

超级电容器用活性炭的纯化与表征

王宏力¹，马源²，武臻¹，尚成江²，张明伟²

(1.河南省化工研究所，郑州450052；2.郑州大学，郑州450001)

摘要：主要对超级电容器用活性炭的纯化工艺进行了研究。采用不同的实验条件，对实验结果进行了对比，通过正交实验得到了最优的工艺条件。本研究将

活性炭中的钾离子含量由 3000×10^{-6} 以上降到 100×10^{-6} 以下，铬离子含量由 600×10^{-6} 以上降到了 10×10^{-6}

以下，并对处理后活性炭的孔貌、孔径、比表面积进行了表征，结果表明，制备的超级电容器用活性炭具有纯度高、钾离子和铬离子含量低、比表面积大等优点。

面对能源枯竭和环境污染所带来的压力，社会开始将目光转向新能源的开发，诸如太阳能、风能、核能等。

然而在新能源的利用中，能量的储存是不可或缺的必备环节，在此背景下，一种兼有常规电容器功率密度大、充电电池能量密度高且可快速充放电、循环寿命长的新型储能元件——超级电容器得到快速发展^[1-2]。

超级电容器是一种新型的储能装置，兼有传统电容器和二次电池的优良特性。活性炭因具有价格低廉、原料丰富，电化学性能稳定等特点，是可用于超级电容器的电极材料。开发高比表面积、孔径分布合理、纯度高的活性炭是未来研究的核心内容。

由于采用氢氧化钾方法制备超级电容器活性炭工艺的特殊性，导致产品中的钾离子和铬离子含量过高，一般在 3000×10^{-6} 和 600×10^{-6}

。目前，国内外尚没有金属离子含量标

准，进口产品的钾离子含量在 100×10^{-6} 左右，铬离子含量在 50×10^{-6}

以内。在用做超级电容器的电极材料时，降低活性炭中的碱金属离子和重金属离子的含量，可以防止其与非水性电解液发生化学作用，避免还原析出所导致结晶现象。本工艺制备的超级电容器活性炭用于电容器使其使用寿命和储电性能都得到相应的提高。

1 实验部分

1.1 原料

活性炭（河南某公司提供），硝酸（分析纯），酸性氧化物（自制），硫酸（分析纯），过氧乙酸（分析纯），盐酸（分析纯）。

1.2 仪器

水浴锅（DF-101集热式），循环水式真空泵（SHB-III循环水式），超声波清洗机（KQ-100VDE型），真空干燥箱（DZF-6020型），原子吸收光谱仪（普析通用，TAS-986F），扫描电镜（日本电子，7500F），比表面及有效孔径分析仪（美国康塔，NOVA4200e）。

1.3 实验原理

实验当中选用自制的酸性氧化物，利用氧化还原反应破坏钾、铬等金属离子的成键结构，使其形成水溶性盐，从而能够有效地洗脱；为了让实验结果达到更好的效果，在氧化还原反应之后，采用超声波清洗等辅助手段，对活性炭进行了更为彻底的纯化。

1.4 实验过程

首先将活性炭置于真空干燥箱中，90℃烘干10h备用。

实验中称取25g预先处理好的活性炭于250mL烧杯中，加入一定量不同质量分数的酸；在室温条件下放置一段时

间并搅拌均匀，然后移入到水浴锅当中控温加热；反应0.5h后移出，冷却后过滤，并用热去离子水洗涤3次；随后将滤饼重新移入250mL烧杯当中，并加入100mL去离子水，于超声波清洗机中进行辅助洗涤；最后再次进行过滤，将滤饼用去离子水洗涤数次后，于真空干燥箱中烘干。

2结果与讨论

2.1分析方法

本实验中采用的分析方法是原子吸收光谱法。

原子吸收光谱法[4]是基于气态的基态原子外层电子对紫外光和可见光范围的相对应原子共振辐射线的吸收强度来定量被测元素含量为基础的分析方法，是一种测量特定气态原子对光辐射的吸收的方法。该法具有检出限低、准确度高、选择性好、分析速度快等优点。

2.2实验条件的影响

2.2.1酸的种类的影响实验中控制酸的用量为80mL，质量分数为25%，反应温度为80℃，反应时间30min，超声时间40min，温度50℃，对不同种类的酸进行了一系列的对比研究，结果如表1。

表 1 酸的种类影响结果

Tab.1 The influence of different acid

酸的种类(25%)	酸性氧化物	硝酸	硫酸	盐酸+过氧乙酸
实验结果				
K 含量/ $\times 10^{-6}$	90.2	97.7	106	117
灰分/%	0.39	0.16	0.33	0.46

从表1的结果看出，酸性氧化物和硝酸处理后的结果较为理想，钾离子含量均在 100×10^{-6} 以下，因此以后的实验中主要对这两种方案进行讨论。

2.2.2酸的浓度的影响实验中控制酸的用量为80mL，反应温度为80℃，反应时间30min，超声时间40min，温度50℃，对不同浓度的酸进行了一系列的对比研究，结果如图1和图2。

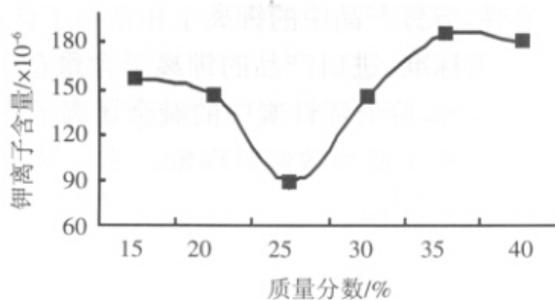


图 1 酸性氧化物质量分数影响结果

Fig.1 Results of the acid oxide quality score

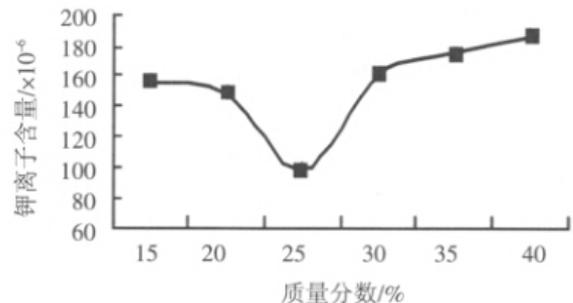


图 2 硝酸质量分数影响结果

Fig.2 Results of the nitric acid quality score

从图1和图2可以看出，当酸的质量分数在25%的时候，效果最好。

2.2.3铬离子的脱除效果在对比了钾离子的脱除效果后，我们对不同工艺对铬离子的影响也进行了对比。

从表2当中可以看出，没有经过处理的活性炭，铬离子含量在 600×10^{-6}

以上，经过酸性氧化物处理后，铬离子含量可以降低到 10×10^{-6} 以下；经过硝酸处理的样品，铬离子含量可以降低到 30×10^{-6} 以下。

硝酸在使用的过程当中，由于加热过程而产生 NO_2 对环境造成一定程度的污染，并且，从表2可以看出，硝酸在铬离子的脱除效果上，没有酸性氧化物效果理想。后续的实验结果显示，经过酸性氧化物处理的活性炭，铬离子含量均在 10×10^{-6} 以下。从效果和成本等各方面考虑，采用质量分数为25%酸性氧化物效果最佳。

表 2 铬离子含量对比

Tab.2 Content contrast of Cr

样品	原样	酸性氧化物处理后	硝酸处理后
铬含量/ $\times 10^{-6}$	603.7	5	22.7

2.2.4 正交试验寻找最优工艺条件在确定了酸的种类

和浓度范围后，设计了正交试验，寻找最优工艺条件。试验主要从酸的质量分数，酸的用量，反应温度，超声温度和洗涤次数这五个方面考虑了实验的影响因素。具体分析结果如表3和表4所示。

表 3 正交试验表

Tab.3 Orthogonal test table

试验号	质量分数/%	酸用量/mL	反应温度/°C	洗涤遍数	超声温度/°C	试验结果	
	A	B	C	D	E	K 含量/ $\times 10^{-6}$	灰分/%
1	1(15)	1(70)	1(70)	1(5)	1(40)	179.2	0.51
2	1(15)	2(80)	2(80)	2(6)	2(50)	116	0.45
3	1(15)	3(90)	3(90)	3(7)	3(60)	156	0.46
4	1(15)	4(100)	4(100)	4(8)	4(70)	197	0.49
5	2(20)	1(70)	2(80)	3(7)	4(70)	199.8	0.43
6	2(20)	2(80)	1(70)	4(8)	3(60)	166	0.39
7	2(20)	3(90)	4(100)	1(5)	2(50)	200	0.46
8	2(20)	4(100)	3(90)	2(6)	1(40)	154	0.40
9	3(25)	1(70)	3(90)	4(8)	2(50)	92	0.30
10	3(25)	2(80)	4(100)	3(7)	1(40)	180	0.42
11	3(25)	3(90)	1(70)	2(6)	4(70)	127	0.31
12	3(25)	4(100)	2(80)	1(5)	3(60)	78.2	0.28
13	4(30)	1(70)	4(100)	2(6)	3(60)	168	0.39
14	4(30)	2(80)	3(90)	1(5)	4(70)	115	0.30
15	4(30)	3(90)	2(80)	4(8)	1(40)	190	0.41
16	4(30)	4(100)	1(70)	3(7)	2(50)	130.4	0.36

表 4 正交试验结果分析

Tab.4 Orthogonal test results

T 值	A	B	C	D	E
T_1	684.2	639.7	502	572	703.2
T_2	719.8	577	583.8	565	538.4
T_3	477.2	673	517	665.8	568
T_4	603	559	745	645	638.8
t_1	162.05	159.9	125.5	143	175.8
t_2	179.95	144.25	145.9	141.25	134.6
t_3	119.3	168.3	129.25	166.45	142
t_4	150.75	139.75	186.25	161.25	159.7
极差分析 R	60.65	28.55	60.75	25.2	41.2
分析较优水平	A ₃	B ₄	C ₁	D ₂	E ₂
主次因素	CAEBD				

从表3和表4可以看出，在条件C1A3E2B4D2的组合下，处理的效果最好。因此，实验中选用酸性氧化物的质量分数为25%，用量100mL，反应温度70℃，洗涤遍数6遍（热水），超声洗涤温度50℃，对活性炭的处理工艺进行优化。实验结果显示，在这种条件下，活性炭中的钾离子可以被洗脱到 72×10^{-6} 。因此选定条件C1A3E2B4D2的组合作为活性炭处理的最优条件。

2.3 表征结果与讨论

为了验证处理后活性炭的孔貌、孔径、比表面积的变化，对处理前后的活性炭进行了表征和测试，包括扫描电镜（SEM）分析、有效比表面积和孔径（BET）分析。

2.3.1扫描电镜分析结果与讨论试验在室温为20 的条件下，将仪器的真空度提高到 1×10^{-6} 的条件下进行的测试。

图3和图4为没有经过处理的活性炭；图5和图6为经过酸性氧化物和超声清洗等工序的活性炭产品。

图3和图5为活性炭放大500倍后的照片，图4和图6为活性炭放大1000倍后的照片，从图中可以看出，活性炭的孔道密集而清晰，具有很好的层状结构。从图3和图5的对比中可以发现，经过酸性氧化物和超声等后处理工艺之后，活性炭产品的结构并没有遭到破坏；从图4和图6中发现，经过纯化工艺处理后的产品孔道更清晰，这是将活性炭中的杂质被洗出后的结果。

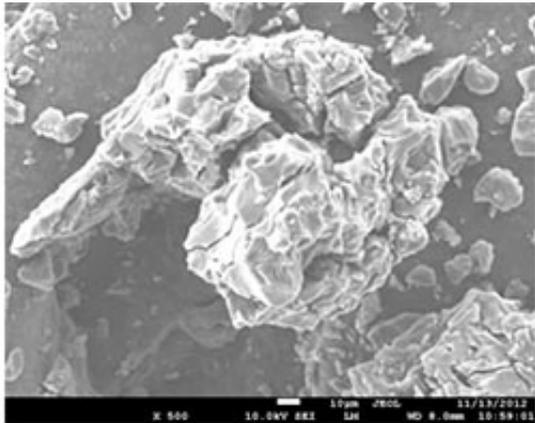


图 3 原样放大 500 倍

Fig.3 The sample amplification 500 times

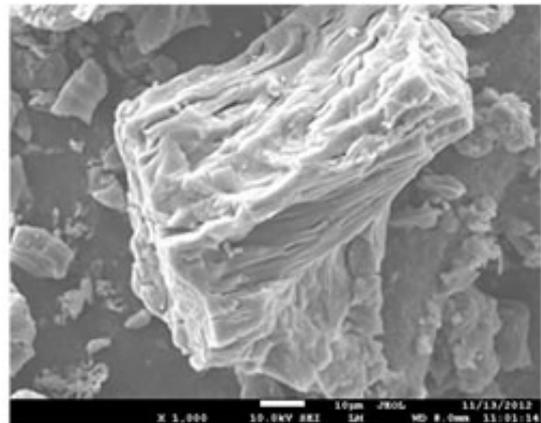


图 4 原样放大 1000 倍

Fig.4 The sample amplification 1000 times

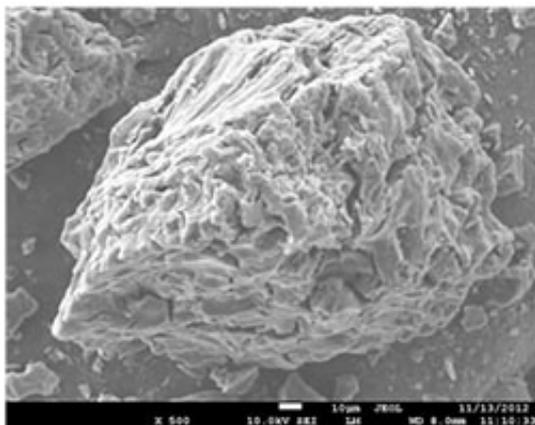


图 5 处理后样品放大 500 倍

Fig.5 Treated sample amplification 500 times

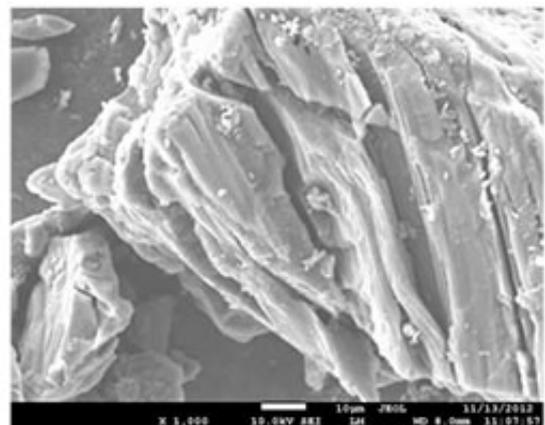


图 6 处理后样品放大 1000 倍

Fig.6 Treated sample amplification 1000 times

2.3.2比表面积及孔径分析结果与讨论实验中，比表面及孔径分析仪使用的气体为高纯氮气，温度为110 。

表 5 BET 分析结果

Tab.5 Results of BET analysis

样品	原样	超声	酸+超声
有效比表面积/(m ² /g)	1 318.61	1 480.90	1 513.18
有效孔半径(D)/nm	9.76	9.79	9.82

表5为3种活性炭产品的分析结果，分别为未经任何处理的活性炭原样、经过超声清洗后的活性炭和经过酸性氧化物处理后并经过超声清洗的活性炭。活性炭原样比表面积为1318.61m²

/g，经过超声清洗之后的活性炭有效比表面积为1480.90m²

/g，而经过酸性氧化物处理和超声清

洗之后的活性炭有效比表面积达到1513.18m²

/g；同时，处理后的活性炭有效孔径有增加的趋势。由于活性炭的比表面积、有效孔径与储电性能存在一定的正比关系，所以制备出的电容器产品储电性能也会得到相应提高。

3结论

25g活性炭样品，用质量分数为25%的酸性氧化物100mL，反应温度70℃，超声温度50℃，洗涤6次（热水），可制备出纯度高、钾离子和铬离子含量低、比表面积大的超级电容器用活性炭。

参考文献：

[1]陈浩，潘秀梅.超级电容器不同孔径结构分布的高比表面积活性炭电极材料的研究[D].长春：东北师范大学，2011

[2]Wang Meixian, Wang Chengyang, Chen Mingming, et al. Preparation of high performance activated carbons for electric double layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches[J].New Carbon Materials, 2010, 4 (25) : 285 - 290 .

[3]郭平生，华贲，李忠.超声波场强化解吸的机理分析[J].高校化学工程学报，2002，16（6）：614 - 620 .

[4]王建程.火焰原子吸收光谱法测定煤及煤基活性炭中微量金属元素[J].理化检验：化学分册，2009，45（1）：101-102 .

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/97311.html>