



张传祥 著

煤基活性炭 电极材料的制备及性能

煤炭工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

煤基活性炭电极材料的制备及性能 / 张传祥著. —北京:
煤炭工业出版社, 2009

ISBN 978-7-5020-3567-9

I. 煤… II. 张… III. ①炼焦-活性炭-制备②炼焦-
活性炭-性能 IV. TQ424.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 129881 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: www.cciph.com.cn

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 850mm × 1168mm^{1/32} 印张 8

字数 195 千字 印数 1—700

2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷

社内编号 6377 定价 20.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

内 容 提 要

本书以煤为碳质前驱体，系统研究了制备工艺条件、煤化度、矿物质对煤基活性炭性能的影响，深入探讨了活性炭的孔结构、微观结构及表面化学环境对其电化学性能的影响。在此基础上，探索出新的本体富氧活性炭的制备方法，为高性能电化学电容器电极材料的研发开辟了新途径。

本书可供从事煤化学、煤炭加工与转化的科研、教学、生产的科技工作者和有关高校的师生参考。

序

随着社会、经济的飞速发展及世界人口的增长，人类赖以生存的生态环境日渐恶化，不可再生资源 and 能源日益短缺。面对这种情况，世界各国都对清洁和可再生的绿色新能源的发展提出了更为紧迫的要求。作为一种优质吸附剂，活性炭具有独特的孔隙结构和物化性质，在环境保护、新能源器件方面起着极其重要的作用，活性炭这一古老而又新颖的材料正显示出良好的发展前景。

煤作为活性炭的原料具有自身的优势：一是煤中碳为主要元素，优质无烟煤的碳含量可达到 90%；二是煤中芳香成分占有较大比例，这些芳香结构或芳香分子在适当的条件下对活性炭的合成是有利的；三是煤炭资源丰富、价格低廉。

借助煤炭资源丰富的优势，我国已成为当今世界上最大的活性炭生产和出口国。但由于产品质量较差、品种单一，致使国产煤基活性炭产品在国际市场上的竞争力较弱。与此同时，每年还要从国外高价进口高品质活性炭。因此，研发高品质煤基活性炭产品是解决我国活性炭行业现存问题的当务之急。

电化学超级电容器是近年来出现的一种新型能源器件，其容量可达法拉甚至数千法拉，享有“超级电容器”之称。它兼有常规电容器功率密度和电池能量密度高的优点，是一种新型、高效、实用的能量储存装置。作为一种新型的能量存储装置，电化学电容器因具有功率密度高、容量大、充放电过程简单及循环寿命长等优点而越来越受到人们的关注，在便携式仪器设备、数据记忆存储系统、电动汽车电源、应急后备电源等许多领域都有应用，具有广阔的应用前景及巨大的经济价值，已成为世界各国

研发的热点。

电化学电容器的性能取决于所用的电极材料，活性炭以其良好的导电性、高的比表面积、耐腐蚀性、可控的孔结构、与其他材料良好的相容性及可加工性、低廉的价格等优势，一直是电化学电容器电极材料的首选，也是商业化最成功的电极材料。但目前我国尚不能生产出高品质、性能稳定的活性炭电极材料。

因此，以煤为前驱体生产高品质活性炭，用作电化学电容器的电极材料，意义重大。根据各种电解液体系对活性炭电极材料的不同要求来确定、调节和控制比表面积、孔径分布及表面化学环境的活性炭定向制备技术和生产方法亟待开发。

本书以煤为碳质前驱体，采用化学活化法制备出一系列高比表面积活性炭。系统研究了制备工艺条件、煤化度、矿物质对煤基活性炭性能的影响，深入探讨了活性炭的孔结构、微观结构及表面化学环境对其电化学性能的影响。在此基础上，探索出新的本体富氧活性炭的制备方法，具有活化升温速率快，保温活化时间短，工艺简单、经济的特点，为高性能电化学电容器电极材料的研发开辟了新途径，对于其他特定用途的本体含氧、氮等杂原子的活性炭材料的制备具有一定的借鉴价值。

本书取材新颖、内容丰富，对从事煤化学、煤炭加工与转化的科研、教学、生产的科技工作者和有关高校的师生具有较大的参考价值。

中国工程院院士
中国矿业大学教授



2009年6月

前 言

电化学电容器是一种介于电池与电容之间的新型储能元件，具有较高的能量密度和功率密度，它弥补了电池及常规电容器的不足，在很多领域都具有广阔的应用前景。电极材料是决定电化学电容器性能的关键。活性炭作为双电层电容器电极材料，由于其制备简单、成本低、电化学稳定等特点已经得到广泛的应用。对于碳质电极材料，活性炭的比表面积、孔径分布和表面化学性质是决定其电化学性能的重要因素。提高材料比表面积及利用率可以提高电容器的能量密度；优化孔径则有利于电容器功率密度的提高；通过对材料的处理或改性，改变电极中炭材料的界面或表面性质也会对电容器的电化学性能产生重要影响。但现有的研究成果还不理想，制备集各种优良性能于一体的、具有优异性能的新材料是研究者的目标。因此，研究电极材料的结构及性质对电极电化学性能的影响具有十分重要的理论和现实意义。

与木材、果壳、树脂等含碳物质相比，煤作为活性炭的前驱体具有含碳量高、芳香成分比例大等特点，这对于提高活性炭的收率是十分有利的。但同时煤也具有种类繁多、变质程度各异、矿物质含量大等特点——我国煤炭的储量、种类十分丰富，从低煤化度的褐煤到高煤化度的无烟煤均有分布，煤中的矿物质含量和组分差别很大，这对于制备性质稳定的高品质活性炭又是不利的。因而，哪一种煤适宜作为活性炭的前驱体，或者一种煤能够制备出何种孔结构的活性炭，不同类型的煤混合后作为前驱体是否能够对活性炭的孔结构进行有效的控制，以及煤中矿物质对活性炭的性能有何影响等问题就成为煤基活性炭制备的关键。尽管煤基活性炭的研究和应用已经有了相当长的历史，但由于活性炭

结构的复杂性，人们对活性炭的了解仍不够透彻、全面；由于煤质的多样性，活性炭制备的最佳工艺参数各不相同，人们对活化机理的理解还不够深入。

针对上述问题，本书以煤作为活性炭的前驱体，考察制备工艺参数、煤种及矿物质对活性炭物化性能的影响，并在此基础上对活性炭的活化机理进行深入的探讨；深入、系统地研究孔结构、微晶结构、杂原子对活性炭电极材料电化学性能的影响；致力于开发出性能优异的新的活性炭电极材料。

本书得以出版，首先要感谢我的博士生导师凌立成教授。同时，特别感谢中国矿业大学教授陈清如院士的指导和帮助。本书涉及的研究得到国家自然科学基金（50672025，50730003）资助，出版得到河南理工大学矿物加工工程学科建设基金和河南理工大学博士基金的资助，在此一并表示感谢！

由于活性炭材料本身的复杂性及电化学电容器技术的快速发展变化，加之作者水平所限，本书中的观点难免有偏颇、疏漏或不足之处，敬请各位专家读者批评指正。

著 者

2009年6月

目 次

1 活性炭的结构、性能及应用	1
1.1 碳元素	1
1.2 活性炭	6
1.3 活性炭的物理性质	11
1.4 活性炭的化学性质	14
1.5 活性炭的应用	17
参考文献	21
2 煤基活性炭的制备及制备工艺参数优化	23
2.1 活性炭的制备方法 & 工艺	24
2.2 活性炭的表征	28
2.3 煤基活性炭的制备	32
2.4 制备工艺参数对煤基活性炭结构及性能的影响	37
2.5 小结	56
参考文献	57
3 煤质与煤基活性炭结构及性能的关系	61
3.1 实验研究过程	61
3.2 煤质对煤基活性炭孔结构的影响	65
3.3 煤化度对活性炭微晶结构的影响	84
3.4 煤质对煤基活性炭性能的影响	86
3.5 小结	89

参考文献	90
4 电化学电容器及其电极材料	91
4.1 电化学电容器的特点	91
4.2 电化学电容器的工作原理	94
4.3 电化学电容器的电极材料	99
4.4 电化学电容器的电解质溶液	105
4.5 电化学电容器的应用	109
4.6 碳质电极材料的研究现状、进展及发展 方向	112
4.7 小结	120
参考文献	121
5 煤基活性炭的孔结构与电化学性能的关系	132
5.1 煤基活性炭孔结构与电化学性能的实验 研究	132
5.2 煤基活性炭的孔结构对其电化学性能的 影响	137
5.3 小结	162
参考文献	162
6 煤基活性炭的表面官能团与电化学性能的关系	165
6.1 煤基活性炭表面官能团与电化学性能的 实验	165
6.2 表面官能团对煤基活性炭电化学性能的 影响	169
6.3 表面官能团与自放电的关系	185
6.4 小结	188
参考文献	189

7	本体富氧活性炭的制备及其电化学性能	192
7.1	本体富氧活性炭的制备工艺	192
7.2	本体富氧活性炭的组成、结构及性能	194
7.3	小结	216
	参考文献	217
8	煤基活性炭电极材料的综合评价	219
8.1	组成及结构	219
8.2	电化学性能	223
8.3	能量密度及功率密度	233
8.4	小结	236
9	结论	237

1 活性炭的结构、性能及应用

1.1 碳元素

1.1.1 碳的特性^[1,2]

碳的原子序数为6，其原子量为12.011。已知自然界中碳有3种同位素，其中 ^{12}C 为98.9%， ^{13}C 为1.10%，放射性同位素 ^{14}C 仅为极少量。由于碳元素在自然界极为丰富并有很强的结合能力，国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）于1961年将其确定为统一原子量的标度，即以 ^{12}C 为基准，其相对原子量精确地被定为12，所有其他的原子和分子均参照它来确定各自的质量。

碳位于元素周期表的第二周期第IV族，其内部除了有球状 $1s$ 轨道（含两个键合力很强的核心电子）外再没有其他内部轨道，故有利于碳进行 $2s$ 和 $2p$ 价键轨道的杂化，与同在第IV族的硅和锗不同，除单键外它还能形成稳定的双键和三键。第IV族的硅（原子序数为14）和锗（原子序数为32）由于原子序数大，有更多的电子亚层，受内层中其他内部轨道的影响，基本上只能形成 sp^3 杂化而没有 sp^2 和 sp^1 杂化，也只有 sp^3 杂化键合一种立方固体基态。因为它们结合半径比碳大而不能形成稳定的双键。这也正是硅和锗不能像碳那样形成大量有机化合物和众多同素异形体的原因。

比碳原子结合半径更小的氮和氧（C为0.0772nm，N为0.070nm，O为0.066nm）等有可能形成多重键，但它们的最外层电子数过多，这些电子相互间可形成孤电子对。这样，使参与成键的电子数减少到2~3个，而且在成键的两个原子中若都具

有孤电子对，则相互之间还会排斥。价电子数少意味着可形成的结构数少，参与成键的原子中，孤电子对之间的电相斥会使两者之间的键合能变小。结果元素周期表中只有碳是能形成更多价键的原子，也只有碳能形成更多的结构数，亦即碳是有更多变化和更多同素异形体的元素。正因为此，碳原子最外层的电子全部与键合有关，碳碳间成键的距离最小（表 1-1），没有相互排斥的孤电子对，因而有特别大的键合能。碳原子间独特的链接能力（本身成键）使之形成链、环和网状等各类结构。

碳的另一特征是，轨道的电子在石墨一类的 π 电子物质中起着独特的作用。当碳原子进行 sp^n ($n < 3$) 杂化时， $n + 1$ 个电子属于杂化的轨道，而剩下未杂化的 $4 - (n + 1)$ 个 $2p$ 原子轨道的电子形成 π 轨道。 σ 电子在原子和原子的结合轴方向进行分布，与键合关系密切，键能较大； π 电子在垂直于原子和原子结合轴的方向展开，和原子间的结合力弱，键能较小。 σ 电子是形成物质骨架的基础，而 π 电子则是发挥物质功能的根源。高分子中 π 电子分布（ π 电子空间）成为产生化学反应和光学合成等生体功能的基本“场”，这种非定域的电子，在有机化合物及生化物质的各种物性方面起着重要作用。

表 1-1 各种碳—碳键的离解能及键间距

化 合 物	键离解能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	键间距/nm
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	363	0.153
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	672	0.134
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	816	0.121

1.1.2 碳的同素异性体

元素是具有相同核电荷数（即相同质子数）一类原子的总称，由同一元素组成的物质称为单质，同一元素组成的不同性质的单质即为同素异性体。性能差异极大的金刚石和石墨是早已为人们所熟知的碳的同素异性体，而以 C_{60} 为代表的富勒烯分子和

碳纳米管则是近年来人类新发现的碳同素异性体。碳既能形成金刚石和石墨之类的原子型晶体，又能由 C_{60} 或卡宾 (Carbene) 等形成分子型晶体。

sp^n 杂化不仅确定了碳基分子的空间结构，还确定了碳基固体的立体构型，碳是周期表中唯一具有从零维 (0D) 到三维 (3D) 同素异性体的元素。固相碳质材料可形成的结构与碳原子的 sp^n 杂化关系密切，在 sp^n 杂化中形成 $(n+1)$ 个 σ 键， σ 键作为骨架形成 n 维的局部结构。在 sp 杂化中两个 σ 键仅形成一维的链状结构，由其形成的分子结晶即所谓“卡宾”。1960 年，前苏联科学家首次发现卡宾，后来它又在自然界的陨石中被鉴定出来。卡宾可通过物理和化学方法来制备和合成，由于卡宾组织呈树脂状，光波在其中形成散射，整个晶体呈白色，因此晶态卡宾 (Chaoite) 也被称为“白碳”。除固态卡宾分子晶体外，在高温气相、液相的碳原子及人工合成的各种链状、环状碳大部分是由 sp 杂化的碳原子组成的。

sp^2 杂化的碳原子形成的是二维的石墨平面结构，无定形碳 (Amorphous Carbon) 是无序的三维材料，其中既有 sp^2 杂化又有 sp^3 杂化的碳原子。天然产的土状石墨 (Amorphous Graphite, 直译为无定形石墨) 则主要是由任意堆积的 sp^2 杂化的碳原子形成的石墨层状碎片组成的微晶，平面之间由于弱的相互作用可容易地相对移动，因此，土状石墨仍可看成是二维材料。随热力学条件的不同，层面间弱的 π 键作用加强，微晶进一步长大，特别是在高温或催化剂的作用下，它们最终能形成理想的原子型石墨晶体。

碳原子在 sp^3 杂化时，4 个 σ 键形成一个规则的四面体，成为三维的金刚石原子晶体。由于每一个碳原子都有化学键中最强的 4 个 σ 键，因此金刚石具有极高的硬度。图 1-1 所示为碳同素异性体的结构。

同素异性体涵盖了多形态 (Polymorphism) 和多晶型 (Poly-

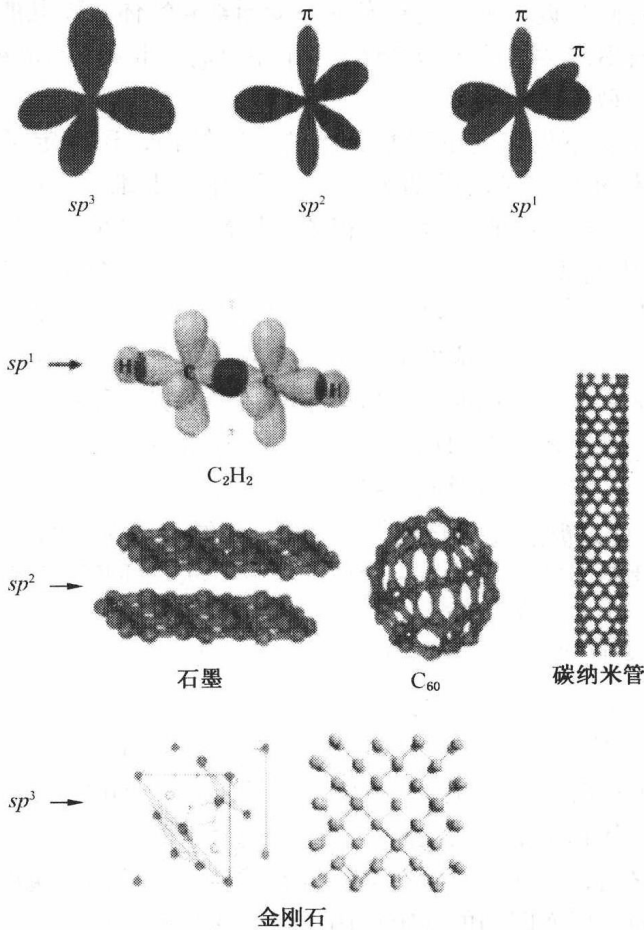


图 1-1 碳同素异性体的结构

typism) 两种概念。多形态主要是指结构和形态的变化。多晶型是指物质具有不同构型时结晶的能力，这类构型有两种完全相同的单元晶胞参数，而另外的第 3 个是可变的，并且经常是相邻层间距的整数倍。如前所述，碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 杂化可形成金刚石、石墨和卡宾 3 种同素异性体的典型形态，而每一形态又

表 1-2 电子杂化方式与碳的存在形式

sp^3	sp^2	sp^1
金刚石	石墨	卡宾
立方 (CⅢ)	六角 (CⅠ)	α -卡宾
六角 (CⅣ)	菱形 (CⅡ)	β -卡宾
	CⅦ	无序 (CⅤ)
		CⅥ、CⅧ、…、CⅩⅢ
$sp^3 + sp^2 + sp^1$	sp^n ($3 > n > 1$ 且 $n \neq 2$)	
混合物碳	中间态碳	
	$3 > n > 2$	$2 > n > 1$
无定形碳	富勒烯, C_x	循环碳
玻璃碳	$x = 60, 70, 84 \dots$	$N = 18, 24, 30 \dots$
炭黑	(当 $x = \infty$ 时, $n = 2$)	(当 $N = \infty$ 时, $n = 1$)
合金碳	洋葱碳	
其他	纳米碳管	

可呈现出不同的晶型 (表 1-2)。

碳原子在电子结构上可形成 sp^n 杂化, 从而能键合成众多的分子或原子型晶体的同素异形体; 在纳米和微米尺度又能以不同方式和取向进行堆叠 (微晶) 和聚集, 形成各种各样的结构; 最终能成为粒子、气溶胶、薄膜、纤维及块体等不同形态的制品。没有任何元素能像碳这样, 作为单一元素却可形成许多结构和性质完全不同的物质 (表 1-3), 各种类型碳物质所具有的性质几乎能包括地球上所有物质的性质, 有的甚至是完全对立的性质。例如: 最硬 (金刚石)—最软 (石墨), 绝缘体 (金刚石)—半导体 (石墨)—良导体 (石墨烯), 绝热体 (石墨层间)—良导热体 (金刚石), 全吸光 (石墨)—全透光 (金刚石) 等。另外, 所有碳质材料均具有生物相容性, 不会对生物体 (包括人体

表 1-3 碳的不同形式与特性

形成态	$sp^3/\%$	H/%	密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	能隙/ eV	硬度/ GPa
金刚石	100	0	3.515	55	100
石墨	0	0	2.267	0	
C_{60}	0	0		1.6	
玻璃碳	0	0	1.3~1.5	0.01	3
蒸发碳	0	0	1.9	0.4~0.7	3
溅射碳	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80~88	0	3.1	2.5	80
a-C:H(硬)	40	30~40	1.6~2.2	1.1~1.7	10~20
a-C:H(软)	60	40~50	1.2~1.6	1.7~4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0~2.5	50
聚乙烯	100	67	0.92	6	0.01

在内) 造成伤害, 其制品在废旧或破损之后可转化为 CO_2 , 参与地表的正常循环, 不产生任何有毒性的残留物。因此, 碳质材料是一种可循环使用而且是环境友好的材料, 也是易于加工且在加工成制品时所需能耗低的材料。

1.2 活性炭

1.2.1 活性炭的定义及分类

活性炭是最早被应用的碳质材料, 具有独特的孔隙结构和物化性质。早在两千多年前的西汉古墓中就用活性炭作为吸湿防腐剂, 但是活性炭得到广泛应用却仅有一百多年的历史。随着科学技术的进步, 活性炭在工农业市场、环境保护、军事防护、新能源器件等领域的应用越来越广泛, 活性炭这一古老而又新颖的材料正显示出良好的发展前景。

根据国际纯粹与应用化学联合会的定义, 活性炭是炭在炭化

时、炭化前、炭化后经与气体或与化学品作用以增加吸附性能的多孔的炭。通俗地讲，活性炭是利用木炭、竹炭、各种果壳和优质煤等作为原料，通过物理和化学方法对原料进行破碎、筛分、活化、漂洗、烘干和筛选等一系列工序加工制造而成的具有优良吸附性能的碳质材料。

与硅胶、沸石等吸附剂相比，活性炭主要有以下特点：

(1) 活性炭是非极性吸附剂，能选择吸附非极性物质，对极性物质的吸附能力很小。

(2) 活性炭是疏水性的吸附剂，在有水或水蒸气存在的情况下仍能发挥作用。

(3) 活性炭孔径分布广，能够吸附分子大小不同的物质，但是选择性吸附较差，如果对活性炭表面进行氧化改性，可以增强对极性物质的吸附能力。

(4) 活性炭具有一定的催化能力。

(5) 活性炭的化学稳定性和热稳定性优于硅胶等其他吸附剂。

活性炭可依据其外观形状、制造方法及用途等的不同进行分类（表1-4）。

表1-4 活性炭的分类

分类依据	类别
外观形状	粉状、颗粒状、球状、纤维状
制备方法	物理活化、化学活化
用途	气相用、液相用、触媒用
机能	高比表面积、分子筛、担载、生物
孔结构	有序孔、无序孔
表面特性	亲水性、疏水性

1.2.2 活性炭的微观结构

1. 活性炭的微晶结构