



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105152170 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510660817. 6

(22) 申请日 2015. 10. 13

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

(72) 发明人 谢骁 贾海洋 孙立涛

(74) 专利代理机构 江苏永衡昭辉律师事务所

32250

代理人 王斌

(51) Int. Cl.

*C01B 31/12*(2006. 01)

*H01G 11/86*(2013. 01)

*H01G 11/32*(2013. 01)

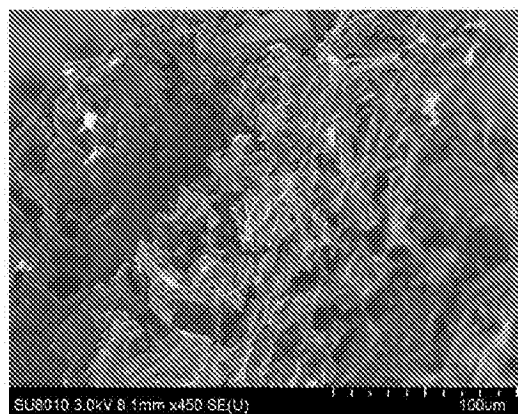
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于蝉蜕的可用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,蝉蜕基高性能超级电容器多孔碳材料以蝉蜕为碳源,以碱金属氢氧化物为活化剂,通过中温预碳化及高温活化两步制得。所得碳材料在水系电解质中表现出了较大的比电容值、较好的循环性能、较高的倍率等特点。如,在 6.0M KOH 电解质中,在 1, 10, 30Ag<sup>-1</sup> 电流密度下其重量比电容值分别可达 355, 288, 283Fg<sup>-1</sup>, 在 10Ag<sup>-1</sup> 条件下循环充放电 3000 次,其电容保持值仍然在初始值的 90% 以上。本发明充分利用生物质材料,成本低,来源广,制备工艺简单,所得到的多孔碳材料具有高的比表面积及优异的电化学电容性能,在电化学储能领域将具有广泛的应用前景。



1. 一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一、将市售蝉蜕干燥,粉碎,清洗,后置于干燥箱内烘干;

步骤二、将步骤一所得干燥的蝉蜕碎末,以惰性气体为保护性气体,在管式炉中进行初步碳化处理,自然冷却后得碳质;

步骤三、将步骤二所得碳质与碱金属氢氧化物均匀混合,以惰性气体为保护性气体,在管式炉中对所得碳质进行进一步活化处理,自然冷却后得活化产物;

步骤四、将步骤三所得活化产物先用酸进行中和处理,再用去离子水清洗至中性,经干燥处理后即得蝉蜕基多孔碳材料。

2. 根据权利要求1所述的一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤一粉碎后的蝉蜕碎末大于10目,先用自来水或去离子水将碎末中的泥沙清洗干净,用乙醇或甲醇浸泡2~10min后过滤并干燥。

3. 根据权利要求1所述的一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤二所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的一种或多种混合,初步碳化温度为400~600℃并保持0.5~5h,其中升温速率为1~10℃min<sup>-1</sup>。

4. 根据权利要求1所述的一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤三所述的惰性气体为氮气、氦气、氩气中的一种或多种混合,步骤二所得碳质与碱金属氢氧化物质量比为1:1~1:5,活化温度为600~900℃并保持0.5~5h,其中升温速率为1~10℃min<sup>-1</sup>。

5. 根据权利要求1所述的一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,其特征在于,步骤三所述的碱金属氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾或二者混合物,步骤四所述的酸为盐酸、硫酸、硝酸、磷酸中的一种或多种。

## 一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于多孔碳电极材料制备领域,具体涉及一种基于蝉蜕的可用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 电化学电容器又称超级电容器,是一种介于传统电容器和二次电池之间的新型功率型储能器件。相对于市场上的铅酸、镍氢、镍镉及锂离子电池,超级电容器具有快速充放电,循环寿命长,使用温度范围宽和高比功率的特点,在电子、电器、通讯、航空航天等领域有着广泛的应用,在新能源汽车领域,得到了更为广泛的重视。

[0003] 电极材料是超级电容器最重要的组成部分。由于具有稳定的理化性质、良好的导电性及超长的循环寿命等优点,碳材料被认为是超级电容器最重要的电极材料之一,而其储能机制则是通过在碳材料孔道表面以静电吸附的形式形成双电层来实现高效储荷增容的。多孔碳材料由于其高比表面积,高孔隙率及多级孔结构分布,高性价比等优势,近年来得到了广泛的研究,也是实现商业化最成功的电化学电容器电极材料。

[0004] 多孔碳材料几乎可以用任何碳质原料来制备,如:食品、农业和生活废弃物、海洋产物、石油类、煤类、微生物甚至动物组织等。基于不同原料的多孔碳材料的生产工艺略有差别,但活化再处理是必不可少的关键步骤,而常见的活化方法有物理活化和化学活化两种。物理活化主要是在水蒸气、二氧化碳、空气或其混合物的存在下,在 700 ~ 900 °C 对原料进行热处理,使有机物中氢和氧以水蒸汽形式挥发,反应位点处会有大量孔隙产生及互联进而增加比表面积。化学活化则是利用某些酸、碱或盐等活化剂与原料在 500 °C 以上发生脱水或化学蚀刻等作用以达到造孔、扩孔、产生缺陷和增加表面官能团的目的,进而增加材料的比表面积及在电解液中的浸润性,从而提高比电容。由于化学活化尤其是碱作为活化剂时,具有活化高效、工艺简单、无污染等独特优势,因而被普遍应用于多孔碳材料的制备。

[0005] 鉴于超级电容器广泛的用途,以来源广、可再生的生物资源为原料,制备性价比高的多孔碳材料,一直是开发高能量密度超级电容器电极材料尤其是碳电极材料研究领域的热点问题。蝉蜕是一种可再生资源,资源丰富易得,而蝉蜕主要成分甲壳素则是一种天然的含氮高聚物,其特殊的半透明且较薄的硬质片层结构更有着的制备具有微孔 / 介孔多级孔碳材料的先天优势。遗憾的是,迄今为止,还没有任何关于以蝉蜕为原料制备多孔碳材料的相关报道。

### 发明内容

[0006] 本发明的内容涉及一种以蝉蜕为原料制备具有优异电化学电容性能的多孔碳材料的方法,以解决普通活性炭比电容值较低的问题,进而促进高性价比、高能量密度超级电容器储能器件的开发。

[0007] 本发明采用以下技术方案:

一种蝉蜕基用于电化学电容器的多孔碳材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤一、将市售蝉蜕干燥后粉碎至碎末尺寸大于 10 目,先用自来水或去离子水将碎末中的泥沙清洗干净,用乙醇或甲醇浸泡 2 ~ 10 min 后过滤并干燥;

步骤二、将步骤一所得的干燥的蝉蜕碎末,以氮气、氦气、氩气中的一种或多种混合为保护性气体,在管式炉中以 1~ 10 °C min<sup>-1</sup>的升温速率升温至 400 ~ 600 °C 并保持 0.5 ~ 5 h,以使用蝉蜕粉末得到初步碳化,自然冷却后得碳质;

步骤三、将步骤二所得的碳质与氢氧化钾或氢氧化钠或二者混合物按 1:1 ~ 1:5 的质量比均匀混合,以氮气、氦气、氩气中的一种或多种混合为保护性气体,在管式炉中以 1 ~ 10 °C min<sup>-1</sup>的升温速率升温至 600 ~ 900 °C 并保持 0.5 ~ 5 h,以使所得碳质得到进一步活化,自然冷却后得活化产物;

步骤四、将步骤三所得的活化产物用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸中的一种或多种进行中和处理,再用去离子清洗至中性,经干燥处理后即得蝉蜕基多孔碳材料。

[0008] 步骤五、以步骤四所得多孔碳材料为活性物质,以导电乙炔黑或炭黑为导电剂,以聚四氟乙烯水乳液为粘结剂,以泡沫镍为集电极,制备工作电极。以饱和甘汞电极和铂片电极分别作为参比电极和对电极,在水系电解质对工作电极中进行电化学电容性能测试。

[0009] 本发明的有益效果:

1、蝉蜕为首次作为原料使用来制备多孔碳材料,原料来源广,丰富易得,工艺简单,利于大规模制备的实现;

2、蝉蜕主要成分为甲壳素,此外还含有蛋白质、氨基酸等含氮化合物,这些成分为氮掺杂多孔碳材料的制备提供了丰富的天然氮源,此外少量的含磷和硫的有机物的存在,会同时实现磷及硫元素的原位掺杂,而氮、氧、磷、硫元素的共存不但可以增强电极材料在电解液中的浸润性而且能够提供额外的赝电容,进而促进碳电极材料比电容值和能量密度的提高;

3、蝉蜕本身是一种具有特殊结构的半透明的硬质薄层,活化时更利于具有丰富的多级孔结构的形成,进而促进电解液离子或分子的在材料中的快速传输与存储,从而提高电极的比电容值;

4、本发明工艺简单,所得多孔炭电极材料具有较高的比表面积(1676 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>),而由其所制备的蝉蜕基多孔炭电极在 6.0 M KOH 水系电解液中具有最高可达 420 F g<sup>-1</sup>的高比电容值,且具有良好的倍率及稳定的循环寿命,对称电极测试显示其比电容值亦可达到 330 F g<sup>-1</sup>以上,表现出了优异的电化学电容性能,是一种高性价比的超级电容器碳电极材料,同时该材料亦有望在电池电极材料,气、液相吸附,催化剂及催化剂载体等领域得到应用。

## 附图说明

[0010] 图 1 为实施例 2 所得蝉蜕基多孔炭的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0011] 图 2 为实施例 2 所得蝉蜕基多孔炭的透射电子显微镜(TEM)照片。

[0012] 图 3 为实施例 2 所得蝉蜕基多孔炭的氮气吸脱附曲线。

[0013] 图 4 为实施例 2 和实施例 3 所得蝉蜕基多孔炭电极材料的电流密度与质量比电容关系曲线。

## 具体实施方式

[0014] 下面结合实施例和附图对本发明做更进一步地解释。下列实施例仅用于说明本发明，但并不用来限定本发明的实施范围。

### [0015] 实施例 1

蝉蜕购于南京金陵大药房有限责任公司，将所得蝉蜕 60 °C 干燥后粉碎至碎末尺寸大于 10 目，先用自来水将碎末中的泥沙清洗干净，用乙醇浸泡 2 min 后过滤并在 60 °C 干燥箱内干燥；将干燥后的蝉蜕碎末，以氮气为保护性气体，在管式炉中以 10 °C min<sup>-1</sup> 的升温速率升温至 400 °C 并保持 5 h，自然冷却后得碳质；将所得的碳质与氢氧化钠以 1 : 1 的质量比均匀混合，以氮气为保护性气体，在管式炉中以 10 °C min<sup>-1</sup> 为升温速率升温至 900 °C 进行进一步活化处理并保持 2 h，自然冷却后得活化产物；将所得的活化产物用磷酸进行中和处理，再用去离子清洗至中性，经 80 °C 干燥处理后即得蝉蜕基多孔碳材料。氮气吸脱附曲线表明，该条件下所制备的多孔碳材料比表面积为 1256 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>。

取 3 mg 所制备的多孔炭，按活性物质 : 乙炔黑 : 聚四氟乙烯 = 85 : 10 : 5 的质量比均匀混合，以 15 MPa 的压力将混合浆料压实到泡沫镍集流体上，制成超级电容器单电极，在以 6.0 M KOH 的水溶液为电解质中进行单个工作电极的电化学测试。其中泡沫镍电极、饱和甘汞电极和铂片电极分别作为工作电极、参比电极和对电极。电化学测试表明，在 0.5 A g<sup>-1</sup> 电流密度下的比其电容达到 259 F g<sup>-1</sup>，当电流密度为 5 A g<sup>-1</sup> 时，其质量比电容为 189 F g<sup>-1</sup>。

### [0016] 实施例 2

蝉蜕购于南京金陵大药房有限责任公司，将所得蝉蜕 65 °C 干燥后粉碎至碎末尺寸大于 10 目，先用自来水将碎末中的泥沙清洗干净，用乙醇浸泡 5 min 后过滤并在 65 °C 干燥箱内干燥；将干燥后的蝉蜕碎末，在管式炉中以氮气为保护性气体以 4 °C min<sup>-1</sup> 的升温速率升温至 500 °C 并保持 1 h，自然冷却后得碳质；将所得的碳质与氢氧化钾以 1 : 3 的质量比均匀混合，在氮气气氛中以 4 °C min<sup>-1</sup> 为升温速率升温至 650 °C 对碳质进行进一步活化处理并保持 1 h，自然冷却后得活化产物；将所得的活化产物用盐酸进行中和处理，再用去离子清洗至中性，经 70 °C 干燥处理后即得蝉蜕基多孔碳材料。扫描电子显微镜和透射电子显微镜照片分别如附图 1 和附图 2 所示，所得材料表现出了三维多孔性及无定形性结构，其氮气吸脱附曲线(附图 3) 表明其比表面积达到 1676 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>。

[0017] 工作电极的制备与电化学测试方法与实施例 1 相同。电化学测试表明，当电流密度为 0.5 A g<sup>-1</sup> 和 5 A g<sup>-1</sup> 时其比电容值分别为 420 F g<sup>-1</sup> 和 302 F g<sup>-1</sup>，当电流密度为 10 A g<sup>-1</sup> 和 30 A g<sup>-1</sup> 时其比电容值仍然分别可达 288 F g<sup>-1</sup> 和 283 F g<sup>-1</sup>，说明该电极具有良好的倍率性能。(附图 4 甲)

### 实施例 3

蝉蜕基多孔碳材料的制备方法与实施例 2 相同。

[0018] 分别取 3mg 所制备的多孔炭，按活性物质 : 乙炔黑 : 聚四氟乙烯 = 80 : 15 : 5 的质量比均匀混合，以 15 MPa 的压力将混合浆料压到泡沫镍集流体上，制成两个一样的超级电容器单电极，以 6.0 M KOH 为电解液进行两个对称工作电极的电化学测试。电化学测试表明，在 0.5, 5, 10 A g<sup>-1</sup> 电流密度下的比其电容为 335, 224, 202 F g<sup>-1</sup> (附图 4 乙)，仍然表

现出良好的倍率性能。

[0019] 实施例 4

蝉蜕购于南京市江苏先声连锁药店有限公司,将所得蝉蜕 70 °C 干燥后粉碎至碎末尺寸大于 10 目,先用自来水将碎末中的泥沙清洗干净,用乙醇浸泡 10 min 后过滤并在 70 °C 干燥箱内干燥;将干燥后的蝉蜕碎末,以氮气为保护性气体,在管式炉中以 2 °C min<sup>-1</sup>的升温速率升温至 500 °C 并保持 1 h,自然冷却后得碳质;将所得的碳质与氢氧化钾以 1:5 的质量比均匀混合,以氩气为保护性气体,在管式炉中以 5 °C min<sup>-1</sup>为升温速率升温至 550 °C 进行进一步活化处理并保持 5 h,自然冷却后得活化产物;将所得的活化产物用硝酸进行中和处理,再用去离子清洗至中性,经 70 °C 干燥处理后即得蝉蜕基多孔碳材料,其比表面积达到 1427 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>。

[0020] 工作电极的制备与电化学测试方法与实施例 1 相同,但本实施例所用电解质为 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液。电化学测试表明,当电流密度为 0.5 A g<sup>-1</sup>和 5 A g<sup>-1</sup>,时其比电容值分别为 276 F g<sup>-1</sup>和 208 F g<sup>-1</sup>。

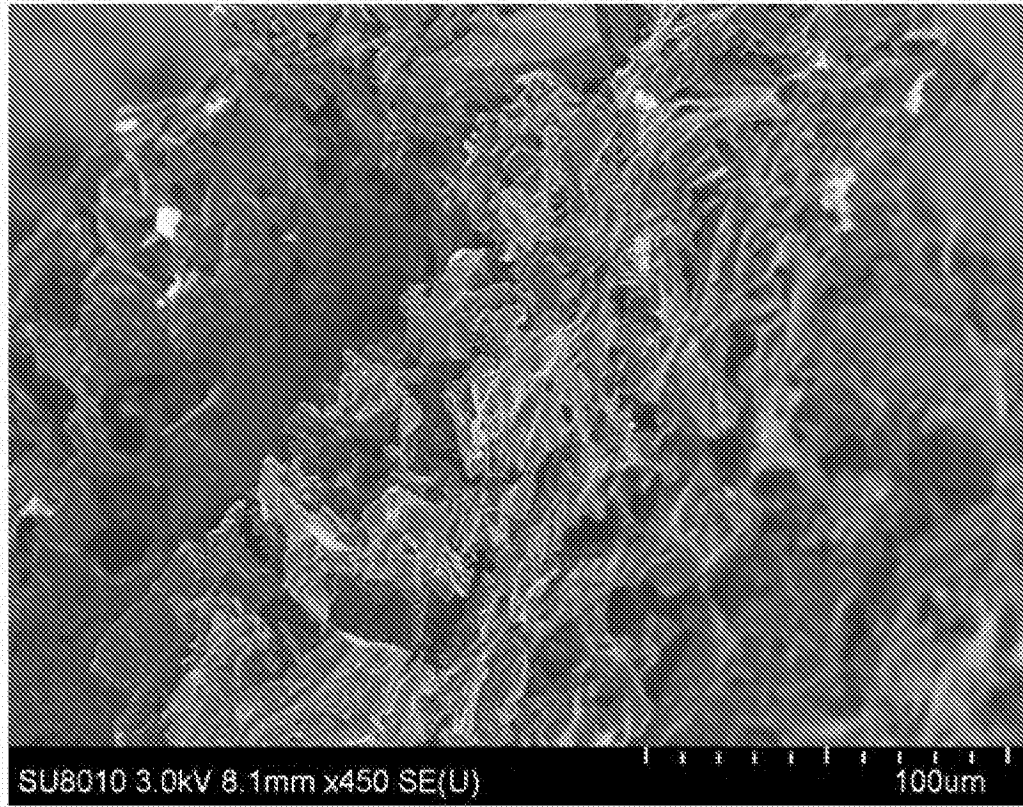


图 1

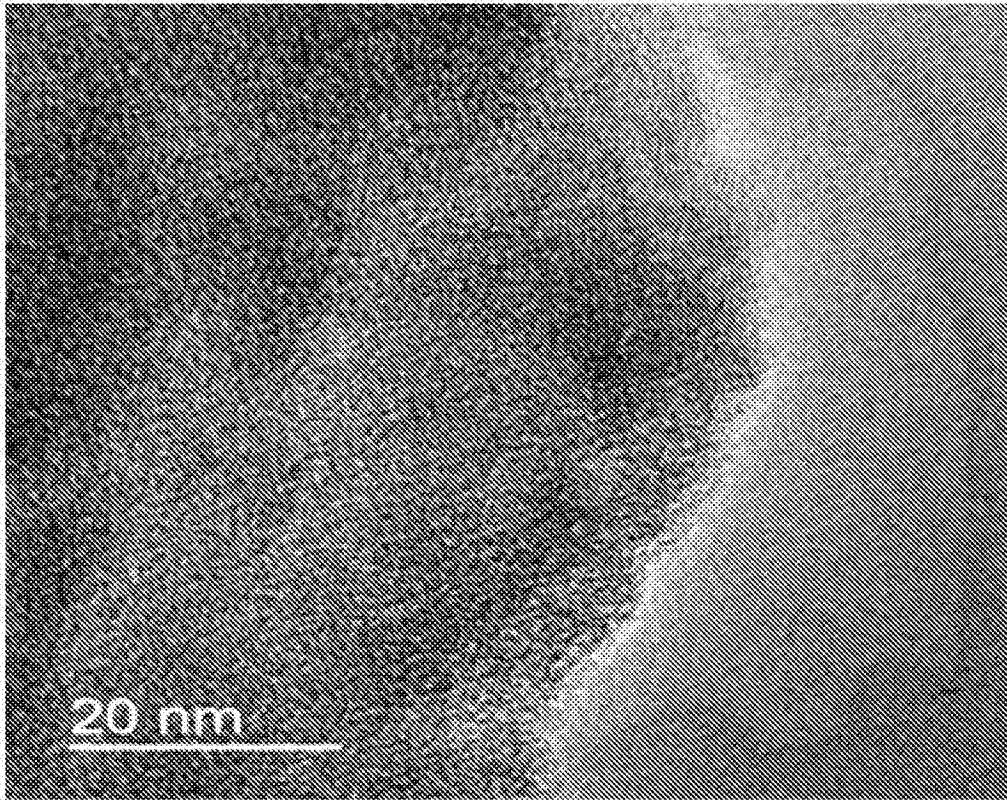


图 2



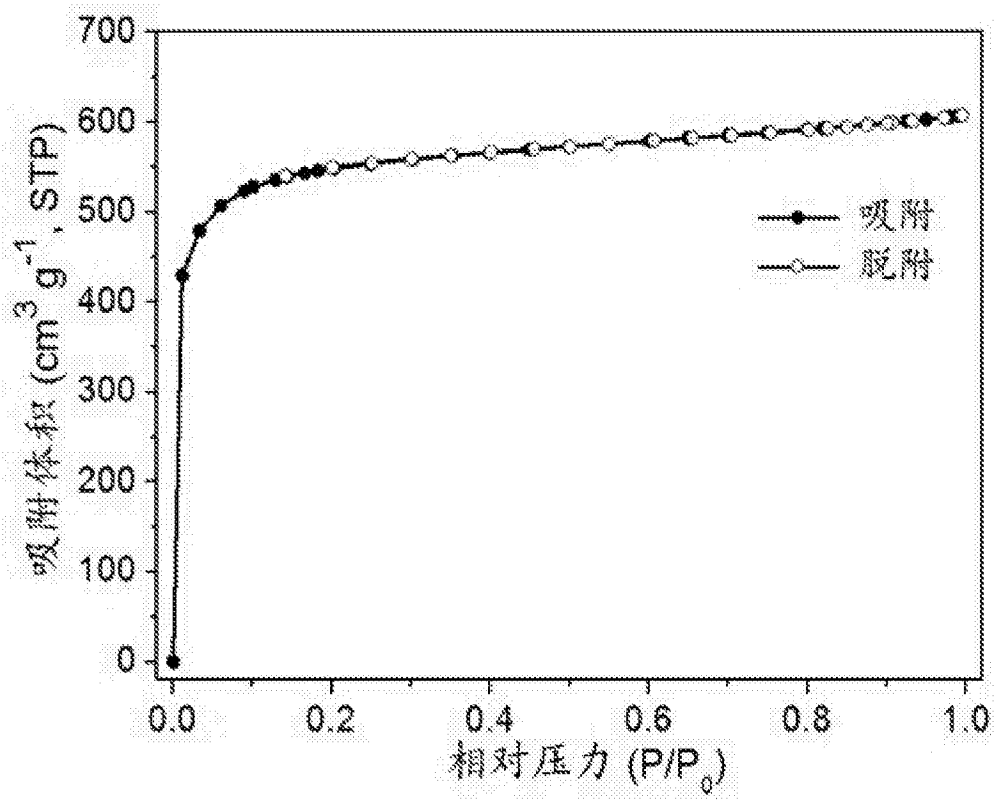


图 3

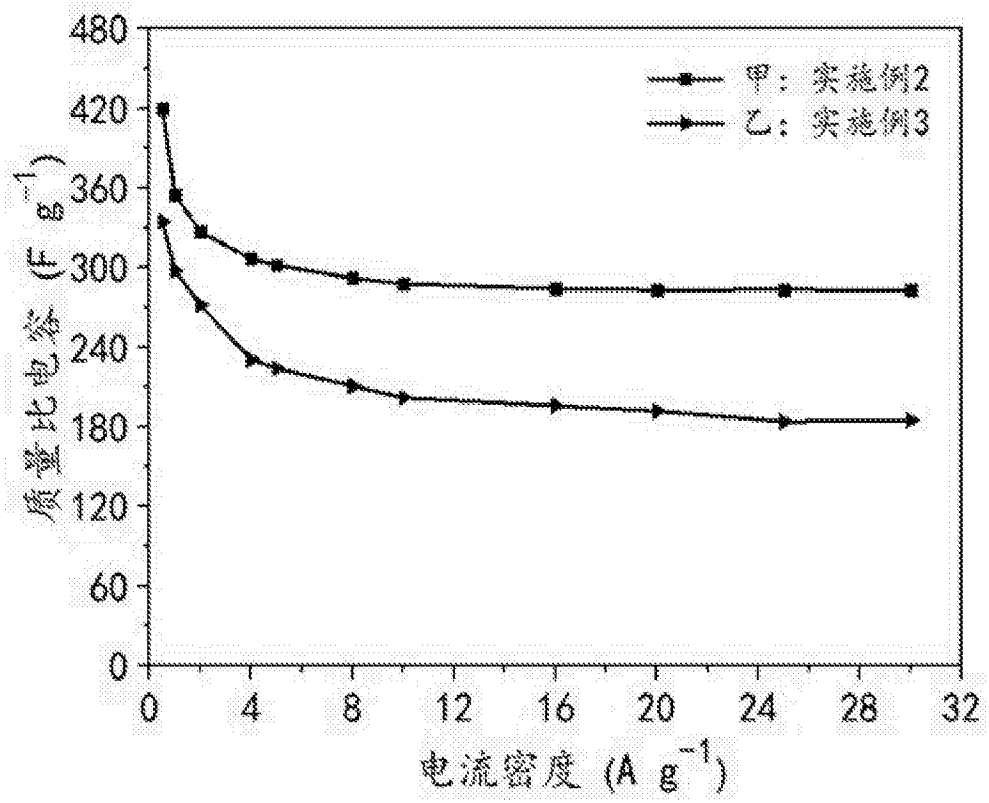


图 4