



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106365163 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201610708732.5

(22)申请日 2016.08.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106365163 A

(43)申请公布日 2017.02.01

(73)专利权人 中南大学
地址 410000 湖南省长沙市岳麓区岳麓山
左家垅

(72)发明人 郭华军 杨哲伟 王志兴 李新海
彭文杰 胡启阳 颜志梁 王艳森

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213
代理人 魏龙霞

(51)Int.Cl.
C01B 32/348(2017.01)

(56)对比文件

CN 1166541 A, 1997.12.03, 权利要求1-3,
说明书制备方法具体步骤.

CN 1166541 A, 1997.12.03, 权利要求1-3,
说明书制备方法具体步骤.

CN 1480396 A, 2004.03.10, 全文.

CN 103058185 A, 2013.04.24, 权利要求1.

李梦青等. 钙催化活化制备活性炭的研究进
展.《河北工业大学学报》.2003, 第32卷(第3期),
第74-79页.

审查员 卫立现

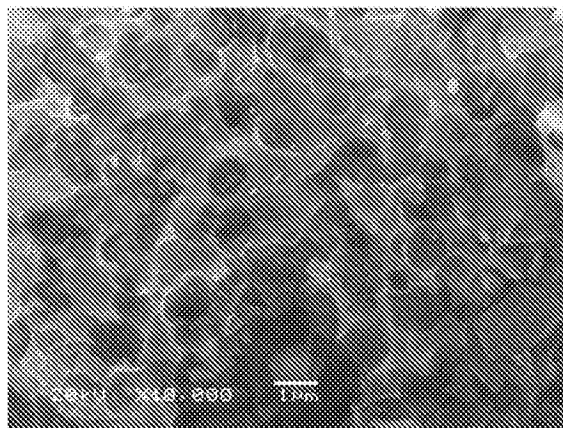
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种剑麻纤维活性炭的制备方法及其在锂离子电容器中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:(1)将剑麻纤维置于酸溶液中进行水热反应,然后经干燥处理,得到粉末状碳前驱体;(2)将所述粉末状碳前驱体与活化剂混合均匀,然后置于氩气气氛中进行热处理,再将热处理得到的产品经洗涤、烘干,即得到所述的剑麻纤维活性炭。本发明能够充分利用剑麻的结构,获得多尺度的孔结构,在剑麻纤维活性炭中不仅有微孔($<2\text{nm}$),而且还有中孔($2\sim 50\text{nm}$)和大孔($>100\text{nm}$),有利于提高材料的电化学性能。将本发明的制备方法获得的剑麻纤维活性炭组装成的锂离子电容器,其能量密度可以达到 110Wh kg^{-1} ,功率密度可以达到 5.7kW kg^{-1} 。



1. 一种应用于锂离子电容器正极材料中剑麻纤维活性炭的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将剑麻纤维置于酸溶液中进行水热反应,然后经干燥处理,得到粉末状碳前驱体;

(2) 将所述粉末状碳前驱体与活化剂混合均匀,然后置于氩气气氛中进行热处理,再将热处理得到的产品经洗涤、烘干,即得到所述的剑麻纤维活性炭;所述活化剂是指氢氧化钾与纳米碳酸钙的混合物,或氯化锌与纳米碳酸钙的混合物,或氢氧化钾、氯化锌与纳米碳酸钙的混合物;热处理的过程具体为:先升温至 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 2\text{h}$,随后继续升温至 $850\sim 1200^{\circ}\text{C}$,保温 $1\sim 3\text{h}$;由该方法制备得到的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构;所述剑麻纤维活性炭的比表面积为 $1500\sim 4000\text{m}^2\text{g}^{-1}$,粒径小于 $30\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述活化剂中纳米碳酸钙的质量含量为 $5\sim 20\%$ 。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,活化剂与粉末状碳前驱体的质量比为 $(0.5\sim 5):1$ 。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,酸溶液是指盐酸、硫酸、硝酸和磷酸的一种或几种;所述酸溶液的浓度为 $0.5\sim 4\text{mol/L}$ 。

5. 如权利要求1~4任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,水热反应的温度为 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$;所述水热反应时间为 $10\sim 48\text{h}$ 。

一种剑麻纤维活性炭的制备方法及其在锂离子电容器中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于碳材料制备领域,尤其涉及一种剑麻纤维活性炭的制备方法及其在锂离子电容器中的应用。

背景技术

[0002] 超级电容器或锂离子电容器是一种新型的功率型储能装置,电极材料是其重要组成部分。电容器中的电容性材料要求具有高比表面积、合理的孔径分布以及孔结构等特点。活性炭材料具有原料易得、生产成本低、易实现工业化生产及性能稳定等优点,是当前主要的电容性材料。活性炭的碳前躯体的主要来源有化石碳源和生物质碳源,化石碳源主要有煤、沥青、焦炭等。相比于化石碳源,生物质碳源有着来源广泛,环境友好等特点,近几年来,越来越得到了科研工作者的关注。

[0003] 剑麻是一种多年生热带硬质叶纤维作物,具有质轻、价廉、比强度以及可再生等优势,主要生在我国南方,同时具有可完全降解的环境友好性特点,广泛应用于运输、石油、化工等各种行业。剑麻纤维具有特殊的管状结构,经过一定处理后,制备的剑麻纤维活性炭具有特殊的物理、化学以及电化学特性,理论上在锂离子电容器中具有良好的应用前景。然而,目前制备剑麻纤维活性炭的方法,其活化过程单一,活化程度不够,从而导致剑麻纤维活性炭材料的比表面积不高,孔径分布不合适等缺陷,难以满足其在锂离子电容器中的应用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种剑麻纤维活性炭的制备方法及其在锂离子电容器中的应用。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将剑麻纤维置于酸溶液中进行水热反应,然后经干燥处理,得到粉末状碳前驱体;

[0008] (2) 将所述粉末状碳前驱体与活化剂混合均匀,然后置于氩气气氛中进行热处理,再将热处理得到的产品经洗涤、烘干,即得到所述的剑麻纤维活性炭。

[0009] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中的活化剂是指氢氧化钾与纳米碳酸钙的混合物,或氯化锌与纳米碳酸钙的混合物,或氢氧化钾、氯化锌与纳米碳酸钙的混合物。采用多组分活化剂,能够充分利用纳米碳酸钙、氢氧化钾和氯化锌的活化机理,可以对材料进行充分地活化。

[0010] 上述的制备方法,优选的,所述活化剂中纳米碳酸钙的质量含量为5~20%。

[0011] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,活化剂与粉末状碳前驱体的质量比为(0.5~5):1。

[0012] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,热处理的过程具体为:先升温至600~700℃,保温1~2h,随后继续升温至850~1200℃,保温1~3h。

[0013] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,酸溶液是指盐酸、硫酸、硝酸和磷酸的一种或几种;所述酸溶液的浓度为0.5~4mol/L;所述剑麻纤维长度不长于0.5cm。

[0014] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,水热反应的温度为150~250℃;所述水热反应时间为10~48h。

[0015] 上述的制备方法,优选的,制备得到的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构;所述剑麻纤维活性炭的比表面积为1500~4000m²g⁻¹,粒径小于30μm。

[0016] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的制备方法得到的剑麻纤维活性炭在锂离子电容器中的应用。

[0017] 上述的应用,优选的,所述剑麻纤维活性炭应用于锂离子电容器正极材料中;该锂离子电容器中锂电的负极材料为天然石墨、人造石墨、焦炭、中间相碳微球、硬炭中的至少一种;该锂离子电容器中正极材料与负极材料的质量比为(0.5~3):1。

[0018] 本发明根据剑麻纤维含有纤维素、半纤维素和木质素等复合成分的特点,首先采用水热处理的方法,对剑麻纤维进行预处理,破坏剑麻纤维的结构,然后再采用混合活化剂对水热炭前驱体进行活化,制备剑麻纤维活性炭材料,采用该方法制备的剑麻纤维活性炭材料具有分级多孔的结构,可以应用在锂离子电容器中,分级多孔的结构为电解液离子的传输提供了便捷的通道,有利于提高材料的倍率性能和循环稳定性;此外,高的比表面积有利于提高材料的比电容,能够吸附/脱附电解液离子,因此适合作为电容性材料。

[0019] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0020] (1) 本发明先对剑麻纤维进行水热反应预处理,再联用高温活化、炭化的方法,制备得到剑麻纤维活性炭材料,能够充分利用剑麻的结构,获得多尺度的孔结构,在剑麻纤维活性炭中不仅有微孔(<2nm),而且还有中孔(2~50nm)和大孔(>100nm),这样的结构有利于提高材料的电化学性能。

[0021] (2) 本发明的制备方法中,利用纳米碳酸钙、氢氧化钾、氯化锌不同的分解温度和活化机理,设计不同的炭化和活化工序,对碳活性炭前驱体充分造孔,从而获得高比表面积的活性炭材料。

[0022] (3) 本发明的制备方法以化石燃料作为前驱体制备的活性炭材料相比,剑麻纤维来源丰富,对环境友好,成本低廉。

[0023] (4) 由本发明的制备方法获得的剑麻纤维活性炭,在2~4V的工作电压下,比电容可以达到167F g⁻¹;组装成的锂离子电容器,其能量密度可以达到110Wh kg⁻¹,功率密度可以达到5.7kW kg⁻¹。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例1制备的剑麻纤维活性炭的扫描电镜图。

[0025] 图2是本发明实施例3制备的剑麻纤维活性炭和对比例使用的商业化的活性炭(YP-50F)的XRD图。

[0026] 图3是本发明实施例3制备的锂离子电容器和对比例的锂离子电容器在电流密度为100mA g⁻¹时的恒流充放电曲线。

具体实施方式

[0027] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本文发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0028] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0029] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0030] 实施例1:

[0031] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0032] (1) 将长度不长于0.5cm的剑麻纤维置于体积为180mL的水热反应釜中,然后加入140mL去离子水和10mL0.5mol/L的硫酸溶液,在150℃的水热条件下,反应10h,冷却烘干后,得到粉末状碳前驱体。

[0033] (2) 在干燥的条件下,将步骤(1)获得的粉末状碳前驱体与氯化锌、纳米碳酸钙均匀混合;其中氯化锌与纳米碳酸钙的混合物中纳米碳酸钙的质量含量为5%,氯化锌与纳米碳酸钙的混合物与粉末状碳前驱体的质量比为0.5:1。

[0034] (3) 将步骤(2)获得的混合物置于氩气气氛中,先加热至600℃,保温1h,随后再升温至850℃,保温1h,进行炭化和活化处理,得到粉末状颗粒,然后将粉末状颗粒经过盐酸洗涤、烘干后,即得到剑麻纤维活性炭。该剑麻纤维活性炭在2~4V的工作电压下,比电容为90F g⁻¹。

[0035] 如图1为本实施例制备的剑麻纤维活性炭的扫描电镜图,由图1可知,本实施例制备的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构,不仅有微孔(<2nm),而且还有中孔(2~50nm)和大孔(>100nm),此外,其比表面积为1510m²g⁻¹粒径小于30μm。

[0036] 将步骤(3)制备的剑麻纤维活性炭作为锂离子电容器的正极材料,石墨化中间相碳微球作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为1:1。锂离子电容器表现出优异的电化学性能,其能量密度可以达到52Wh kg⁻¹,功率密度可以达到4.5kW kg⁻¹。

[0037] 实施例2:

[0038] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0039] (1) 将长度不长于0.5cm的剑麻纤维置于体积为180mL的水热反应釜中,然后加入140mL去离子水和10mL4mol/L的硝酸溶液,在250℃的水热条件下,反应24h,冷却烘干后,得到粉末状碳前驱体。

[0040] (2) 在干燥的条件下,将步骤(1)获得的粉末状碳前驱体与氢氧化钾、纳米碳酸钙均匀混合;其中氢氧化钾与纳米碳酸钙的混合物中纳米碳酸钙的质量含量为20%,氢氧化钾与纳米碳酸钙的混合物与粉末状碳前驱体的质量比为5:1。

[0041] (3) 将步骤(2)获得的混合物置于氩气气氛中,先加热至700℃,保温2h,随后再升温至1200℃,保温1h,进行炭化和活化处理,得到粉末状颗粒,然后将粉末状颗粒经过盐酸洗涤、烘干后,即得到剑麻纤维活性炭。该剑麻纤维活性炭在2~4V的工作电压下,比电容为116F g⁻¹。

[0042] 本实施例制备的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构,不仅有微孔($<2\text{nm}$),而且还有中孔($2\sim 50\text{nm}$)和大孔($>100\text{nm}$),比表面积为 $3700\text{m}^2\text{g}^{-1}$,粒径小于 $30\mu\text{m}$ 。

[0043] 将步骤(3)制备的剑麻纤维活性炭作为锂离子电容器的正极材料,石墨化中间相碳微球作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为2:1。锂离子电容器表现出优异的电化学性能,其能量密度可以达到 62Wh kg^{-1} ,功率密度可以达到 4.2kW kg^{-1} 。

[0044] 实施例3:

[0045] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0046] (1) 将长度不长于 0.5cm 的剑麻纤维置于体积为 180mL 的水热反应釜中,然后加入 140mL 去离子水和 10mL 2mol/L 的磷酸溶液,在 180°C 的水热条件下,反应 20h ,冷却烘干后,得到粉末状碳前驱体。

[0047] (2) 在干燥的条件下,将步骤(1)获得的粉末状碳前驱体与氢氧化钾、氯化锌、纳米碳酸钙均匀混合;其中氢氧化钾、氯化锌与纳米碳酸钙的混合物中纳米碳酸钙的质量含量为 10% ,氢氧化钾、氯化锌与纳米碳酸钙的混合物与粉末状碳前驱体的质量比为3:1。

[0048] (3) 将步骤(2)获得的混合物置于氩气气氛中,先加热至 650°C ,保温 1h ,随后再升温至 1000°C ,保温 2h ,进行炭化和活化处理,得到粉末状颗粒,然后将粉末状颗粒经过盐酸洗涤、烘干后,即得到剑麻纤维活性炭。该剑麻纤维活性炭在 $2\sim 4\text{V}$ 的工作电压下,比电容为 132F g^{-1} 。

[0049] 本实施例制备的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构,不仅有微孔($<2\text{nm}$),而且还有中孔($2\sim 50\text{nm}$)和大孔($>100\text{nm}$),比表面积为 $3105\text{m}^2\text{g}^{-1}$,粒径小于 $30\mu\text{m}$ 。

[0050] 将步骤(3)制备的剑麻纤维活性炭作为锂离子电容器的正极材料,石墨化中间相碳微球作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为2:1。锂离子电容器表现出优异的电化学性能,其能量密度可以达到 81Wh kg^{-1} ,功率密度可以达到 4.8kW kg^{-1} 。

[0051] 对比例:

[0052] 将商业化的活性炭(YP-50F)作为锂离子电容器的正极材料,石墨化中间相碳微球作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为1:1。本对比例的商业化的活性炭(YP-50F)在 $2\sim 4\text{V}$ 的工作电压下,比电容为 86F g^{-1} ;将其组装的锂离子电容器,其能量密度为 51Wh kg^{-1} ,功率密度可以达到 4.5kW kg^{-1} 。

[0053] 实施例3制备的剑麻纤维活性炭(记为SFAC-3)和本对比例使用的商业化的活性炭(YP-50F)的XRD图如图2所示,由图2可知,两种材料都存在两个馒头峰,说明两种材料都表现出无定型态。

[0054] 实施例3制备的锂离子电容器和本对比例的锂离子电容器在电流密度为 100mA g^{-1} 时的恒流充放电曲线,见图3所示,由图3可知,两种材料都表现出典型的双电层行为,通过计算可得,SFAC-3和YP-50F的比电容分为 132F g^{-1} 和 86F g^{-1} 。

[0055] 实施例4:

[0056] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0057] (1) 将长度不长于 0.5cm 的剑麻纤维置于体积为 180mL 的水热反应釜中,然后加入 140mL 去离子水和 10mL 0.5mol/L 的磷酸溶液,在 150°C 的水热条件下,反应 15h ,冷却烘干后,得到粉末状碳前驱体。

[0058] (2) 在干燥的条件下,将步骤(1)获得的粉末状碳前驱体与氢氧化钾、纳米碳酸钙

均匀混合;其中氢氧化钾与纳米碳酸钙的混合物中纳米碳酸钙的质量含量为2%,氢氧化钾与纳米碳酸钙的混合物与粉末状碳前驱体的质量比为2:1。

[0059] (3) 将步骤(2)获得的混合物置于氩气气氛中,先加热至600℃,保温1h,然后再升温至900℃,保温1h,进行炭化和活化处理,得到粉末状颗粒,然后将粉末状颗粒经过盐酸洗涤、烘干后,即得到剑麻纤维活性炭。该剑麻纤维活性炭在2~4V的工作电压下,比电容为100F g⁻¹。

[0060] 本实施例制备的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构,不仅有微孔(<2nm),而且还有中孔(2~50nm)和大孔(>100nm),比表面积为2109m²g⁻¹,粒径小于30μm。

[0061] 将步骤(3)制备的剑麻纤维活性炭作为锂离子电容器的正极材料,石墨化中间相碳微球作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为1:1。锂离子电容器表现出优异的电化学性能,其能量密度可以达到50Wh kg⁻¹,功率密度可以达到5kW kg⁻¹。

[0062] 实施例5:

[0063] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0064] (1) 将长度不长于0.5cm的剑麻纤维置于体积为180mL的水热反应釜中,然后加入140mL去离子水和10mL4mol/L的硫酸溶液,在250℃的水热条件下,反应48h,冷却烘干后,得到粉末状碳前驱体。

[0065] (2) 在干燥的条件下,将步骤(1)获得的粉末状碳前驱体与氯化锌、纳米碳酸钙均匀混合;其中氯化锌与纳米碳酸钙的混合物中纳米碳酸钙的质量含量为15%,氯化锌与纳米碳酸钙的混合物与粉末状碳前驱体的质量比为3:1。

[0066] (3) 将步骤(2)获得的混合物置于氩气气氛中,先加热至700℃,保温1h,然后再升温至1100℃,保温2h,进行炭化和活化处理,得到粉末状颗粒,然后将粉末状颗粒经过盐酸洗涤、烘干后,即得到剑麻纤维活性炭。该剑麻纤维活性炭在2~4V的工作电压下,比电容为167F g⁻¹。

[0067] 本实施例制备的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构,不仅有微孔(<2nm),而且还有中孔(2~50nm)和大孔(>100nm),比表面积为3400m²g⁻¹,粒径小于30μm。

[0068] 将步骤(3)制备的剑麻纤维活性炭作为锂离子电容器的正极材料,硬碳作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为2:1。锂离子电容器表现出优异的电化学性能,其能量密度可以达到110Wh kg⁻¹,功率密度可以达到5.7kW kg⁻¹。

[0069] 实施例6:

[0070] 一种剑麻纤维活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0071] (1) 将长度不长于0.5cm的剑麻纤维置于体积为180mL的水热反应釜中,然后加入140mL去离子水和10mL3mol/L的磷酸溶液,在200℃的水热条件下,反应24h,冷却烘干后,得到粉末状碳前驱体。

[0072] (2) 在干燥的条件下,将步骤(1)获得的粉末状碳前驱体与氢氧化钾、氯化锌、纳米碳酸钙均匀混合;其中氢氧化钾、氯化锌与纳米碳酸钙的混合物中纳米碳酸钙的质量含量为5%,氢氧化钾、氯化锌与纳米碳酸钙的混合物与粉末状碳前驱体的质量比为1:1。

[0073] (3) 将步骤(2)获得的混合物置于氩气气氛中,先加热至600℃,保温2h,然后再升温至1000℃,保温2h,进行炭化和活化处理,得到粉末状颗粒,然后将粉末状颗粒经过盐酸洗涤、烘干后,即得到剑麻纤维活性炭。该剑麻纤维活性炭在2~4V的工作电压下,比电容为

58F g⁻¹。

[0074] 本实施例制备的剑麻纤维活性炭为分级多孔结构,不仅有微孔(<2nm),而且还有中孔(2~50nm)和大孔(>100nm),比表面积为1815m²g⁻¹,粒径小于30μm。

[0075] 将步骤(3)制备的剑麻纤维活性炭作为锂离子电容器的正极材料,软碳作为锂离子电容器的负极材料,正、负极活性物质的质量比为2:1。锂离子电容器表现出优异的电化学性能,其能量密度可以达到40Wh kg⁻¹,功率密度可以达到3kW kg⁻¹。

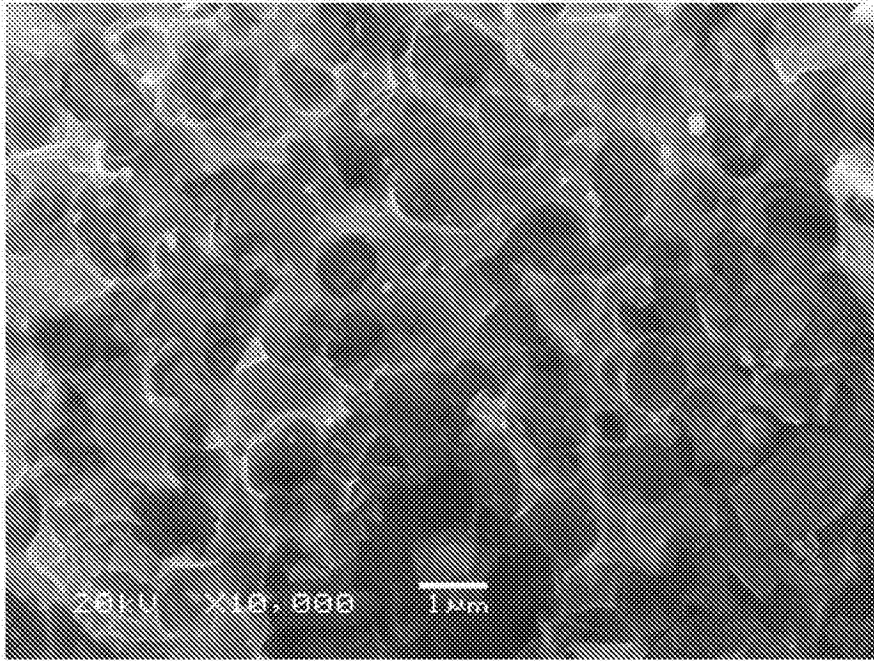


图1

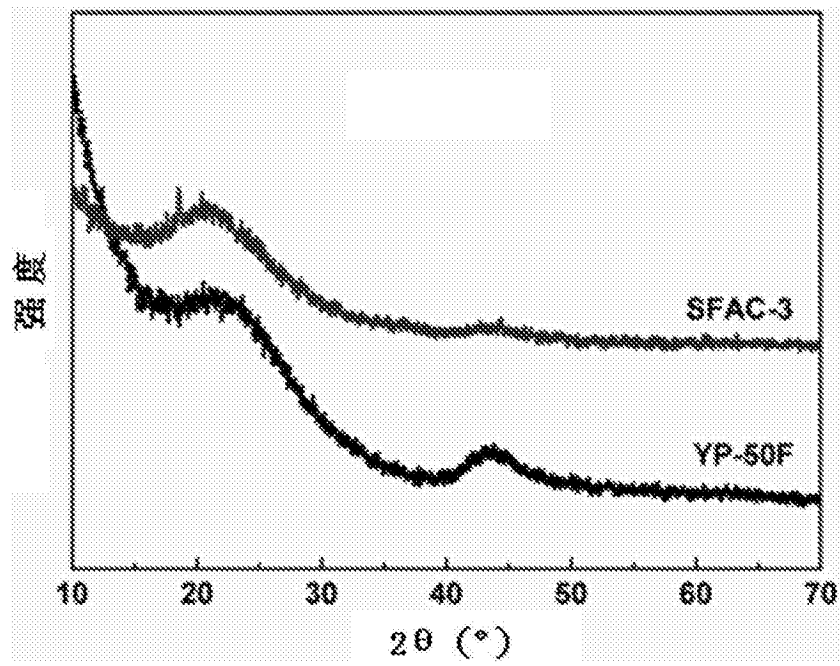


图2

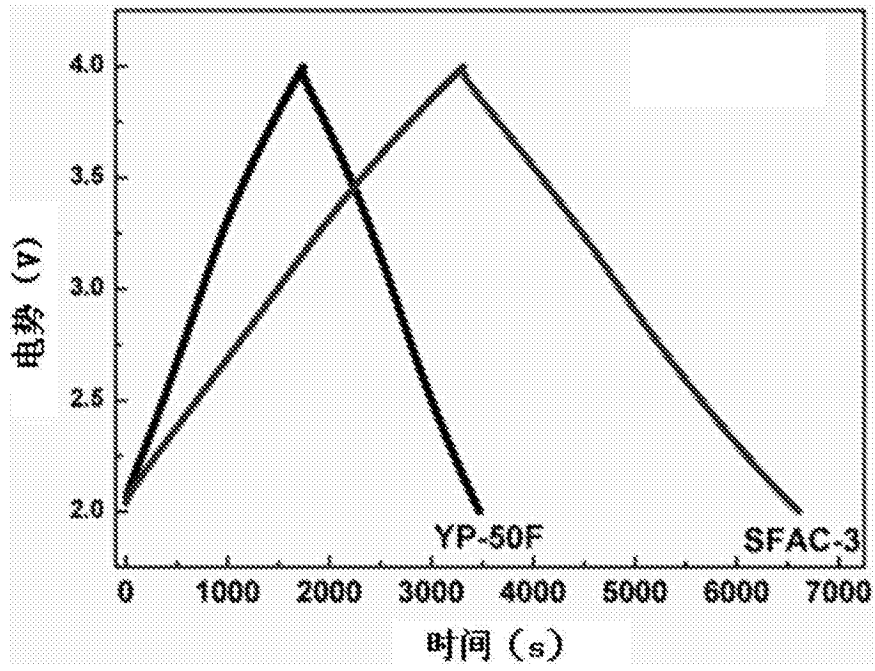


图3