



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663450 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201310703931.3

(22) 申请日 2013.12.19

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72) 发明人 苏发兵 张美菊 张在磊 王艳红  
于静 翟世辉

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.

C01B 31/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103107319 A, 2013.05.15,

CN 101143720 A, 2008.03.19,

CN 103214245 A, 2013.07.24,

Wei Xiong et al.. A novel synthesis

of mesoporous carbon microspheres for supercapacitor electrodes.《Journal of Power Sources》.2011, 第196卷 10461-10464.

审查员 张攀

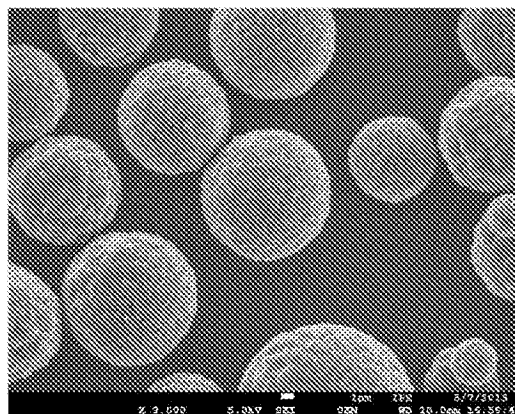
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种高比表面积碳微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及高比表面积碳微球的制备方法,包括如下步骤:将炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂混合,或将后三者混合搅拌制得浆料,将所有材料经造粒得到初级碳微球,然后再经活化、酸洗、水洗、干燥制得高比表面积碳微球。本发明的制备方法采用低价值含碳的废料或无定形含碳原料粉体制备高比表面积碳微球,满足多个领域的使用要求,制备工艺简单,操作方便,易大规模生产。制得的高比表面积碳微球具有很好的球形结构,球形度高,基本不含金属杂质,具有可控的粒径。



1. 一种高比表面积碳微球的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂按质量比为 1:0.1 ~ 4:0.01 ~ 1:1 ~ 20 混合,混合液在 20 ~ 90℃ 下搅拌 0.5 ~ 5h 制得浆料;其中炭材料为粉体的炭黑、木炭、石油焦、针状焦或活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物;

(2) 将步骤 (1) 制得浆料经喷雾干燥机或流动床造粒机造粒得到初级碳微球;

(3) 将步骤 (2) 制得初级碳微球 800 ~ 1200℃,常压下, N<sub>2</sub>、Ar、He、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、烟道气、水蒸气中的 1 种或 2 种以上的混合的气氛下,在固定床、流化床、管式炉、转炉、斯列普炉或耙式炉中进行活化 1 ~ 30h;

(4) 用盐酸、硝酸或硫酸溶液中的 1 种或 2 种以上的酸混合酸洗,以除去含钾化合物和其它金属杂质,再经水洗、干燥制得高比表面积碳微球。

2. 一种高比表面积碳微球的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂按质量比为 1:0.1 ~ 4:0.01 ~ 1:1 ~ 20 取样,后三者混合,混合液在 20 ~ 90℃ 下搅拌 0.5 ~ 5h 制得浆料;其中炭材料为粉体的炭黑、木炭、石油焦、针状焦或活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物;

(2) 将步骤 (1) 中所得浆料和炭材料经圆盘造粒机造粒得到初级碳微球;

(3) 将步骤 (2) 制得初级碳微球 800 ~ 1200℃,常压下, N<sub>2</sub>、Ar、He、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、烟道气、水蒸气中的 1 种或 2 种以上的混合的气氛下,在固定床、流化床、管式炉、转炉、斯列普炉或耙式炉中进行活化 1 ~ 30h;

(4) 用盐酸、硝酸或硫酸溶液中的 1 种或 2 种以上的酸混合酸洗,以除去含钾化合物和其它金属杂质,再经水洗、干燥制得高比表面积碳微球。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述炭材料的粒径为 20nm ~ 10 μm。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述炭黑为灯黑、气黑、炉黑或槽黑中的 1 种或 2 种以上的混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述活性炭为椰壳活性炭、果壳活性炭、木质活性炭、煤质活性炭或石油类活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述碱性活化剂为氢氧化钾和 / 或碳酸钾。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述粘结剂为可溶于水的具有粘结性能的物质。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述粘结剂为蔗糖,葡萄糖、玉米淀粉、木薯淀粉、小麦淀粉、纤维素、糊精、聚乙烯醇、聚乙二醇或乙烯基吡咯烷酮中的 1 种或 2 种以上的混合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂为水和 / 或乙醇。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,配制温度为 20 ~ 60℃,搅拌时间为 0.5 ~ 3h。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述喷雾干燥的进口温度为 200 ~ 500℃,喷雾干燥出口温度为 70 ~ 150℃。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述活化的气氛为 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、水蒸

气中的 1 种或 2 种以上的混合。

## 一种高比表面积碳微球及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种炭材料及其制备方法,尤其涉及一种高比表面积碳微球及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 活性炭材料是优异的吸附材料,根据形状的不同,可以分为粉末活性炭、粒状活性炭、纤维状活性炭以及球形活性炭。球形活性炭外形为规则的球形,粒径可以在纳米级(几到几百纳米)、微米级(几到几十微米)、或者更大。由于其表面光滑、形状规整,机械强度高,富有微孔、粒径可控,有良好的流动性,对流体阻力小等优点,使活性炭微球被广泛应用于环保、医疗、食品、军事、化工等领域。例如用于锂离子电池负极材料、超级电容器、色谱柱填料、催化剂载体、药物缓释材料和用于治疗慢性肾衰竭的吸附材料等。传统的球形炭材料的制备方法有:热聚合法、悬浮法、直接热解法、电弧放电法、CVD法和模板法等。

[0003] 美国专利 USP3917806、USP4228037 均介绍了一类用石油沥青为原料制备球形活性炭的方法,此类方法采用加热熔融分散成球法,在制备过程中需加入芳香类溶剂,然后分散于含有表面活性剂的溶液中,并高速搅拌成球,之后再将沥青球中的芳烃溶剂用轻烃溶剂进行抽提,得到活性炭产品。该制备过程使用芳烃溶剂,对环境污染较大。

[0004] CN1673076A 以作物秸秆,果树废枝,树木锯末为原料,经粉碎、研磨、磷酸浸渍和捏合、炭化、活化、脱水、干燥、破碎之后得到活性炭。CN102249228A 采用松塔为原料,将松塔在 100 ~ 120℃干燥后,添加氢氧化钾浸渍,再经微波炉炭化、活化、酸洗、水洗、烘干、研磨得到活性炭。CN1406866A 以石油焦为原料,经粉碎,真空干燥脱气处理,碱性介质浸渍,活化、洗涤后制备高比表面积活性炭。所述发明提到的制备过程复杂,所得活性炭材料不是球形,不利于形成紧密堆积。

[0005] CN101190789A 以废弃焦粉为原料,经粉碎,添加硝酸钾预处理,与氢氧化钾和碳酸钙按 1:6 固体比例进行混合,在氮气保护下 650 ~ 900℃热处理,得到粗制焦粉活性炭,再经 10% 氢氟酸浸泡 3 ~ 4 小时、热去离子水洗涤,干燥制成精制焦粉活性炭。CN102295283A 以碳粉为原料,将氢氧化钾、碳粉混合经高温活化、洗涤、干燥得到高比表面积的活性炭。CN102963891A 以 60 目 ~ 100 目的石油焦粉为原料,与片状氢氧化钾按质量比 1:5 ~ 1:7 比例混合,经高温活化、酸洗、水洗、干燥后得到低灰分超高比表面积活性炭。CN1736859A 将椰壳或核桃壳破碎后炭化并粉碎至设定粒度,与固体氢氧化钾混合均匀后,在微波炉中氮气保护下活化,活化料经洗涤、烘干得到超级活性炭材料。所述发明提到的方法碱性物质消耗较大,制备过程复杂,不易实现工业化。

[0006] CN1102427A 以线性酚醛树脂为原料,在成球前加入固化剂和有机造孔剂,经乳化成球,炭化和活化制备的球形活性炭,直径为 0.45 ~ 1.25mm。CN1075539A 以线性热塑性酚醛树脂为原料经乳化或压制,炭化和活化制备的球形活性炭,直径为 2mm 左右。CN1986401A 将热固性树脂球在含氧气氛中于 60℃ ~ 400℃ 的温度下氧化,或将热固性树脂在 60℃ ~ 300℃ 的温度下,在氧化性的酸或 SO<sub>2</sub>或 SO<sub>3</sub>气的气氛中进行预处理,再在如氩气、氮气或其

混合气惰性气氛中,在 600℃~1200℃ 的温度下炭化处理;随后在 600℃~1200℃ 下,水蒸气的活化气氛下进行活化处理;得粒径 10 μm~2mm, BET 比表面积为 500~4000m<sup>2</sup>/g,单颗粒强度为 50~200MPa 的超高强度多孔微球活性炭。CN1644563A 以 100nm~100 μm 的含卤素元素的聚合物微球树脂为原料,经碱处理,氧化处理,再经炭化,石墨化处理得到粒径范围在 100nm~100 μm 的聚合物基碳微球。CN1247212A 以线型酚醛树脂为原料,在成球之前加入造孔剂有机金属化合物和固化剂,经乳化成球,炭化和活化制备出中孔酚醛树脂基球形活性炭。所述发明的球形活性炭的制备过程复杂,原料成本较高,制备工艺不易工业化。

[0007] 由上可见,目前碳微球的制备方法分别存在原料成本高、制备工艺和设备复杂、操作不便、活性炭产品球形度差,制备过程对设备要求高、操作条件苛刻、污染严重、批量生产困难等问题。

### 发明内容

[0008] 为了克服现有技术的缺点,本发明提供一种高比表面积碳微球的制备方法,采用低价值含碳的废料或无定形含碳原料粉体制备高比表面积的微球炭材料,满足多个领域的使用要求,制备工艺简单,操作方便,易大规模生产。制得的高比表面积碳微球具有很好的球形结构,球形度高,基本不含金属杂质,具有可控的粒径。

[0009] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一种高比表面积碳微球的制备方法之一,包括如下步骤:将炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂混合,搅拌制得浆料,制得浆料经造粒得到初级碳微球,然后再经活化、酸洗、水洗、干燥制得高比表面积碳微球。

[0011] 或一种高比表面积碳微球的制备方法之二,包括如下步骤:将碱性活化剂、粘结剂和溶剂混合,搅拌制得浆料,制得浆料与炭材料经造粒得到初级碳微球,然后再经活化、酸洗、水洗、干燥制得高比表面积碳微球。

[0012] 本发明所述的制备方法中,所述炭材料可以为炭黑、木炭、石油焦、针状焦或活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物,优选炭材料为粉体。

[0013] 优选地,所述炭材料的粒径可以为 20nm~10 μm,例如 20~100nm、30~450nm、60~680nm、26~600nm、48~985nm、215nm~1 μm、886nm~2 μm、1~3 μm、3~5 μm、5~10 μm 等,优选为 50nm~2 μm。

[0014] 本发明所述的制备方法中,所述炭黑可以为灯黑、气黑、炉黑或槽黑中的 1 种或 2 种以上的混合物。

[0015] 优选地,所述活性炭可以为椰壳活性炭、果壳活性炭(包括杏壳活性炭、果核壳活性炭、核桃壳活性炭等)、木质活性炭、煤质活性炭或石油类活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物。

[0016] 本发明的制备方法采用不同行业含碳的废料或低价值粉体材料,原料来源广泛且成本低;不同于一般专利将原料粉体与固体活化剂粉末直接混合,本发明将活化剂的溶液与炭材料混合,可使之与原料碳粉体颗粒充分接触,增强活化成孔作用,提高活化剂的利用率,降低生产成本;不同于一般专利中制备的不规则或无定形活性炭材料,本发明将现有工业设备和技术巧妙组合,采用低价值含碳的废料或无定形含碳原料粉体制备高比表面积的

微球炭材料,满足多个领域的使用要求,制备工艺简单,操作方便,易大规模生产。

[0017] 本发明所述高比表面积碳微球具有很好的球形结构;所述高比表面积碳微球由炭材料、碱性活化剂和粘结剂经造粒、干燥后得到初级碳微球,再经高温活化、酸洗、水洗、干燥制得高比表面积碳微球;所述的高比表面积碳微球基本不含金属杂质;球形度高,具有可控的粒径。碳微球内部具有适当尺寸介孔-微孔的空隙结构,且直径、比表面积和颗粒内部空隙尺寸可控。

[0018] 高比表面积碳微球良好的球形结构有利于实现材料的紧密堆积,提高填充密度;内部尺寸可控的空隙结构,有助于提高材料的孔体积和比表面积,提高材料的气体或液体的吸附和扩散效率。

[0019] 本发明所述的制备方法中,所述碱性活化剂可以为氢氧化钾和/或碳酸钾。

[0020] 本发明所述的制备方法中,所述粘结剂可以为可溶于水的具有粘结性能的物质,优选为蔗糖、葡萄糖、玉米淀粉、木薯淀粉、小麦淀粉、纤维素、糊精、聚乙烯醇、聚乙二醇或乙烯基吡咯烷酮中的1种或2种以上的混合物,所述组合例如蔗糖/葡萄糖的组合、玉米淀粉/木薯淀粉的组合、小麦淀粉/纤维素/聚乙二醇的组合、聚乙二醇/聚乙烯醇/乙烯基吡咯烷酮的组合等。

[0021] 本发明初级碳微球由粘结剂将原料碳粉粘合在一起形成球形结构,其中原料碳粉颗粒之间形成介孔或少量大孔(2-100nm)。在后期活化过程中,这些孔道可以保留,同时活化剂在活化过程中促进碳粉颗粒内部的微孔结构(小于2nm)的形成;粘结剂热分解生成炭并与炭材料颗粒共同作用形成介孔孔隙结构,在保持碳微球颗粒的球形结构完整的同时,增加了碳微球的强度。

[0022] 活化剂和粘结剂共同作用使碳微球内部具有合理的介孔-微孔孔径分布,提高了材料的孔体积和比表面积。本发明选用炭黑、木炭、石油焦、针状焦、活性炭等一定粒度的含碳粉体炭材料作为原料,大大降低了生产成本,扩大了原料的来源,降低了碱性活化剂消耗。解决了高比表面积碳微球生产成本低、工艺复杂、工业化生产困难等问题。

[0023] 所述高比表面积碳微球中炭材料、碱性活化剂和粘结剂的含量可由所属领域技术人员根据其掌握的现有技术或新技术,以及实际情况进行确定。

[0024] 本发明所述的制备方法中,所述炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂的质量比可以为1:0.1~4:0.01~1:1~20,例如1:0.1:0.01:5、1:0.5:0.1:7、1:0.2:1:5、1:0.5:0.08:11、1:0.7:0.12:17、1:2:0.3:16、1:2.1:0.8:19、1:3.2:0.04:16、1:4:0.04:20等。炭材料比例过高,初级碳微球活化过程容易破碎,过低则球形度变差;活化剂添加过少,碳微球的微孔减少,过多则影响材料的强度;粘结剂比例过低碳微球强度较差,过高碳微球孔隙率过大;浆料中的溶剂比例过低或过高均不易成球或球形度较差。

[0025] 优选地,所述溶剂可以为水和/或乙醇;

[0026] 优选地,所述浆料配制温度可以为20~90℃,例如22℃、27℃、35℃、50℃、71℃、82℃、86℃、89℃等,搅拌的时间为0.5~5h,例如0.8h、1.3h、1.9h、2.5h、2.8h、3.2h、4.0h、4.5h等;优选配制温度为20~60℃,搅拌时间为0.5~3h。

[0027] 本发明所述的制备方法之一中,所述造粒可以采用喷雾干燥机或流动床造粒机。

[0028] 优选地,所述喷雾干燥的进口温度可以为200~500℃,例如203℃、225℃、280℃、352℃、390℃、436℃、487℃、495℃等,喷雾干燥出口温度为70~150℃,例如73℃、85℃、

98℃、112℃、120℃、136℃、147℃等。

[0029] 本发明所述的制备方法之二中,所述造粒可以采用圆盘造粒机。

[0030] 本发明所述的制备方法中,所述活化可以在固定床、流化床、管式炉、转炉、斯列普炉或耙式炉中进行;

[0031] 优选地,所述活化的温度可以为 800 ~ 1200℃,例如 810℃、828℃、869℃、917℃、965℃、997℃、1100℃、1195℃、等,时间为 1 ~ 30h,例如 1. 2h、2h、3h、5h、7h、12h、20h、22h、23h、27h、29h 等,压力为常压;

[0032] 优选地,所述活化的气氛为不含氧气的气氛中,优选为 N<sub>2</sub>、Ar、He、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、烟道气、水蒸气中的 1 种或 2 种以上的混合,所述组合例如氮气或二氧化碳或水蒸气和二氧化碳等,进一步优选为 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、水蒸气中的 1 种或 2 种以上的混合。

[0033] 优选地,所述酸洗是用盐酸、硝酸或硫酸溶液中的 1 种或 2 种以上的混合除去含钾化合物和其它金属杂质。

[0034] 作为优选技术方案,本发明的制备方法之一包括如下步骤:

[0035] (1) 将炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂按质量比为 1:0.1 ~ 4:0.01 ~ 1:1 ~ 20 混合,混合液在 20 ~ 90℃下搅拌 0.5 ~ 5h 制得浆料;其中炭材料为粉体的炭黑、木炭、石油焦、针状焦或活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物;

[0036] (2) 将步骤 (1) 制得浆料经喷雾干燥机或流动床造粒机造粒得到初级碳微球;

[0037] (3) 将步骤 (2) 制得初级碳微球 800 ~ 1200℃,常压下,N<sub>2</sub>、Ar、He、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、烟道气、水蒸气中的 1 种或 2 种以上的混合的气氛下,在固定床、流化床、管式炉、转炉、斯列普炉或耙式炉中进行活化 1 ~ 30h;

[0038] (4) 用盐酸、硝酸或硫酸溶液中的 1 种或 2 种以上的酸混合酸洗,以除去含钾化合物和其它金属杂质,再经水洗、干燥制得高比表面积碳微球。

[0039] 作为优选技术方案,本发明的制备方法之二包括如下步骤:

[0040] (1) 将炭材料、碱性活化剂、粘结剂和溶剂按质量比为 1:0.1 ~ 4:0.01 ~ 1:1 ~ 20 取样,后三者混合,混合液在 20 ~ 90℃下搅拌 0.5 ~ 5h 制得浆料;其中炭材料为粉体的炭黑、木炭、石油焦、针状焦或活性炭中的 1 种或 2 种以上的混合物;

[0041] (2) 将步骤 (1) 中所得浆料和炭材料经圆盘造粒机造粒得到初级碳微球;

[0042] (3) 将步骤 (2) 制得初级碳微球在 800 ~ 1200℃,常压下,N<sub>2</sub>、Ar、He、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、烟道气、水蒸气中的 1 种或 2 种以上的混合的气氛下,在固定床、流化床、管式炉、转炉、斯列普炉或耙式炉中进行活化 1 ~ 30h;

[0043] (4) 用盐酸、硝酸或硫酸溶液中的 1 种或 2 种以上的酸混合酸洗,以除去含钾化合物和其它金属杂质,再经水洗、干燥制得高比表面积碳微球。

[0044] 本发明的目的之一还在于提供一种利用本发明的方法制得的高比表面积碳微球,在高比表面积碳微球颗粒内部含有空隙结构,所述高比表面积碳微球的直径、比表面积和颗粒内部空隙尺寸可控。

[0045] 本发明所述高比表面积碳微球的粒径可控是通过控制作为原料的炭材料的粒径和造粒的设备和工艺条件实现的。本发明所述高比表面积碳微球的颗粒内部空隙的尺寸可控是通过控制活化的温度、时间以及粘结剂和碱性活化剂的种类和添加量来实现的,活化的温度越高,时间越长,颗粒内部空隙尺寸越大。

[0046] 优选地,所述碳微球的直径为  $2\ \mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ ,例如  $3 \sim 60\ \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 198\ \mu\text{m}$ 、 $25 \sim 553\ \mu\text{m}$ 、 $59 \sim 947\ \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 2.7\text{mm}$ 、 $1\text{mm} \sim 3\text{mm}$ 、 $2\text{mm} \sim 5\text{mm}$  等;孔隙尺寸为  $1 \sim 100\text{nm}$ ,例如为  $2\text{-}6\text{nm}$ 、 $9\text{-}30\text{nm}$ 、 $50\text{-}90\text{nm}$ 、 $40\text{-}100\text{nm}$  等;比表面积为  $500 \sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ ,例如为  $502\text{-}500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $450\text{-}800\text{m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{-}1500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1200\text{-}2000\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1900\text{-}2450\text{m}^2/\text{g}$  等。

[0047] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0048] (1) 本发明提供的高比表面积碳微球的内部具有适当孔径分布的介孔-微孔孔隙结构,且高比表面积碳微球的直径和颗粒内部孔道尺寸可控;有助于提高材料中气体和液体的吸附和扩散效率,满足不同用途的需求。

[0049] (2) 高比表面积碳微球纯度很高,基本不含金属杂质,应用面较广,例如可用于锂离子电池负极材料、超级电容器、色谱柱填料、催化剂载体、药物缓释材料、用于治疗慢性肾衰竭的吸附材料、生物体中血液过滤材料和水处理的吸附剂等。

[0050] (3) 碱性活化剂与原料是固液混合,明显减少了碱性活化剂的消耗,降低了成本,减小了环境污染,使反应均一,产品质量稳定。

[0051] (4) 原料来源广泛,设备和工艺简单易行,操作方便,环境友好,能耗与成本低廉,易于大规模生产。

#### 附图说明

[0052] 图 1 为实施例 1 高比表面积碳微球的 SEM 图( $\times 3000$  倍);

[0053] 图 2 为实施例 1 高比表面积碳微球的 SEM 图( $\times 6000$  倍);

[0054] 图 3 为实施例 1 高比表面积碳微球的粒度分布图;

[0055] 图 4 为实施例 2 高比表面积碳微球照片;

[0056] 图 5 为实施例 7 高比表面积碳微球的 SEM 图( $\times 6000$  倍);

[0057] 图 6 为实施例 8 高比表面积碳微球热重曲线。

#### 具体实施方式

[0058] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅用于帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0059] 实施例 1

[0060] 将 5 克炭黑、20 克 KOH、5 克小麦淀粉和 100 克水混合,在  $20^\circ\text{C}$  下搅拌 1h。采用喷雾干燥机将溶液进行干燥与造粒,其喷雾干燥进口温度为  $230^\circ\text{C}$ ,出口温度为  $70 \sim 150^\circ\text{C}$ ;在水蒸气气氛下  $800^\circ\text{C}$  活化 10h,经  $0.1\text{mol/L}$  的盐酸和水洗涤,干燥后得到高比表面积碳微球。

[0061] 将上述制备的高比表面积碳微球在日本电子牛津仪器公司生产的 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜观测样品形貌。图 1、图 2 为实施例 1 得到的高比表面积碳微球的 SEM 图。由图可以看出该材料球型度较高,并且该碳微球由炭黑颗粒组成,炭黑颗粒之间形成介孔空隙。

[0062] 将上述制备的高比表面积碳微球采用丹东百特 BT-9300Z 激光粒度分布仪进行粒径分析见图 3,颗粒尺寸在  $2 \sim 80$  微米之间。

[0063] 实施例 2



[0064] 将 1000 克 KOH, 10 克聚乙烯醇和 1000 克水混合, 在 60℃ 下搅拌 3h。所得浆料和 1000 克木炭粉, 采用圆盘造粒机进行造粒得到初级球形活性炭微球。然后将所得材料在水蒸气和一氧化碳气氛下 900℃ 活化 24h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。

[0065] 颗粒照片见图 4, 由图可以看出, 高比表面积碳微球直径为 3 ~ 5mm, 颗粒的球形度高, 颗粒均匀。

[0066] 实施例 3

[0067] 将 15 克石油焦粉、8 克 KOH、12 克蔗糖和 260 克水混合, 在 50℃ 下搅拌 1h。采用喷雾干燥机将溶液进行干燥与造粒, 其喷雾干燥进口温度为 230℃, 出口温度为 70 ~ 150℃; 将所得材料在水蒸气和氢气气氛下 900℃ 活化 4h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。

[0068] 实施例 4

[0069] 将 2000 克 KOH、25 克聚乙烯醇、2300 克水混合, 在 50℃ 下搅拌 3h。所得浆料和 2000 克针状焦粉、采用圆盘造粒机造粒可得到初级碳微球。将所得材料在水蒸气和氢气气氛下 1000℃ 活化 15h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。

[0070] 实施例 5

[0071] 将 20 克活性炭粉、2 克 KOH、18 克玉米淀粉和 230 克水混合, 在 30℃ 下搅拌 4h。采用流动床造粒机进行造粒与干燥得到初级碳微球。将所得材料在水蒸气和二氧化碳气氛下 1200℃ 活化 1h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。

[0072] 实施例 6

[0073] 将 20 克炭黑、2 克  $K_2CO_3$ 、0.2 克聚乙烯醇和 20 克水混合, 在 60℃ 下搅拌 2h。采用喷雾干燥机进行造粒与干燥得到初级碳微球。将所得材料在水蒸气和一氧化碳气氛下 1000℃ 活化 5h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。

[0074] 实施例 7

[0075] 将 10 克石油焦粉、15 克 KOH、7 克木薯淀粉和 180 克水混合, 在 30℃ 下搅拌 6h。采用喷雾干燥机将溶液进行干燥与造粒, 其喷雾干燥进口温度为 450℃, 出口温度为 70 ~ 150℃; 将所得材料在水蒸气和氢气气氛下 900℃ 活化 30h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。

[0076] 图 5 为所得高比表面积碳微球的 SEM 图, 表明采用本专利的制备方法可以以石油焦粉体为原料制备球形度很高的高比表面积碳微球。

[0077] 实施例 8

[0078] 将 20 克活性炭粉、8 克 KOH、0.5 克乙烯基吡咯烷酮、20 克乙醇、200 克水混合, 在 70℃ 下搅拌 3h 制备成浆料。采用流动床造粒机进行造粒与干燥得到初级碳微球。将所得材料在水蒸气和二氧化碳气氛下 800℃ 活化 30h, 经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤, 干燥后得到高比表面积碳微球。材料的比表面积和总孔容数据见表 1, 该碳微球的比表面积为  $2010m^2/g$ , 孔体积为  $1.08cm^3/g$ 。

[0079] 采用日本 SII 公司生产的 EXSTAR TG/DTA6300 热重差热综合热分析仪分析材料在氧气气氛下的失重情况。该碳微球的热重曲线见图 6, 说明材料由碳组成, 杂质含量非常低。

[0080] 实施例 9

[0081] 将 30 克活性碳粉、70 克 KOH、10 克聚乙二醇和 400 克水混合，在 40℃ 下搅拌 0.5h。采用喷雾干燥机进行造粒与干燥得到初级碳微球。将所得材料在水蒸气 and 一氧化碳气氛下 950℃ 活化 7h，经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤，干燥后得到高比表面积碳微球。

[0082] 实施例 10

[0083] 将 50 克活性碳粉、120 克 KOH、5 克聚乙烯醇、800 克水混合，在 50℃ 下搅拌 2h 制备成浆料。采用喷雾干燥机进行造粒与干燥得到初级碳微球。将所得材料在水蒸气和氢气气氛下 900℃ 活化 5h，经 0.1mol/L 的盐酸和水洗涤，干燥后得到高比表面积碳微球。

[0084] 采用美国康塔仪器公司 NOVA3200e 全自动比表面和孔隙度分析仪分析实施例 1-10 制得的碳微球材料的比表面积和总孔容。测试结果见表 1。

[0085] 表 1

[0086]

	比表面积 / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	总孔容 / (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
实施例 1	2160	1.16
实施例 2	1730	0.86
实施例 3	1710	0.97
实施例 4	2060	1.01
实施例 5	1870	0.96
实施例 6	650	0.63
实施例 7	1950	1.07
实施例 8	2010	1.08
实施例 9	2450	1.35
实施例 10	2380	1.26

[0087] 由图 1、2、4、5 可知本专利表明的方法可以制备球形度很高的碳微球，材料的粒径在 2 微米 -5 毫米之间，由图 6 的热重曲线可以看到，所得材料杂质含量很低。由表 1 中的高比表面积碳微球比表面积和总孔容数据可以看出，材料具有较高的比表面积和孔体积。

[0088] 申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程，但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程，即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

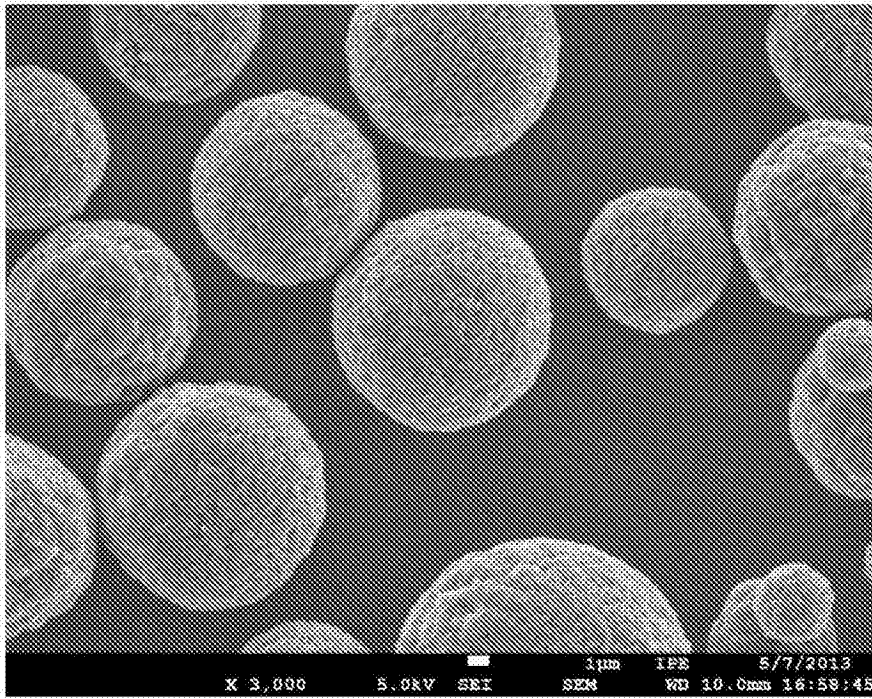


图 1

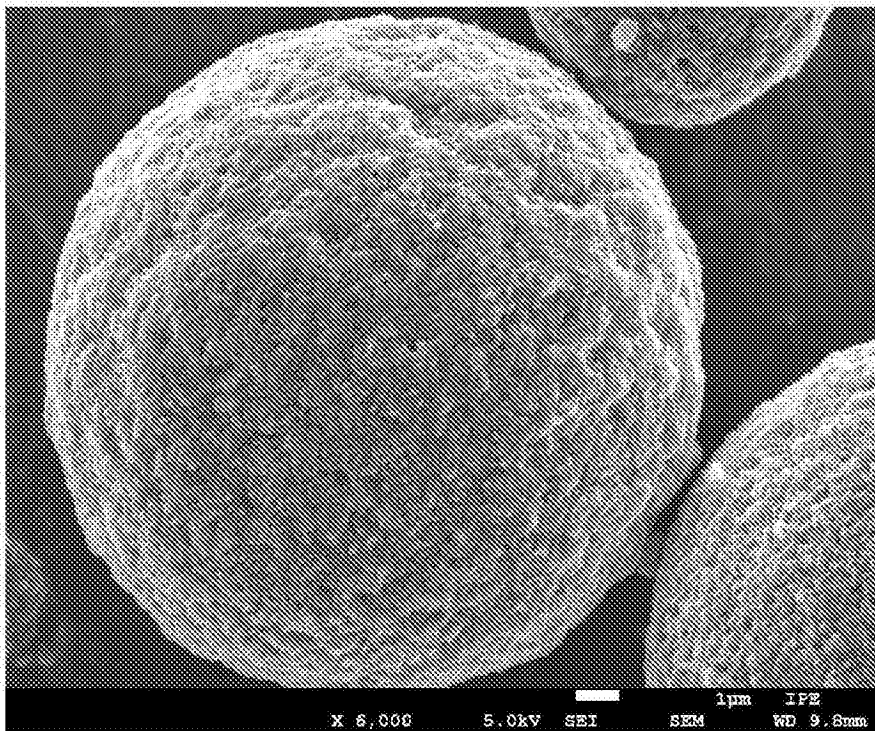


图 2

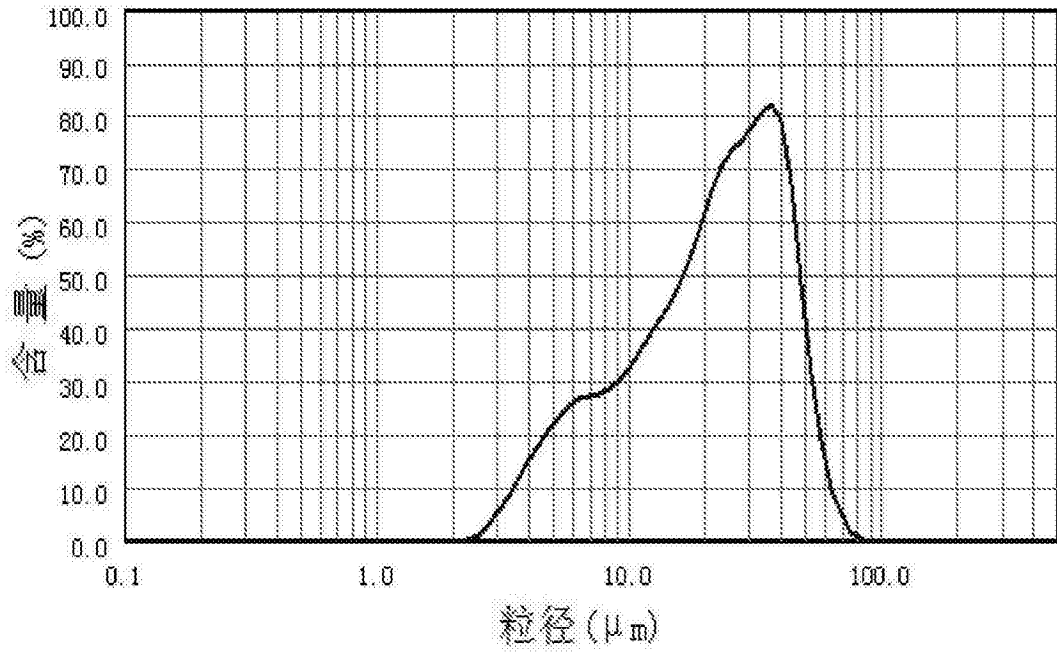


图 3

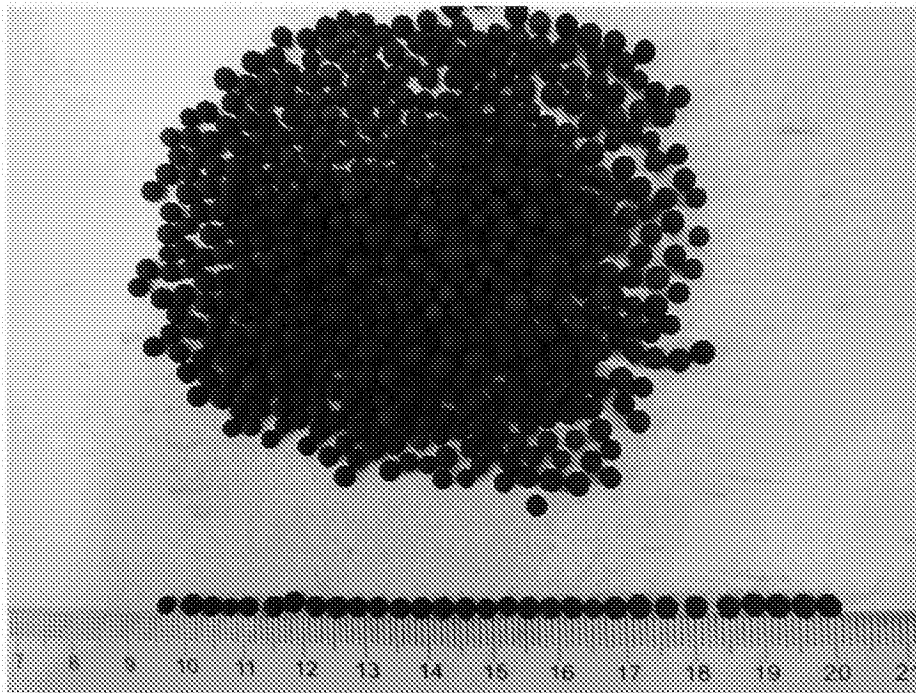


图 4

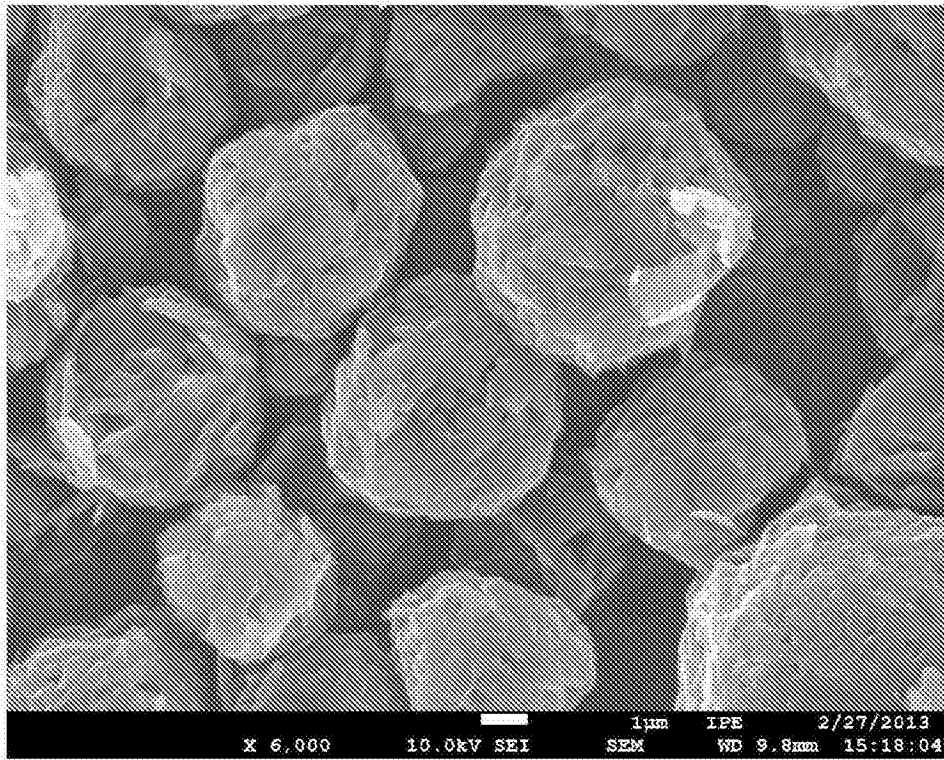


图 5

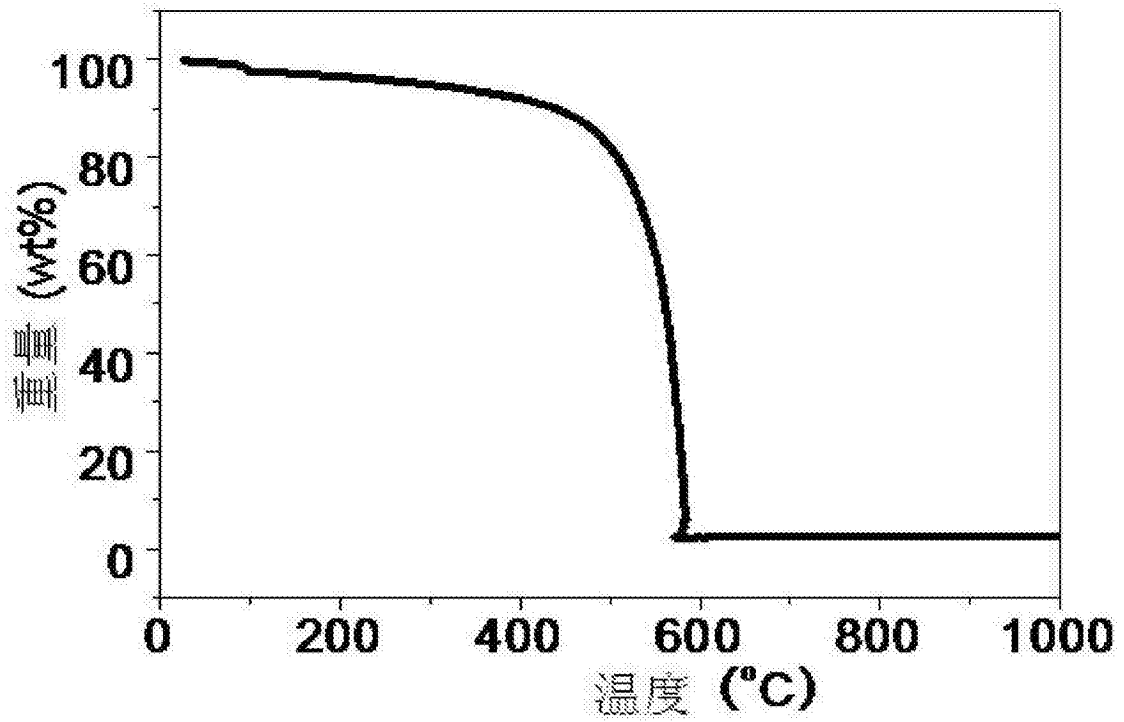


图 6