



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115108552 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 10

(21) 申请号 202210610112.3

CN 112194133 A, 2021.01.08

(22) 申请日 2022.05.31

审查员 王甜甜

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115108552 A

(43) 申请公布日 2022.09.27

(73) 专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301号

(72) 发明人 胡亚敏 解凯涵 闫佳玮 王爽

钱黎黎 曹斌 袁川 王谦

(51) Int. Cl.

C01B 32/318 (2017.01)

C01B 32/348 (2017.01)

(56) 对比文件

CN 106532026 A, 2017.03.22

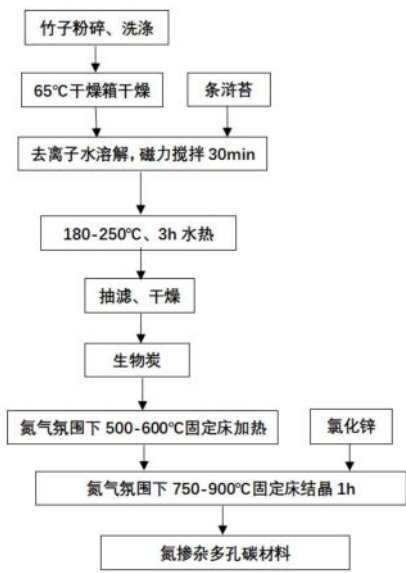
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备的  
碳材料及方法

(57) 摘要

本发明提供条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备的碳材料及方法,包括以下步骤:将竹子和条浒苔粉碎筛选颗粒,用去离子水洗涤干净后进行干燥;向干燥后的竹子和条浒苔颗粒中加入去离子水,搅拌,之后放入高温高压水热釜中进行热处理,设定温度和反应时间,待冷却后,把水热反应后的混合物从水热釜中倒出,抽滤,将抽滤所得的水热炭进行干燥后得到生物炭;将所得到的生物炭,放入固定床中,在氮气氛围中进行初步热解,反应结束后,将生物炭与活化剂充分混合得到混合后的固体;将得到的混合后的固体,放入固定床中,在氮气氛围中焙烧,使其结晶、成型,制得碳材料,具有较大的比表面积,化学稳定性较强,孔隙结构发达,具有较好的电化学性能。



CN 115108552 B

1. 条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:  
步骤S1、将竹子和条浒苔粉碎筛选颗粒,用去离子水洗涤干净后进行干燥;  
步骤S2、生物炭的制备:向步骤S1干燥后的竹子和条浒苔颗粒中加入去离子水,搅拌使其充分混合,之后放入高温高压水热釜中进行热处理,设定温度和反应时间,待冷却后,把水热反应后的混合物从水热釜中倒出,抽滤,将抽滤所得的水热炭进行干燥后得到生物炭;  
步骤S3、初步热解:将步骤S2所得到的生物炭,放入固定床中,在氮气氛围中进行初步热解,反应结束后,将生物炭与活化剂充分混合得到混合后的固体;  
步骤S4、将步骤S3得到的混合后的固体,放入固定床中,在氮气氛围中焙烧,使其结晶、成型,从而制得最终产物,即活化剂活化的氮掺杂多孔碳材料。
2. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,所述步骤S1中竹子和条浒苔粉碎筛选0.18~0.25mm的颗粒。
3. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,所述步骤S2中所述竹子和条浒苔比例为1:1,固体与去离子水的比例为1:10。
4. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,所述步骤S2中采用磁力搅拌30min使竹子和条浒苔和去离子水充分混合,之后放入高温高压水热釜中,温度设定为180-250℃,反应时间设置为3-5h,待冷却后,把水热反应后的混合物从水热釜中倒出,抽滤,将抽滤所得的水热炭进行干燥。
5. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,步骤S3中所述固定床中慢速升温,从室温以5-10℃/min升温至500-600℃,再在500-600℃环境下加热1h。
6. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,步骤S3中所述活化剂为氯化锌、KOH或H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。
7. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,步骤S3中所述生物炭与活化剂比例为1:3。
8. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,步骤S4中所述固定床中慢速升温,从室温以5-10℃/min升温至750-900℃,再在750-900℃环境下加热1h使其结晶。
9. 根据权利要求1所述的条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,其特征在于,步骤S4得到的碳材料的官能团包括O-H、C=N、C-H;优选的,碳材料的电容为171.2F/g。
10. 一种碳材料,其特征在于,利用权利要求1-9任意一项所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法制备得到的。

## 条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备的碳材料及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电极碳材料制备技术领域,具体涉及条浒苔和竹子共水热炭化协同热解制备的碳材料及方法。

### 背景技术

[0002] 随着化石能源的过度利用,传统碳材料的原料逐渐短缺。生物质具有储量大、可再生、对环境友好等特征。利用生物质制备的生物炭具有丰富的孔隙结构,巨大的比表面积和较强的吸附能力,可以负载金属离子等特征。

[0003] CN110112003A公开了一种回收工业废弃油漆渣制备超级电容器电极材料的方法,其方法包括将粉碎、乙醇洗涤、干燥的油漆渣在惰性气体保护下高温炭化后研磨成粉末,将炭化产物在硝酸溶液中进行活化处理,将获得产物用HF润洗后得到适用于超级电容器的多孔活性炭电极材料。然而油漆渣中含有多种有毒性、刺激性的物质,长期接触或对人健康产生不利影响,并且油漆渣中杂质众多,难以清洗,不利于工业化生产。

### 发明内容

[0004] 针对上述技术问题,本发明提供一种条浒苔和竹子共水热炭化协同热解制备的碳材料及方法,从而得到改性后的碳材料,方法简便,能耗成本较低。本发明以水热协同热解生物质所形成的生物炭为基础,经过氯化锌对其进行改性,制备一种碳材料。海藻生物质富含丰富的氮素,可以实现内源氮掺杂。竹子来源广且廉价,可以降低碳材料的制备成本,另外,此方法得到的碳材料,具有较大的比表面积,化学稳定性较强,孔隙结构发达,具有较好的电化学性能。

[0005] 本发明的技术方案是:一种条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤S1,将竹子和条浒苔粉碎筛选颗粒,用去离子水洗涤干净后进行干燥;

[0007] 步骤S2,生物炭的制备:向步骤S1干燥后的竹子和条浒苔颗粒中加入去离子水,搅拌使其充分混合,之后放入高温高压水热釜中进行热处理,设定温度和反应时间,待冷却后,把水热反应后的混合物从水热釜中倒出,抽滤,将抽滤所得的水热炭进行干燥后得到生物炭;

[0008] 步骤S3,初步热解:将步骤S2所得到的生物炭,放入固定床中,在氮气氛围中进行初步热解,反应结束后,将生物炭与活化剂充分混合得到混合后的固体;

[0009] 步骤S4,将步骤S3得到的混合后的固体,放入固定床中,在氮气氛围中焙烧,使其结晶、成型,从而制得最终产物,即活化剂活化的氮掺杂多孔碳材料。

[0010] 上述方案中,所述步骤S1中竹子和条浒苔粉碎筛选0.18~0.25mm的颗粒。

[0011] 上述方案中,所述步骤S1中将洗涤干净后的颗粒放入65℃干燥箱中干燥。

[0012] 上述方案中,所述步骤S2中所述竹子和条浒苔比例为1:1,固体与去离子水的比例为1:10(g/ml)。

[0013] 上述方案中,所述步骤S2中采用磁力搅拌30min使竹子和条浒苔和去离子水充分混合,之后放入高温高压水热釜中,温度设定为180-250℃,反应时间设置为3h,待冷却后,把水热反应后的混合物从水热釜中倒出,抽滤,将抽滤所得的水热炭放到65℃的干燥箱里干燥。

[0014] 上述方案中,步骤S3中所述固定床中慢速升温,从室温以5-10℃/min升温至500-600℃,再在500-600℃环境下加热1h。

[0015] 上述方案中,步骤S3中所述活化剂为氯化锌、KOH或H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>。

[0016] 上述方案中,步骤S3中所述生物炭与活化剂比例为1:3。

[0017] 上述方案中,步骤S4中所述固定床中慢速升温,从室温以5-10℃/min升温至750-900℃,再在750-900℃环境下加热1h使其结晶。

[0018] 上述方案中,步骤S4得到的碳材料的官能团主要是O-H、C=N、C-H。

[0019] 上述方案中,步骤S4得到的碳材料的电容为171.2F/g。

[0020] 一种碳材料,其利用所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法制备而得。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,将条浒苔和竹子按一定比例均匀混合,在180-250℃进行共水热处理。然后将水热后的固体材料放入固定床中,在氮气气氛下,以5-10℃/min的加热速率,升温至500-600℃进行热解反应。后取出固体材料与活化剂按一定比例混合,再次放入固定床中,以5-10℃/min的加热速率升温750-900℃进行碳化活化,酸洗,水洗,干燥得到氮掺杂多孔碳材料电容可达171.2F/g。

[0022] 竹子可以提供较好的孔隙结构,条浒苔中具有一定含量的氮元素,可以实现内源氮掺杂。本发明提供的方法采用共水热协同热解,可以先在焦炭表面提供更多的活性官能团,比如一些含氧官能团,可以用作活性位点,从而加强碳材料性能,另外,此方法得到的碳材料,化学稳定性较强,孔隙结构发达,具有较好的电化学性能。

## 附图说明

[0023] 图1是本发明一实施方式的流程示意图。

[0024] 图2是本发明一实施方式的吸脱附测试示意图。

[0025] 图3是本发明一实施方式的固体红外测试示意图。

[0026] 图4是本发明一实施方式的GCD测试示意图。

[0027] 图5是本发明一实施方式的GCD测试示意图。

[0028] 图6是本发明一实施方式的GCD测试示意图。

## 具体实施方式

[0029] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0030] 如图1所示为本发明所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料方法的一种较佳实施方式,所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料方法包括以下步骤:

[0031] 步骤S1,将竹子和条浒苔粉碎筛选0.18~0.25mm的颗粒,用去离子水洗涤干净,放入65℃干燥箱中干燥;

[0032] 步骤S2,生物炭的制备:向步骤S1干燥后的竹子和条浒苔颗粒中加入去离子水,磁力搅拌30min使竹子和条浒苔和去离子水充分混合,之后放入高温高压水热釜中,温度设定为180-250℃,反应时间设置为3h,待冷却后,把水热反应后的混合物从水热釜中倒出,抽滤,将抽滤所得的水热炭放到65℃的干燥箱里干燥,得到生物炭。

[0033] 步骤S3,初步热解:将步骤S2所得到的生物炭,放入固定床中,在氮气氛围中进行初步热解,反应结束后,将生物炭与活化剂充分混合得到混合后的固体;所述活化剂为氯化锌、KOH或 $H_2PO_3$ ;

[0034] 步骤S4,将步骤S3得到的混合后的固体,放入固定床中,在氮气氛围中焙烧,使其结晶、成型,从而制得最终产物,即活化剂活化的氮掺杂多孔碳材料。

[0035] 优选的,所述步骤S2中所述竹子和条浒苔比例为1:1,固体与去离子水的比例为1:10(g/ml)。

[0036] 优选的,步骤S3中所述固定床中慢速升温,从室温以5-10℃/min升温至500-600℃,再在500-600℃环境下加热1h。

[0037] 优选的,步骤S3中所述生物炭与活化剂比例为1:3。

[0038] 优选的,步骤S4中所述固定床中慢速升温,从室温以5-10℃/min升温至750-900℃,再在750-900℃环境下加热1h使其结晶。

[0039] 所述步骤S4得到的碳材料的官能团主要是O-H、C=N、C-H。

[0040] 所述步骤S4得到的碳材料的电容为171.2F/g。

[0041] 一种碳材料,其利用所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法制备而得。

[0042] 本发明以热解生物质所形成的生物炭为碳材料载体原料,其中活化剂氯化锌、KOH、 $H_2PO_3$ 等对所制备碳材料有积极的影响,其中KOH的活化机理是其直接与碳反应释放CO和 $H_2$ ,逃逸的气态物质会使碳材料产生许多的孔隙结构,高温还会将被还原的钾单质嵌入到碳材料的晶格中,导致碳晶格膨胀从而改善了碳材料的孔隙结构,增大了碳材料的比表面积和孔体积。 $ZnCl_2$ 的活化机理则是将碳材料中的氢氧元素按照一个氧原子对应两个氢原子的形式脱除下来,从而促进纤维素等物质分解,达到改善孔隙结构,提高比表面积的目的。而 $H_2PO_3$ 则可以在一定范围内调控碳材料的孔隙结构,尤其是可以促进活性介孔的产生,促进电解质离子的运输,达到提高电化学性能的目的。通过固体红外测试,元素分析等手段进行分析。所述条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,将条浒苔和竹子按一定比例均匀混合,在180-250℃进行共水热处理。然后将水热后的固体材料放入固定床中,在氮气气氛下,以5-10℃/min的加热速率,升温至500-600℃进行热解反应。后取出固体材料与活化剂按一定比例混合,再次放入固定床中,以5-10℃/min的加热速率升温750-900℃进行碳化活化,酸洗,水洗,干燥得到氮掺杂多孔碳材料电容可达171.2F/g。本发明中竹子可以提供较好的孔隙结构,条浒苔中具有一定含量的氮元素,可以实现内源氮掺杂。本发明提供的方法采用共水热协同热解,可以先在焦炭表面提供更多的活性官能团,比如一些含氧官能团,可以用作活性位点,从而加强碳材料性能,另外,此方法得到的碳材料,化学稳定性较强,孔隙结构发达,具有较好的电化学性能,比电容可以达到171.2F/g。

[0043] 实施例1

[0044] 一种条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,包括如下步骤:

[0045] 步骤S1、将竹子和条浒苔粉碎筛选0.18~0.25mm颗粒,用去离子水洗涤干净后进行干燥;

[0046] 步骤S2、在磁力搅拌下,将0.18~0.25mm颗粒的2.0g竹子、2.0g条浒苔与40ml去离子水在烧瓶中混合,并持续搅拌30min,然后将搅拌后的溶液转移到高温高压水热釜中,200℃水热3h,待反应完全并冷却至室温后,用布氏漏斗进行抽滤,将抽滤所得固体放入烧杯中,再将烧杯放入65℃干燥箱中,进行干燥,得到生物炭;

[0047] 步骤S3、取2.0g干燥后的生物炭放入固定床中,在氮气氛围下,以10℃/min慢速升温至550℃,并在550℃环境下反应1h,待冷却后,取出,与6.0g氯化锌充分混合;

[0048] 步骤S4、将混合后的固体放入固定床中,在氮气氛围下,以10℃/min慢速升温至800℃,并在800℃的环境下加热1h使其结晶,成型,从而制得最终产物,即活化剂活化的氮掺杂多孔碳材料。

[0049] 图2中氮气的吸脱附等温线为IV型,在相对压力较低时( $p/p_0 < 0.1$ ),材料吸附量快速上升,说明该材料存在着丰富的微孔结构,在中高相对压力范围内出现磁滞回线,说明材料中存在大量的介孔和打孔结构,可见本实施例方法制得的碳材料孔隙结构发达。

[0050] 从图3中可以看出,波数在 $2900\text{cm}^{-1}$ 、 $1500\text{cm}^{-1}$ 、 $1000\text{cm}^{-1}$ 左右发生了振动,对比标准红外谱图可知,在 $2900\text{cm}^{-1}$ 的振动为-OH的振动;在 $1500\text{cm}^{-1}$ 的振动为-C=N的振动;在 $1000\text{cm}^{-1}$ 的振动为-CH的振动。-OH和-C=N官能团可以与电解液发生反应,提高其赝电容。如图4所示,在1A/g电流密度下,比电容达到了171.2F/g。

[0051] 实施例2

[0052] 一种条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,包括如下步骤:

[0053] 步骤S1、将竹子和条浒苔粉碎筛选0.18~0.25mm颗粒,用去离子水洗涤干净后进行干燥;

[0054] 步骤S2、在磁力搅拌下,将1.5g竹子、1.5g条浒苔与30ml去离子水在烧瓶中混合,并持续搅拌30min,然后将搅拌后的溶液转移到高温高压水热釜中,180℃水热5h,待反应完全并冷却至室温后,用布氏漏斗进行抽滤,将抽滤所得固体放入烧杯中,再将烧杯放入65℃干燥箱中,进行干燥;

[0055] 步骤S3、取2.0g干燥后的生物炭放入固定床中,在氮气氛围下,以5℃/min慢速升温至600℃,并在600℃环境下反应1h,待冷却后,取出,与6.0g KOH充分混合;

[0056] 步骤S4、将混合后的固体放入固定床中,在氮气氛围下,以5℃/min慢速升温至750℃,并在820℃的环境下加热1h使其结晶,成型,从而制得最终产物,即活化剂活化的氮掺杂多孔碳材料。

[0057] 如图5所示,在1A/g电流密度下,比电容达到了107.6F/g。

[0058] 实施例3

[0059] 一种条浒苔和竹子共水热碳化协同热解制备碳材料的方法,包括如下步骤:

[0060] 步骤S1、将竹子和条浒苔粉碎筛选0.18~0.25mm颗粒,用去离子水洗涤干净后进行干燥;

[0061] 步骤S2、在磁力搅拌下,将2.0g竹子、2.0g条浒苔与60ml去离子水在烧瓶中混合,

并持续搅拌30min,然后将搅拌后的溶液转移到高温高压水热釜中,250℃水热4h,待反应完全并冷却至室温后,用布氏漏斗进行抽滤,将抽滤所得固体放入烧杯中,再将烧杯放入65℃干燥箱中,进行干燥;

[0062] 步骤S3、取2.0g干燥后的生物炭放入固定床中,在氮气氛围下,以8℃/min慢速升温至500℃,并在500℃环境下反应1h。待冷却后,取出,与6.0g  $H_2PO_3$ 充分混合;

[0063] 步骤S4、将混合后的固体放入固定床中,在氮气氛围下,以8℃/min慢速升温至900℃,并在900℃的环境下加热1h使其结晶,成型,从而制得最终产物,即活化剂活化的氮掺杂多孔碳材料。

[0064] 如图6所示,在1A/g电流密度下,比电容达到了151.4F/g。

[0065] 应当理解,虽然本说明书是按照各个实施例描述的,但并非每个实施例仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

[0066] 上文所列出的一系列的详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施例的具体说明,它们并非用以限制本发明的保护范围,凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施例或变更均应包含在本发明的保护范围之内。

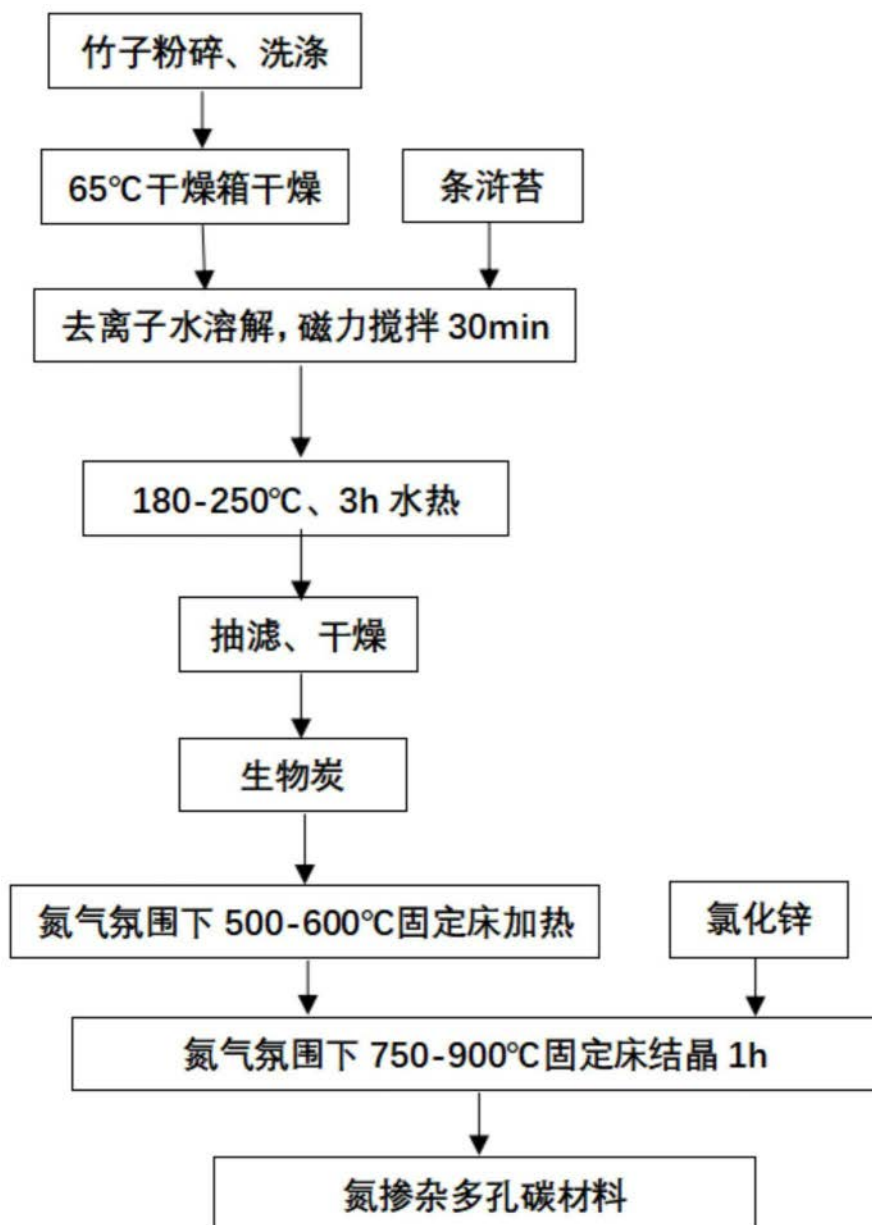


图1



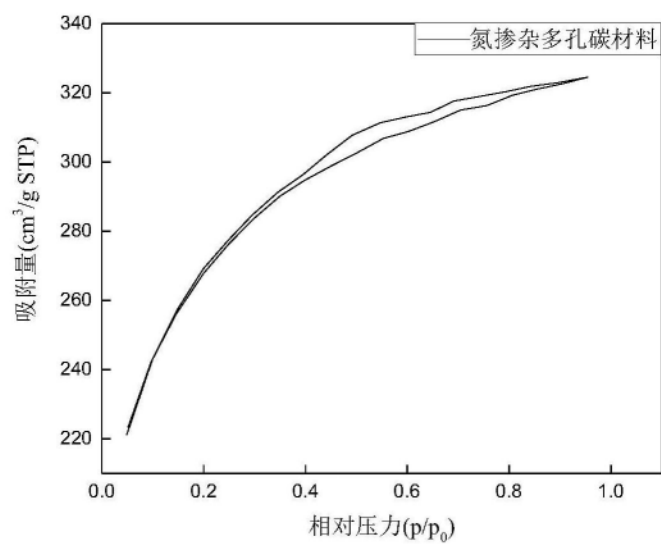


图2

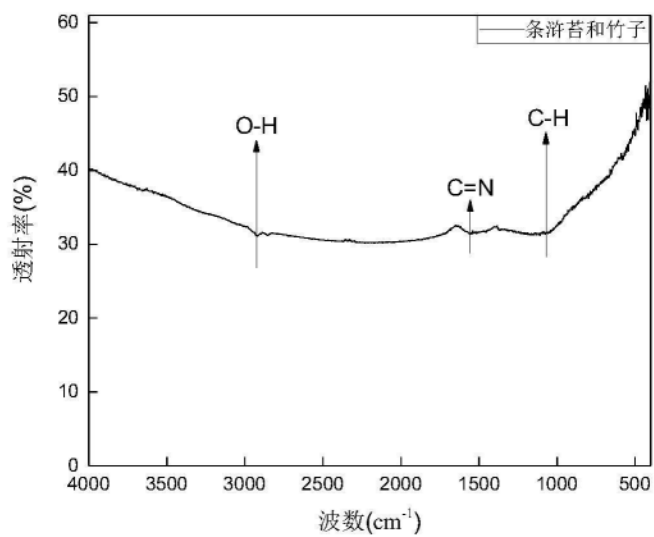


图3

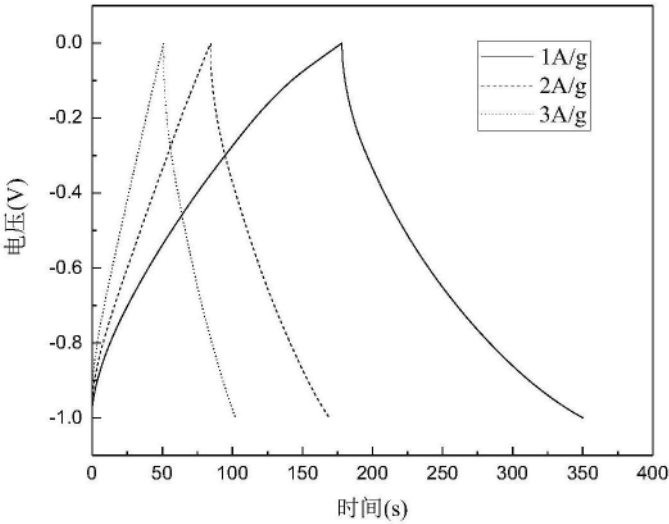


图4

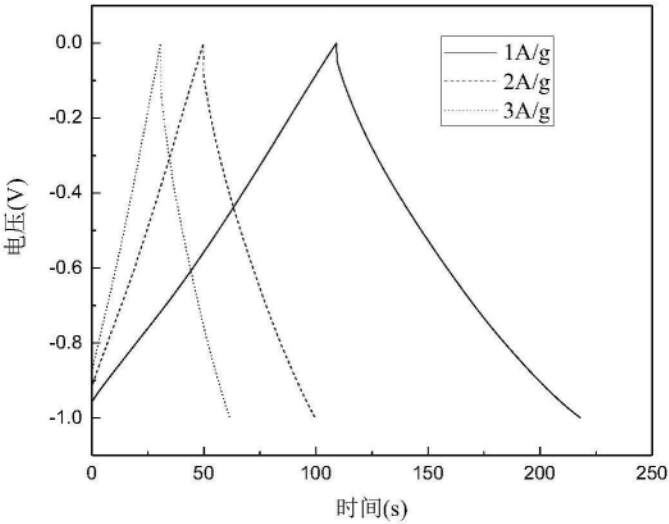


图5

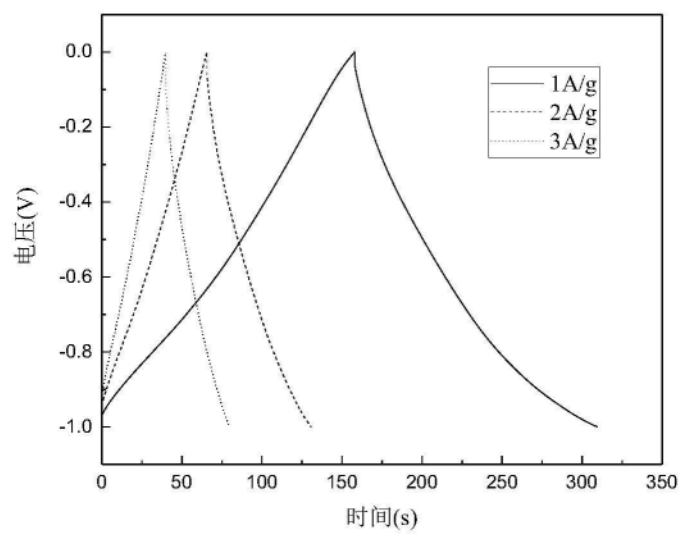


图6