



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107262027 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201610848379.0

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2016.09.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 1644547 A, 2005.07.27

申请公布号 CN 107262027 A

CN 101721972 A, 2010.06.09

(43) 申请公布日 2017.10.20

CN 102862983 A, 2013.01.09

(30) 优先权数据

CN 103193228 A, 2013.07.10

10-2016-0041811 2016.04.05 KR

WO 9939818 A1, 1999.08.12

CN 104499097 A, 2015.04.08

(73) 专利权人 现代自动车株式会社

张胜东. 玉米芯活性炭的制备、改性及CO₂气

地址 韩国首尔

体吸附性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,

专利权人 仁荷大学校产学协力团

Afsaneh Somy et al..Adsorption of carbon dioxide using impregnated

(72) 发明人 裴臣泰 许宁廷 朴秀进

activated carbon promoted by Zinc.

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

《International Journal of Greenhouse Gas

公司 11314

Control》.2008,第3卷

代理人 程伟

审查员 杨帆

(51) Int.Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

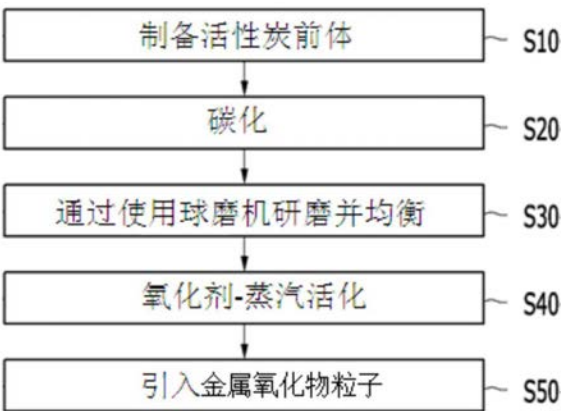
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

用于制造活性炭的方法

(57) 摘要

一种用于制造活性炭的方法,其可以包括:制备活性炭前体,通过对活性炭前体进行热处理来碳化活性炭前体,通过研磨活性炭前体来均衡在碳化过程中经碳化的活性炭前体,通过将氧化剂和蒸馏水加入经均衡的活性炭前体中并对活性炭前体进行热处理来活化活性炭前体,并通过在溶剂中混合活化的前体、金属盐和还原剂以在活性炭前体上进行反应来将金属氧化物粒子引入活性炭前体中。根据本发明的用于制造活性炭的方法能够通过形成大量微孔并引入金属氧化物粒子来改进二氧化碳的选择性吸附能力。



1. 一种活性炭制造方法,其包括:
制备活性炭前体;
通过对活性炭前体进行热处理来碳化活性炭前体;
通过研磨活性炭前体来均衡在碳化过程中经碳化的活性炭前体;
通过将氧化剂和蒸馏水加入经均衡的活性炭前体中并对活性炭前体进行热处理来活化活性炭前体;
通过在溶剂中混合活化的活性炭前体、金属盐和还原剂以在活性炭前体上进行反应来将金属氧化物粒子引入活性炭前体中,
其中在引入金属氧化物粒子中,金属选自镍、锰、钴、锌、钪、铜、铁以及它们中至少两种的组合,以及
在引入金属氧化物粒子之后在250℃ 至350℃ 范围内的温度下在空气中对活性炭前体进行热处理。
2. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中在活化中,氧化剂选自 H_2O_2 、 HNO_3 、 O_3 、 N_2O 、 H_2SO_4 、 F_2 、 Cl_2 和它们的组合。
3. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中在活化中,氧化剂的体积在氧化剂和蒸馏水的100%的总体积的10体积%至50体积%的范围内。
4. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中活化在700℃ 至1000℃ 的范围内的温度下进行。
5. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中进行活化的同时将氧化剂和蒸馏水的混合物以1 mL/hr至100 mL/hr的范围内的速度加入活性炭前体。
6. 根据权利要求5中所述的活性炭制造方法,其中活化在0巴至5巴的范围内的压力下进行。
7. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中活化进行1hr 至5 hr的范围内的时间。
8. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中金属盐选自硝酸锰、硫酸镍、硝酸铜和它们的组合。
9. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中金属氧化物粒子的引入在80℃ 至120℃ 的范围内的温度下进行。
10. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中在引入金属氧化物粒子中,还原剂选自甲醛 $HCHO$ 、硼氢化钠、氢化铝锂和上述物质中至少两种的混合物。
11. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中在引入金属氧化物粒子中,金属盐的混合比例在活性炭前体的100重量%的混合比例的0.1重量%至20重量%的范围内。
12. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中,在引入金属氧化物粒子中,含有羟基的化合物用作溶剂。
13. 根据权利要求12中所述的活性炭制造方法,其中溶剂选自乙醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、十二烷二醇和它们的组合。
14. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其进一步包括在均衡之后使用尺寸范围在100 μm 至250 μm 的筛来选择经均衡的活性炭前体。
15. 根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中均衡使用球磨机进行,用于球磨机

的球的颗粒尺寸在1 mm至20 mm的范围内。

16.根据权利要求15中所述的活性炭制造方法,其中在均衡中,活性炭前体的体积在活性炭前体和球磨机的100%的总体积的0.1体积%至40%体积的范围内。

17.根据权利要求15中所述的活性炭制造方法,其中在均衡中,球磨机的处理速度在100 rpm至500 rpm的范围内。

18.根据权利要求15中所述的活性炭制造方法,其中在均衡中,球磨机的处理时间在30 min至5 hr的范围内。

19.根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中碳化在700℃ 至1000℃ 的范围内温度下进行。

20.根据权利要求1中所述的活性炭制造方法,其中在制备活性炭前体中,活性炭前体选自淀粉、椰子壳、橘皮、咖啡渣、竹竿和它们的组合。

用于制造活性炭的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年4月5日提交的韩国专利申请第10-2016-0041811号的优先权，该申请的全部内容结合于此用于通过该引用的所有目的。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种活性炭制造方法。

背景技术

[0004] 目前，由于例如矿物燃料消耗和引起温室效应的温室气体排放等问题，人们对环境友好汽车的兴趣迅速增加。特别是对于生态友好汽车，电动车辆的行驶距离已经成为了重要问题。

[0005] 对于加热和冷却，不同于内燃机，电动车辆不包括用于加热的废热源（发动机冷却剂）和用于压缩冷却剂的废电力。因此，额外需要用于正温度系数（PTC）加热器和用于压缩冷却剂的电力，并以此消耗额外的电力。因此，行驶距离减少30%至50%。

[0006] 因此，需要最小化外部空气的引入以保持冷和热。在此情况下，车辆中二氧化碳的浓度因乘客排放的二氧化碳而增加，并由此产生安全问题（2000ppm或以上导致困倦，而5000ppm引起陷入呼吸困难的问题）。

[0007] 因此，减少包括在车辆中的二氧化碳的研究不断发展。目前，空气过滤器（包括活性炭）被应用于某些高端汽车。尽管，这样的空气过滤器可以用作去除有害气体，例如挥发性有机化合物（VOC）或细尘，但其难以去除二氧化碳。

[0008] 常规活性炭制造方法通过如下进行：在非活化环境下通过高温热处理碳化作为前体的各种植物材料（如椰子壳），并额外地对其进行高温化学或物理活化以使其具有大量的孔。然而，根据这种常规方法，所制造的活性炭的表面孔径在微孔至大孔的宽广的分布范围内变化。因此，孔隙均匀度降低。难以形成1nm或更小的超微孔从而具有均匀分布。

[0009] 因此，正在进行改善二氧化碳的吸附能力的研究。

[0010] 公开于该发明背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本发明的一般背景技术的理解，而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

发明内容

[0011] 本发明的各个方面旨在提供一种活性炭的制造方法，其具有如下优点：能够通过形成大量微孔并引入金属氧化物粒子来改进二氧化碳的选择性吸附能力。

[0012] 根据本发明的各个方面，一种活性炭制造方法可以包括：制备活性炭前体，通过对活性炭前体进行热处理来碳化活性炭前体，通过研磨活性炭前体来均衡在碳化过程中经碳化的活性炭前体，通过将氧化剂和蒸馏水加入经均衡的活性炭前体中并对活性炭前体进行热处理来活化活性炭前体，并通过在溶剂中混合活化的前体、金属盐和还原剂以在活性炭

上进行反应来将金属氧化物粒子引入活性炭前体中。

[0013] 在活化中,氧化剂可以选自 H_2O_2 、 HNO_3 、 O_3 、 N_2O 、 H_2SO_4 、 F_2 、 Cl_2 和它们的组合。

[0014] 在活化中,氧化剂的体积可以在氧化剂和蒸馏水的100%的总体积的10体积%至50体积%的范围内。

[0015] 活化可以在700℃至1000℃的范围内的温度下进行。

[0016] 可以在进行活化的同时将氧化剂和蒸馏水的混合物以1ml/hr至100ml/hr的范围内的速度加入活性炭前体中。

[0017] 活化可以在0巴至5巴的范围内的压力下进行。

[0018] 活化可以进行1hr至5hr的范围内的时间。

[0019] 在引入金属氧化物粒子中,金属盐可以选自镍、锰、钴、锌、钇、铜、铁,和它们至少两种的组合。

[0020] 金属盐可以选自硝酸锰、硝酸镁、硫酸镍、硝酸铜以及它们的组合。

[0021] 金属氧化物粒子的引入可以在80℃至120℃的范围内的温度下进行。

[0022] 在引入金属氧化物粒子中,还原剂可以选自甲醛(HCHO)、硼氢化钠、氢化铝锂、和它们至少两种的混合物。

[0023] 在引入金属氧化物粒子中,金属盐的混合比例可以在活性炭前体的100重量%的混合比例的0.1重量%至20重量%的范围内。

[0024] 在引入氨基官能团中,溶剂可以包含羟基($-\text{OH}$)。

[0025] 溶剂可以选自乙醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、十二烷二醇和它们的组合。

[0026] 活性炭制造方法还可以包括在均衡后使用尺寸范围在100 μm 至250 μm 的筛来选择经均衡的活性炭前体。

[0027] 活性炭制造方法可以进一步包括在引入金属氧化物粒子之后在250℃至350℃范围内的温度下在空气中对活性炭前体进行热处理。

[0028] 均衡可以使用球磨机进行,用于球磨机的球的颗粒尺寸可以在1mm至20mm的范围内。

[0029] 在均衡中,活性炭前体的体积可以在活性炭前体和球磨机的100%的总体积的0.1体积%至40%体积的范围内。

[0030] 在均衡中,球磨机的处理速度可以在100rpm至500rpm的范围内。

[0031] 在均衡中,球磨机的处理时间可以在30min至5hr的范围内。

[0032] 碳化可以在700℃至1000℃的范围内的温度下进行。

[0033] 在制备活性炭前体中,活性炭前体可以选自淀粉、椰子壳、橘皮、咖啡渣、竹竿和它们的组合。

[0034] 根据本发明的各个实施方案,其可以提供一种活性炭的制造方法,所述制造方法能够通过形成大量微孔并引入金属氧化物来改进二氧化碳的选择性吸附能力。

[0035] 应当理解,此处所使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语一般包括机动车辆,例如包括运动型多用途车辆(SUV)、大客车、卡车、各种商用车辆的乘用车,包括各种舟艇、船舶的船只,航空器等等,并且包括混合动力车辆、电动车辆、可插式混合动力电动车辆、氢动力车辆以及其它替代性燃料车辆(例如源于非石油的能源的燃料)。正如此处所提

到的,混合动力车辆是具有两种或更多动力源的车辆,例如,汽油动力和电力动力两者的车辆。

[0036] 本发明的方法和装置具有其它特征和优点,这些特征和优点将在纳入本文的附图以及随后与附图一起用于解释本发明的某些原理的具体实施方式中显现或更详细地阐明。

附图说明

[0037] 图1为显示根据本发明各个实施方案的活性炭制造方法的示意图。

[0038] 图2为在将金属氧化物粒子引入活性炭表面之前和之后的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

[0039] 图3显示了二氧化碳吸附能力的测量数据。

[0040] 应了解,附图并不必须按比例绘制,其示出了某种程度上经过简化了的说明本发明的基本原理的各个特征的代表。在此所公开的本发明的特定的设计特征,包括例如特定的尺寸、定向、位置和形状,将部分地由特定目的的应用和使用环境加以确定。

具体实施方式

[0041] 现在将详细提及本发明的各个实施方案,这些实施方案的示例显示在附图中并描述如下。尽管本发明将与示例性实施方案结合加以描述,但是应当理解,本说明书并非旨在将本发明限制为那些示例性实施方案。相反,本发明旨在不但覆盖这些示例性实施方案,而且覆盖可以被包括在由所附权利要求所限定的本发明的精神和范围之内的各种选择形式、修改形式、等价形式及其它实施方案。

[0042] 在本发明的各个实施方案中,词语“超微孔”表示直径为1nm或更小的孔。进一步地,词语“微孔”表示直径为2nm或更小的孔。此外,词语“中孔”表示直径在大于2nm但小于或等于50nm的范围内的孔。

[0043] 如上所述,常规活性炭的表面孔径在微孔至大孔的宽广的分布范围内变化。因此,孔隙均匀度降低。形成1nm或更小的超微孔,这造成了困难。

[0044] 因此,本发明的各个实施方案旨在提供一种活性炭的制造方法,所述方法能够通过形成大量超微孔并将碱性活性位点引入活性炭表面来改进二氧化碳的选择性吸附能力。

[0045] 图1为显示根据本发明各个实施方案的活性炭制造方法的示意图。在下文中,活性炭制造方法将参照图1进行描述。

[0046] 根据本发明的各个实施方案,活性炭制造方法包括:制备活性炭前体 (S10),通过使用热处理来碳化活性炭前体 (S20),通过研磨在碳化中经碳化的活性炭前体来均衡在碳化中经碳化的活性炭前体 (S30),通过将氧化剂和蒸馏水加入经均衡的活性炭前体并对其进行热处理来活化活性炭前体 (S40),以及通过在溶剂中混合活化的前体、金属盐和还原剂以在经活化的活性炭上进行反应来将金属氧化物粒子引入活性炭前体的表面中 (S50)。

[0047] 活性炭前体的研磨可以通过使用球磨机进行。通过使用球磨机研磨活性炭前体促进活性炭前体颗粒尺寸的均衡化,由此制造去除杂质的高品质活性炭。然而,本发明并不限于此,这种研磨操作可以通过使用能够执行均匀研磨的任何方法来进行,如除了使用球磨机方法之外的碾磨方法。

[0048] 此外,为了增加蒸汽分子的活性而通过同时使用氧化剂和蒸馏水(氧化剂-蒸汽活

化)来活化活性炭前体。因此,可以选择性地增加碳表面上直径为1nm或更小的超微孔的形成率。因此,可以增加活性炭的比表面积和孔隙均匀度。

[0049] 在下文中将描述制造方法的每个步骤和制得的活性炭。

[0050] 在制备活性炭前体(S10)中,活性炭前体可以包括淀粉、椰子壳、橘皮、咖啡渣、竹竿和前述材料的任意组合。然而,本发明并不限于此,基于各种植物物质的任何材料都可以用作活性炭前体。这些基于廉价植物物质的材料可以减少活性炭的制造成本。

[0051] 通过使用热处理碳化活性炭前体(S20)可以在惰性气体气氛中进行。惰性气体可以包括氮气或氩气,但本发明的各个实施方案并不限于此。

[0052] 用于碳化的热处理温度可以在700℃至1000℃的范围内。如果碳化在低于700℃的温度下进行,则碳化可能不完全。由于碳化在700℃至1000℃的温度范围内充分进行,所以不需要进行温度超过1000℃的热处理。在温度超过1000℃的情况下,可能产生不需要的成本,并且可能减少碳化产量。

[0053] 通过研磨在碳化中经碳化的活性炭前体来均衡在碳化中经碳化的活性炭前体可以通过使用球磨机进行,而用于球磨机的球和球磨机的容器的材料可以包括不锈钢(SUS)或氧化锆(ZrO_2),但本发明的各个实施方案并不限于此。

[0054] 用于球磨机的球的颗粒尺寸可以在1mm至20mm的范围内。在球的尺寸过小的情况下,产量可能迅速减小,在颗粒中的杂质的相对含量可能增加。相反地,在球的尺寸过大的情况下,可能主要形成大尺寸的颗粒,由此减小球磨机的效果。

[0055] 活性炭前体的体积可以在用于活性炭前体和球磨机的球的100%的总体积的0.1体积%至40%体积的范围内。更详细地,活性炭前体的体积可以在0.1体积%至30体积%的范围内。在前体的体积相对于球的体积过大的情况下,球磨机的效果可能变差。相反地,在前体的体积过小的情况下,在球磨机内产生的热量可能增加,由此减少产量。

[0056] 球磨机的处理速度可以在100rpm至500rpm的范围内。在球磨机的处理速度过快的情况下,反应容器可能被过度加热。相反地,在球磨机的处理速度过慢的情况下,球磨机的效果可能降低,由此造成问题。

[0057] 球磨机的处理时间可以在30min至5hr的范围内。在球磨机的处理时间过长的情况下,可能降低整体产量,且整体颗粒尺寸可能减小。相反地,在球磨机的处理时间过短的情况下,球磨机的效果可能降低,由此造成问题。

[0058] 活性炭制造方法可以进一步包括在通过球磨机处理进行均衡之后通过使用酸清洗前体从而去除杂质。此处,所用的酸可以包括盐酸、硝酸或硫酸,但本发明的各个实施方案并不限于此。

[0059] 此外,活性炭制造方法可以进一步包括在均衡和酸清洗之后通过使用尺寸范围在100 μ m至250 μ m的筛来选择经均衡的活性炭前体。这样,可以制造能够均衡颗粒尺寸、增加比表面积且去除杂质的活性炭。当制造活性炭以将其应用于实际产品中时,活性炭的颗粒尺寸均匀性是重要的因素。例如,当用于水净化过滤器、车辆空调过滤器、超级电容器电极等时,活性炭通过将其与粘合剂混合而改良成丸状或颗粒状。在此情况下,如果颗粒尺寸不均匀,则性能可能变差。如上所述,在通过使用尺寸范围在100 μ m至250 μ m的筛选择前体的情况下,可以在车辆空调过滤器中使用这种前体。

[0060] 在通过将氧化剂和蒸馏水加入经均衡的活性炭前体并对其进行处理来活化活

性炭前体(S40)中采用的氧化剂可以包括 H_2O_2 、 HNO_3 、 O_3 、 N_2O 、 H_2SO_4 、 F_2 、 Cl_2 、另一卤族氧化剂,或它们的组合。可以优选 H_2O_2 ,但本发明并不限于此。如上所述,为了增加蒸汽分子的活性而通过同时使用氧化剂和蒸馏水(氧化剂-蒸汽活化)来活化活性炭前体。因此,可以选择性地增加碳表面上直径为1nm或更小的超微孔的形成率。因此,可以增加活性炭的比表面积和孔隙均匀性。此外,可以通过以下步骤容易地引入金属氧化物粒子:当活化由 H_2O_2 等进行时,使用引入表面的氧官能团(如羰基($\text{C}=\text{O}$)、羧基($-\text{COOH}$),或羟基($\text{C}-\text{OH}$))。因此,可以简化处理,并可以降低其费用而不使用用于引入氧官能团的额外步骤。

[0061] 具体地,常规形成的活性炭具有50%至70%的直径为2nm的微孔和大量(30%-50%)的直径为2至50nm的中孔。因此,难以形成1nm或更小的超微孔。然而,如上所述,可以通过氧化剂-蒸汽活化来形成大量的1nm或更小的超微孔。

[0062] 更具体地,如在下文实施例中得到支持的,直径为1.0nm或更小的超微孔可以通过这种活化而在活性炭的表面上形成。例如,活性炭的尺寸可以在大于0直至1.0nm,大于0.3nm直至1.0nm,大于0.3nm直至0.6nm,0.6nm或更小,大于0nm直至0.6nm,0.75nm或更小,大于0.3nm直至0.75nm,或大于0nm直至0.75nm的范围内。在此情况下,活性炭表面的总的孔容积可以在 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内,其超微孔的孔容积可以在 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。此外,超微孔的容积可以在活性炭表面孔的100%的总容积的67容积%至83容积%的范围内。通过使用高孔容积比的具有高孔容积比的超微孔可以显著改进比表面积。具体地,活性炭的Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积可以超过 $672.7\text{m}^2/\text{g}$ 。更具体地,比表面积可以在大于 $672.7\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1185.1\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0063] 在活化中,氧化剂的体积可以在氧化剂和蒸馏水的100%的总体积的10体积%至50体积%的范围内。例如,氧化剂的体积可以在5体积%至50体积%,5体积%至40体积%,5体积%至35体积%,5体积%至25体积%,或5体积%至15体积%的范围内。随着氧化剂的比例增加,由于将氧官能团引入前体表面和微孔的比例发展使得比表面积增加。然而,如果氧化剂的比例过高,则可能减少微孔的比例,由此减少比表面积和产量。

[0064] 活化可以在 700°C 至 1000°C 的范围内的温度下进行。如果活化在低于 700°C 的温度下进行,则活化效果可能降低。如果活化在高于 1000°C 的温度下进行,则产量可能剧烈变差。

[0065] 在将活性炭前体加入炉中之后,可以在将氧化剂和蒸馏水的混合物加入炉中的同时进行活化。在此情况下,氧化剂和蒸馏水的混合物可以以范围在 1ml/hr 至 100ml/hr 的速度加入已经加入活性炭前体的炉中,炉的内部压力可以在大于0巴直至5巴的范围内调节。炉的内部压力可以在2巴至5巴的范围内调节。如果炉的内部压力过低,则活化效果可能降低。相反地,如果炉的内部压力过高,则微孔的破裂和大于中孔的孔的发展可能显著增加,由此减小比表面积。此外,随着压力增加,碳化产量可能减小。

[0066] 活化可以进行1hr至5hr的范围内的时间。如果活化时间过长,则产量可能减小,且材料的孔的整体结构可能被破坏。相反地,如果活化时间过短,则活化效果可能降低。

[0067] 根据本发明的各个实施方案,活性炭制造方法可以进一步包括通过在溶剂中混合活化的前体、金属盐和还原剂以在活性炭前体上进行反应从而将金属氧化物粒子引入活性炭前体表面中。在上述氧化剂-蒸汽活化中,由于引入由氧化剂造成的酸性位点 δ^+ 而使二氧化碳吸附能力可能降低。然而,在使用额外的表面官能团的还原步骤的情况下,由于引入有

利于二氧化碳吸附至其表面中的金属氧化物而可以增加碱度,由此改进二氧化碳吸附能力。在此情况下,如上所述,在活化中可以通过使用在表面上形成的氧官能团而更容易地将金属氧化物引入。

[0068] 在引入金属氧化物颗粒中,金属盐可以包括镍、锰、钴、锌、钪、铜、铁或上述的两种或更多种。进一步地,金属盐可以进一步包括金属硝酸盐、金属柠檬酸盐、金属氢氧化物盐、金属硫酸盐、或上述两种或更多种的混合物。金属盐对于溶剂具有高的溶解度使得可以易于形成反应混合物。

[0069] 更详细地,金属盐可以包括硝酸锰、硝酸镁、硫酸镍、硝酸铜,或其组合物。

[0070] 在引入金属氧化物粒子中,金属盐的混合比例可以在活性炭前体的100重量%的混合比例的0.1重量%至20重量%的范围内。更详细地,金属盐的混合比例可以在0.1重量%至15重量%,5重量%至15重量%,5重量%至10重量%,或0.1重量%至10重量%。随着金属盐的量的增加,所制造的活性炭的二氧化碳吸附位点可能增加。相反地,大孔的形成可能变差。

[0071] 金属氧化物的引入可以通过在溶剂中混合前体、金属盐和还原剂然后在前体上进行热处理而进行。在此情况下,热处理的温度可以在80℃至120℃或90℃至110℃的范围内。在该范围内可以最大化金属氧化物的引入效果。

[0072] 在引入金属氧化物粒子中,还原剂可以包括甲醛(HCHO)、硼氢化钠、氢化铝锂、或它们两种或更多种的混合物。还原剂可以用来还原包含在金属盐中的金属离子,还原可以在氢离子浓度(pH)在11至14,或11.5至12.5的范围内进行。当通过增加氢离子浓度(pH)而满足强碱性条件时,随着还原反应速度由于还原剂而增加,金属粒子的直径可能减小。因此,可以通过调整氢离子浓度而易于控制金属粒子的尺寸。调整氢离子浓度的方法的实例没有特别地限制。例如,调整氢离子浓度的方法可以通过在混合反应混合物、金属盐和还原剂时加入碱而进行,反应混合物、金属盐和还原剂经受800℃至1000℃温度范围内的热处理。碱的实例可以包括氢氧化钠(NaOH)或等等。

[0073] 在引入金属氧化物粒子中,含有羟基(-OH)化合物可以用作溶剂。例如,可以采用乙醇溶剂或多元醇溶剂。然而,本发明并不限于此。更详细地,含有羟基(-OH)的pH为7或更高的溶剂。因此,可以通过改进金属颗粒的尺寸而容易地控制溶质间的分散性。含有羟基(-OH)的pH为7或更高的溶剂的非限定性实例可以包括乙醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、十二烷二醇,以及它们两种或更多种的混合物。

[0074] 此外,活性炭制造方法可以进一步包括在引入金属氧化物粒子之后在250℃至350℃范围内的温度下在空气中对活性炭进行热处理。由于进一步包括在250℃至350℃范围内的温度下在空气中对活性炭进行热处理,引入至活性炭表面的金属粒子被氧化形成金属氧化物粒子。金属氧化物可以显示出碱性,因此二氧化碳的选择吸附能力可以通过与二氧化碳的酸-碱反应而改进。具体地,热处理可以在250℃至350℃或270℃至330℃的温度范围内进行0.5min至5min或0.8min至2min。

[0075] 以下的实施例更具体地显示了本发明。然而,以下的示例性实施方案仅用于说明性的目的,而本发明的各个实施方案的范围并不限于此。

[0076] 实施例

[0077] 对比实施例1

[0078] 通过将植物基的活性炭前体(淀粉)加入管式炉,将它们以2℃/min的升温速度加热至800℃,并维持90min以碳化它们,从而获得样品。随后将其冷却至室温。然后,通过使用1M盐酸溶液和蒸馏水清洗样品一次或两次,然后在120℃下完全干燥12hr。

[0079] 随后研磨经碳化的活性炭前体,接着通过使用1M盐酸溶液清洗,并在真空烘箱中干燥,从而获得活性炭。在球磨机研磨中,混合直径为5mm和10mm的氧化锆球(5mm:10mm=30体积%:70体积%)以待用,并以360rpm进行研磨1hr。此外,活性炭前体的体积设定为用于活性炭前体和球磨机的球的100%的总体积的30体积%。

[0080] 对比实施例2

[0081] 通过将植物基的活性炭前体(淀粉)加入管式炉,将它们以2℃/min的升温速度加热至800℃,并维持90min以碳化它们,从而获得样品。随后将其冷却至室温然后,通过使用1M盐酸溶液和蒸馏水清洗样品一次或两次,然后在120℃下完全干燥12hr。

[0082] 随后研磨经碳化的活性炭前体,接着通过使用1M盐酸溶液清洗,并在真空烘箱中干燥。在球磨机研磨中,混合直径为5mm和10mm的氧化锆球(5mm:10mm=30体积%:70体积%)以待用,并以360rpm进行研磨1hr。此外,活性炭前体的体积设定为用于活性炭前体和球磨机的球的100%的总体积的30体积%。

[0083] 然后,将经碳化的淀粉均匀地撒在铝舟皿中然后放置在管式炉中。

[0084] 然后,在将样品在氮气(N₂)气氛下以2℃/min的升温速度加热至800℃后,停止氮气(N₂)的供应,以6ml/hr的速度注入蒸馏水以待活化,同时维持炉的内部压力1小时。

[0085] 然后,通过使用1M盐酸溶液和蒸馏水清洗样品一次或两次,然后在120℃下完全干燥12hr,从而获得活性炭。

[0086] 实施例1

[0087] 通过将植物基的活性炭前体(淀粉)加入管式炉,将它们在氮气(N₂)气氛下以2℃/min的升温速度加热至800℃,并维持90min以碳化它们,从而获得样品。随后将其冷却至室温然后,通过使用1M盐酸溶液和蒸馏水清洗样品一次或两次,然后在120℃下完全干燥12hr。

[0088] 随后研磨经碳化的活性炭前体,接着通过使用1M盐酸溶液清洗,并在真空烘箱中干燥。在球磨机研磨中,混合直径为5mm和10mm的氧化锆球(5mm:10mm=30体积%:70体积%)以待用,并以360rpm进行研磨1hr。此外,活性炭前体的体积设定为用于活性炭前体和球磨机的球的100%的总体积的30体积%。

[0089] 然后,通过使用150μm筛选择经研磨的前体。然后,将经碳化的淀粉均匀地撒在铝舟皿中然后放置在管式炉中。

[0090] 然后,在将样品在氮气(N₂)气氛下以2℃/min的升温速度加热至800℃后,停止氮气(N₂)的供应,以体积比例(10:90,氧化剂:蒸馏水)混合过氧化氢(氧化剂)和蒸馏水以获得一种材料,以6ml/hr的速度将该材料加入以待活化,同时维持炉的内部压力1小时。

[0091] 然后,通过使用1M盐酸溶液和蒸馏水清洗经干燥的活性炭一次或两次,然后在120℃下完全干燥12hr,从而获得活性炭。将10g的经干燥的活性炭加入溶解有1g的硝酸镍和硫酸镍的混合物的乙二醇溶液,然后搅拌该溶液1hr。

[0092] 然后,通过使用氢氧化钠(NaOH)溶液调整溶液的pH在10至12的范围内,溶液额外搅拌1hr。然后,滴入3ml的甲醛(HCHO),在100℃下搅拌溶液2小时。然后,将其冷却至室温,

并使用乙醇清洗/干燥5次。

[0093] 然后,活性炭中的金属氧化物粒子在管式炉中在空气环境下在300℃下经受氧化处理以获得最终形式的活性炭。

[0094] 实验实施例

[0095] 实验实施例1

[0096] 通过使用由BELSORP公司在日本制造的BELSORP MAX设备进行77K/氮吸附实验。该结果示于表1中。

[0097] 表1中数据的来源操作如下。通过使用Brunauer-Emmett-Teller (BET) 公式得到比表面积。通过使用直至0.990的相对压力的吸附曲线计算总孔容积,通过使用Dubinin-Radushkevich (D-R) 公式得到微孔容积,通过从总孔容积中减去微孔的容积计算中孔的容积。

[0098] 如表1中所示,相比于使用蒸馏水的对比实施例2,在使用氧化剂和蒸馏水进行氧化剂-蒸汽活化的实施例1的活性炭中微孔的形成得到进一步改进。

[0099] 表1

[0100]	类别	BET 比 表面积 (m^2g^{-1})	总孔容积 (cm^3g^{-1})	微孔容积 (cm^3g^{-1})	中孔容积 (cm^3g^{-1})	微孔容积比例 (%)
	对比实施例 1	-	-	-	-	-
	对比实施例 2	672.7	0.2763	0.2545	0.0218	92.0
	实施例 1	763.6	0.3133	0.2963	0.0170	94.5

[0101] 实验实施例2

[0102] 活性炭表面的金属氧化物的引入通过使用由Hitachi公司在日本制造的扫描电子显微镜 (SEM) 设备SU8010进行观察。该结果示于图2中。

[0103] 如图2所示,材料表面的NiO粒子通过金属氧化物引入步骤被引入并具有大约10nm的尺寸。

[0104] 实验实施例3

[0105] 通过使用由BELSORP公司在日本制造的BELSORP MAX设备进行298K/二氧化碳吸附实验。该结果示于图3中。将通过乙二醇和水以3:7的比例混合得到的溶液加入恒温烘箱中以维持在298K,从而维持室温状态。

[0106] 如图3中所示,在对比实施例1中,几乎没有获得二氧化碳吸附效果。此外,相对于使用蒸汽活化的对比实施例2,在使用氧化剂-蒸汽活化并将氨基官能团引入表面的实施例1中改进了活性炭的二氧化碳吸附效果。

[0107] 前面对本发明具体示例性实施方案所呈现的描述是出于说明和描述的目的。它们并不会毫无遗漏,也不会将本发明限制为所公开的精确形式,显然,根据上述教导很多修改和变化都是可能的。选择示例性实施方案并进行描述是为了解释本发明的特定原理及其它们的实际应用,从而使得本领域的其它技术人员能够实现并利用本发明的各种示例性实施方案及其不同的选择形式和修改形式。本发明的范围旨在由所附权利要求书及其等同方案加以限定。

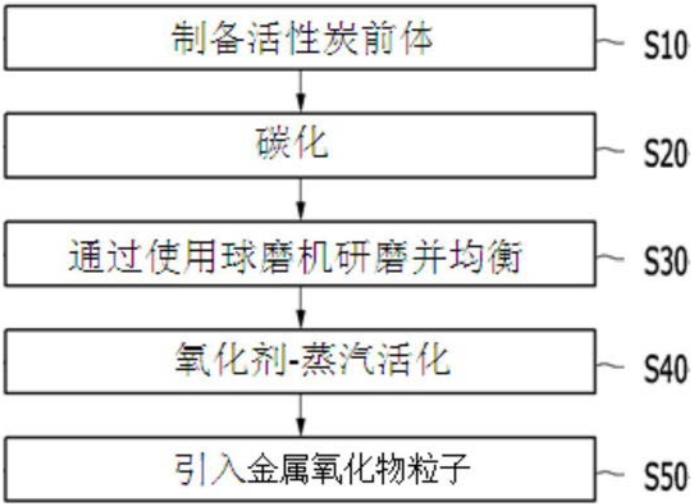


图1

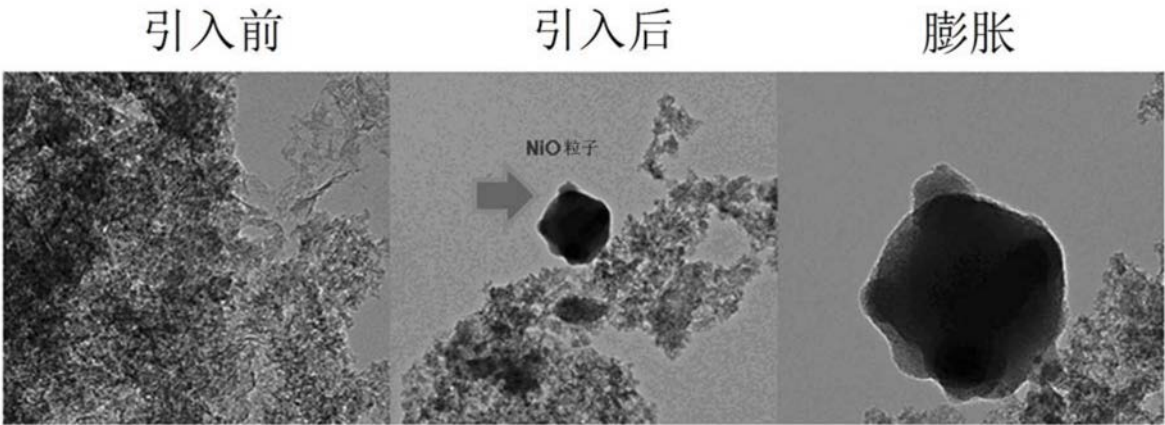


图2

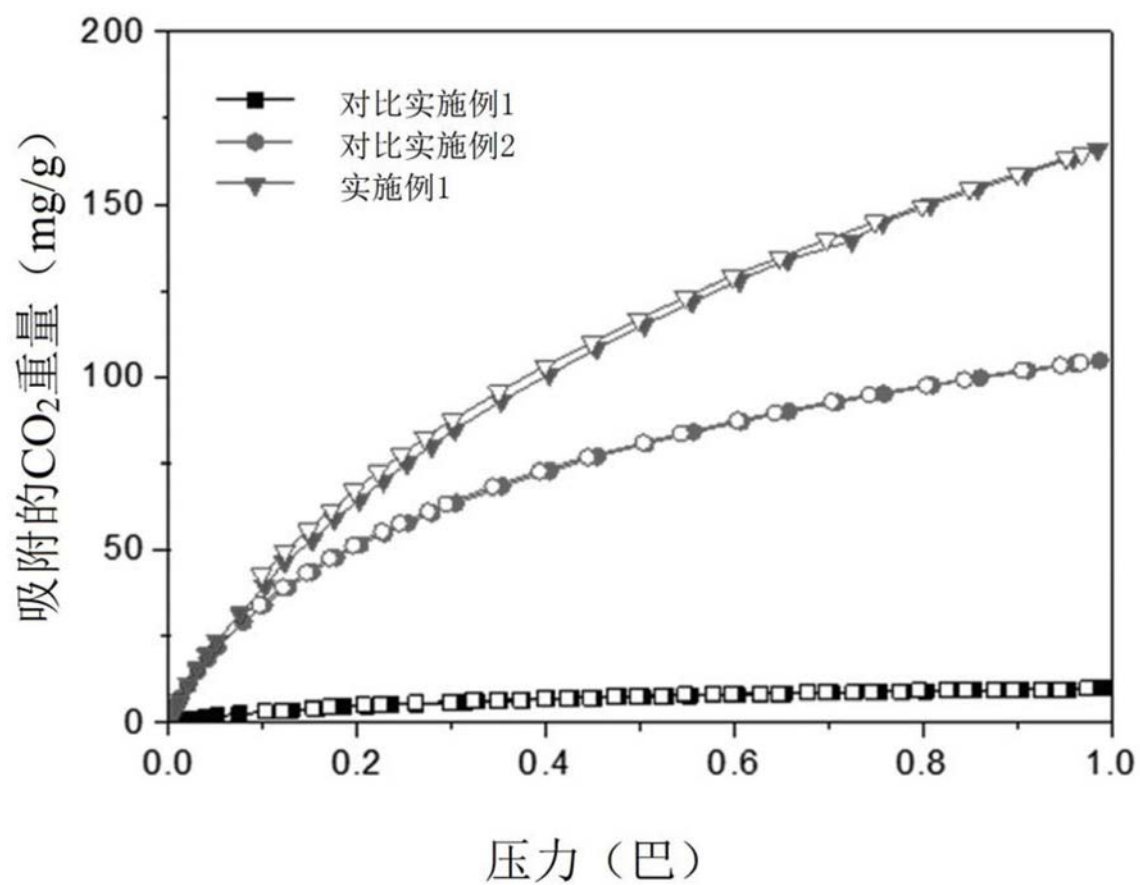


图3