



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112713005 B

(45) 授权公告日 2022.01.18

(21) 申请号 202011533868.X

H01G 11/32 (2013.01)

(22) 申请日 2020.12.23

H01G 11/86 (2013.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 蔡志龙

申请公布号 CN 112713005 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310013 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 王树荣 丁岩 李允超 邱坤赞

朱玲君 周劲松

(74) 专利代理机构 杭州中利知识产权代理事务

所(普通合伙) 33301

代理人 李光

(51) Int. Cl.

H01G 11/24 (2013.01)

权利要求书2页 说明书20页 附图6页

(54) 发明名称

一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提出了一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭及其制备方法和用途,选取生物质快速热解耦合分子蒸馏制取的轻质馏分作为前驱体;将活化剂直接与轻质馏分混合、搅拌获得均质液体;然后将该均质液体在惰性气氛下进行二阶温度的一步碳化与活化;在活化结束后,将所得固体洗涤抽滤,除去活化剂反应产物及杂质,再进行干燥,可得到用于超级电容器电极碳材料的活性炭。本方法充分利用所得轻质馏分富含水、酸类、酮类、醛类、单酚类物等小分子化合物,小分子化合物和水能与活化剂发生交互作用,并有效降低活化剂的使用量;制备的活性炭宏观上具有多孔面包状结构且密度小、比表面积大、孔隙均匀,可有效提高超级电容器的比电容、功率密度和能量密度。



1. 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:将热解生物油进行分子蒸馏,得到轻质馏分,所述的轻质馏分为液相状态,采用轻质馏分作为炭前驱体原料,将活化剂与轻质馏分进行混合,所述的活化剂为水溶性活化剂,所述的轻质馏分与活化剂混合后形成混合溶液,将混合溶液进行碳化活化,得到生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,所述轻质馏分包括以下组分及各组分的质量份为:水分15~50%、酸类20~30%、酮类5~15%、醛类5~10%、单酚类10~20%。

2. 如权利要求1所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的碳化活化为多个阶段的加热,对混合溶液进行一步碳化加活化。

3. 如权利要求1所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的碳化活化为两阶段加热,对混合溶液进行一步碳化加活化。

4. 如权利要求1所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的混合溶液采用磁力搅拌器搅拌得到均一混合溶液。

5. 如权利要求1-4任意一项所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:具体包括以下步骤:

S1. 先制备生物质快速热解生物油,并将热解生物油进行分子蒸馏得到轻质馏分,然后将活化剂与轻质馏分按一定质量比混合后搅拌一定时间,获得轻质馏分与活化剂的混合均质液体,所述均质液体在氮气或惰性气体保护下分两个阶段加热一步碳化加活化,冷却至室温后得到含有杂质的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭;

S2. 将步骤S1所得产物进行研磨并第一次过筛,再用盐酸溶液洗涤并搅拌,然后用去离子水反复清洗并抽滤,直至滤液为中性,以去除固体产物中活化剂反应产物及杂质,干燥后再次研磨并第二次过筛,获得生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭。

6. 如权利要求1-4任意一项所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的轻质馏分是由纤维素类生物质经快速热解得到热解生物油,而后经分子蒸馏所获得的。

7. 如权利要求6所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的纤维素类生物质为果壳、木屑、秸秆、竹子中的一种或多种。

8. 如权利要求1-4任意一项所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的分子蒸馏,采用10~3000Pa的分子蒸馏压力,0.001~1mbar的短程蒸馏器工作压力。

9. 如权利要求1-4任意一项所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的活化剂为固体水溶性活泼金属碱或固体水溶性活泼金属盐。

10. 如权利要求9所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的活化剂为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠中的一种或多种。

11. 如权利要求1-4任意一项所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:所述的活化剂与轻质馏分的质量比为1:22至1:3。

12. 如权利要求5所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:步骤S1中所述轻质馏分与活化剂的混合均质液体是通过将一定质量比的活化剂加到轻质馏分中,迅速将容器密封,用磁力搅拌器搅拌0.5~2小时得到均匀混合物。

13. 如权利要求5所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:步骤S1中,所述的惰性气体为氩气、氮气中的一种或多种。

14. 如权利要求5所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:步骤S1中所述的两个阶段加热一步碳化加活化具体步骤为:第一阶段的加热终温为300~500℃,升温速率为2~10℃/min,加热时间为0.5~3h,第二阶段的加热终温为700~900℃,升温速率为2~10℃/min,加热时间为1~3h。

15. 如权利要求5所述的一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,其特征在于:步骤S2中,第一次过筛后,采用0.5~2mol/L的盐酸溶液洗涤,并用磁力搅拌3~6小时,然后用去离子水反复清洗并抽滤。

16. 一种通过如权利要求1-4中任意一项所述的制备方法制得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,其特征在于:所述生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭为三维多孔结构,密度为0.01~0.03g/cm³,比表面积为1000~3000m²/g,孔容为0.5~1.5cm³/g,平均孔径为1.8~2.6nm,不含灰分。

17. 一种通过如权利要求1-4中任意一项所述的制备方法制得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的用途,其特征在于:将生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭用于制备超级电容器电极活性材料、电池电极材料。

一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭及其制备方法和用途

【技术领域】

[0001] 本发明涉及生物质热解生物油分子蒸馏轻质馏分高值化利用领域,特别是一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭及其制备方法和用途。

【背景技术】

[0002] 活性炭(AC)因其较大的比表面积和具有与离子尺寸非常匹配的孔隙度常作为双电层超级电容器(EDLC)最常用的电极材料。以生物质为碳源制备的活性炭因兼具较高的导电性、水系及有机电解液中的化学稳定性、低成本以及来源丰富等优点,是当前碳材料优选之一,在超级电容器等领域具有非常好的应用价值。

[0003] 在常规制备活性炭的过程中活化剂与前驱体通常是在“固固”、“固液”、“固气”状态下混合,其中“固固”混合是指直接将固态的前驱体或未活化的粗炭与固态的活化剂通过机械力混合,如专利CN202010095842.5中将柚核粉碳化得到粗炭材料,粗炭材料与碱类活化剂(质量比为1~2:1~2)在研磨下混合,再活化制备得到应用于超级电容器电极碳材料,在机械力搅拌的作用下固态前驱体和固态活化剂只能在宏观上表现出均匀混合的状态,但是无法实现微观分子层面的均匀混合,从而需要显著增加活化剂的用量,而且最终的产物活性炭微观孔隙分布不均匀,多以介孔(2~50nm)、大孔(>50nm)形式存在,不适合用作超级电容器的电极活性材料。

[0004] “固液”混合是指将固态的前驱体或未活化的粗炭与活化剂溶液混合,如专利CN201610300981.0中将固态生物质材料,如淀粉、木质素、玉米芯、稻壳、麦穗等与KOH(浓度为0.01~5mol/L)溶液混合后,经超声振动和搅拌得到改性前驱体,再经热干燥或冷冻干燥得到活化剂与前驱体的混合物,再经活化制备得到应用于超级电容器电极碳材料,以这种方式混合的前驱体与活化剂在干燥的过程中,活化剂会从水溶液中饱和析出,并以固体的形式出现在前驱体的表面,也无法在微观分子层面上实现均匀混合,并且会增加活化剂的用量。

[0005] “固气”混合是指将固态的前驱体或未活化的粗炭放到活化炉中,然后通入活性气体,如水蒸气、二氧化碳、空气、氨气等,如专利CN201810885112.8,以针叶材、阔叶材等生物质作为初级材料,经过第一、第二气体活化后制备得到应用于超级电容器电极碳材料,该类方法的活化过程中活性气体只与驱体的表面进行活化,活化过程中需要在800℃以上的高温环境下长时间持续通入大量活性气体,造成大量的能量消耗和活化气体的浪费,而且得到的活性炭孔隙分布不均,比表面积普遍低于1000m²/g,不适合作为超级电容器的电极活性材料。

[0006] 前驱体与活化剂通过“固固”、“固液”、“固气”形式混合后再活化具有以下缺点:(1)活化剂无法与前驱体充分接触,导致混合不均匀;(2)由于活化剂与前驱体无法形成均匀的混合物,导致活性炭产物中的孔隙分布不均匀,孔径大小分布也不统一,广泛分布于介孔、大孔范围内;(3)使用大量活化剂,活化剂质量通常几倍高于前驱体质量,如专利

CN201910824987.1基于竹笋壳的碳化材料与活性剂的质量比为1:3~5或者更高比例的活化剂。所以需要发明一种能使活化剂与前驱体均匀混合的方法,既降低活化剂的用量又可以制备孔隙分布均匀的活性炭材料。

[0007] 采用“液液”方式制备活性炭虽然有部分文献,比如期刊论文《生物质焦油制备多级孔碳及其二氧化碳吸附性能研究》报道了以生物质焦油为前驱体, ZnCl_2 为活化剂,通过一步简易活化制备具有发达孔隙结构的多孔碳。该方法使用了高剂量的盐类活化剂(生物质焦油与 ZnCl_2 质量比为1:4),不利于环保与经济性。同样地,生物质焦油中的大量热解木质素、芳香族聚合物、萘、酚类聚合物、糖类等碳链较长、分子量较大的大分子化合物,这一特性会使其在搅拌和加热的过程中发生缩聚反应而沉淀,且缩聚物易与活化剂发生团聚,造成炭产物孔隙分布不均,增加活化剂的用量,造成活化剂的浪费,增加生产成本。

[0008] 同时,上述方法制备的活性炭中都含有一定量的灰分,活性炭中的灰分几乎全部来自于原料,灰分对其制备、孔隙结构以及电化学性能的影响主要表现在以下几点:(1)灰分会增加活性炭制备过程中活化剂用量和热量能耗;(3)灰分的存在会降低活性炭材料的比表面积和孔容;(4)将灰分含量高的活性炭用于超级电容器的电极材料会增大电容器的漏电流、电解液离子的扩散电阻和电子传递电阻,增强电容器的自放电,破坏电容器的电化学稳定性。因此需要在原料和制备工艺上选择合适的脱灰方法。如专利CN109467085A以具有较高灰分含量的生物质为原料,通过采用水热碳化工艺降低原料中的灰分,但是无法完全去除活性炭中的灰分;专利CN109467085A、CN108069424A、CN105271220B等采用不同的方法降低农作物植物类活性炭中的灰分,但是其含量都在1%~5%左右。

【发明内容】

[0009] 本发明的目的就是解决现有技术中的问题,提出一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭及其制备方法和用途,该方法可减少活化剂的用量,降低设备腐蚀,对环境友好,而且可获得具有比表面积大、孔隙分布均匀、不含灰分的面包状多孔活性炭。

[0010] 为实现上述目的,本发明提出了一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,将热解生物油进行分子蒸馏,得到轻质馏分,所述的轻质馏分为液相状态,采用轻质馏分作为碳前驱体原料,将活化剂与轻质馏分进行混合,所述的活化剂为水溶性活化剂,所述的轻质馏分与活化剂混合后形成混合溶液,将混合溶液进行碳化活化,得到生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭。

[0011] 生物质经过高温快速热裂解可得到生物油,然而生物油组分复杂、热稳定性差、易发生聚合和结焦反应,常压蒸馏、减压蒸馏等常规分离技术存在困难。例如,常用的常压水萃取得到的生物油水相(轻质)中保留了易发生缩聚并且不利于活化剂混合的糖类等大分子化合物;使用非极性萃取剂萃取再常压蒸馏,所得产物中水分含量较低,无法与水溶性活化剂混合;高温蒸馏会导致生物油结焦,也无法分离易发生聚合的大分子化合物;减压蒸馏也会显著降低馏出产物中水的含量。

[0012] 本发明中采用分子蒸馏技术对热解生物油进行处理。分子蒸馏主要取决于不同化合物的平均自由程,平均自由程与温度、有效分子直径和蒸发面与冷凝面间压力有关,基于不同分子的平均自由程差异,分子尺寸较小、分子量较小的轻分子较分子尺寸大、分子量大的重分子更易穿过蒸发面与冷凝面间距而被蒸出,从而得到轻质馏分,而未达到冷凝面的

重分子(生物油重质成分)则作为残余馏分收集,实现生物油的分级利用。生物油经分子蒸馏可获得轻、重质两种馏分,重质馏分主要用于制备呋喃类、苯、甲苯等平台化合物;轻质馏分中主要含有酸类、酮类、醛类、单酚类等小分子化合物,含水量最高可达50%,其热值低,pH值低,含氧量高,易造成设备腐蚀,通常通过后续的催化酯化、催化重整、催化裂化和催化加氢等工艺制取酯类燃料、氢气和生物汽油等产品。

[0013] 本发明通过“液-液”方式混合,充分利用轻质馏分中含有大量的水分、酸类、酮类、醛类、单酚类物等小分子化合物的特性,将其与水溶性活化剂混合制备活性炭。水溶性的活化剂如活泼金属碱、盐可以溶解在轻质馏分的水中,这样在充分磁力搅拌的条件下,就形成了碳前驱体、水分子、活化剂相互共溶的均一混合物,同时发挥这些小分子化合物多为极性分子,且含有氧原子,可以与水分子(极性分子)形成氢键的作用,达到相互共溶的状态等特性,实现制炭原料与活化剂的充分混合。同时这些小分子化合物不会发生缩聚反应,可以显著减少活化剂的用量。更重要的是,生物质经快速热解得到生物油,再通过分子蒸馏技术得到的轻质馏分中不含任何灰分,生物质中的灰分被全部留在生物质热解之后产生的炭中,极少量残留在分子蒸馏的重质馏分中。所以利用生物油分子蒸馏轻质馏分作为制备活性炭的前驱体可以从原料上解决完全去除灰分的问题。

[0014] 作为优选,所述的碳化活化为多个阶段的加热,对混合溶液进行一步碳化加活化。

[0015] 作为优选,所述的碳化活化为两阶段加热,对混合溶液进行一步碳化加活化。在低温阶段,轻质馏分中的小分子化合物中的羰基、醛基、羟基等该阶段缓慢分解产生二氧化碳和水,这些产物从前驱体内部挥发到惰性气流中时,一方面促成了多孔面包状的结构,另一方面进一步实现了活性炭的物理活化;在高温阶段中,多孔面包状结构被固定,前驱体中的活化剂在这一阶段发生分解并与碳发生反应,进一步实现化学活化。

[0016] 作为优选,所述的混合溶液采用磁力搅拌器搅拌得到均一混合溶液。

[0017] 作为优选,具体包括以下步骤:

[0018] S1.先制备生物质快速热解生物油,并将热解生物油进行分子蒸馏得到轻质馏分,然后将活化剂与轻质馏分按一定质量比混合后搅拌一定时间,获得轻质馏分与活化剂的混合均质液体,所述均质液体在惰性气体保护下进行两温度阶段的一步碳化与活化处理,冷却至室温后得到含有杂质的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭;

[0019] S2.将步骤S1所得产物进行研磨并第一次过筛,再用盐酸溶液洗涤并搅拌,然后用去离子水反复清洗并抽滤,直至滤液为中性,以去除固体产物中活化剂反应产物及杂质,干燥后再次研磨并第二次过筛,获得生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭。

[0020] 作为优选,所述的轻质馏分是由纤维素类生物质经快速热解得到热解生物油,而后经分子蒸馏所获得的。

[0021] 作为优选,所述的纤维素类生物质为果壳、木屑、秸秆、竹子、核桃壳、杨木屑、玉米秸秆中的一种或多种。

[0022] 作为优选,所述的分子蒸馏,采用10~3000Pa的分子蒸馏压力,0.001~1mbar的短程蒸馏器工作压力,分子蒸馏温度为常温至200℃,获得不同的生物油馏分,取轻质馏分作为活性炭制备的前驱体。生物油的分子蒸馏运行在真空度高、温度较低的蒸馏体系。

[0023] 作为优选,所述轻质馏分包括以下组分及各组分的质量份为:水分15~50%、酸类20~30%、酮类5~15%、醛类5~10%、单酚类10~20%等小分子化合物,并且不含热解木

质素、芳香族聚合物、蒽、酚类聚合物、糖类、碳链较长、分子量较大的大分子化合物；不含灰分。

[0024] 作为优选，所述的活化剂为固体水溶性活泼金属碱或固体水溶性活泼金属盐。

[0025] 作为优选，所述的活化剂为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠中的一种或多种。

[0026] 作为优选，所述的活化剂与轻质馏分的质量比为1:22至1:3。

[0027] 作为优选，步骤S1中所述轻质馏分与活化剂的混合均质液体是通过将一定质量比的活化剂加到轻质馏分中，迅速将容器密封，用磁力搅拌器搅拌0.5~2小时得到均匀混合物。

[0028] 作为优选，步骤S1中，所述的惰性气体为氩气、氮气一种或多种。

[0029] 作为优选，步骤S1中所述的两个阶段加热一步碳化活化具体步骤为：第一阶段的加热终温为300~500℃，升温速率为2~10℃/min，加热时间为0.5~3h，第二阶段的加热终温为700~900℃，升温速率为2~10℃/min，加热时间为1~3h。轻质馏分中的小分子化合物中的羰基、醛基、羟基等在低温度阶段(300~500℃)缓慢分解产生二氧化碳和水，这些产物从前驱体内部挥发到惰性气流中时，一方面促成了多孔面包状的结构，另一方面进一步实现了活性炭的物理活化；在高温阶段(700~900℃)中，多孔面包状结构被固定，前驱体中的活化剂在这一阶段发生分解并与碳发生反应，进一步实现化学活化。

[0030] 作为优选，步骤S2中，第一次过筛后，采用0.5~2mol/L的盐酸溶液洗涤，并用磁力搅拌3~6小时，然后用去离子水反复清洗并抽滤，步骤S2中两次研磨均采用球磨机，采用通风干燥箱干燥10~12h，第一次过筛的筛网目数小于第二次过筛的筛网目数。

[0031] 作为优选，本发明还提出了一种通过上述制备方法制得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭，所述生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭为三维多孔结构，密度为0.01~0.03g/cm³，比表面积为1000~3000m²/g，孔容为0.5~1.5cm³/g，平均孔径为1.8~2.6nm，不含灰分。在三电极测试体系中以6mol/L KOH和1mol/L H₂SO₄为水系电解液中的材料质量比电容为80~770F/g，在型号为CR2025的纽扣式二电极超级电容器中以6mol/L KOH为电解液的材料质量比电容为80~240F/g。在6mol/L KOH水系电解液体系中随着电流强度的增大质量比电容衰减缓慢，在三电极体系下，1A/g时的比电容为192F/g，在100A/g时的比电容为148F/g，电流密度提高100倍后质量比电容衰减率低于25%。

[0032] 另外本发明还提出了一种通过上述制备方法制得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的用途，将生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭用于制备超级电容器电极活性材料、电池电极材料。

[0033] 本发明提供了一种制备工艺统一且简单的方法，即对生物质快速热解耦合分子蒸馏制备的轻质馏分进行的两温度阶段的一步碳化与活化处理，通过轻质馏分与水溶性活化剂在分子层面上发生的交互作用，使活化剂溶解在轻质馏分的水分中，减少了活化剂的用量，降低设备腐蚀，对环境友善，并得到具有比表面积大、孔隙分布均匀、不含灰分的面包状多孔活性炭。因其电化学性能优越，在水系电解液中的比电容较大，在较大的电流密度下仍保持较高的比电容，循环稳定性良好等特点，可被进一步用作超级电容器的电极活性材料。

[0034] 本发明的有益效果：

[0035] 一、本发明采用生物质快速热解制备生物油耦合分子蒸馏制取的轻质馏分作为原

料,轻质馏分:

[0036] 1) 含有15~50%的水分;

[0037] 2) 含有酸类(20~30%)、酮类(5~15%)、醛类(5~10%)、单酚类(10~20%)等小分子化合物,氧元素含量较高(30~60%),可以与水分子(极性分子)形成氢键作用,达到相互共溶的状态,水溶性的活化剂如活泼金属碱、盐可以溶解在轻质馏分的水中,这样在充分磁力搅拌的条件下,就形成了碳前驱体、水分子、活化剂相互共溶的均一混合物,而且这些小分子化合物不会发生缩聚反应。可以显著减少活化剂的用量。

[0038] 3) 不含热解木质素、芳香族聚合物、萘、酚类聚合物、糖类等碳链较长、分子量较大的大分子化合物,不存在与活化剂发生团聚的可能性;

[0039] 4) 不含有灰分,降低活性炭制备过程中活化剂用量和热量能耗;提高活性炭材料的比表面积和孔隙;降低产物活性炭作为超级电容器时的漏电流、电解液离子的扩散电阻和电子传递电阻,降低电容器的自放电,提高电容器的电化学稳定性。

[0040] 5) 一般地,与生物油类似的石油中几乎不含有水分,并且含有0.08~1.82wt%的水,主要成分为难溶于水的碳、氢化合形成的烃类;而生物油的重质馏分中仅含有0.1wt%的水分,1wt%的氧含量,其物质成分主要为热解木质素、芳香族聚合物、萘、酚类聚合物、糖类等碳链较长、分子量较大、易发生聚合的大分子化合物,并且具有较高的粘度(20~200cSt, 40℃),外观形似半固体粘稠状的沥青。另一方面,轻质馏分中的物质含有较多的含氧官能团,在碳化与活化过程中释放出水分、CO₂等小分子,一方面能有效降低活化剂的用量,另一方面,可促成具有多孔面包状的独特形貌的形成。生物油的重质馏分和石油及生物质直接热解所得生物油均无法取得此效果。

[0041] 硕士学位论文“基于分子蒸馏的生物油分离及产物特性研究”中涉及生物油分子蒸馏及残余馏分的利用,残余馏分经过碳化制备超级电容器电极材料。生物油分子蒸馏残余馏分即生物油分子蒸馏重质馏分,其特征为含水量极低,流动性较差,常温下呈半固态(类似半固态沥青),且含有少量灰分(<1%),主要含有二酚类等多酚类聚合物(2~10%)、长链羧酸甲酯(20~30%)、糖类(15~25%)、热解木质素(~20%)等大分子化合物,在气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测中没有发现小分子的酸类、酮类、醛类和单酚类化合物,在成分上与本发明中使用的轻质馏分有明显差异。而且该残余馏分中含水量低、流动性差,完全无法与活化剂直接混合,不能达到在本发明中活化剂与的轻质馏分均匀混合的效果。该硕士论文选择直接将残余馏分进行600~1000℃的碳化,恒温保持1小时,区别于本发明中的两阶段温度活化。该论文在活化过程中没有使用任何活化剂,碳化产物比表面积低,几乎没有任何孔隙,所以其产物不属于活性炭范畴,区别于本发明中所得的面包状多孔活性炭,与本发明不存在创新性上的冲突,且该碳材料在用于超级电容器的电极碳中的比电容只有8.8~25.8F/g,显著低于本发明中使用的生物油分子蒸馏轻质馏分制备的面包状多孔活性炭作为超级电容器的比电容。该论文中也未说明制备的碳化产物外观形貌等各项表征参数范围。

[0042] 二、在本发明中使用少量氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等水溶性碱或盐作为活化剂,可以充分溶解于轻质馏分的水中,水分子(极性分子)又与轻质馏分中的大部分小分子含氧化合物(极性分子)之间形成氢键作用,这样在充分磁力搅拌的条件下,就形成了碳前驱体、水分子、活化剂相互共溶的均匀混合物。该碳前驱体的物

理性质(流动性、密度、粘度)和化学成分上显著区别于以上所述专利、期刊、学位论文中使用的生物质、生物质焦油、生物质原油和重质馏分,这些物质无法取代本发明中使用的生物油分子蒸馏轻质馏分作为前驱体并加入极少量的活化剂就可以制备面包状多孔活性炭,以及其具备的各种特性。

[0043] 三、在本发明中使用两个加热阶段的一步碳化和活化制备活性炭,优势在于,轻质馏分中的小分子化合物中的羰基、醛基、羟基等在低温度阶段(300~500℃)缓慢分解产生二氧化碳和水,这些产物从前驱体内部挥发到惰性气流中时,一方面促成了多孔面包状的结构,另一方面进一步实现了活性炭的原位物理活化;在高温阶段(700~900℃)中,多孔面包状结构被进一步固定,前驱体中的活化剂在这一阶段发生分解并与碳发生反应,进一步实现化学活化,得到比表面积大、孔隙分布均匀的面包状多孔活性炭。

[0044] 四、在本发明中制备得到的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭具有面包状结构、比表面积大、孔隙分布均匀、无灰分等特性。所制备的活性炭用于超级电容器电极储能活性材料,该材料的电化学性能优异。

[0045] 五、本发明步骤简单、操作容易,效果明显,活化剂用量少,环境友好,对设备腐蚀性低,具有很好的应用前景。

[0046] 本发明的特征及优点将通过实施例结合附图进行详细说明。

【附图说明】

[0047] 图1是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的示意图;

[0048] 图2是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的孔径分布图;

[0049] 图3是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的比表面积分布图;

[0050] 图4是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的X射线光电子能谱;

[0051] 图5是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的拉曼光谱图;

[0052] 图6是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料在三电极体系中以0.1A/g的电流强度作用下的恒流充放电测试图;

[0053] 图7是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料在三电极体系中以100A/g的电流强度作用下的恒流充放电测试图;

[0054] 图8是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的倍率性能图;

[0055] 图9是本发明实施例1制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料在CR2025纽扣二电极体系中以0.01V/s的扫描速率下的循环伏安测试图;

[0056] 图10是本发明实施例2制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的氮气吸附-脱附等温线图。

[0057] 图11是本发明实施例2制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的场发射扫描电镜照片;

[0058] 图12是本发明实施例2制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料的透射电镜照片;

[0059] 图13是本发明实施例2制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭材料在15A/g的电流密度下循环50000次的比电容保持率。

【具体实施方式】

[0060] 以下详细实施方式说明都是例示性的,目的是对本申请进一步说明。通常情况下,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员一般理解相同含义。

[0061] 需要指出,以下具体实施方式中所用术语只是为了描述具体实施方式,目的不在于限制根据本申请的示例性实施方式。在以下具体实施方式中所用术语,除非上下文另外明确指出,则单数形式与复数形式形同。需要指出,在本文说明书中使用的“包括”,其指明存在特征、步骤、操作、组件、器件和或它们的组合。

[0062] 本发明最关键的构思在于:发明一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法。将少量活化剂与生物油分子蒸馏轻质馏分直接混合得到均匀的液态混合物,经由两个温度阶段一步活化法得到具有孔隙分布均匀、比表面积大、无灰分等特点的面包状多孔活性炭,降低了活化剂的使用量,同时减少对设备的腐蚀,并进一步的提高超级电容器电极材料的电化学性能。

[0063] 正如技术背景中所描述的,现有制备活性炭的化学活化方法主要采用一步活化或两步活化,同时以较大的质量比(活化剂:生物质或活化剂:预碳化物)将活化剂与碳前驱体混合。常用的混合方法有研磨混合、超声混合等,导致活化剂与活化前驱体无法均匀混合,从而导致产生的混合物均一性差。其次需要使用大量的活化剂,从而增加成本,并造成环境污染,而且所得活性炭的孔隙分布不均匀。因为生物质种类的不同,制备工艺很难统一。为了解决上述不足,本发明提供一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭及其制备方法和用途。

[0064] 本发明系统性的研究验证表明,液态的生物油轻质馏分与极少量活化剂混合,经过一定时间的磁力搅拌可以得到均匀的液体混合物。此过程可以明显减少活化剂的使用量,降低对设备的腐蚀,而且经过双温度阶段的一步碳化和活化后得到比表面积大、孔隙分布均匀的活性炭,而且孔径主要集在微孔尺寸范围内,为电解液离子的附着提供了大量的空间。同时,活性炭产物中不含灰分的特性可进一步的提高超级电容器的电化学性能。

[0065] 本发明提供一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0066] 步骤1、原料的准备:选取果壳、木屑、秸秆、竹子等木质纤维素类生物质进行快速热解,热解终温350~800℃,加热速率 $\geq 100^\circ\text{C}/\text{min}$,得到生物质快速热解生物油;进一步地,将热解生物油进行分子蒸馏,分子蒸馏压力通常在10~3000Pa范围内,分子蒸馏温度为常温至200℃,短程蒸馏器工作压力0.001~1mbar,获得不同种类的生物油馏分,取轻质馏分作为活性炭制备的前驱体。

[0067] 步骤2、活化剂的准备:选择氢氧化钾、氢氧化钠等固体水溶性活泼金属碱;碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等固体水溶性活泼金属盐,按照质量比为(活化剂:轻质馏

分=1:22~3)准备。

[0068] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂加入至步骤1中的轻质馏分中,并快速将容器密封,用磁力搅拌器搅拌0.5~2小时,使水溶性的活化剂充分溶解在轻质馏分的水中,混合均匀后,得到均一的液体混合物。

[0069] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体混合物盛装在合适大小尺寸的镍舟中并放置于水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气、氦气等惰性气体,气体流速为100~300mL/min,升温速率为2~10°C/min,加热终温为300~500°C,时间为0.5~3小时。

[0070] 步骤5、第二阶段活化:当步骤4中的加热结束时,继续以2~10°C/min的升温速率,加热到终温为700~900°C,加热时间为1~3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0071] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的面包状多孔活性炭充分研磨后,使用100~200目的筛子过筛,过筛后的粉末由0.5~2mol/L的盐酸溶液洗涤,磁力搅拌3~6小时后,用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,以去除活性炭中活化剂的反应物等杂质。

[0072] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥10~12小时后使用球磨机研磨,再用200~300目的筛子过筛,最后获得可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。本发明中使用的轻质馏分呈棕黑色,轻质馏分包括:1)、含有15~50%的水分;2)、含有酸类(20~30%)、酮类(5~15%)、醛类(5~10%)、单酚类(10~20%)等小分子化合物;3)、不含热解木质素、芳香族聚合物、萜、酚类聚合物、糖类等碳链较长、分子量较大的大分子化合物;4)、不含有灰分。

[0073] 优选的,所述的生物油分子蒸馏轻质馏分来自于核桃壳、杨木屑、玉米秸秆和稻壳。

[0074] 优选的,所述的生物油分子蒸馏轻质馏分含水量为20%~40%。优选的,上述的生物油分子蒸馏轻质馏分中含有酸类(20~25%)、酮类(8~10%)、醛类(5~8%)、单酚类(12~15%)等小分子化合物更有利于制备生物油分子蒸馏轻质馏分基面包状多孔活性炭。

[0075] 优选的,所述的活化剂为氢氧化钾或碳酸氢钾。优选的,所述的生物油分子蒸馏轻质馏分与活化剂的质量比9~11:1。优选的,两个阶段加热活化具体步骤为:第一温度阶段为400°C,保温时间2h,升温速率2°C/min;第二温度阶段为800°C,保温时间2~3h,升温速率2°C/min。

[0076] 本发明在制备过程中产生的洗涤液中的盐类,例如钠盐、钾盐都可以回收利用。

[0077] 在本发明的一个典型实施方式中,采用上述方法步骤制备得到的生物油分子蒸馏轻质馏分基面包状多孔活性炭。

[0078] 在本发明的一个典型实施方式中,提供所述的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭在超级电容器中的应用。

[0079] 在本发明的一个典型实施方式中,提供一种超级电容器的电极材料,该电极材料是采用所述的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭制备得到的。

[0080] 在本发明的实施方式中,所述生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭为三维多孔结构,比表面积为1000~3000m²/g,孔容为0.5~1.5cm³/g,平均孔径为1.8~2.6nm。在三电极测试体系中,6mol/L KOH和1mol/L H₂SO₄作为水系电解液时材料质量比电容为80~770F/g,在型号CR2025纽扣二电极超级电容器中以6mol/L KOH为电解液的材料质量比电容为80~240F/g。在三电极6mol/L KOH水系电解液体系中随着电流强度的增大质量比电容衰减缓

慢,在1A/g时的比电容为192F/g,在100A/g时的比电容为148F/g,在电流密度增大100倍后,电极材料的比电容衰减量低于25%。

[0081] 本发明提供一种生物油分子蒸馏轻质馏分基面包状多孔活性炭,其比表面积、孔径分布、孔容、平均孔径可以通过改变活化剂的比例、活化温度、活化时间来进行调控,并将其用于超级电容器的电极活性材料。

[0082] 本发明实施例中对一种用于超级电容器的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭电极材料的表征和性能测试方法如下:

[0083] 表征测试1:比表面积、孔容、孔径分布、比表面积分布和平均孔径的测定:采用液氮条件下活性炭对氮气吸脱附等温线的测定,根据BET模型得到比表面积、平均孔径;根据单点吸附孔隙的总孔隙体积得到孔容;根据DFT模型得到孔径分布和比表面积分布。

[0084] 表征测试2:扫描电镜表征测试:采用日本HITACHI公司型号为SU8010冷场发射扫描电镜,喷金后处理得到。

[0085] 表征测试3:X射线光电子能谱测试:采用英国VG公司型号为ESCALAB的X光电子能谱仪测试,范围为0~1100eV。

[0086] 表征测试4:拉曼光谱测试:采用法国Horiba Jobin Yvon公司型号LabRAM HR Evolution的532nm激光共聚焦拉曼光谱仪测试,范围400~2450 cm^{-1} 。

[0087] 表征测试5:比电容测试:采用中国辰华公司型号CHI660E电化学工作站测定。

[0088] 实施例1

[0089] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0090] 步骤1、原料的准备:选取核桃壳为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1500Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0091] 步骤2、活化剂的准备:选择 K_2CO_3 为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:9)准备活化剂。

[0092] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0093] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中,并放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为2℃/min,加热终温为400℃,保温时间为3小时。

[0094] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以2℃/min的升温速率,加热到800℃,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0095] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0096] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0097] 实施效果1:实施例1中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1326 m^2/g ,孔容0.625 m^3/g ,平均孔径为1.88nm,孔径分布如图二,比表面积分布如图三,X射

线光电子能谱测试图谱如图四,拉曼光谱测试图谱如图五。

[0098] 实施效果2:取0.08g实施例1中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜。再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍和导电碳纸上。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为234F/g,如图六所示;1A/g的电流密度下比电容为192F/g;100A/g的电流密度下比电容为148F/g,如图七所示;不同电流密度下的比电容如图八所示。集流体为导电碳纸的电极被用于1mol/L的H₂SO₄电解液中,在0.1A/g的电流密度下比电容为769F/g,1A/g的电流密度下比电容为462F/g,100A/g的电流密度下比电容为146F/g。再将上述碳薄膜裁剪成直径为1.5cm的圆形碳膜,将碳膜压在同样大小的泡沫镍上,选择两个质量相近的电极片作为对称电极(二电极电极体系),用PTFE分隔层分隔,组装在CR2025的扣式电容器中,并使用6mol/L的KOH为电解液,在0.1A/g的电流密度下其比电容为175F/g,1A/g的电流密度下比电容为157F/g,80A/g的电流密度下比电容为151F/g;0.1V/s的循环伏安曲线如图九所示。

[0099] 实施例2

[0100] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0101] 步骤1、原料的准备:选取核桃壳为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1500Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0102] 步骤2、活化剂的准备:选择K₂CO₃为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:9)准备活化剂。

[0103] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0104] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为2℃/min,加热终温为400℃,保温时间为3小时。

[0105] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以2℃/min的升温速率,加热到700℃,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0106] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0107] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,再用220目的筛子过筛,最后获得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0108] 实施效果1:实施例2中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1730m²/g,孔容0.831m³/g,平均孔径为1.92nm,孔径分布如图二,比表面积分布如图三,X射线光电子能谱测试图谱如图四,拉曼光谱测试图谱如图五。

[0109] 实施效果2:取0.08g实施例2中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:

1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜。再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍和导电碳纸上。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为193F/g,1A/g的电流密度下比电容为170F/g,50A/g的电流密度下比电容为122F/g;导电碳纸电极用于1mol/L的H₂SO₄电解液中,在0.1A/g的电流密度下比电容为560F/g,1A/g的电流密度下比电容为335F/g,100A/g的电流密度下比电容为110F/g。再将上述碳薄膜裁剪成直径为1.5cm的圆形碳膜,将碳膜压在同样大小的泡沫镍,将两个质量相近的电极片组装成二电极体系,用PTFE分隔层分隔,组装在CR2025的扣式电容器中,电解液用6mol/L的KOH在0.1A/g的电流密度下比电容为171F/g,1A/g的电流密度下比电容为160F/g,50A/g的电流密度下比电容为152F/g。

[0110] 实施例3

[0111] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0112] 步骤1、原料的准备:选取核桃壳为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1500Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0113] 步骤2、活化剂的准备:选择K₂CO₃为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:1)准备活化剂。

[0114] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0115] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为5℃/min,加热终温为400℃,保温时间为2小时。

[0116] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以5℃/min的升温速率,加热到900℃,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0117] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0118] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用300目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0119] 实施效果1:实施例3中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1702m²/g,孔容1.04m³/g,平均孔径为2.45nm。

[0120] 实施效果2:取0.08g实施例3中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜,再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为160F/g,1A/g的电流密度下比电容为154F/g,50A/g的电流密度下比电容为129F/g,100A/g的电流密度下比电容为124F/g。

[0121] 实施例4

[0122] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0123] 步骤1、原料的准备:选取稻壳为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1800Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0124] 步骤2、活化剂的准备:选择 K_2CO_3 为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:10)准备活化剂。

[0125] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0126] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为10℃/min,加热终温为300℃,保温时间为2小时。

[0127] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以10℃/min的升温速率,加热到800℃,保温时间为2小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0128] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0129] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0130] 实施效果1:实施例4中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为2044m²/g,孔容1.091m³/g,平均孔径为2.13nm,氮气吸脱附曲线如图十;扫描电镜照片如图十一。

[0131] 实施效果2:取0.08g实施例4中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜。再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍和导电碳纸上。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为191F/g,1A/g的电流密度下比电容为173F/g,50A/g的电流密度下比电容为134F/g;导电碳纸电极用于1mol/L的H₂SO₄电解液中,在0.1A/g的电流密度下比电容为644F/g,1A/g的电流密度下比电容为394F/g,100A/g的电流密度下比电容为118F/g。

[0132] 实施例5

[0133] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0134] 步骤1、原料的准备:选取玉米秸秆为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1500Pa/50℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0135] 步骤2、活化剂的准备:选择 K_2CO_3 为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:15)准备活化剂。

[0136] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均

匀混合物。

[0137] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为10°C/min,加热终温为500°C,保温时间为3小时。

[0138] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以10°C/min的升温速率,加热到800°C,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0139] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0140] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0141] 实施效果1:实施例5中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1761m²/g,孔容0.851m³/g,平均孔径为1.93nm。

[0142] 实施效果2:取0.08g实施例5中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜。再在通风干燥箱中110°C干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍和导电碳纸上。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为190F/g,1A/g的电流密度下比电容为167F/g,50A/g的电流密度下比电容为118F/g;导电碳纸电极用于1mol/L的H₂SO₄电解液中,在0.1A/g的电流密度下比电容为552F/g,1A/g的电流密度下比电容为327F/g,100A/g的电流密度下比电容为109F/g。再将上述碳薄膜裁剪成直径为1.5cm的圆形碳膜,将碳膜压在同样大小的泡沫镍,将两个质量相近的电极片组装成二电极体系,用PTFE分隔层分隔,组装在CR2025的扣式电容器中,电解液用6mol/L的KOH在0.1A/g的电流密度下比电容为168F/g,1A/g的电流密度下比电容为157F/g,50A/g的电流密度下比电容为140F/g。

[0143] 实施例6

[0144] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0145] 步骤1、原料的准备:选取杨木屑为生物质原料,经450°C快速热解后得生物油。在1700Pa/70°C、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0146] 步骤2、活化剂的准备:选择KHCO₃为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:3)准备活化剂。

[0147] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0148] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为5°C/min,加热终温为400°C,保温时间为0.5小时。

[0149] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以5°C/min的升温速率,加热到800°C,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0150] 步骤6、研磨、洗涤：用球磨机将得到的活性炭充分研磨，在使用200目的筛子过筛后，用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤，并磁力搅拌6小时，然后用去离子水反复洗涤抽滤，直至滤液为中性，去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0151] 步骤7、干燥、研磨：将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨，使用220目的筛子过筛，最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0152] 实施效果1：实施例6中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为 $1950\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $1.126\text{m}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 2.31nm 。

[0153] 实施效果2：取0.08g实施例6中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭，按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂，再加入异丙醇，充分研磨后擀制成薄膜。再在通风干燥箱中 110°C 干燥12小时，裁剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的正方形的碳膜，在10MPa的压力下，将碳膜压在 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的泡沫镍和导电碳纸上。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系，在0.1A/g的电流密度下比电容为210F/g，1A/g的电流密度下比电容为190F/g，50A/g的电流密度下比电容为163F/g；导电碳纸电极用于1mol/L的 H_2SO_4 电解液中，在0.1A/g的电流密度下比电容为530F/g，1A/g的电流密度下比电容为360F/g，100A/g的电流密度下比电容为134F/g。再将上述碳薄膜裁剪成直径为1.5cm的圆形碳膜，将碳膜压在同样大小的泡沫镍，将两个质量相近的电极片组装成二电极体系，用PTFE分隔层分隔，组装在CR2025的扣式电容器中，电解液用6mol/L的KOH在0.1A/g的电流密度下比电容为172F/g，1A/g的电流密度下比电容为160F/g，50A/g的电流密度下比电容为145F/g。

[0154] 实施例7

[0155] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

[0156] 步骤1、原料的准备：选取杨木屑为生物质原料，经 450°C 快速热解后得生物油。在3000Pa/ 70°C 、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分，并将其作为碳前驱体原料。

[0157] 步骤2、活化剂的准备：选择KOH为活化剂，按照质量比为（活化剂：轻质馏分=1:22）准备活化剂。

[0158] 步骤3、原料与活化剂的混合：将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中，并将容器密封，用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合，得到液体状均匀混合物。

[0159] 步骤4、第一阶段活化：将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中，管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体，气体流速为300mL/min，升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加热终温为 400°C ，保温时间为1小时。

[0160] 步骤5、第二阶段活化：在步骤4中的加热阶段结束后，继续以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，加热到 800°C ，保温时间为2小时，冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0161] 步骤6、研磨、洗涤：用球磨机将得到的活性炭充分研磨，在使用200目的筛子过筛后，用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤，并磁力搅拌6小时，然后用去离子水反复洗涤抽滤，直至滤液为中性，去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0162] 步骤7、干燥、研磨：将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨，使用220目的筛子过筛，最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0163] 实施效果1：实施例7中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为

1736m²/g,孔容1.075m³/g,平均孔径为2.50nm。

[0164] 实施效果2:取0.08g实施例7中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜,再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为191F/g,1A/g的电流密度下比电容为164F/g,50A/g的电流密度下比电容为117F/g。

[0165] 实施例8

[0166] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0167] 步骤1、原料的准备:选取竹子为生物质原料,经500℃快速热解后得生物油。在1700Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0168] 步骤2、活化剂的准备:选择NaOH为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:3)准备活化剂。

[0169] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0170] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为2℃/min,加热终温为500℃,保温时间为2小时。

[0171] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以2℃/min的升温速率,加热到900℃,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0172] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0173] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0174] 实施效果1:实施例8中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1240m²/g,孔容0.768m³/g,平均孔径为2.48nm。

[0175] 实施效果2:取0.08g实施例8中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜,再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为116F/g,1A/g的电流密度下比电容为106F/g,50A/g的电流密度下比电容为81F/g。

[0176] 实施例9

[0177] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0178] 步骤1、原料的准备:选取竹子为生物质原料,经450℃快速热解后得生物油。在1500Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质

馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0179] 步骤2、活化剂的准备:选择 K_2CO_3 为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:3)准备活化剂。

[0180] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0181] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,加热终温为 500°C ,保温时间为2小时。

[0182] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,加热到 800°C ,保温时间为2小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0183] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0184] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0185] 实施效果1:实施例9中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为 $2030\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $1.04\text{m}^3/\text{g}$,平均孔径为 2.03nm 。

[0186] 实施效果2:取0.08g实施例9中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜,再在通风干燥箱中 110°C 干燥12小时,裁剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在 $0.1\text{A}/\text{g}$ 的电流密度下比电容为 $215\text{F}/\text{g}$, $1\text{A}/\text{g}$ 的电流密度下比电容为 $194\text{F}/\text{g}$, $50\text{A}/\text{g}$ 的电流密度下比电容为 $145\text{F}/\text{g}$ 。

[0187] 实施例10

[0188] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0189] 步骤1、原料的准备:选取竹子为生物质原料,经 450°C 快速热解后得生物油。在1500Pa/ 60°C 、短程蒸馏器工作压力0.01mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0190] 步骤2、活化剂的准备:选择KOH为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:3.7)准备活化剂。

[0191] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0192] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,加热终温为 400°C ,保温时间为3小时。

[0193] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,加热到 800°C ,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0194] 步骤6、研磨、洗涤：用球磨机将得到的活性炭充分研磨，在使用200目的筛子过筛后，用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤，并磁力搅拌6小时，然后用去离子水反复洗涤抽滤，直至滤液为中性，去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0195] 步骤7、干燥、研磨：将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨，使用220目的筛子过筛，最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0196] 实施效果1：实施例10中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为 $2103\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $1.19\text{m}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 2.27nm 。

[0197] 实施效果2：取0.08g实施例10中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭，按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂，再加入异丙醇，充分研磨后擀制成薄膜，再在通风干燥箱中 110°C 干燥12小时，裁剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的正方形的碳膜，在10MPa的压力下，将碳膜压在 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系，在0.1A/g的电流密度下比电容为212F/g，1A/g的电流密度下比电容为193F/g，50A/g的电流密度下比电容为144F/g。

[0198] 实施例11

[0199] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法，包括以下步骤：

[0200] 步骤1、原料的准备：选取竹子为生物质原料，经 450°C 快速热解后得生物油。在1500Pa/ 60°C 、短程蒸馏器工作压力0.01mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分，并将其作为碳前驱体原料。

[0201] 步骤2、活化剂的准备：选择KOH为活化剂，按照质量比为（活化剂：轻质馏分=1:3.7）准备活化剂。

[0202] 步骤3、原料与活化剂的混合：将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中，并将容器密封，用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合，得到液体状均匀混合物。

[0203] 步骤4、第一阶段活化：将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中，管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体，气体流速为 $300\text{mL}/\text{min}$ ，升温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加热终温为 400°C ，保温时间为2小时。

[0204] 步骤5、第二阶段活化：在步骤4中的加热阶段结束后，继续以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，加热到 800°C ，保温时间为2小时，冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0205] 步骤6、研磨、洗涤：用球磨机将得到的活性炭充分研磨，在使用200目的筛子过筛后，用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤，并磁力搅拌6小时，然后用去离子水反复洗涤抽滤，直至滤液为中性，去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0206] 步骤7、干燥、研磨：将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨，使用220目的筛子过筛，最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0207] 实施效果1：实施例11中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为 $1706\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.942\text{m}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 2.21nm 。

[0208] 实施效果2：取0.08g实施例11中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭，按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂，再加入异丙醇，充分研磨后擀制成薄膜，再在通风干燥箱中 110°C 干燥12小时，裁剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的正方形的碳膜，在10MPa的压力下，将碳膜压在 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极

体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为176F/g,1A/g的电流密度下比电容为154F/g,50A/g的电流密度下比电容为121F/g。

[0209] 实施例12

[0210] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0211] 步骤1、原料的准备:选取核桃壳为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1500Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0212] 步骤2、活化剂的准备:选择KOH为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:5.5)准备活化剂。

[0213] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0214] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为2℃/min,加热终温为400℃,保温时间为2小时。

[0215] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以2℃/min的升温速率,加热到800℃,保温时间为2小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0216] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0217] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0218] 实施效果1:实施例12中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1830m²/g,孔容1.12m³/g,平均孔径为2.45nm。

[0219] 实施效果2:取0.08g实施例12中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜,再在通风干燥箱中110℃干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为183F/g,1A/g的电流密度下比电容为168F/g,50A/g的电流密度下比电容为129F/g。

[0220] 实施例13

[0221] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0222] 步骤1、原料的准备:选取核桃壳为生物质原料,经550℃快速热解后得生物油。在1500Pa/60℃、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0223] 步骤2、活化剂的准备:选择KOH为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:11)准备活化剂。

[0224] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均

匀混合物。

[0225] 步骤4、第一阶段活化:将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为2°C/min,加热终温为400°C,保温时间为2小时。

[0226] 步骤5、第二阶段活化:在步骤4中的加热阶段结束后,继续以2°C/min的升温速率,加热到800°C,保温时间为3小时,冷却至室温后得到面包状多孔活性炭。

[0227] 步骤6、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0228] 步骤7、干燥、研磨:将步骤6中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨,使用220目的筛子过筛,最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0229] 实施效果1:实施例13中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为1921m²/g,孔容1.26m³/g,平均孔径为2.62nm。

[0230] 实施效果2:取0.08g实施例13中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭,按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂,再加入异丙醇,充分研磨后擀制成薄膜,再在通风干燥箱中110°C干燥12小时,裁剪成1cm×1cm的正方形的碳膜,在10MPa的压力下,将碳膜压在1cm×2cm的泡沫镍。泡沫镍电极用于6mol/L的KOH电解液中组装成三电极体系,在0.1A/g的电流密度下比电容为169F/g,1A/g的电流密度下比电容为141F/g,50A/g的电流密度下比电容为107F/g。

[0231] 实施例14

[0232] 一种生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的制备方法,本实施例中采用与1~13实施例不同的加热方法,本实施例采用单温度阶段的一步碳化活化法,用以对比和说明双温度阶段的一步碳化活化法制备的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭具有更优的理化特性。

[0233] 具体包括以下步骤:

[0234] 步骤1、原料的准备:选取核桃壳为生物质原料,经550°C快速热解后得生物油。在1500Pa/60°C、短程蒸馏器工作压力0.1mbar分子蒸馏条件下将该生物油分子蒸馏后到轻质馏分,并将其作为碳前驱体原料。

[0235] 步骤2、活化剂的准备:选择KOH为活化剂,按照质量比为(活化剂:轻质馏分=1:11)准备活化剂。

[0236] 步骤3、原料与活化剂的混合:将步骤2中的活化剂缓慢加到步骤1中的轻质馏分中,并将容器密封,用磁力搅拌器搅拌1小时使活化剂与轻质馏分充分混合,得到液体状均匀混合物。

[0237] 步骤4、将步骤3中的液体状混合物盛装在镍舟中放到水平式管式炉中,管式炉中通入氮气、氩气等惰性气体,气体流速为300mL/min,升温速率为2°C/min,加热终温直接为800°C,保温时间为2小时,待自然冷却到室温得到固体产物。

[0238] 步骤5、研磨、洗涤:用球磨机将得到的活性炭充分研磨,在使用200目的筛子过筛后,用1mol/L的盐酸溶液将获得的粉末状固体洗涤,并磁力搅拌6小时,然后用去离子水反复洗涤抽滤,直至滤液为中性,去除活性炭中剩余的活化剂和生成的无机盐。

[0239] 步骤6、干燥、研磨：将步骤5中得到的产物在通风干燥箱中干燥12小时后再用球磨机研磨，使用300目的筛子过筛，最后得到可用于超级电容器电极储能活性材料的活性炭。

[0240] 实施效果1：实施例14中的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭的比表面积为 $1330\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.85\text{m}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 2.56nm 。

[0241] 实施效果2：取 0.08g 实施例14中获得的生物油轻质馏分基面包状多孔活性炭，按8:1:1的比例分别加入测试材料、导电炭黑、粘结剂，再加入异丙醇，充分研磨后擀制成薄膜，再在通风干燥箱中 110°C 干燥12小时，裁剪成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的正方形的碳膜，在 10MPa 的压力下，将碳膜压在 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的泡沫镍。泡沫镍电极用于 6mol/L 的 KOH 电解液中组装成三电极体系，在 0.1A/g 的电流密度下比电容为 123F/g ， 1A/g 的电流密度下比电容为 98F/g ， 50A/g 的电流密度下比电容为 74F/g 。

[0242] 上述实例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它任何违背本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。



图1

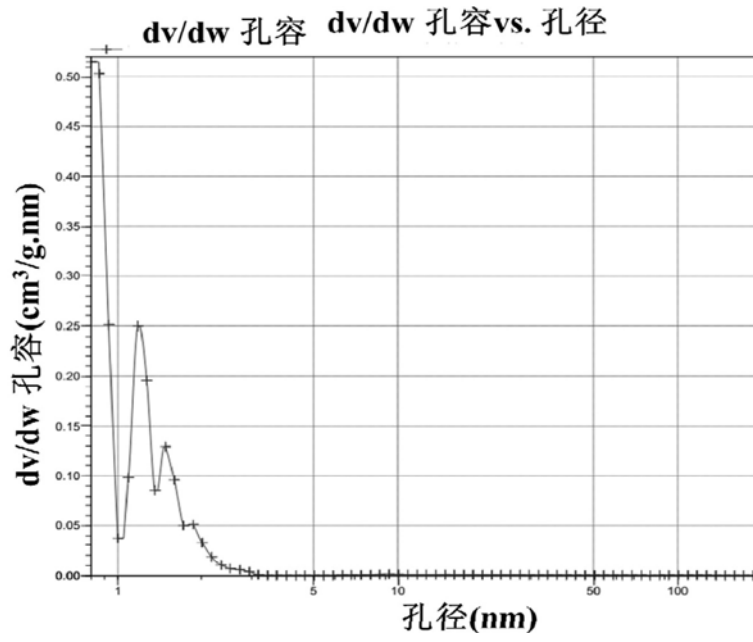


图2

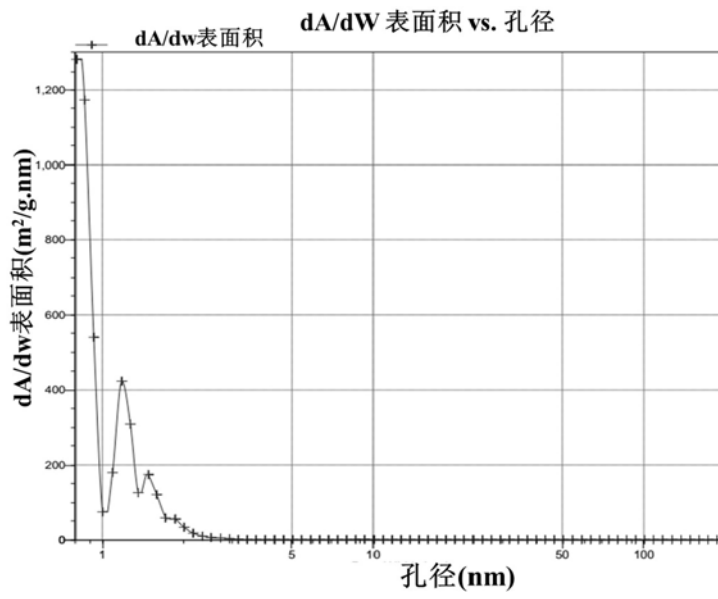


图3

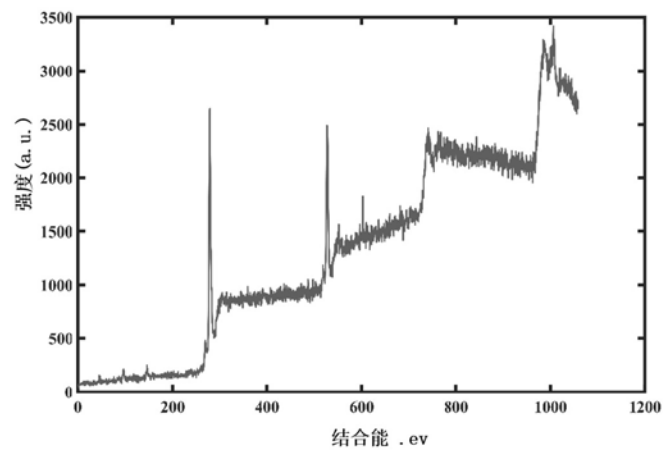


图4

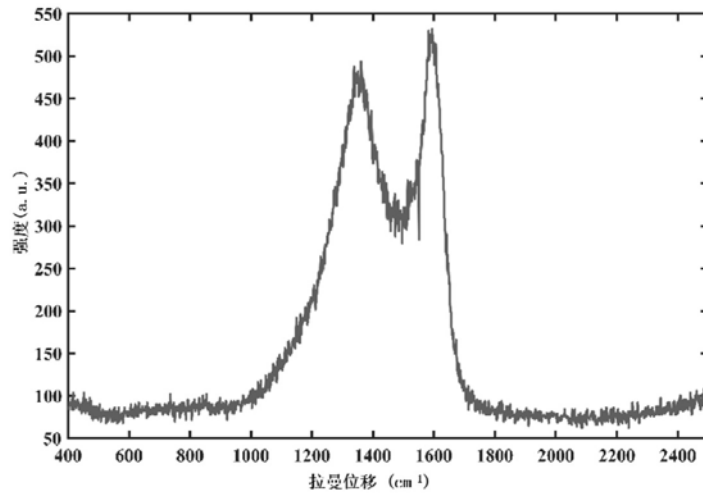


图5

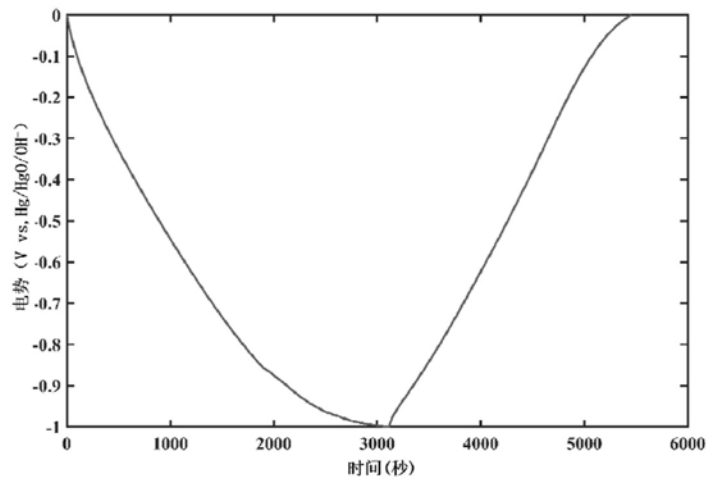


图6

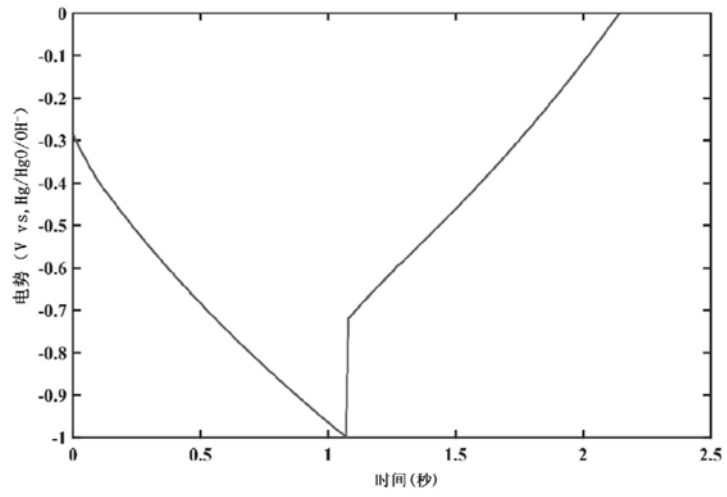


图7

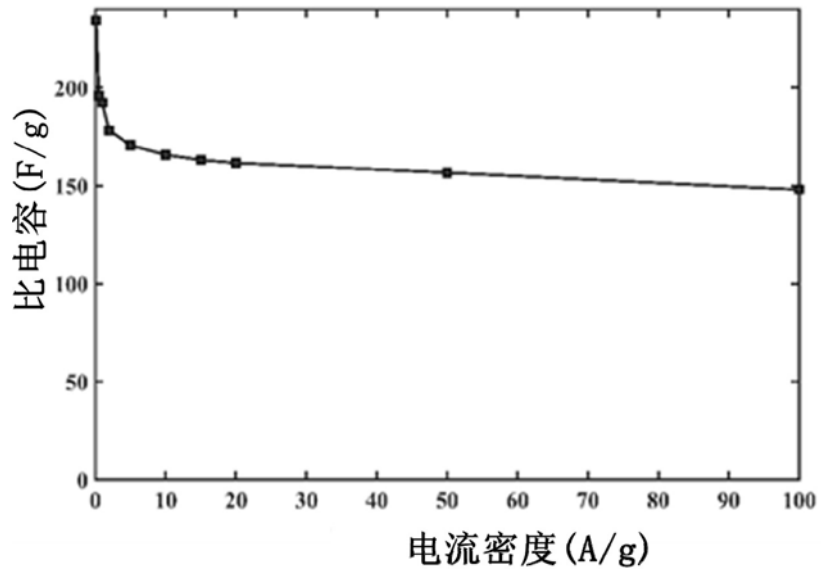


图8

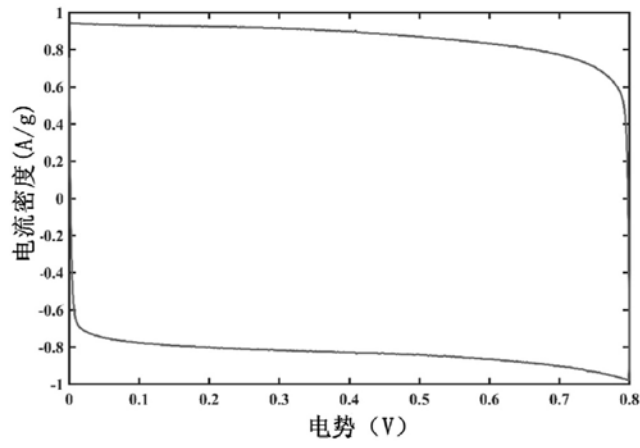


图9

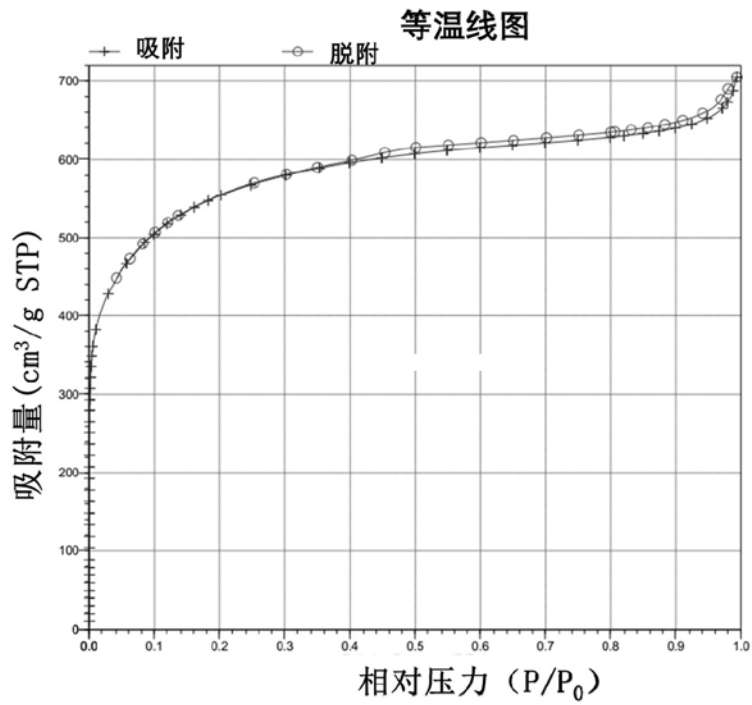


图10

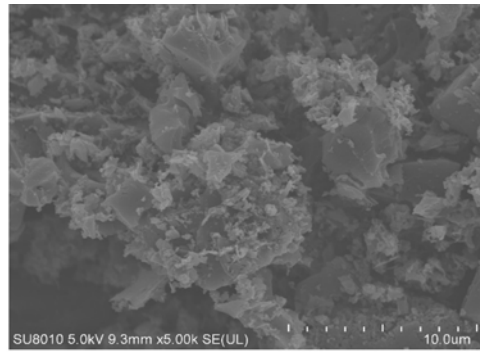


图11

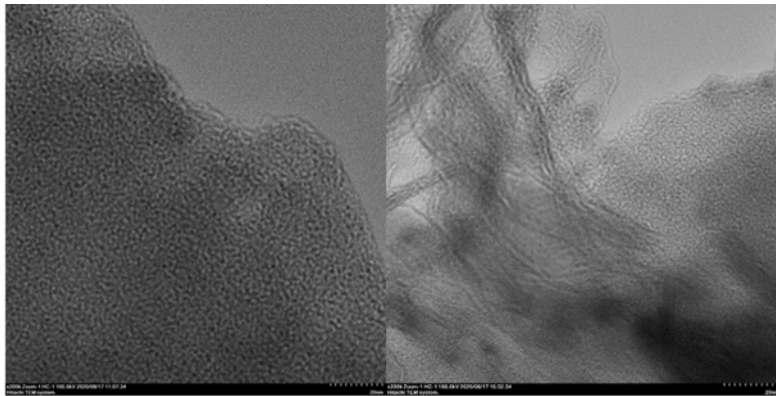


图12

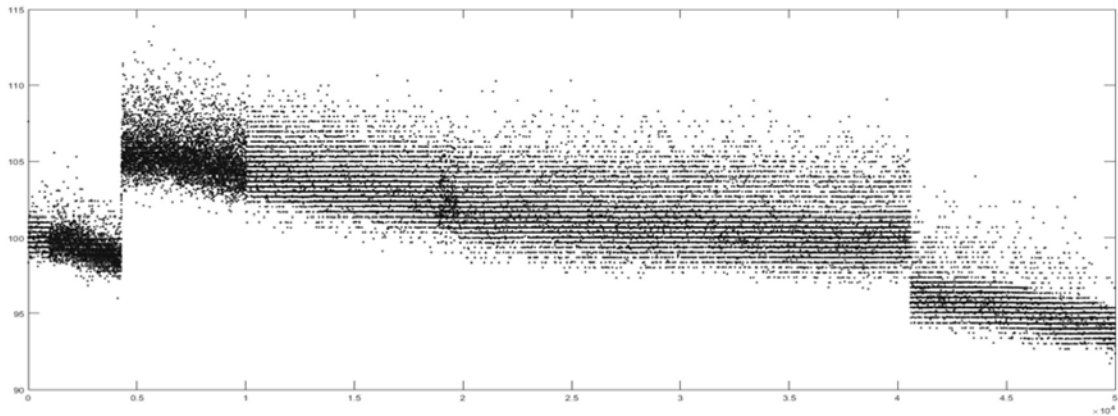


图13