

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年8月6日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155856 A1

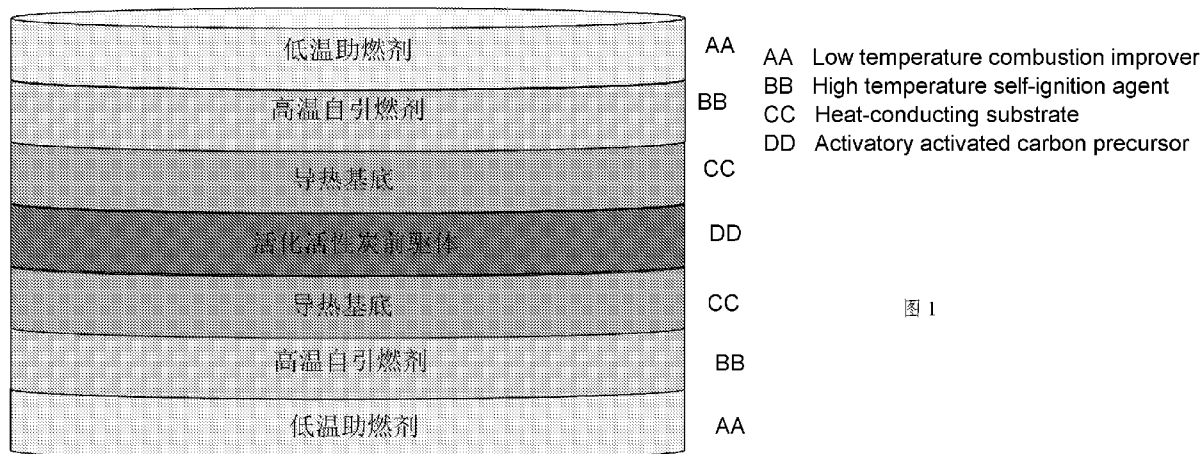
- (51) 国际专利分类号:
C01B 32/348 (2017.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/123705
- (22) 国际申请日: 2019年12月6日 (06.12.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910080776.1 2019年1月28日 (28.01.2019) CN
- (71) 申请人: 贵州梅岭电源有限公司 (GUIZHOU MEILING POWER SUPPLY CO. LTD) [CN/CN]; 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。
- (72) 发明人: 郭灏 (GUO, Hao); 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。 唐

立成 (TANG, Licheng); 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。 吴宁宁 (WU, Ningning); 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。 陈晓涛 (CHEN, Xiaotao); 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。 石斌 (SHI, Bin); 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。 陈铤 (CHEN, Ting); 中国贵州省遵义市汇川区中华路705号, Guizhou 563000 (CN)。

- (74) 代理人: 贵阳睿腾知识产权代理有限公司 (GUIYANG RUITENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO, LTD.); 中国贵州省贵阳市高新区黔灵山路357号德福中心A7栋4层6号周黎亚, Guizhou 550000 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING STALACTITE-LIKE MACROPOROUS ACTIVATED CARBON

(54) 发明名称: 一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a stalactite-like macroporous activated carbon, comprising the following steps: ball milling an activatory activated carbon precursor for 15 min to 2 h, and pressing same into a sheet, both sides of which are arranged with heat-conducting substrates so that the sheet is between the two heat-conducting substrates; after a high temperature self-ignition agent is pressed into a sheet, placing same on a side face of the above heat-conducting substrate with no activatory activated carbon precursor; after a low temperature combustion improver is pressed into a sheet, placing same on an outside face of the above high temperature self-ignition agent, and making the activatory activated carbon precursor, the high temperature self-ignition agent and the low temperature combustion improver into a sandwich structure with the heat-conducting substrate; and placing the above sandwich structure in a sealed argon gas, nitrogen gas or vacuum atmosphere, heating same to 120-200°C, and cooling same to room temperature to obtain the stalactite-like macroporous activated carbon. The above preparation method reduces the traditional ambient activation temperature from 800 ° C or more to 120-200 ° C, shortens the activation time, and has the advantages of a high efficiency, a high safety, a low energy consumption, and a good morphology of activated carbon.

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法, 包括以下步骤: 将活化活性炭前驱体球磨15min~2h, 压制成片状, 在其两侧设置导热基底, 使其处于两片导热基底之间; 将高温自引燃剂压制成片状后, 置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的侧面上; 将低温助燃剂压制成片状后, 置于上述高温自引燃剂的外侧面上, 活化活性炭前驱体、高温自引燃剂、低温助燃剂与导热基底制成夹心结构; 将上述夹心结构置于密闭的氩气、氮气或真空氛围中加热至120℃~200℃, 冷却至室温后得到钟乳石状大孔活性炭。上述制备方法将传统的活化环境温度从800℃以上降低至120℃~200℃, 缩短了活化时间, 具有效率高、安全性高、能耗低、活性炭形貌好的优点。

一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法

技术领域

本发明属于活性炭材料技术领域，尤其涉及一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法。

背景技术

由于活性炭具有高比表面积、低成本、化学稳定性和热稳定性高以及电导率较高等优点。虽然常规活性炭具有超过 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，但实际利用率并不高，原因在于现有的工艺条件制备的多孔活性炭材料无法避免孔径为 2nm 以下微孔的形成，而理想的多孔炭材料的小孔直径一般要大于 2nm 才可有效的形成双电层或用于材料生长。因此，需要采用化学活化的方法提高比表面积并控制微孔直径，使其直径大于 2nm 。

传统的活性炭的化学活化过程通常使用管式炉或气氛炉，通氮气或氩气保护，先进行 350°C 预烧 $1.5\text{h}\sim 3\text{h}$ ，然后在 800°C 以上活化 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ ，活化所需的时间比较长，整个活化过程与升温过程，至少需要的时间为 4h ，导致能源及保护气体的消耗比较高。因此，如何降低能耗及时间成本，是高比面积、高比电容活性炭大规模商业应用的关键。

目前，关于活性炭制备的专利有一些，例如：专利申请 CN107973296A，公开了一种大孔径活性炭及其制备方法，权利要求 1 公开了一下步骤：步骤 1、粉碎活性炭原料，将所述原料浸泡于乙醇溶液中，所述乙醇溶液中还加入氢氧化物为扩孔剂，经过超声波振荡后，水洗涤烘干得预处理活性炭；步骤 2、所述预处理活性炭加入表面活性剂在 $80\text{-}100^\circ\text{C}$ 温度下浸渍 $7\text{-}9\text{h}$ ，间隔 $2\text{-}3\text{h}$ 搅拌，使其混合均匀；步骤 3、在氮气保护下加热 $2\text{-}4$ 小时，加热温度为 $300\text{-}500$ 度，得预

处理活性炭，后将氮气切换成水蒸气和二氧化碳的混合气体，在 700-800 度活化时间 1-3 小时，得到大孔径活性炭；有益效果：首先，本发明采用物理和化学方法同时作用进行扩孔；其次，活化过程中采用二氧化碳和水蒸气的混合气体进行物理活化，在二者的协同作用下拓宽了活性炭的孔径。

专利申请 CN107226470A，公开了一种无粘接剂孔隙可调的大孔生物活性炭制备方法，包括如下步骤：（1）原材料选取竹子，碎屑粉碎，并筛分，取竹屑 80 ± 5 目，含水率在 $8 \pm 0.5\%$ ；（2）按照压缩比在 1:5 至 1:10 压块造粒，所述压缩比是指直径/长度；（3）炭化处理：炭化温度在 450-700℃，炭化时间为 0.5-2.5h；（4）活化反应：活化温度在 700-1000℃，活化时间为 1-3.5h。

专利申请 CN107140635A，包括以下步骤：（1）原材料选取竹子，碎屑粉碎，并筛分，取竹屑 80 ± 5 目，含水率在 $8 \pm 0.5\%$ ；（2）添加粘接剂，粘接剂用量为竹屑 5-35%(重量)，混合均匀；（3）按照压缩比在 1:5 至 1:10 压块造粒；压缩比是指直径/长度；（4）炭化处理：炭化温度在 450-700℃，炭化时间为 0.5-2.5h；（5）活化反应：活化温度在 700-1000℃，活化时间为 1-3.5h。

但是，上述公开的关于活性炭制备方法中，活化反应温度均在 700℃ 以上，活化时间为 1~3h，活化温度较高，活化所需的时间较长，这会导致能源及保护气体的消耗比较高。

另外，也有专利申请 CN102442665A，公开了一种热处理活性炭及其制备方法，将经过高温处理后的活性炭与扩孔剂混合均匀，于 300-1000℃ 扩孔处理 0.1-48 小时得中孔和大孔率高的热处理活性炭。但是，该专利申请是依靠极高的环境温度对材料进行漫长的前处理后再降低温度制备（所有实施例均提到了需将“商业活性炭置于氩气中 1850℃ 处理 1 小时后”），所需的温度远远超过本申请的环境温度，且所需的能耗也是比较高的，该专利申请本质上依旧是过渡依赖较高的环境温度，不符合低温、低能耗的需求。

专利申请 CN109179404A，公开了一种利用长焰煤制备中大孔活性炭的方法，所选煤种为单一长焰煤，采用多元复合型粘合剂。所述原料煤添加量按照总

重量计为 60%~80%，粘合剂添加量为 10%~25%，水添加量为 3%~10%。原料经制粉粘合、压条造粒、炭化与二次炭化、活化等处理，制得长焰煤中大孔活性炭。

专利申请 CN109081344A，公开一种大孔活性炭制备工艺，活性炭采用成品活性炭，其步骤包含有 DMF 工序和活化工序；DMF 工序：成品活性炭浸渍于的 DMF 溶液中 12 小时；活化工序：将 DMF 工序中浸渍完成的成品活性炭放入活化炉中进行活化，在温度升至 850℃后停留一小时后取出，得到大孔活性。

专利申请 CN108963291A，公开了一种电极系统与加热系统独立的薄型热电池，包括电极系统和加热系统，加热系统由导热绝缘层包裹，加热系统从四周给电极系统供热。但是，该专利申请属于热电池的设计构成，不属于碳材料技术领域，且从原理、功效、结构、元素组成上来看热电池和碳材料显著不同，且该专利申请不能解决活性炭制备过程中活化温度较高、活化所需的时间较长、能源及保护气体的消耗比较高的技术问题。

专利申请 CN106587053A，公开了一种脱硫专用活性炭的制备工艺，包括以下步骤：加压、泄压处理；加热、冷冻；喷爆膨化；冷吹；炭化；活化。公开了采用镁粉和氢氧化钠混合后与原料混合，产生膨化效果形成较大孔径。但是该专利申请在活化温度上还是需要碳化炉提供外界高温环境。

专利申请 CN103058186B，公开了一种以木屑为原料制备颗粒活性炭的方法，a.将木屑破碎至一定颗粒度，烘干备用；b.然后以磷酸与步骤 a 得到的所述木屑按照一定的磷木比进行混合，混合同时加入助催化剂磷酸氢二钠得到混合物；c.对所述混合物依次进行低温浸渍、塑化、捏合、挤压成型、干燥、炭化、活化、回收、漂洗、烘干、破碎、筛分后得到产品。公开了添加助活化剂，从而在降低活化温度和活化时间。但是整体的时间还是较长、温度也较高。

目前，在整个大孔材料领域，通用的四大方法为①胶体晶体模板和胶体粒子模板法，②微浮液法，③两步模板法，④生物模板法（CN107140635A、CN107226470A），但是，还没有任何公开的现有技术是主要依靠材料自身能量而非环境供能的方式来进行活性炭微观大孔化改性。因此，研发出一种便捷的、低能耗、且快速制备大孔活性炭的制备方法尤为重要。

发明内容

本发明为了解决上述技术问题，提供了一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法。本发明首次公开了一种可在低温环境内获得钟乳石状大孔活性炭的制备方法，缩短了活化时间，将传统的活化时间在 1h 以上压缩到数分钟至几秒内，极大提高了大孔活性炭的制备效率，并将传统的活化环境温度从 800℃ 以上降低至 120℃~200℃。

为了能够达到上述所述目的，本发明采用以下技术方案：

一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

(1) 称取活化活性炭前驱体，置于转速为 200r/min~1200r/min 的球磨罐中球磨 15min~2h，然后将球磨后的活化活性炭前驱体压制成片状，在其两侧设置导热基底，使其处于两片导热基底之间；

(2) 称取高温自引燃剂压制成片状后，置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的外侧面上；

(3) 称取低温助燃剂压制成片状后，置于上述高温自引燃剂的外侧面上，使得原料从外向内依次形成低温助燃剂→高温自引燃剂→导热基底→活化活性炭前驱体的夹心结构；

(4) 将上述夹心结构置于密闭的氩气、氮气或真空氛围中加热至 120℃~200℃，利用环境温度引燃低温助燃剂，令低温助燃剂瞬间产生上千摄氏度的温度引燃高温自引燃剂，使得在导热基底上的活化活性炭前驱体局部温度处于 1000℃ 以上，完成活化，冷却至室温后在导热基底上得到钟乳石状大孔活性炭。

进一步地，所述低温助燃剂、高温自引燃剂、活化活性炭先驱体和导热基底的质量比=0.3~1.5:8~15:1:0.5~1。

进一步地，在步骤（1），所述活化活性炭先驱体为活性炭和氢氧化钾，且所述活性炭与氢氧化钾的质量比为 1:3.1~7.9。

进一步地，在步骤（2），所述高温自引燃剂为铁粉和氧化剂，且所述铁粉和氧化剂的质量比=70~88:12~30。

进一步地，所述氧化剂为高氯酸钾、高氯酸锂、高氯酸钠中的一种或一种以上。

进一步地，在步骤（3），所述低温助燃剂为锆和铬酸钡，且所述锆和铬酸钡的质量比=3~4:6~7。

进一步地，在步骤（1）、（2）及（3），所述压制成片的压机压力为 10kpa~2000kpa。

进一步地，在步骤（4），所述活化的时间为 3s~2min。

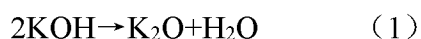
进一步地，所述导热基底为镍、钛、铂中的一种。

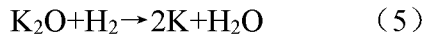
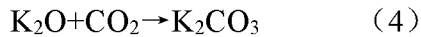
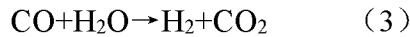
进一步地，所述导热基底的直径为 18~130mm。

本申请的原理：本申请采用具有极高燃速的锆与铬酸钡作为低温助燃剂，其在室温下不自燃以保障使用安全性，并且可以通过调控锆与铬酸钡的比例来控制燃速；高温自引燃剂中铁粉严重过量，以保证氧化剂与铁粉完全反应而不产生多余氧气发生副反应；活化活性炭先驱体中采用氢氧化钾与活性炭反应来产生冲击气体，既保障了冲击气体的充足来源也不会与导热基底发生副反应，且活性炭与氢氧化钾的比例保证氢氧化钾完全反应完毕，通过调控活性炭和氢氧化钾的比例可控制大孔活性炭的形貌，且它们的质量决定了高温自引燃剂的配比及质量；导热基底采用热导率高且耐腐蚀的金属来保障热量的及时传导，以实现高温局部反应温区，且不与原材料发生副反应。本申请材料的选择及用量范围使得本发明的制备方式高效便捷。

本发明选用市售普通成品活性炭作为碳源,普通成品活性炭来源广,品牌多,价格低。普通成品活性炭常用作气体吸附剂,但均为微孔结构(孔径<2nm)。采用成品活性炭不需要进行炭化过程,直接将成品活性炭与氢氧化钾混合均匀后变为“活化活性炭前驱体”,采用本发明首次提出的“爆燃法”制备思路进行固相活化制备。“爆燃法”与传统设备相比最大的差别在于不用考虑设备升温过程和保温过程。传统“大孔化活化”在一种“温和”的条件进行,升温速率慢(<5°C/min)并保持高温(>800°C)1h以上。这样做的原因在于保护设备在高温加热阶段的安全性,因在高温阶段升温速率过快会导致设备温控失效,出现“超温”加热损坏设备。而“爆燃法”创新地采用利用“阶梯升温法”来瞬间创造“局部高温区域”,因加热设备整体处于处于低温段(≤200°C),所以不用担心瞬间局部高温对设备的损坏。低温助燃剂由锆与铬酸钡组成,通过对粒径的筛选和配比调控,在超过120°C下其能达到20cm/s~90cm/s的超快燃速,从而依靠低温助燃剂完成对高温自引燃剂的快速激活。本发明主要依靠材料自身能量(铁粉和氧化剂)完成整个“大孔化活化过程”。这其中,高温自引燃剂以铁与高氯酸钾为例,当铁和高氯酸钾的质量比=80:20时,其反应温度可以达到1538°C,相当于金属铁熔化成液体时的高温;当铁和高氯酸钾的质量比=86:14时,其反应温度可以达到1413°C;当铁和高氯酸钾的质量比=88:12时,其反应温度可以达到1369°C。高温自引燃剂剧烈反应所产生的能量作用于活性炭和氢氧化钾,即可令其瞬间进行剧烈反应,实现氢氧化钾对活性炭的“大孔化活化”。

采用钾盐而不选用钠盐的原因在于,钾的沸点低(762°C),而钠的沸点高(883°C),因而钾盐的高温反应动力学更快。本发明中钾盐仅选用氢氧化钾是因为其分子量低(56.1g/mol),因而与碳酸钾(138.21g/mol),碳酸氢钾(100.115g/mol),醋酸钾(98.14g/mol),高氯酸钾(138.55g/mol)、高锰酸钾(158.034g/mol)等其他钾盐相比,在同样质量占比下其摩尔量更高,实际反应中是摩尔量决定反应量而不是质量,故采用氢氧化钾与其它钾盐相比拥有更大的反应量,并节约钾盐的使用量。整个活化反应遵循如下反应方程式:





活化过程中成品活性炭产生的二氧化碳基本都以反应方程式(4)的形式变成碳酸盐,即活化过程中消耗掉的炭主要生成了碳酸钾,从而使成品活性炭以活化活性炭前驱体的形式完成了大孔化处理,得到了本发明中具有类似钟乳石形貌的大孔活性炭。本发明中钟乳石的形貌与本发明的机理有关,因爆燃法的高温反应动力学极快(在瞬间超过1000℃并在短期内维持高温),所以在采用氢氧化钾对活性炭的进行开孔过程可以看做加速的水对岩石的侵蚀过程。采用本发明提供的瞬时高温区域令氢氧化钾与成品活性炭在接触界面上剧烈反应,最终获得如图2~图5所示的钟乳石状大孔活性炭的SEM测试图。

由于本发明采用了以上技术方案,具有以下有益效果:

(1) 本发明首次公开了一种可在低温环境内获得钟乳石状大孔活性炭的制备方法,缩短了活化时间,将传统的活化时间在1h以上压缩到数分钟至几秒内,极大提高了大孔活性炭制备效率,并将传统的活化环境温度从800℃以上降低至120℃~200℃,首创跃迁式局部高温加热方法,创造阶梯形的快速升温方式,实现活性炭在极短时间内大孔化;设备功耗大幅降低,此外,由于活化环境温度的降低,也极大的提高了生产过程中的安全性,且具有制作简易,反应速度快,反应所需环境温度低等特点,从原材料准备到获得钟乳石状大孔活性炭成品所需时间最快可控制在1h内,可以极大提高大孔活性炭的制备效率,具有效率高、安全性高、能耗低、活性炭形貌好的优点,具有极高的工程应用价值。

(2) 本申请利用锆与铬酸钡在120℃~200℃的较低温度区间内发生强氧化还原反应,锆与铬酸钡在燃烧瞬间可产生上千摄氏度的高温,从而令铁粉与强氧

化剂组成的高温自引燃剂发生更剧烈的反应,令冲击温度在短期内维持在1000°C以上,令活化活性炭先驱体中钾离子形成钾蒸汽,扩散到碳骨架中,发生反应生成二氧化碳、一氧化碳、少量氢气等气体剧烈冲击活性炭材料微观表面,对其比表面和孔结构产生显著影响,得到钟乳石状大孔活性炭;而且,在高温自引燃剂中铁粉严重过量,以便与强氧化剂充分接触反应,避免产生多余氧气与活性炭接触发生副反应生成二氧化碳导致原材料受损,此外,通过调配强氧化剂占比来控制质量比发热量,从而达到控制反应时间的目的。

(3) 本发明采用的锆和铬酸钡作为助燃剂,该助燃剂工作温度显著高于室温,不会出现室温自燃现象,具备良好的安全性,又显著低于传统的800°C以上的活性炭活化温度,极大的降低了活化能耗,在120°C~200°C低温环境内的局部区域中依靠材料自身能量短期内维持超过1000°C的高温,将传统活化时间从1h以上缩短到几分钟至十几秒内,大大提高了活化效率。

(4) 本申请开创了“爆燃法”,该方法在大孔材料的制备领域应用提供了一个开端,具有极高的创新价值和工业生产价值,制得的大孔活性炭形貌好,速度快,能耗低,简易制备,产量高,具有现有技术所不具备的巨大优势。

(5) 本申请首创跃迁式局部高温加热方法,创造阶梯形的快速升温方式,实现活性炭在极短时间内大孔化;突破了“在其他条件相同时,在一定范围内,活化时间的增加有助于提高活化效果,即缩短活化时间活化效果也会变差”的常规思想误区,能够在短时间内活化并保证活化效果。

(6) 由于不用进行炭化过程,而直接采用成品活性炭进行“大孔化”活化处理,因而本发明对所采用的成品活性炭的原始微观形貌没有特殊要求,任何形貌的活性炭均可采用本发明进行快速、低能耗、简便的大孔化处理。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实例或现有技术中的技术方案,下面将对实施实例或现有技术描述中所需要的附图做简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图

仅仅是本发明的一些实例，对于本领域普通技术人员来说，在不付出创造性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图：

图 1 为本发明钟乳石状大孔活性炭制得的夹心结构示意图；

图 2 为本发明实施例 1 制得的钟乳石状大孔活性炭的 SEM 图；

图 3 为本发明实施例 2 制得的钟乳石状大孔活性炭的 SEM 图；

图 4 为本发明实施例 3 制得的钟乳石状大孔活性炭的 SEM 图；

图 5 为本发明实施例 4 制得的钟乳石状大孔活性炭的 SEM 图。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明，但本发明并不局限于这些实施方式，任何在本实施例基本精神上的改进或代替，仍属于本发明权利要求所要求保护的范围内。

实施例 1

一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

(1) 按照质量比为 1:5 称取总质量为 180g 的活性炭与氢氧化钾作为活化活性炭前驱体，置于转速为 200r/min~1200r/min 的球磨罐中球磨 15min~2h 混合均匀，平均分成 10 份，每份 18g，然后将球磨后的活化活性炭前驱体压制成片状，在其两侧设置导热基底，使其处于两片导热基底之间；

(2) 按照质量比为 83:17 称取铁粉和高氯酸钾作为高温自引燃剂，压制成片状后，置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的外侧面上；所述高氯酸钾作为氧化剂；

(3) 按照质量比为 1:2 称取铝与铬酸钡作为低温助燃剂，压制成片状后，置于上述高温自引燃剂的外侧面上，使得原料从外向内依次形成低温助燃剂→高温自引燃剂→导热基底→活化活性炭前驱体的夹心结构；

(4) 将 10 个上述夹心结构置于密闭的氮气氛围中加热至 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，利用环境温度引燃低温助燃剂，令低温助燃剂瞬间产生上千摄氏度的温度引燃高温自引燃剂，使得在导热基底上的活化活性炭前驱体局部温度处于 1000°C 以上，然后完成活化，活化的时间为 $3\text{s}\sim 2\text{min}$ ，冷却至室温后在导热基底上得到钟乳石状大孔活性炭。

进一步地，所述低温助燃剂、高温自引燃剂、活化活性炭前驱体和导热基底的质量比=0.5:10:1:1；在步骤（1）、（2）及（3），所述压制成片的压机压力为 $10\text{kpa}\sim 2000\text{kpa}$ ；所述导热基底为镍；所述导热基底的直径为 $18\sim 130\text{mm}$ 。本实施例钟乳石状大孔活性炭的微观形貌如图 2 所示。

实施例 2

一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

(1) 按照质量比为 1:5 称取总质量为 180g 活性炭和氢氧化钾作为活化活性炭前驱体，置于转速为 $200\text{r}/\text{min}\sim 1200\text{r}/\text{min}$ 的球磨罐中球磨 $15\text{min}\sim 2\text{h}$ 混合均匀，平均分成 10 份，每份 18g，然后将球磨后的活化活性炭前驱体压制成片状，在其两侧设置导热基底，使其处于两片导热基底之间；

(2) 按照质量比为 83:17 称取铁粉和高氯酸钾作为高温自引燃剂，压制成片状后，置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的外侧面上；所述高氯酸钾作为氧化剂；

(3) 按照质量比为 1:2 称取锆和铬酸钡作为低温助燃剂，压制成片状后，置于上述高温自引燃剂的外侧面上，使得原料从外向内依次形成低温助燃剂→高温自引燃剂→导热基底→活化活性炭前驱体的夹心结构；

(4) 将 10 个上述夹心结构置于密闭的氩气、氮气或真空氛围中加热至 $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，利用环境温度引燃低温助燃剂，令低温助燃剂瞬间产生上千摄氏度的温度引燃高温自引燃剂，使得在导热基底上的活化活性炭前驱体局部温度处

于 1000°C 以上，然后完成活化，活化的时间为 3s~2min，冷却至室温后在导热基底上得到钟乳石状大孔活性炭。

进一步地，所述低温助燃剂、高温自引燃剂、活化活性炭前驱体和导热基底的质量比=0.5:10:1:1；在步骤（1）、（2）及（3），所述压制成片的压机压力为 10kpa~2000kpa；所述导热基底为钛；所述导热基底的直径为 18~130mm。本实施例钟乳石状大孔活性炭的微观形貌如图 3 所示。

实施例 3

一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

（1）按照质量比为 1:4 称取总质量为 180g 活性炭和氢氧化钾作为活化活性炭前驱体，置于转速为 200r/min~1200r/min 的球磨罐中球磨 15min~2h 混合均匀，平均分成 10 份，每份 18g，然后将球磨后的活化活性炭前驱体压制成片状，在其两侧设置导热基底，使其处于两片导热基底之间；

（2）按照质量比为 83:17 称取铁粉和高氯酸钠作为高温自引燃剂，压制成片状后，置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的外侧面上；所述高氯酸钠作为氧化剂；

（3）按照质量比为 1:2 称取锆和铬酸钡作为低温助燃剂，压制成片状后，置于上述高温自引燃剂的外侧面上，使得原料从外向内依次形成低温助燃剂→高温自引燃剂→导热基底→活化活性炭前驱体的夹心结构；

（4）将 10 个上述夹心结构置于密闭的氩气氛围中加热至 120°C~200°C，利用环境温度引燃低温助燃剂，令低温助燃剂瞬间产生上千摄氏度的温度引燃高温自引燃剂，使得在导热基底上的活化活性炭前驱体局部温度处于 1000°C 以上，然后完成活化，活化的时间为 3s~2min，冷却至室温后在导热基底上得到钟乳石状大孔活性炭。

进一步地，所述低温助燃剂、高温自引燃剂、活化活性炭前驱体和导热基底的质量比=0.5:15:1:1；在步骤（1）、（2）及（3），所述压制成片的压机压力

为 10kpa~2000kpa；所述导热基底为镍、钛、铂中的一种；所述导热基底的直径为 18~130mm。本实施例钟乳石状大孔活性炭的微观形貌如图 4 所示。

实施例 4

一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

(1) 按照质量比为 1:4 称取总质量为 180g 活性炭和氢氧化钾作为活化活性炭前驱体，置于转速为 200r/min~1200r/min 的球磨罐中球磨 15min~2h 混合均匀，平均分成 10 份，每份 18g，然后将球磨后的活化活性炭前驱体压制成片状，在其两侧设置导热基底，使其处于两片导热基底之间；

(2) 按照质量比为 80:20 称取铁粉和高氯酸锂作为高温自引燃剂，压制成片状后，置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的外侧面上；所述高氯酸锂作为氧化剂；

(3) 按照质量比为 1:2 称取锆和铬酸钡作为低温助燃剂，压制成片状后，置于上述高温自引燃剂的外侧面上，使得原料从外向内依次形成低温助燃剂→高温自引燃剂→导热基底→活化活性炭前驱体的夹心结构；

(4) 将 10 个上述夹心结构置于密闭的 -0.9Mpa 的真空氛围中加热至 120°C~200°C，利用环境温度引燃低温助燃剂，令低温助燃剂瞬间产生上千摄氏度的温度引燃高温自引燃剂，使得在导热基底上的活化活性炭前驱体局部温度处于 1000°C 以上，然后完成活化，活化的时间为 3s~2min，冷却至室温后在导热基底上得到钟乳石状大孔活性炭。

进一步地，所述低温助燃剂、高温自引燃剂、活化活性炭前驱体和导热基底的质量比=0.5:12:1:1；在步骤 (1)、(2) 及 (3)，所述压制成片的压机压力为 10kpa~2000kpa；所述导热基底为镍、钛、铂中的一种；所述导热基底的直径为 18~130mm。本实施例钟乳石状大孔活性炭的微观形貌如图 5 所示。

对比例 1

按照专利申请 CN107226470A 中的实施例进行活性炭的制备。

对比例 2

按照专利申请 CN107140635A 中的实施例进行活性炭的制备。

对比例 3

按照专利申请 CN109179404A 中的实施例进行活性炭的制备。

对比例 4

按照专利申请 CN109081344A 中的实施例进行活性炭的制备。

对比例 5

按照专利申请 CN102442665A 中的实施例进行活性炭的制备。

对比例 6

按照文献 Appl. Sci. 2017, 7, 1036 中的方法进行活性炭的制备。

对比例 7

按照文献 J. Power Sources, 342 (2017) 363-370. 中的方法进行活性炭的制备。

对比例 8

按照文献 J. Alloys Compd., 693 (2017) 1297-1304. 中的方法进行活性炭的制备。

采用本申请实施例 1~4 和对比例 1~8 的方法进行活性炭的制备, 记录各组活化环境温度和活化时间, 实验结果如下表 1 所示。

表 1

组别	活化环境温度	活化时间
实施例 1	180°C	20s
实施例 2	150°C	20s
实施例 3	120°C	3s

实施例 4	200℃	10s
对比例 1	700℃~1000℃	1h~3.5h
对比例 2	700℃~1000℃	1h~3.5h
对比例 3	800℃~950℃	2h~3h
对比例 4	850℃	1h
对比例 5	1850℃	1h
对比例 6	700℃~800℃	1h~3h
对比例 7	600~800℃	1h
对比例 8	900℃	2h

由表 1 实验数据可知，与现有技术相比，本申请活性炭的制备方法活化时间较短，所需活化环境温度较低。

综上所述，本发明可在低温环境内获得钟乳石状大孔活性炭，缩短活化时间，将传统的活化时间在 1h 以上压缩到数分钟至几秒内，并将传统的活化环境温度从 800℃ 以上降低至 120℃~200℃，首创跃迁式局部高温加热方法，创造阶梯形的快速升温方式，实现活性炭在极短时间内大孔化；设备功耗大幅降低，反应速度快，反应所需环境温度低，可以极大提高大孔活性炭的制备效率，具有效率高、安全性高、能耗低、活性炭形貌好的优点，具有极高的工程应用价值。

对于本领域技术人员而言，显然本发明不限于上述示范性实施例的细节，而且在没有背离本发明的精神或基本特征的情况下，能够以其他的具体形式实现本发明。因此，无论从哪一点来看，均应将实施例看作是示范性的，而且是非限制性的，本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定，因此旨在将落在权利要求的等同腰间的含义和范围内的所有变化囊括在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 称取活化活性炭前驱体，置于转速为 200r/min~1200r/min 的球磨罐中球磨 15min~2h，然后将球磨后的活化活性炭前驱体压制成片状，在其两侧设置导热基底，使其处于两片导热基底之间；

(2) 称取高温自引燃剂压制成片状后，置于上述导热基底无活化活性炭前驱体的外侧面上；

(3) 称取低温助燃剂压制成片状后，置于上述高温自引燃剂的外侧面上，使得原料从外向内依次形成低温助燃剂→高温自引燃剂→导热基底→活化活性炭前驱体的夹心结构；

(4) 将上述夹心结构置于密闭的氩气、氮气或真空氛围中加热至 120°C~200°C，利用环境温度引燃低温助燃剂，令低温助燃剂瞬间产生上千摄氏度的温度引燃高温自引燃剂，使得在导热基底上的活化活性炭前驱体局部温度处于 1000°C 以上，然后完成活化，冷却至室温后在导热基底上得到钟乳石状大孔活性炭；

在步骤 (1)，所述活化活性炭前驱体为活性炭和氢氧化钾，且所述活性炭与氢氧化钾的质量比为 1:3.1~7.9；

在步骤 (2)，所述高温自引燃剂为铁粉和氧化剂，且所述铁粉和氧化剂的质量比=70~88:12~30；

在步骤 (3)，所述低温助燃剂为锆和铬酸钒，且所述锆和铬酸钒的质量比=3~4:6~7。

2、根据权利要求 1 所述的一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于：所述低温助燃剂、高温自引燃剂、活化活性炭前驱体和导热基底的质量比=0.3~1.5:8~15:1:0.5~1。

3、根据权利要求1所述的一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于：所述氧化剂为高氯酸钾、高氯酸锂、高氯酸钠中的一种或一种以上。

4、根据权利要求1所述的一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于：在步骤（1）、（2）及（3），所述压制成片的压机压力为10kpa~2000kpa。

5、根据权利要求1所述的一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于：在步骤（4），所述活化的时间为3s~2min。

6、根据权利要求1所述的一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于：所述导热基底为镍、钛、铂中的一种。

7、根据权利要求1所述的一种钟乳石状大孔活性炭的制备方法，其特征在于：所述导热基底的直径为18~130mm。

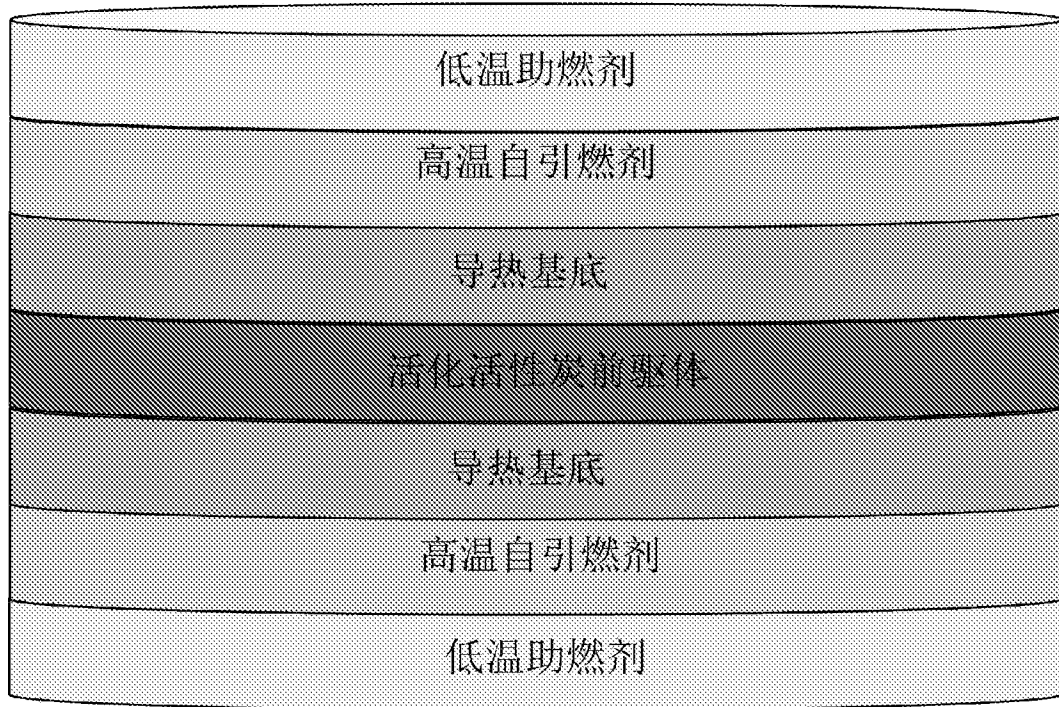


图 1

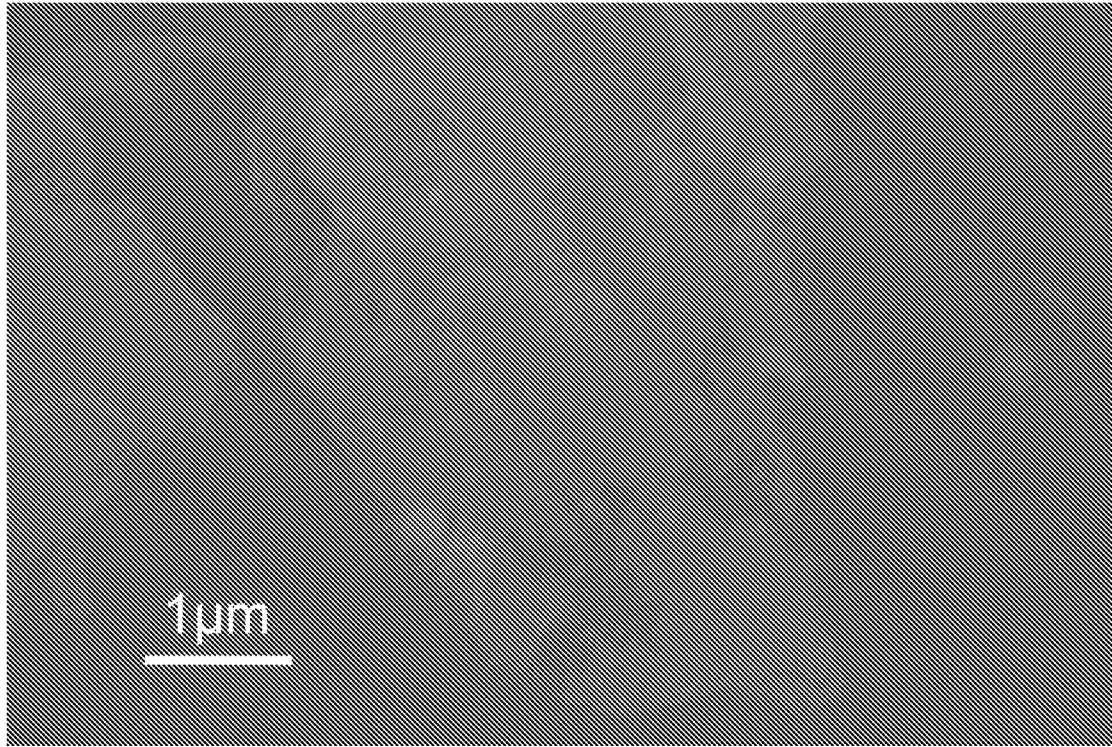


图 2

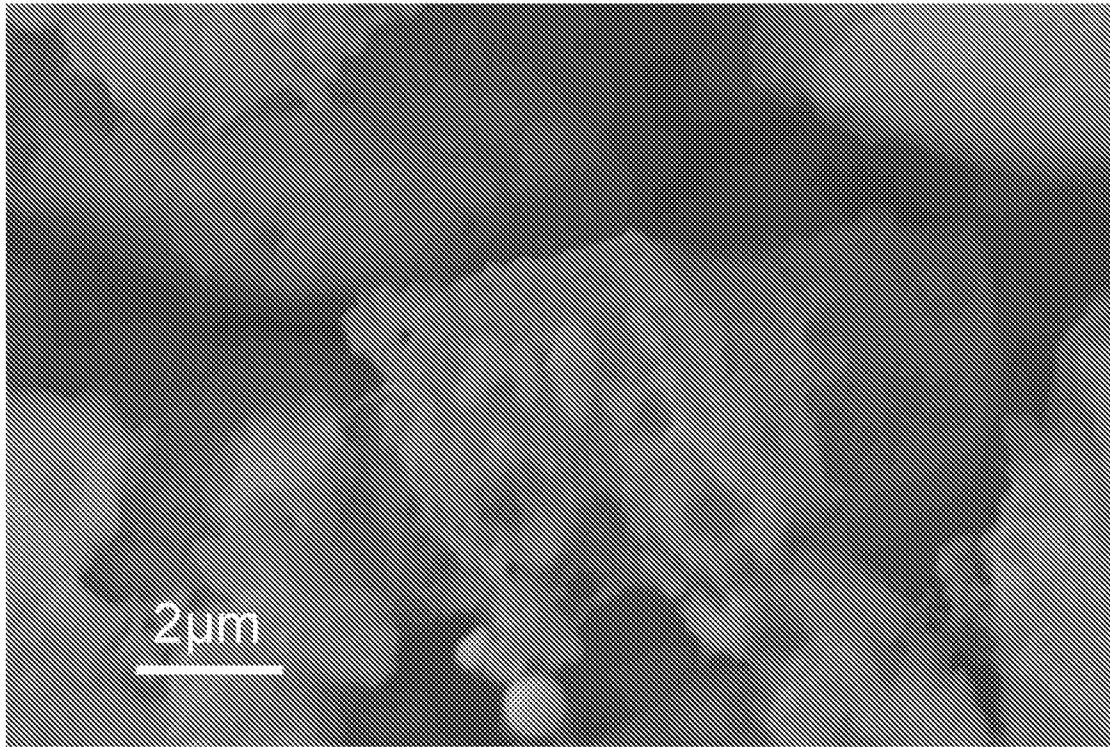


图 3

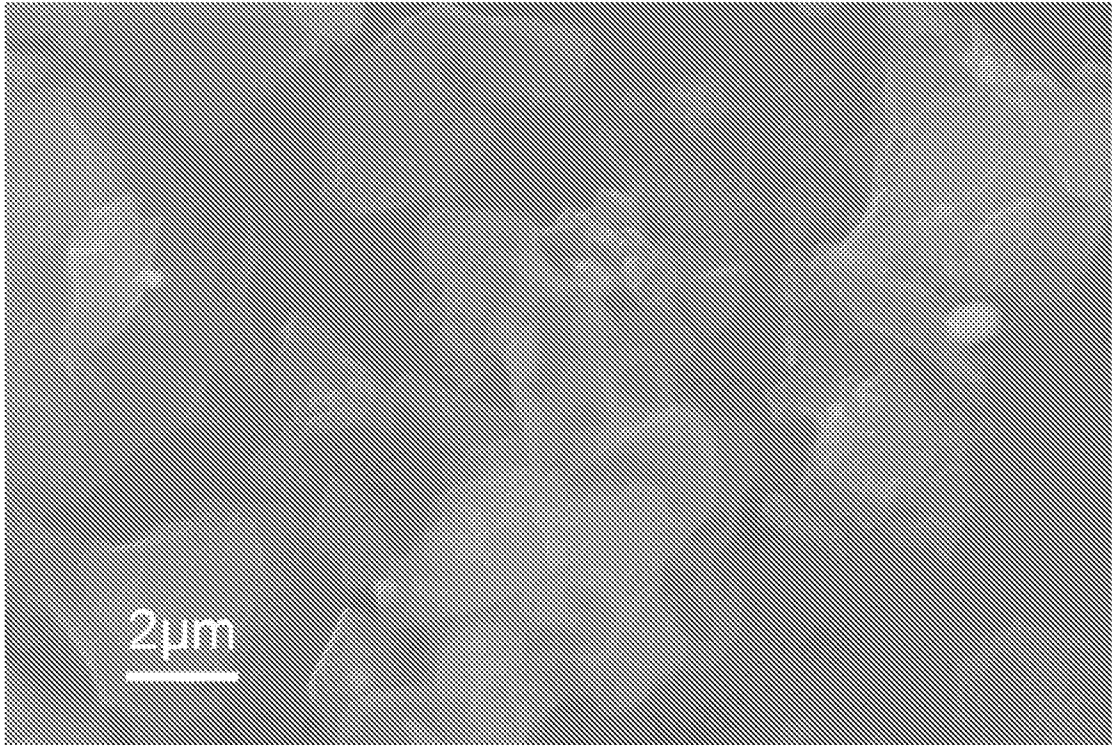


图 4

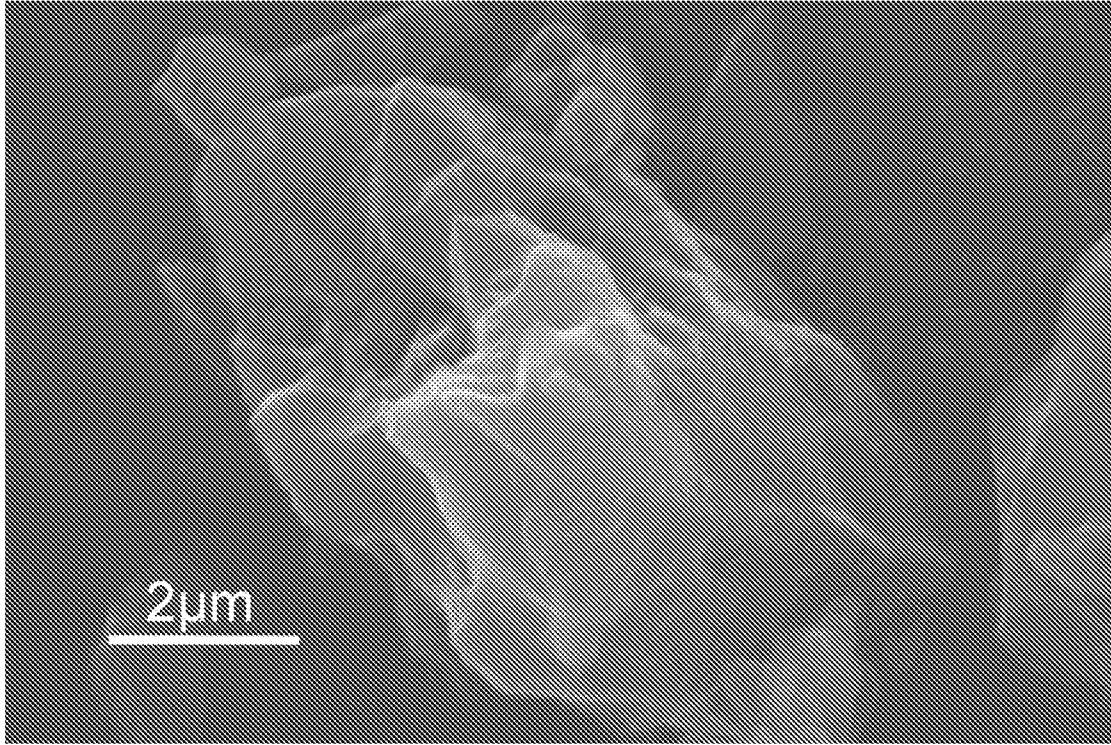


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/123705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 32/348(2017.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI, CNTXT, CNABS, CNKI, WOTXT, EPTXT, ISI Web of Science: 活性炭, 大孔, 钟乳石, 加热, 燃烧, 引燃, 助燃, 自燃, 低温, 高温, 铁粉, 铬, 铬酸钡, 氧化剂, 导热, activated carbon, macroporous, stalactite, precursor, self-ignition, combustion, heat conductive, oxidiz+, Cr, chromium, barium chromate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109607533 A (GUIZHOU MEILING POWER SUPPLY CO., LTD.) 12 April 2019 (2019-04-12) claims 1-10	1-7
A	CN 102442665 A (FUZHOU UNIVERSITY) 09 May 2012 (2012-05-09) description, paragraphs [0003]-[0010]	1-7
A	CN 108963291 A (GUIZHOU MEILING POWER SUPPLY CO., LTD.) 07 December 2018 (2018-12-07) entire description	1-7
A	KR 101584175 B1 (UNIVERSITY OF SEOUL INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 13 January 2016 (2016-01-13) entire description	1-7
A	CN 105621410 A (ACRE COKING & REFRACTORY ENGINEERING CONSULTING CORPORATION, MCC) 01 June 2016 (2016-06-01) entire description	1-7
A	US 2014294717 A1 (CORNING INC.) 02 October 2014 (2014-10-02) entire description	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 19 February 2020		Date of mailing of the international search report 26 February 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/123705

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109607533	A	12 April 2019	CN	109607533	B	24 December 2019
CN	102442665	A	09 May 2012	CN	102442665	B	03 July 2013
CN	108963291	A	07 December 2018	None			
KR	101584175	B1	13 January 2016	None			
CN	105621410	A	01 June 2016	CN	105621410	B	27 February 2018
US	2014294717	A1	02 October 2014	US	9018131	B2	28 April 2015
				WO	2014160597	A1	02 October 2014
				TW	201441150	A	01 November 2014
JP	3721531	B2	30 November 2005	JP	H11322321	A	24 November 1999

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/123705

<p>A. 主题的分类 C01B 32/348(2017.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, CNTXT, CNABS, CNKI, WOTXT, EPTXT, ISI Web of Scicence: 活性炭, 大孔, 钟乳石, 加热, 燃烧, 引燃, 助燃, 自燃, 低温, 高温, 铁粉, 铬, 铬酸钡, 氧化剂, 导热, activated carbon, macroporous, stalactite, precursor, self-ignition, combustion, heat conductive, oxidi+, Cr, chromium, barium chromate</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109607533 A (贵州梅岭电源有限公司) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12) 权利要求1-10</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102442665 A (福州大学) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第[0003]-[0010]段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108963291 A (贵州梅岭电源有限公司) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 101584175 B1 (UNIV. SEOUL IND. COOP. FOUND) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105621410 A (中冶焦耐工程技术有限公司) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014294717 A1 (CORNING INC.) 2014年 10月 2日 (2014 - 10 - 02) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 3721531 B2 (RIHITA CORP. YG.) 2005年 11月 30日 (2005 - 11 - 30) 说明书全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109607533 A (贵州梅岭电源有限公司) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12) 权利要求1-10	1-7	A	CN 102442665 A (福州大学) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第[0003]-[0010]段	1-7	A	CN 108963291 A (贵州梅岭电源有限公司) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 说明书全文	1-7	A	KR 101584175 B1 (UNIV. SEOUL IND. COOP. FOUND) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 说明书全文	1-7	A	CN 105621410 A (中冶焦耐工程技术有限公司) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 说明书全文	1-7	A	US 2014294717 A1 (CORNING INC.) 2014年 10月 2日 (2014 - 10 - 02) 说明书全文	1-7	A	JP 3721531 B2 (RIHITA CORP. YG.) 2005年 11月 30日 (2005 - 11 - 30) 说明书全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109607533 A (贵州梅岭电源有限公司) 2019年 4月 12日 (2019 - 04 - 12) 权利要求1-10	1-7																								
A	CN 102442665 A (福州大学) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第[0003]-[0010]段	1-7																								
A	CN 108963291 A (贵州梅岭电源有限公司) 2018年 12月 7日 (2018 - 12 - 07) 说明书全文	1-7																								
A	KR 101584175 B1 (UNIV. SEOUL IND. COOP. FOUND) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 说明书全文	1-7																								
A	CN 105621410 A (中冶焦耐工程技术有限公司) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 说明书全文	1-7																								
A	US 2014294717 A1 (CORNING INC.) 2014年 10月 2日 (2014 - 10 - 02) 说明书全文	1-7																								
A	JP 3721531 B2 (RIHITA CORP. YG.) 2005年 11月 30日 (2005 - 11 - 30) 说明书全文	1-7																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期 2020年 2月 19日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2020年 2月 26日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员 于霞 电话号码 (86-10)-53962686</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/123705

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109607533	A	2019年 4月 12日	CN	109607533 B 2019年 12月 24日
CN	102442665	A	2012年 5月 9日	CN	102442665 B 2013年 7月 3日
CN	108963291	A	2018年 12月 7日		无
KR	101584175	B1	2016年 1月 13日		无
CN	105621410	A	2016年 6月 1日	CN	105621410 B 2018年 2月 27日
US	2014294717	A1	2014年 10月 2日	US	9018131 B2 2015年 4月 28日
				WO	2014160597 A1 2014年 10月 2日
				TW	201441150 A 2014年 11月 1日
JP	3721531	B2	2005年 11月 30日	JP	H11322321 A 1999年 11月 24日