中性, 然后在 -50℃ 下冷冻干燥 12 小时, 得到壳聚糖气凝胶;

[0046] 高温炭化：在氮气氛围中，以 6℃/min 的速度从室温升至 300℃，再以 2℃/min 的速度从 300℃升至 500℃，然后以 7℃/min 的速度从 500℃升至 800℃，并恒温保持 5 小时后，自然冷却至室温得到壳聚糖质活性炭。

[0047] 将所制活性炭与乙炔黑、PVDF 按质量比为 80 :10 :10 的比例进行混合，加入 NMP 调成浆膏，采用钛片做集流体，涂覆于钛片上，涂覆厚度 1mm，50℃下干燥过夜，得到工作电极，以 1mol/L 硫酸作为电解液，组装模拟超级电容器单元进行循环伏安和恒流充放电测试，0.1A/g 电流密度下其比电容达 252F/g，10000 次循环后容量保持 96%，衰减很小。测试结果表明，该材料在铅酸蓄电池环境下具有较高的比容量和良好的电化学稳定性，是做作超级电容蓄电池的理想候选材料。

[0048] 实施例 5 将 1.5g 粘均分子量为 20 万、脱乙酰度为 99% 的壳聚糖溶解在 15mL 的 2%（体积比）醋酸去离子水溶液中，磁力搅拌至壳聚糖全部溶解。快速加入 2mL 浓度为 0.5mol/L 的甲醛和 1mL 浓度为 0.5mol/L 的戊二醛溶液，搅拌均匀后形成壳聚糖有机湿凝胶，湿凝胶在室温老化 22 小时；

[0049] 室温下用 NaOH 溶液中和未反应的醋酸，蒸馏水洗涤至中性，然后在 -50℃下冷冻干燥 12 小时，得到壳聚糖气凝胶；

[0050] 高温炭化：在氮气氛围中，以 6℃/min 的速度从室温升至 300℃，再以 2℃/min 的速度从 300℃升至 500℃，然后以 7℃/min 的速度从 500℃升至 800℃，并恒温保持 5 小时后，自然冷却至室温得到壳聚糖质活性炭。

[0051] 将所制活性炭与乙炔黑、PVDF 按质量比为 80 :10 :10 的比例进行混合，加入 NMP 调成浆膏，采用钛片做集流体，涂覆于钛片上，涂覆厚度 1mm，50℃下干燥过夜，得到工作电极，以 1mol/L 硫酸作为电解液，组装模拟超级电容器单元进行循环伏安和恒流充放电测试，0.1A/g 电流密度下其比电容达 238F/g，10000 次循环后容量保持 94%，衰减很小。测试结果表明，该材料在铅酸蓄电池环境下具有较高的比容量和良好的电化学稳定性，是做作超级电容蓄电池的理想候选材料。

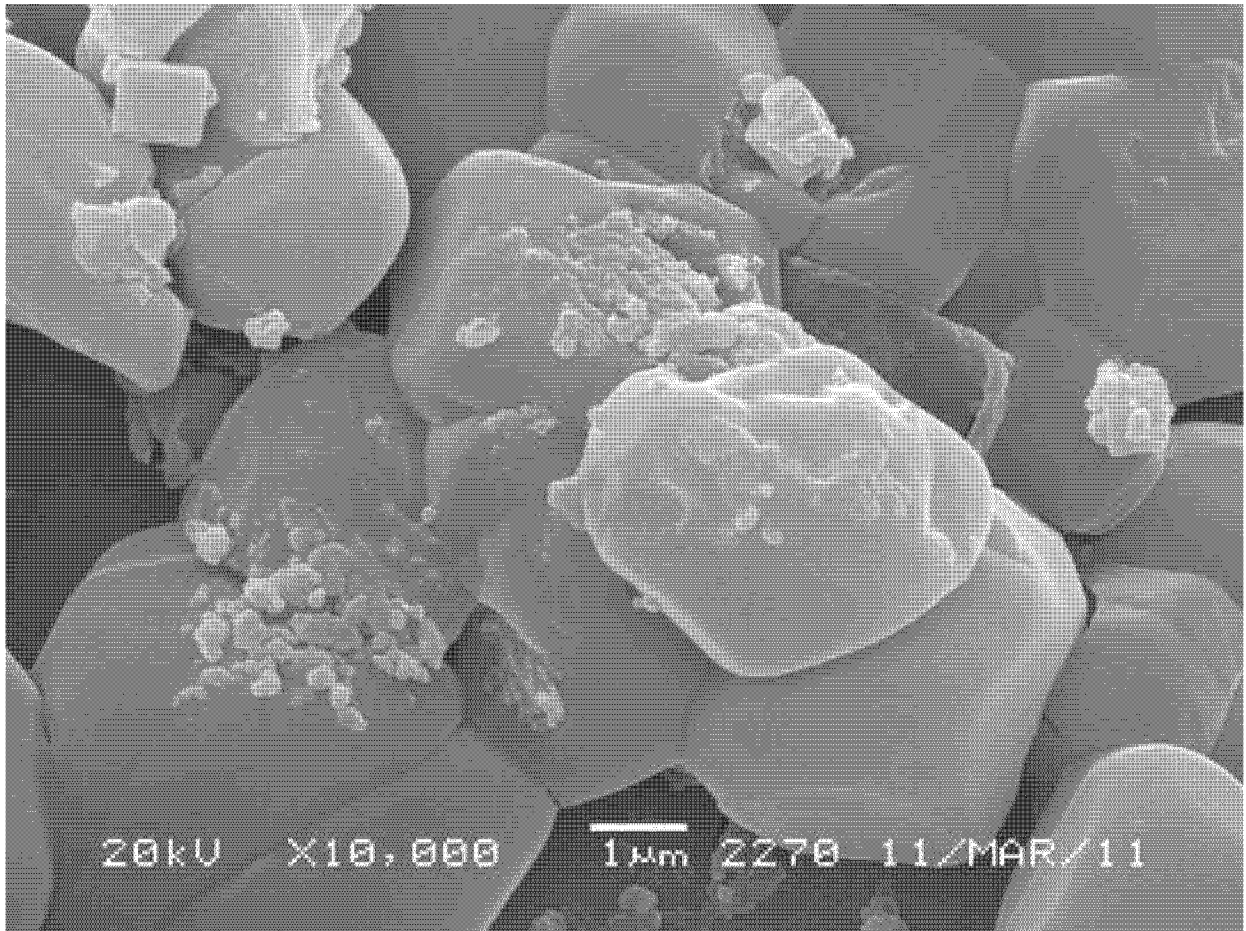


图 1

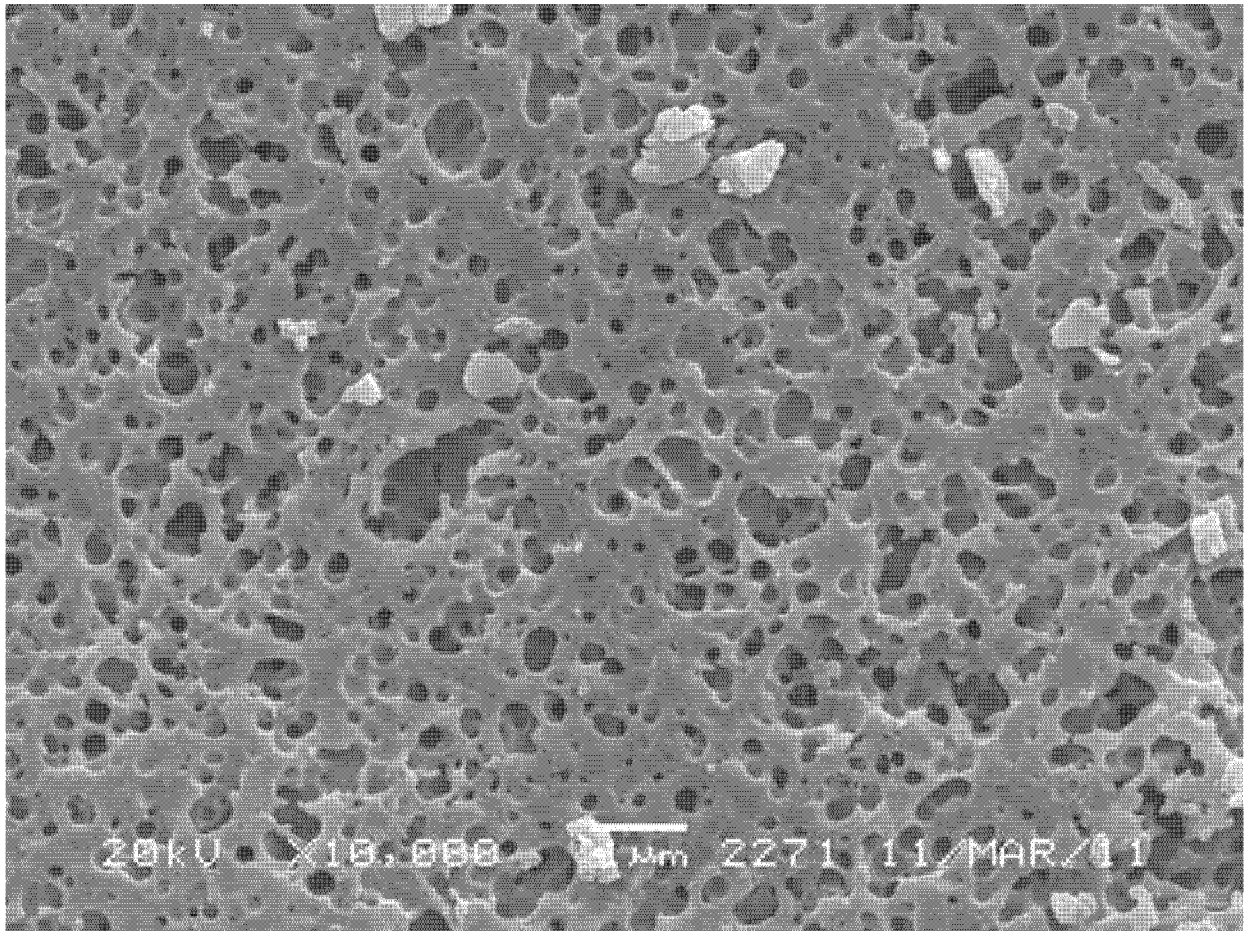


图 2

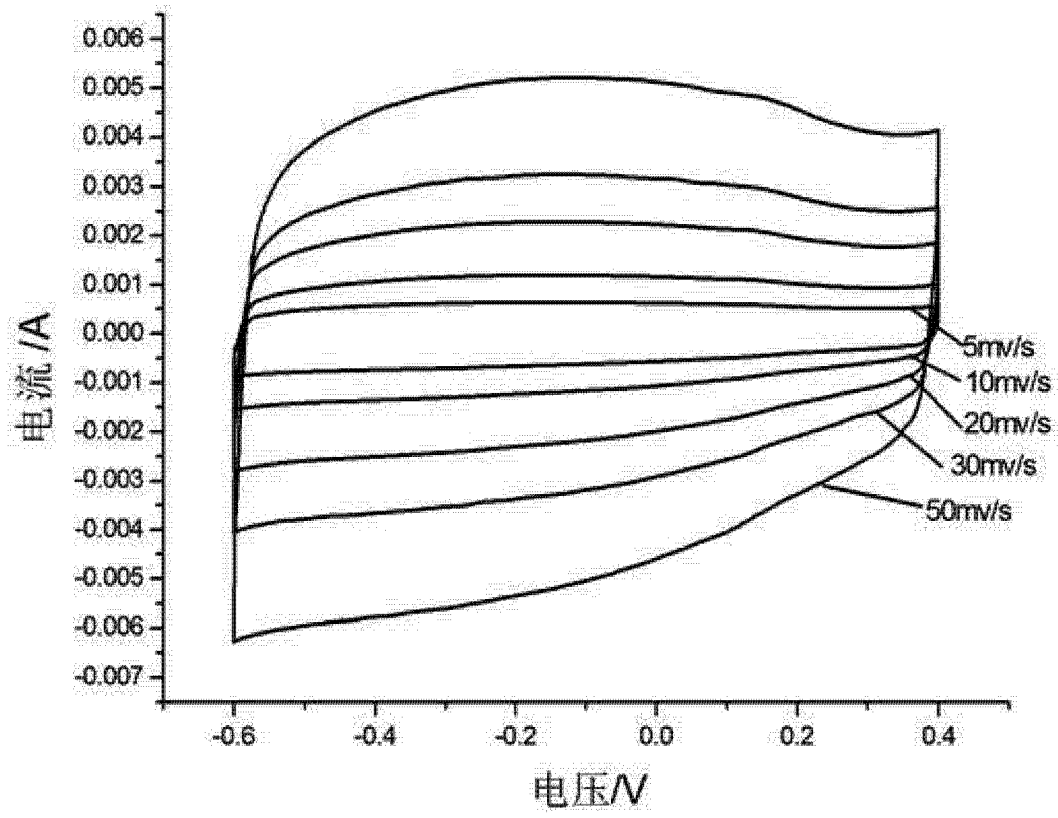


图 3

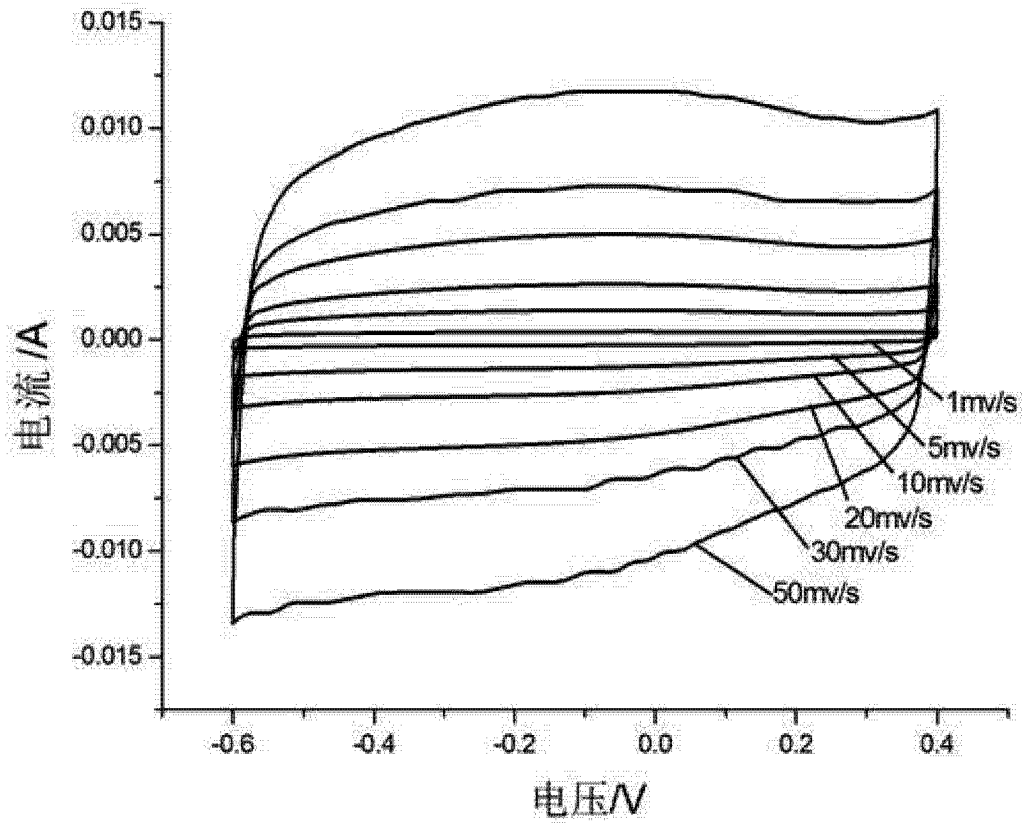


图 4

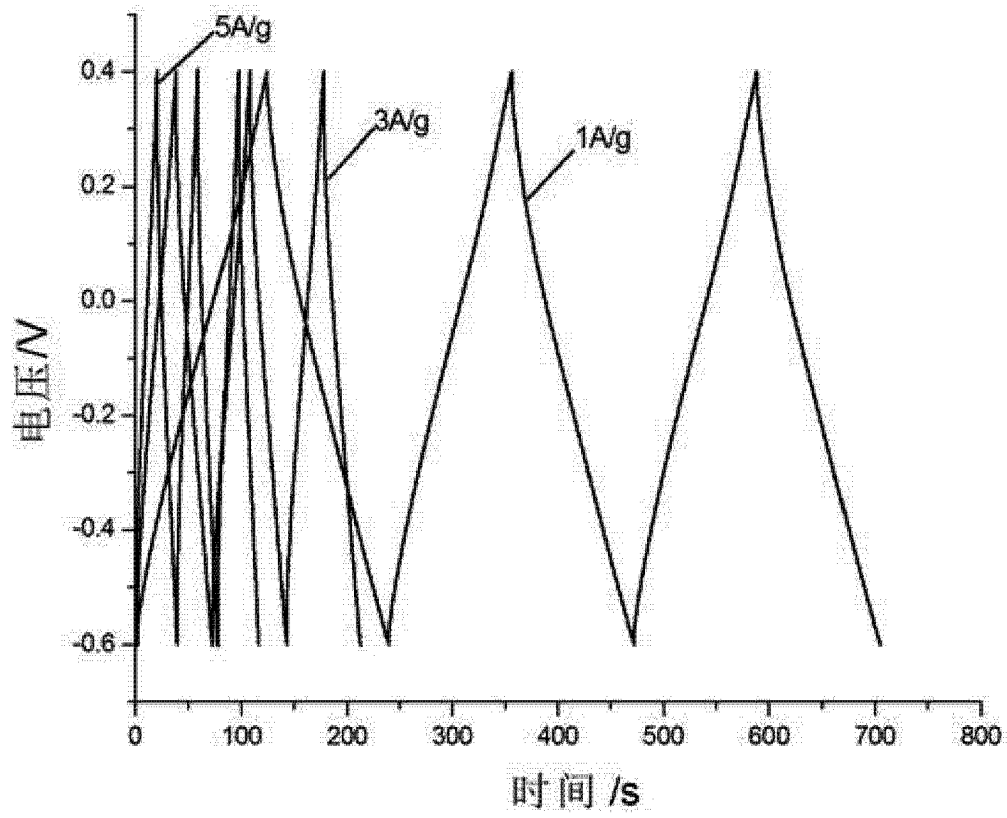


图 5

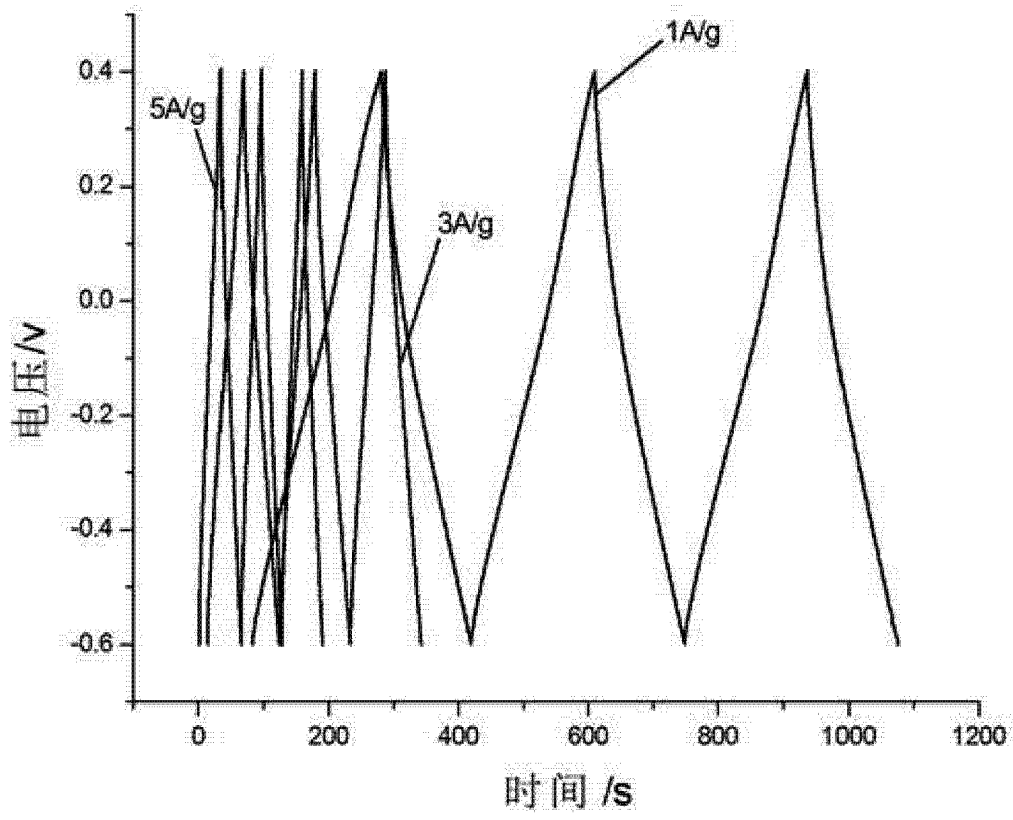


图 6

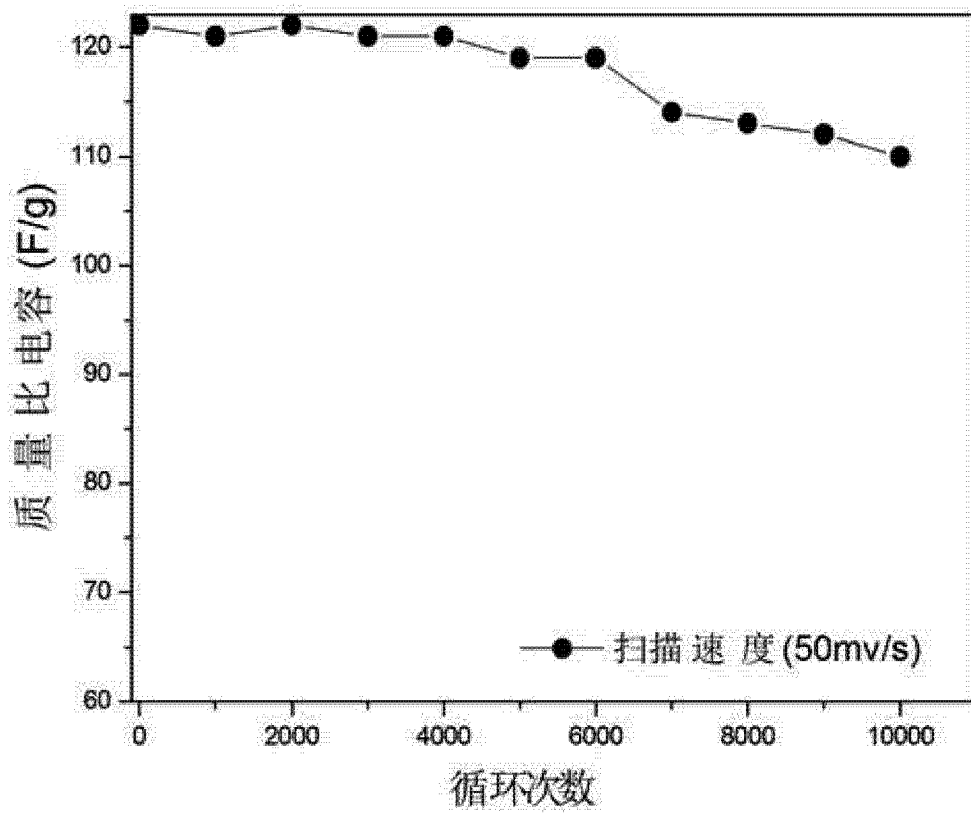


图 7

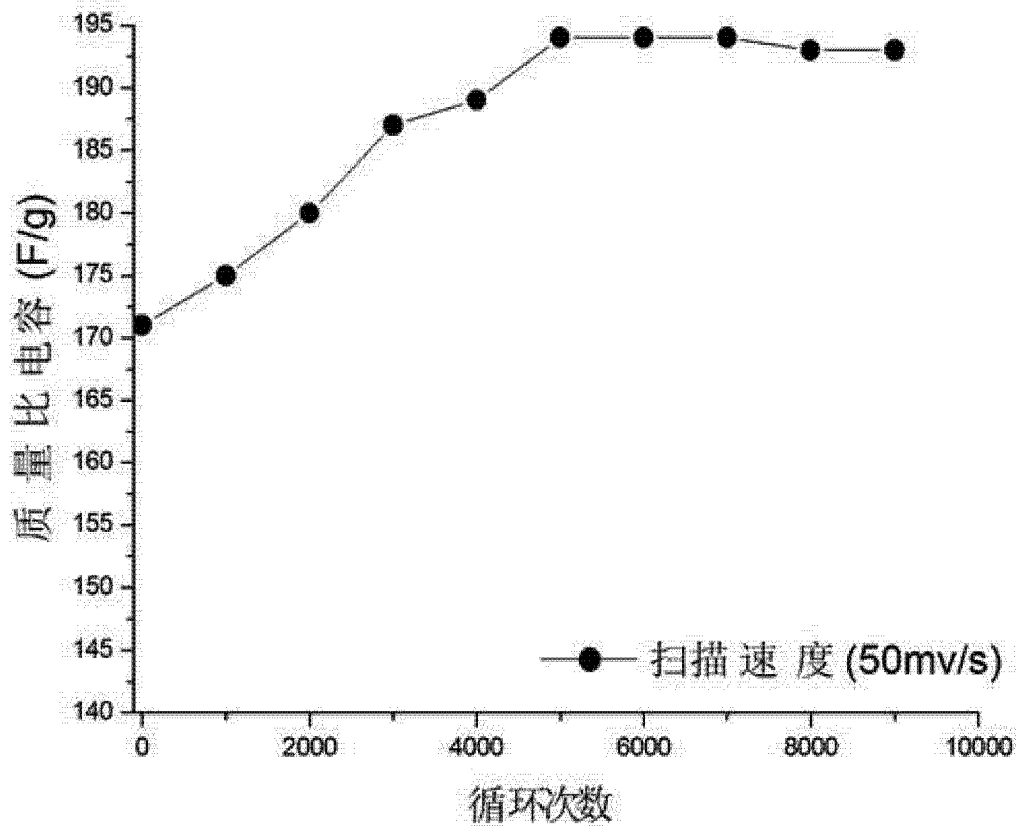


图 8

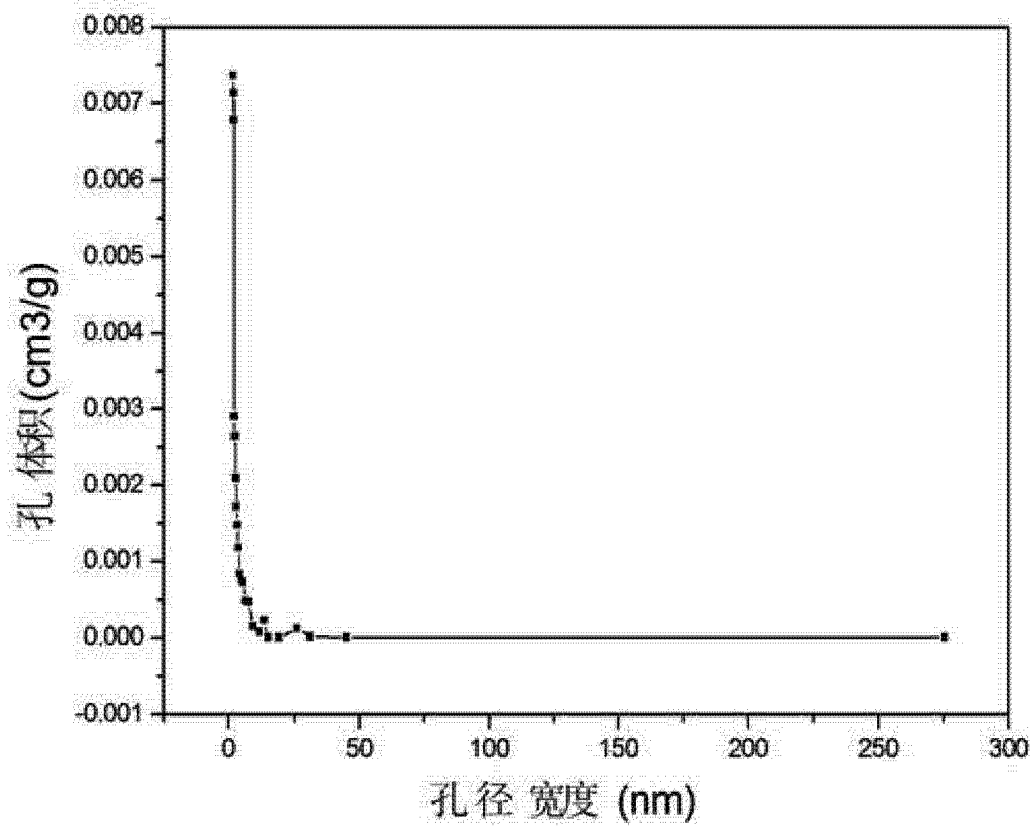


图 9

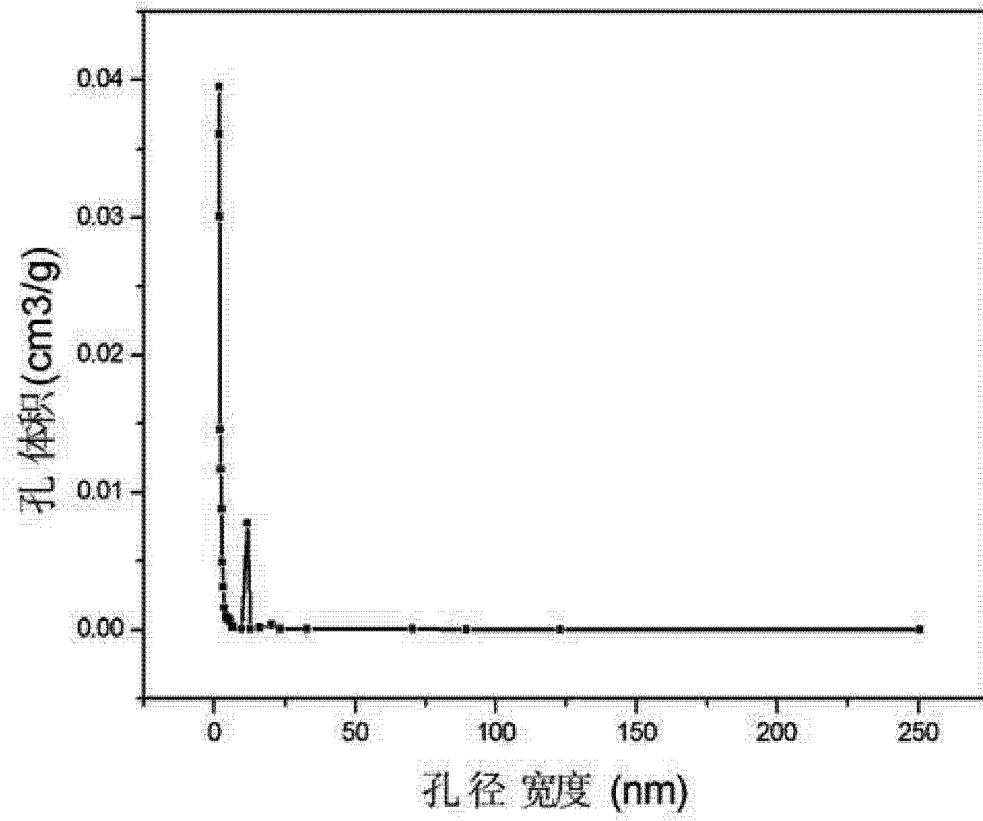


图 10