

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 4/008 (2006.01)

H01G 4/01 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02130061.5

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1319087C

[22] 申请日 2002.8.19 [21] 申请号 02130061.5

[73] 专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市 165 信箱

[72] 发明人 凌立成 孟庆函 詹亮 李开喜

吕春祥

[56] 参考文献

JP2000247620A 2000.9.12

CN1053965A 1991.8.21

CN1291587A 2001.4.18

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所有限公司

代理人 李毅

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种负载过渡金属提高活性炭电极比电容的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制备负载过渡金属的活性炭电极的方法。该方法是以活性炭和无机金属化合物为原料，1g 活性炭浸入 50 – 200ml、浓度为 0.5 ~ 2wt% 的无机金属盐水溶液，浸渍 24 – 48hr，过滤后在氮气保护下于 120℃干燥后，500 – 600℃热处理 1 – 2hr 制得电化学电容器用电极材料。该方法制得的负载金属活性炭材料在作为电化学电容器电极使用时其比电容高达 340F/g，比活性炭的比电容增加 20%。该负载金属活性炭具有制备方法简单，作为电极应用时比电容大、性能稳定等优点，是发展前景光明的一种电化学电容器电极材料制备方法。

1、一种负载过渡金属提高活性碳电极比电容的方法，其特征在于

(1) 取 Mn、Co 或 Ni 的金属无机盐配置浓度为 0.5~2wt% 的水溶液，取上述金属无机盐的水溶液，加入粒度 $<50\mu\text{m}$ 活性碳使其含量为 50-200ml/g，在氮气保护和室温下浸渍 24~48 小时，过滤后在氮气保护下于 100~120℃干燥，即可制得浸渍金属的活性碳；

(2) 将浸渍金属活性碳放入炭化炉中，在 N_2 保护下以 5-10℃/min 的升温速率升到 500-600℃，恒温 1-2 小时，取出后放入干燥器内；取活性碳、石墨、聚四氟乙烯按 100:15-30:1-3 重量比混合均匀，在 5-10MPa 的压力下成型。

2、如权利要求 1 所述的一种负载过渡金属提高活性碳电极比电容的方法，其特征在于所述的金属无机盐为 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。

一种负载过渡金属提高活性碳电极比电容的方法

技术领域

本发明属于一种在活性炭中负载过渡金属制备电化学电容器用电极材料的方法。具体涉及一种以不同孔结构的活性炭和过渡金属化合物为原料制备电化学电容器电极材料用复合活性碳电极的方法。

背景技术

大约 5 年前电化学电容器迎来了一个研究开发的高潮，最近的主要研究目标是将它作为电动车辆动力电源。目前城市石化污染石化资源匮乏已成为交通工具发展的致命障碍，发展包括电动车辆在内的新能源车辆是解决这一问题的重要途径。电动车辆具有环保节能特性，被称为绿色车辆。要真正解决电动车辆的实用化问题，开发高能密度高功率密度的电化学电容器是必需的环节。电化学电容器能够提供现有蓄电池难以达到的超大功率，与蓄电池联用可减少蓄电池的尺寸，提高效率。

与常见的静电或物理电容器（如电解电容器、陶瓷电容器、薄膜电容器）不同，电化学电容器利用的是电化学反应的原理，按储能机理又可分为双电层电容器和超级电容器。

双电层电容器依靠在电极和电解液之间的界面层上形成双电层来存储电荷，该过程没有化学反应发生，本质上这是一种静电型能量储存方式。由此可见，双电层电容的大小与电极材料的比表面积的大小有关，因而可以通过增大电极比表面积来提高双电层电容量。超级电容器原来是指贵金属氧化物 RuO_2 、 IrO_2 作为电极的电容器。带电离子在一个贵金属氧化物电极上发生可逆氧化反应，在另一个上发生可逆还原反应。电荷在两个电极上发生快速转移的同时产生了吸附电

容，因此它与双电层电容的产生机制完全不同，称为法拉第准电容。利用该原理制备的储存电荷的电容器被称为超级电容器。但由于贵金属的价格昂贵，在商品化方面有极大障碍，使用受到了限制。因此寻找性能相当而价格低廉的替代材料成为当务之急。

目前，电化学电容器生产的基本电极材料是活性炭，这是由活性炭具有资源丰富，价格低廉、孔结构分布良好、惰性表面、性能优良等特点决定的，适于大规模制造双电层电容器。研究表明，活性炭材料表面的双电层电容正比于材料表面积，制备表面积尽可能大的碳材料一直是提高其比电容的很有希望的方向。但是，由于受到活性炭孔径分布的影响，当其比表面积达到 $3000\sim 4000\text{m}^2/\text{g}$ 时，活性炭主要以微孔分布为主，电解液中体积较大的离子不能顺利进入活性炭微孔内部形成双电层存储能量，使活性炭比表面积利用率下降，即虽然制备方法的改进使活性炭比表面积有较大提高，活性炭比电容实际增量不大。中孔活性炭虽然比表面积利用率比较高，但其比表面积一般低于 $2000\text{m}^2/\text{g}$ ，实际储电能力有限。为了进一步提高活性炭比电容，并减少活性炭用量，发挥过渡金属的准电容现象。研究人员采用在活性炭中负载金属 Ru，制备 TiO_2 、 NiO 水合物等材料提高电极材料的比电容(美国专利，6,275,371)，但是此种方法一是材料价格昂贵，二是制备工艺繁琐，比较耗时耗能，效果并不明显。

发明内容

本发明的目的在于开发一种电化学性能稳定，比电容高且方法更为简单的负载金属活性炭电极的制备方法。

本发明中高比表面积粉状碳的制备方法是以石油焦或沥青焦为原料，以 KOH 为活化剂，在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 活化 $0.5\sim 2.0\text{hr}$ 制得的。(具体制备方法见《新型炭材料》2000, 4, p18)

本发明中活性炭电极的制备方法是将活性炭在 $0.5\sim 2\%$ 的金属无

机盐溶液中浸渍 24-48hr, 过滤, 再进行 500℃热处理 1-2hr 得到负载金属活性碳。

本发明所用金属无机盐为 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。

制备方法的详细步骤如下:

(1) 取 Mn、Co 或 Ni 的金属无机盐配置浓度为 0.5~2wt%的水溶液, 取上述金属无机盐的水溶液, 加入粒度 $<50\mu\text{m}$ 活性碳使其含量为 50-200ml/g, 在氮气保护和室温下浸渍 24~48 小时, 过滤后在氮气保护下于 100~120℃干燥, 即可制得浸渍金属的活性碳;

(2) 将浸渍金属活性碳放入炭化炉中, 在 N_2 保护下以 5-10℃/min 的升温速率升到 500-600℃, 恒温 1-2 小时, 取出后放入干燥器内; 取活性碳、石墨、聚四氟乙烯按 100:15-30:1-3 重量比混合均匀, 在 5-10MPa 的压力下成型。

结果表明:

采用在活性碳中负载金属离子的方法, 使电容器在充放电时既可以通过形成双电层存储电荷, 也可利用过渡金属的准电容效应增大储电能力, 提高了活性碳的比电容。该方法制得的负载金属中孔活性碳电极的比电容增加 10~64%, 微孔活性碳的比电容增加 3~20%,

具体实施方式

对比例

分别取比表面积为 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 0.62nm 的微孔活性碳和比表面积为 $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 2.42nm 的中孔活性碳, 活性碳、石墨、聚四氟乙烯以 (100:25:2.5) 重量比混合均匀, 在 10MPa 的压力下成型。微孔和中孔活性碳电极的比电容分别为 284.2F/g 和 142.2F/g。

实施例 1

取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度为 0.5wt.%的水溶液, 取上述水溶液二份, 分别加入比表面积为 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 0.62nm 的微孔活性碳和比表

面积为 $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 2.42nm 的中孔活性碳，加入活性碳使其含量为 100ml/g ，室温下浸渍 24hr (氮气保护)，过滤后在氮气保护下于 120°C 干燥后， 500°C 热处理 2 hr ，即可制得浸渍金属的活性碳。取负载金属活性碳，活性碳、石墨、聚四氟乙烯以 $(100:25:2.5)$ 重量比混合均匀，在 10MPa 的压力下成型。制得负载金属活性碳电极，微孔和中孔活性碳的比电容分别为 340F/g 和 206F/g ，对比比例中的活性碳比电容分别增加 20.0% 和 41.3% 。

实施例 2

取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度为 $1\text{wt.}\%$ 的水溶液，取上述水溶液二份，分别加入比表面积为 $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 0.60nm 的微孔活性碳和比表面积为 $794 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 2.58nm 的中孔活性碳，加入活性碳使其含量为 150ml/g ，室温下浸渍 24hr (氮气保护)，过滤后在氮气保护下于 110°C 干燥后， 600°C 热处理 2 hr ，即可制得浸渍金属的活性碳。取负载金属活性碳，活性碳、石墨、聚四氟乙烯以 $(100:25:2.5)$ 重量比混合均匀，在 7MPa 的压力下成型。制得负载金属活性炭电极，微孔和中孔活性碳的比电容分别为 333F/g 和 207F/g ，对比比例中的活性碳比电容分别增加 17.4% 和 41.4% 。

实施例 3

取 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度为 $2\text{wt.}\%$ 的水溶液，取上述水溶液二份，分别加入比表面积为 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 0.62nm 的微孔活性碳和比表面积为 $736 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 2.49nm 的中孔活性碳，加入活性碳使其含量为 100ml/g ，室温下浸渍 48hr (氮气保护)，过滤后在氮气保护下于 110°C 干燥后， 600°C 热处理 1 hr ，即可制得浸渍金属的活性碳。取负载金属活性碳，活性碳、石墨、聚四氟乙烯以 $(100:20:1)$ 重量比混合均匀，在 10MPa 的压力下成型。制得负载金属活性碳电极，微孔和中孔活性碳的比电容分别为 313F/g 和 238F/g ，对比比例中的活性碳

比电容分别增加 63.2%和 10.1%。

实施例 4

取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度为 1wt.%的水溶液，取上述水溶液二份，分别加入比表面积为 $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 0.63nm 的微孔活性碳和比表面积为 $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 2.42nm 的中孔活性碳，加入活性碳使其含量为 50ml/g ，室温下浸渍 48hr(氮气保护)，过滤后在氮气保护下于 100°C 干燥后， 500°C 热处理 2 hr，即可制得浸渍金属的活性碳。取负载金属活性碳，活性碳、石墨、聚四氟乙烯以(100:15:3)重量比混合均匀，在 5MPa 的压力下成型。制得负载金属活性碳电极，微孔和中孔活性碳的比电容分别为 306F/g 和 204F/g ，对比比例中的活性碳比电容分别增加 7.7%和 39.4%。

实施例 5

取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 配置浓度为 1wt.%的水溶液，取 100ml 上述水溶液，加入比表面积为 $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 2.42nm 的中孔活性碳 1 克，室温下浸渍 48hr(氮气保护)，过滤后在氮气保护下于 120°C 干燥后， 600°C 热处理 2 hr，即可制得浸渍金属的活性碳。取负载金属活性碳，活性碳、石墨、聚四氟乙烯以(100:30:2.5)重量比混合均匀，在 10MPa 的压力下成型。制得负载金属活性碳电极，电化学测试表明，中孔活性碳的比电容 176F/g ，对比比例中的活性碳比电容增加 20%。