



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106830223 B

(45)授权公告日 2020.05.05

(21)申请号 201710035762.9

审查员 夏宏彩

(22)申请日 2017.01.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106830223 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5
号院

(72)发明人 严乙铭 谢江舟

(74)专利代理机构 北京国坤专利代理事务所

(普通合伙) 11491

代理人 姜彦

(51)Int.Cl.

C02F 1/469(2006.01)

C02F 5/00(2006.01)

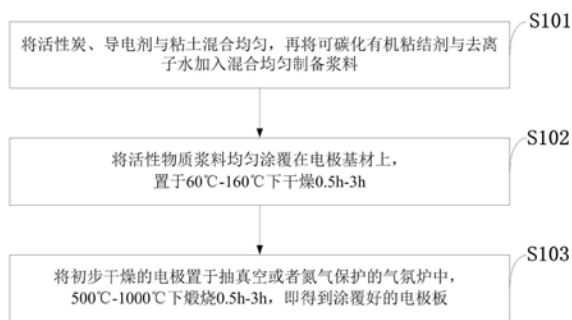
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54)发明名称

一种活性炭电极及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种活性炭电极及其制备方法和应用,按照重量份的原料由20目-300目数的活性炭30份-90份、导电剂5份-40份、粘土5份-50份、可碳化有机粘结剂5份-80份和去离子水5份-30份组成。包括:将活性炭、导电剂与粘土混合均匀,再将可碳化有机粘结剂与去离子水加入混合均匀制备浆料;将活性物质浆料均匀涂覆在电极基材上,置于60℃-160℃下干燥0.5h-3h;将初步干燥的电极置于抽真空或者氮气保护的气氛炉中,500℃-1000℃下煅烧0.5h-3h,即得到涂覆好的电极板。本发明改善了活性炭电极的导电性与耐水性,在电容除盐中具有极高的实用价值;能够显著提高活性炭电极的导电性与耐水性。



1. 一种活性炭电极,其特征在於,所述活性炭电极按照重量份的原料由20目-300目数的活性炭30份-90份、导电剂5份-40份、粘土5份-50份、可碳化有机粘结剂5份-80份和去离子水5份-30份组成;

所述活性炭电极的制备方法包括以下步骤:

步骤一,将活性炭、导电剂与粘土混合均匀,再将可碳化有机粘结剂与去离子水加入混合均匀制备浆料;

步骤二,将活性物质浆料均匀涂覆在电极基材上,置于60℃-160℃下干燥0.5h-3h;

步骤三,将初步干燥的电极置于抽真空或者氮气保护的气氛炉中,500℃-1000℃下煅烧0.5h-3h,即得到涂覆好的电极板。

2. 如权利要求1所述的活性炭电极,其特征在於,所述导电剂为:乙炔黑、石墨粉、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述的活性炭电极,其特征在於,所述粘土为活性高岭土、硅藻土、麦饭石、多孔氧化铝中的一种或几种。

4. 如权利要求1所述的活性炭电极,其特征在於,所述可碳化有机粘结剂为改性淀粉、聚四氟乙烯、偏聚四氟乙烯、环氧树脂、酚醛树脂中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述的活性炭电极,其特征在於,所述电极基材为:碳纸或碳布。

6. 一种由权利要求1所述活性炭电极制备的电容除盐装置。

一种活性炭电极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,尤其涉及一种活性炭电极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 活性炭电极的制备和应用是电容除盐中的核心技术,高效能的活性炭电极应具有大的比表面积、丰富的中介孔与高导电性等特征。活性炭电极应用于电容除盐一般要长期浸泡在盐溶液中,故还必须具有很好的耐水性能,能够保证长期使用而活性炭不从集流体上脱落。此外,由于活性炭颗粒本身具有较高的电阻,限制了其在电化学电容除盐中的应用。因此,针对电化学电容除盐应用的活性炭电极的制备,应该着力改进活性炭颗粒的涂覆和电极制备工艺,以提高活性炭电极的电导率与耐水性。目前,制备活性炭电极常用的粘结剂包括有机粘结剂和无机粘结剂。有机粘结剂有聚四氟乙烯、偏聚四氟乙烯、环氧树脂、酚醛树脂和改性淀粉等。但是,使用有机粘结剂会堵塞活性炭颗粒的微孔和中介孔,使得活性炭的孔隙利用率下降,从而降低活性炭电极的除盐效率;有机粘结剂还会使活性炭电极的内阻增大,降低电极的电效率;尤其是,使用有机粘结剂时活性炭颗粒涂覆的量一般为毫克级别,负载量太低而远远达不到应用电极的实际使用标准。在制备浆料搅拌过程中,有机粘结剂会进入到活性炭颗粒的微孔中,进而在凝固后,微孔被堵塞导致不能被利用;绝大多数的有机粘结剂是不能够导电的,电阻很大,自然会增大电机的内阻;利用有机粘结剂粘结活性炭颗粒时,活性炭颗粒与颗粒之间的缝隙较大,少量的有机粘结剂不能使其很好的结合,而增大有机粘结剂会使活性炭颗粒的性能迅速下降,而且活性炭大颗粒很容易从表面脱落下来。无机粘结剂有钠、钾水玻璃、活性高岭土、粘土等。无机粘结剂一般具有较大电阻,会增大活性炭电极的内阻,明显降低电极的电化学活性;同时,无机粘结剂很难将活性炭颗粒与集流体基底良好的粘结;无机粘结剂不能渗入到碳纸或碳布表面,遇水后又容易分解溶于水,导致不能很好的粘结。而有机粘结剂与碳纸或碳布有很好的浸润性,耐水性也远远好于无机粘结剂,所以可以很好的粘结活性炭颗粒与集流体。而且,无机粘结剂耐水性很差,导致活性炭遇水会发生从基底上严重脱落。

[0003] 综上所述,目前制备活性炭电极使用的粘结剂存在导电性差和耐水性差的缺陷。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种活性炭电极及其制备方法和应用,旨在解决目前制备活性炭电极使用的粘结剂存在导电性差和耐水性差的问题。

[0005] 本发明是这样实现的,一种活性炭电极,所述活性炭电极按照重量份的原料由20目-300目数的活性炭30份-90份、导电剂5份-40份、粘土5份-50份、可碳化有机粘结剂5份-80份和去离子水5份-30份组成。

[0006] 进一步,所述导电剂为:乙炔黑、石墨粉、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种。

[0007] 进一步,所述黏土为活性高岭土、硅藻土、麦饭石、多孔氧化铝中的一种或几种。

[0008] 进一步,所述可碳化有机粘结剂为改性淀粉、聚四氟乙烯、偏聚四氟乙烯、环氧树

脂、酚醛树脂中的一种或几种。

[0009] 本发明的另一目的在于提供一种所述活性炭电极的制备方法,所述活性炭电极的制备方法包括以下步骤:

[0010] 步骤一,将活性炭、导电剂与粘土混合均匀,再将可碳化有机粘结剂与去离子水加入混合均匀制备浆料;

[0011] 步骤二,将活性物质浆料均匀涂覆在电极基材上,置于60°C-160°C下干燥0.5h-3h;

[0012] 步骤三,将初步干燥的电极置于抽真空或者氮气保护的气氛炉中,500°C-1000°C下煅烧0.5h-3h,即得到涂覆好的电极板。

[0013] 进一步,所述电极基材为:碳纸或碳布。

[0014] 本发明的另一目的在于提供一种由所述活性炭电极制备的电容除盐装置。

[0015] 本发明提供的活性炭电极及其制备方法和应用,改善了活性炭电极的导电性与耐水性,制备的活性炭电极在电容除盐中具有极高的实用价值。本发明的活性炭电极应用于CDI除盐技术中,以500ppm TDS的入水为例,其能耗仅为RO技术的五分之一。以5年期的设备寿命来计算,一套6吨/小时处理量设备的每年运行费用约为20000美金,比同规模RO技术的运行费用低50%以上。本发明在保证活性炭电极具有高负载量的同时,能够显著提高活性炭电极的导电性与耐水性,制备的活性炭电极在电化学除盐中具有优良的性能;在电导率为2000 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的氯化钠溶液,其中电容除盐的比容量可以达到14.6 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用混合粘结剂,经过高温碳化后的活性炭电极的导电率显著提升,增加了电流的利用率;有机粘结不能很好的粘结活性炭大颗粒,但是可以使活性炭颗粒与集流体很好的集合;活性炭颗粒之间仍然具有很好的粘结性,这也从另一方面证明了上述提到的,无机粘结剂不能很好的粘结活性炭颗粒与集流体,但可以使活性炭大颗粒之间具有良好的粘结性能。

[0016] 本发明采用无机粘结剂与有机粘结剂相互结合的方法,在保证活性炭颗粒涂覆量的同时,使得活性炭电极具有良好的导电性,且活性炭颗粒与电极基材结合稳定,具有很好的耐水性,进一步提高了活性炭电极电化学性能,大大减少了在实际应用中的电极制造成本;填料中含有一定比例的可碳化有机粘结剂,在真空或者氮气保护下高温煅烧,不仅可以打开更多活性颗粒的中介孔,而且可以使有机粘结剂碳化。碳化后的有机粘结剂具有良好的导电性能,并且使得活性炭颗粒与电极基材紧紧结合在一起,从而使得整个电极具有良好的导电性;填料中含有一定比例的无机粘结剂,使得活性炭颗粒之间结合的不十分紧密,使得电极表面的孔隙率适当分布,从而使得盐溶液可以更好的进入电极表面,提高了活性炭颗粒的利用率,对比试验中,A、B、C三种电极活性炭的量是一样的,而A电极的除盐效果要比B、C两种电极好很多,就说明了A电极的活性炭颗粒的利用率比B、C电极的高;进一步提高了活性炭电极的电化学性能。且可以调节加入的无机粘结剂的比例,来调节活性炭电极表面的孔隙。在对比试验中的压汞数据图可以看出,A电极在45nm处的孔径分布要明显高于B、C电极,而电容除盐中发挥作用的主要是微孔,而且A电极导电率要远远好于B、C电极,电子传输速度快,导致了A电极的除盐效率优于B、C电极。100微米处的孔径分布应为活性炭颗粒之间的孔隙,可以发现A电极比B、C电极的孔隙分布均匀和合理,这更有利于液体的均匀分布,增加电子和微孔的利用率。

[0017] 本发明的方法设备简单,操作简单,所有过程都可以实现自动化,可以简化工艺,

提高电极制备的时间和效率。

附图说明

- [0018] 图1是本发明实施例提供的活性炭电极的制备方法流程图。
- [0019] 图2是本发明实施例提供的实施例1和实施例2制备出的电极在 $2000\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的氯化钠溶液中的除盐性能示意图。
- [0020] 图3是本发明实施例提供的三种电极在 0.5M NaCl 溶液中,扫速为 1mV/s 的循环伏安示意图。
- [0021] 图4是本发明实施例提供的三种电极在 0.5M NaCl 溶液中阻抗图示意图。
- [0022] 图5是本发明实施例提供的 NaCl 溶液中电导率随时间变化曲线示意图。
- [0023] 图6是本发明实施例提供的三种电极在氯化钠溶液中电除盐循环性能示意图。
- [0024] 图7是本发明实施例提供的A、B、C电极的压汞数据图。
- [0025] 图8是本发明实施例提供的A、B、C电极的 Bet 数据图。
- [0026] 图9是本发明实施例提供的A、B、C电极分别在 NaCl 溶液中浸泡一个月。
- [0027] 图10是本发明实施例提供的A、B、C电极表面1、2、3、4cm处的电阻大小。
- [0028] 图11是本发明实施例提供的A、B、C电极弯折强度对比。
- [0029] 图12是本发明实施例提供的A、B、C电极的横截面与表面SEM图。

具体实施方式

[0030] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0031] 下面结合附图对本发明的应用原理作详细的描述。

[0032] 本发明实施例提供的活性炭电极按照重量份的原料由20目-300目数的活性炭30份-90份、导电剂5份-40份、粘土5份-50份、可碳化有机粘结剂5份-80份和去离子水5份-30份组成。

[0033] 如图1所示,本发明实施例提供的活性炭电极的制备方法包括以下步骤:

[0034] S101:将活性炭、导电剂与粘土混合均匀,再将可碳化有机粘结剂与去离子水加入混合均匀制备浆料;

[0035] S102:将活性物质浆料均匀涂覆在电极基材上,置于 60°C - 160°C 下干燥 0.5h - 3h ;

[0036] S103:将初步干燥的电极置于抽真空或者氮气保护的气氛炉中, 500°C - 1000°C 下煅烧 0.5h - 3h ,即得到涂覆好的电极板。

[0037] 所述电极基材为:碳纸、碳布。

[0038] 所述导电剂为:乙炔黑、石墨粉、碳纳米管、碳纤维等中的一种或几种。

[0039] 所述黏土为:活性高岭土、硅藻土、麦饭石、多孔氧化铝等中的一种或几种。

[0040] 所述可碳化有机粘结剂为:改性淀粉、聚四氟乙烯、偏聚四氟乙烯、环氧树脂、酚醛树脂等中的一种或几种。

[0041] 下面结合具体实施例对本发明的应用原理作进一步的描述。

[0042] 实施例1:

[0043] 一种具有良好导电性与耐水性的活性炭电极,按照重量份的原料包括:20-300目数的活性炭80份、导电剂5份、粘土5份、可碳化有机粘结剂5份、去离子水5份。

[0044] 一种活性炭电极制备的方法,具体步骤如下:

[0045] 步骤一、将活性炭、导电剂与粘土混合均匀,再将可碳化有机粘结剂与去离子水加入混合均匀制备浆料。

[0046] 步骤二、将活性物质浆料均匀涂覆在电极基材上,置于100℃下干燥1小时。

[0047] 步骤三、将初步干燥的电极置于抽真空或者氮气保护的气氛炉中,600℃下煅烧3小时,得到涂覆好的电极板。

[0048] 实施例2:

[0049] 一种具有良好导电性与耐水性的活性炭电极,按照重量份的原料包括:20-300目数的活性炭60份、导电剂10份、粘土5份、可碳化有机粘结剂20份、去离子水5份。

[0050] 一种活性炭电极制备的方法,具体步骤如下:

[0051] 步骤一、将活性炭、导电剂与粘土混合均匀,再将可碳化有机粘结剂与去离子水加入混合均匀制备浆料。

[0052] 步骤二、将活性物质浆料均匀涂覆在电极基材上,置于150℃下干燥0.5小时。

[0053] 步骤三、将初步干燥的电极置于抽真空或者氮气保护的气氛炉中,900℃下煅烧2小时,得到涂覆好的电极板。

[0054] 在采用实施例1与实施例2制备出的活性炭电极两端分别施加1.5V的电压,吸附时间为60分钟,电极再生时间为30分钟,然后继续循环这个过程。从图中可以看出,这两种电极都具有良好的电吸附性能,经过1小时的电吸附过程后,氯化钠溶液的电导率从 $2000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 分别降低至 $1300\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 与 $1000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右,根据公式可以计算出,采用实施例1制备出电极的电除盐量为10mg/g,而采用实施例2制备出电极的电除盐量为14.5mg/g。本发明采用廉价的原材料,简便快捷的工艺,制备出了具有高除盐性能的活性炭电极,将这种活性炭电极应用于污水处理、海水淡化、工业用水软化等方面,将大大降低处理污水的成本,具有巨大的商业价值。

[0055] 下面结合对比试验对本发明的应用效果作详细的描述。

[0056] 对比试验分别用混合粘结剂、有机粘结剂与无机粘结剂,采用相同的制备工艺,制备出了三种不同的活性炭电极。这三种电极分别命名为A电极、B电极与C电极。

[0057] 首先对三种电极的弯折强度进行了比较,发现采用混合粘结剂制备出的电极具有很好地弯折强度,可以弯折 360° 而活性炭颗粒不从石墨纸表面脱落;采用有机粘结剂的电极弯折至 270° 时,石墨纸表面的活性炭颗粒开始脱落;而采用无机粘结剂的电极,稍微弯折,活性炭颗粒会成片状断裂而从石墨纸表面掉落,这也说明了无机粘结剂不能很好结合活性炭颗粒与石墨纸基板。为了进一步验证采用混合粘结剂制备的活性炭电极的优越性,还对这三个电极进行了电化学分析。从循环伏安图3中可以发现,曲线没有出现氧化还原峰,所以可以得出在这三对电极表面并没有发生材料的电子得失与转移,仅仅是离子的吸附于脱附,即电容全部来自于库伦相互作用的双电层而非法拉第电容。也可以观察到,A电极的循环伏安曲线面积要大于B电极与C电极,可以得出A电极的电容量更大。在此基础上,还分析了这三种电极的阻抗。从阻抗图4中也可以看出,A电极具有更小的电化学阻抗,说明电子在A电极表面的传输速度要快于B电极与C电极,这在电除盐性能方面具有很重要的意

义。

[0058] 为了进一步验证A电极除盐性能,如图5所示,在电导率为 $2000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的氯化钠溶液中,进行了电吸附除盐测试。三种电极两端的电压都为1.5V,电吸附时间为120分钟。可以发现A电极在吸附初期,氯化钠溶液的电导率下降明显要比B电极与C电极的快,并且在100分钟时,B电极与C电极已经吸附饱和,A电极还可以继续吸附。利用A电极对氯化钠溶液进行除盐后,电导率下降至 $850\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,这要远远低于B电极与C电极的最终电导率。这表明了,A电极比表面积较大,而且孔径分布合理,在电极内部形成大量有效的离子通道,在保证离子顺利地通过的同时,也增大了离子的吸附的量,从而极大的提高了电极的电除盐性能。

[0059] 为了模拟实际的电除盐过程,如图6所示,将三种电极分别进行了电除盐循环过程测试。盐溶液为电导率为 $2000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的氯化钠溶液,电极两端的电压为1.5V,电除盐吸附的时间为60分钟,电极再生的时间为30分钟。从图中可以看出,在电除盐吸附过程中,A电极性能要远远优于其他两种电极,并且在电极再生过程中,离子释放速率也比其他两种电极快。B电极的除盐过程与电极再生过程的性能较差,是因为有机粘结剂将活性炭的孔隙堵塞,导致除盐的性能大大下降。C电极可以明显观察到,在电极再生过程中,离子并不能完全释放出来,是因为无机粘结剂的使用,堵塞了离子的有效通道,导致离子的吸附和释放同时受到了阻碍,而且在释放过程中,有些离子不能够释放出去,将活性炭的孔隙堵塞,又使得除盐性能进一步下降。

[0060] 如图7所示,对比试验中,A、B、C三种电极活性炭的量是一样的,而A电极的除盐效果要比B、C两种电极好很多,就说明了A电极的活性炭颗粒的利用率比B、C电极的高;进一步提高了活性炭电极的电化学性能。且可以调节加入的无机粘结剂的比例,来调节活性炭电极表面的孔隙。在对比试验中的压汞数据图可以看出,A电极在45nm处的孔径分布要明显高于B、C电极,而电容除盐中发挥作用的主要是微孔,而且A电极导电率要远远好于B、C电极,电子传输速度快,导致了A电极的除盐效率优于B、C电极。100微米处的孔径分布应为活性炭颗粒之间的孔隙,可以发现A电极比B、C电极的孔隙分布均匀和合理,这更有利于液体的均匀分布,增加电子和微孔的利用率。

[0061] 从A、B、C电极的横截面SEM图中可以得出,采用无机粘结剂的C电极活性炭颗粒与集流体表面具有很大的孔隙,没有很好的粘结;而A、B电极活性炭颗粒与集流体接触很好,具有良好的粘结性。从各电极的表面SEM图可以看出,A电极表面的孔隙分布更加均匀,这有利于液体的均匀分布和电子传输,从而使得其电除盐性能增强。

[0062] 如图8所示,A、B、C电极的Bet数据图,在压汞数据的基础上,又对A、B、C电极上的活性炭的微孔进行了测量,即Bet数据。从图中可以明显看出,三种电极上的活性炭的微孔主要分布在1.5nm左右,而A电极的微孔数量要远远大于B、C两种电极,在电容除盐过程中,主要起吸附作用的为微孔,从而可以看出A电极的电容除盐性能要远优于B、C电极,从实际的电容除盐过程也证明了这一点。

[0063] 如图9所示,A、B、C电极分别在NaCl溶液中浸泡一个月后电极表面的变化,为了验证制备电极的耐水性,将A、B、C三种电极分别浸泡在NaCl溶液中一个月,观察电极表面的变化情况。从图中可以看出A电极经过一个月浸泡后,电极表面并没有明显变化,说明其具有良好的耐水性与机械强度;而B电极表面有大量的活性炭颗粒脱落,但是活性炭与集流体之间仍具有很好的粘结性能,这也证明了上述提出的理论,有机粘结不能很好的粘结活性炭

大颗粒,但是可以使活性炭颗粒与集流体很好的集合;C电极表面的活性炭成片状从集流体表面脱落,但是活性炭颗粒之间仍然具有很好的粘结性,这也从另一方面证明了上述提到的,无机粘结剂不能很好的粘结活性炭颗粒与集流体,但可以使活性炭大颗粒之间具有良好的粘结性能。

[0064] 如图10所示,A、B、C电极表面1、2、3、4cm处的电阻大小,从图中可以看出,A电极的电阻要远远小于B、C电极的电阻,而三种电极表面的电阻并不是随着距离的增加而线性增加的,这是因为集流体的电阻要比活性炭颗粒的电阻要小,电流会从电源正极经过活性炭层从集流体流过而到达电源负极,实际测量的电阻为活性炭层的电阻,所以电极表面的电阻大小只跟活性炭层的厚度与内部结构有关。从而也证明了,采用混合粘结剂,经过高温碳化后的活性炭电极的导电率显著提升,增加了电流的利用率。

[0065] 如图11所示,A、B、C电极弯折强度对比。

[0066] 如图12所示,A、B、C电极的横截面与表面SEM图。

[0067] 综上所述,通过将无机粘结剂与有机粘结剂的混合使用,使得活性炭颗粒与集流体、活性炭颗粒与活性炭颗粒具有很好的粘结作用,保证了活性炭电极的机械强度与粘结强度。又通过高温煅烧后,使得电极内部较为蓬松,比表面积增大,并且使得孔径分布合理,在电极内部形成大量有效的离子通道,保证了离子顺畅地通过,从而极大的提高了活性炭电极的除盐性能。并且,本发明采用的原材料廉价易得,加工工艺简便快捷,具有可应用于实际生产的巨大潜力,具有巨大的商业价值。

[0068] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

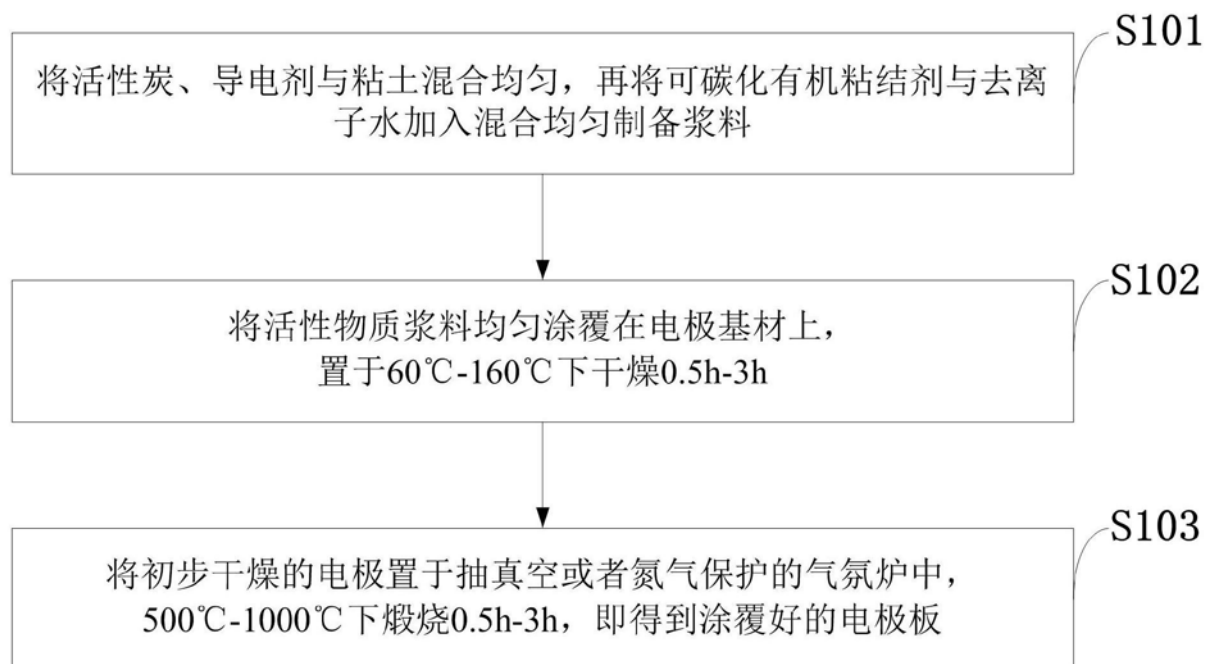


图1

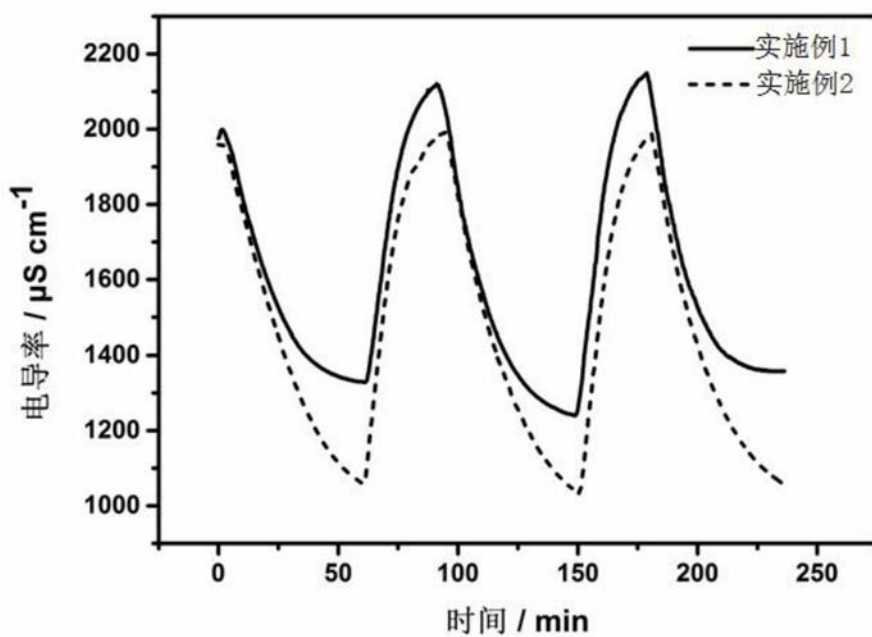


图2

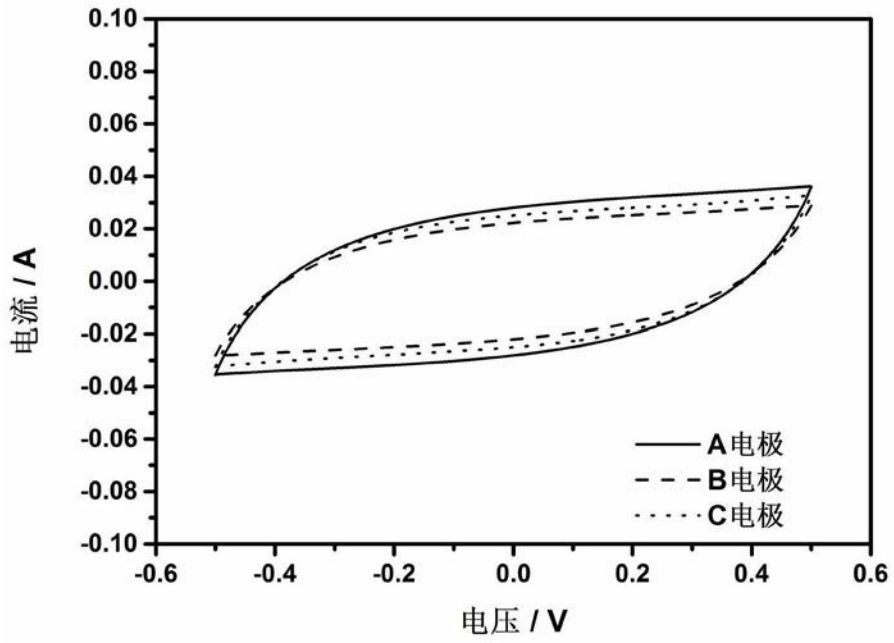


图3

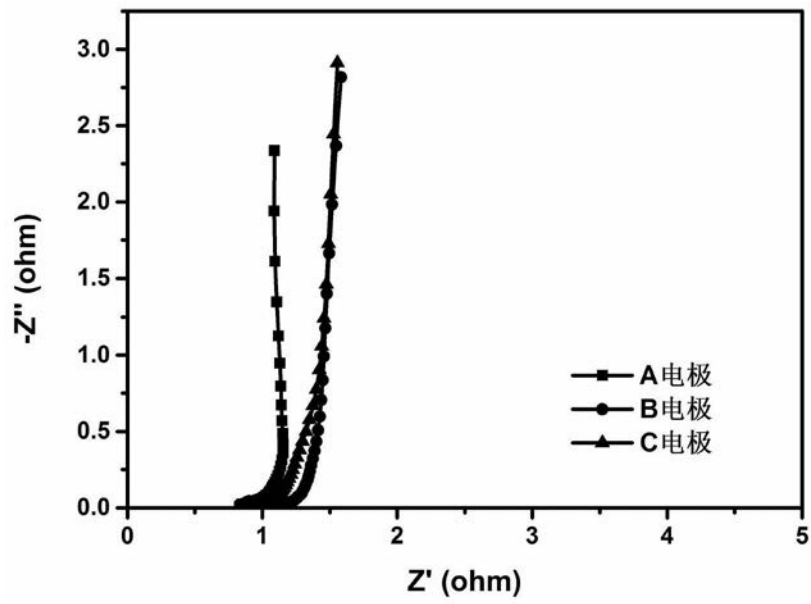


图4

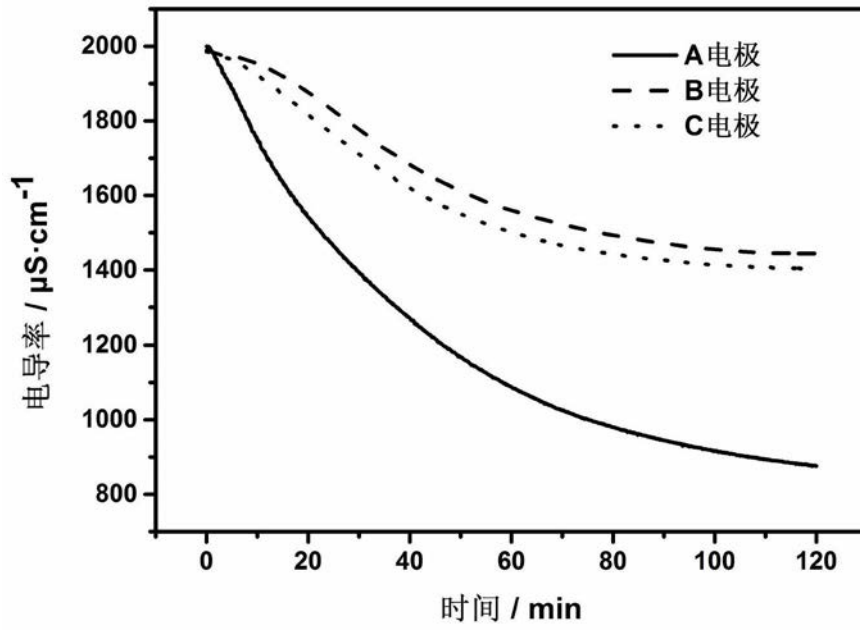


图5

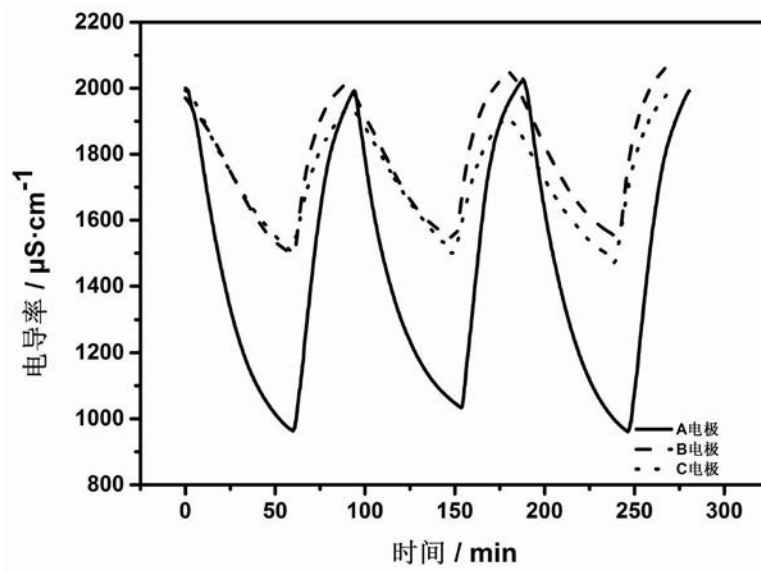


图6

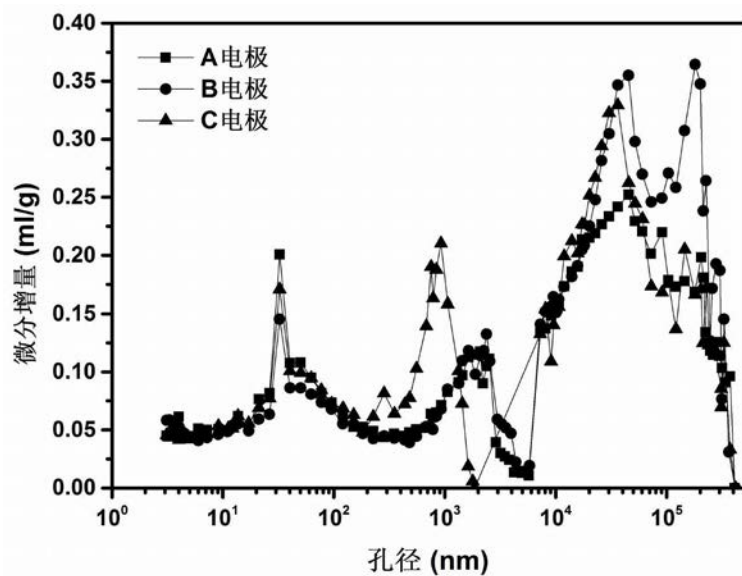


图7

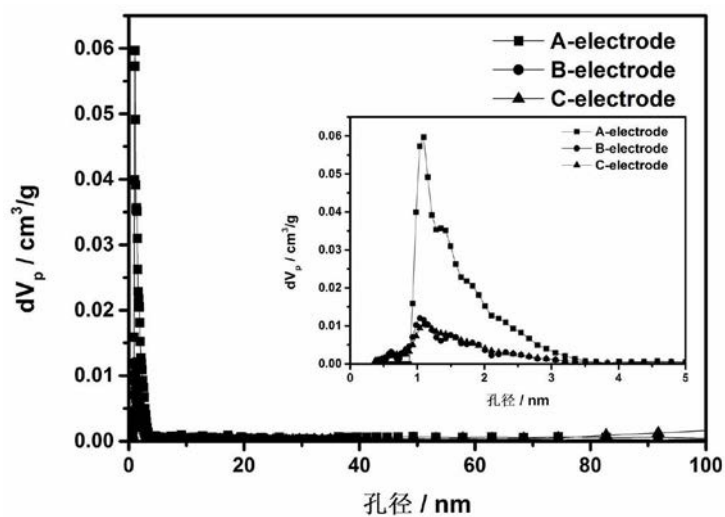


图8

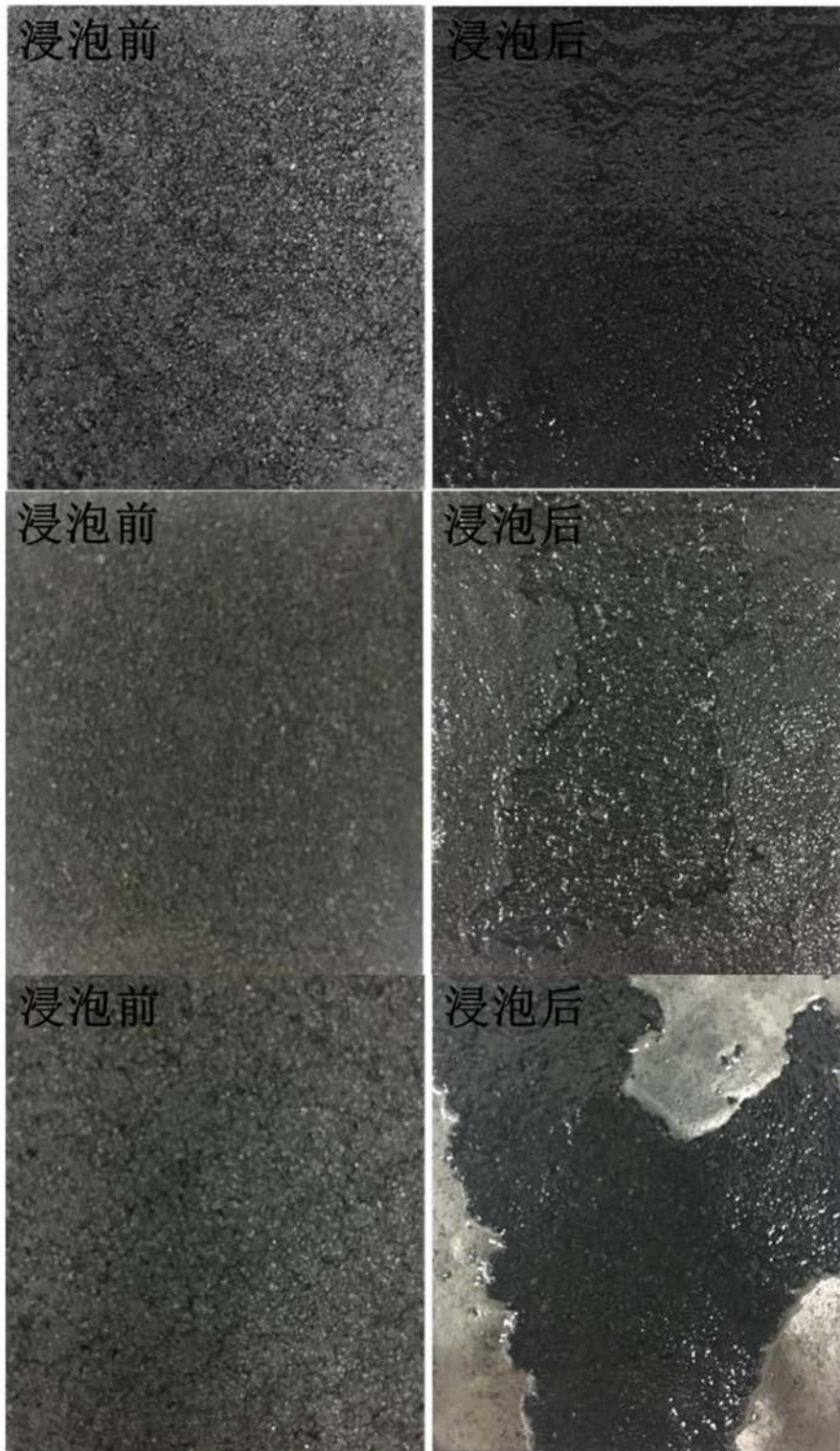


图9



图10

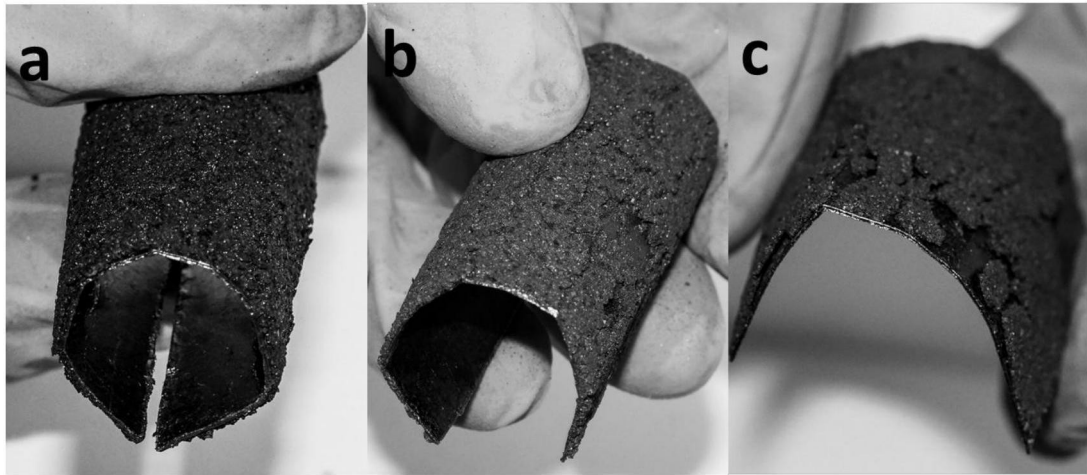


图11

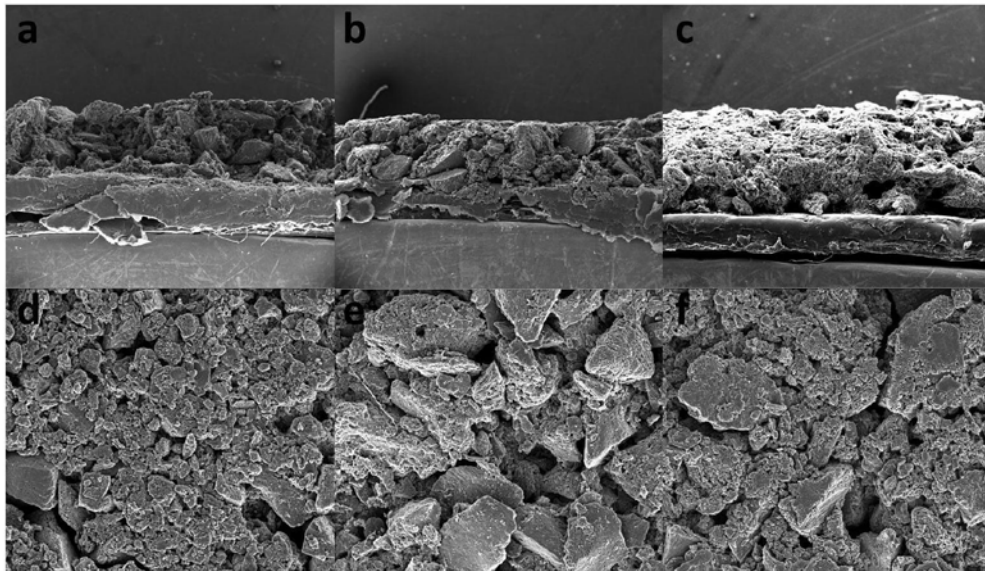


图12