# 纳米碳酸钙硬模板下沥青基炭材料的制备研究

来源：网络 作者：平静如水 更新时间：2024-01-09

*相对其它材料而言，以煤沥青为炭材料前驱体用于电化学电容器的研究相对较少，下面小编搜集整理了一篇探究沥青基炭材料制备的论文范文，欢迎阅读借鉴。 1引言 煤沥青(CTP)是焦化企业加工过程的副产物。已有研究表明，生产1t的焦炭大约可产生2...*

相对其它材料而言，以煤沥青为炭材料前驱体用于电化学电容器的研究相对较少，下面小编搜集整理了一篇探究沥青基炭材料制备的论文范文，欢迎阅读借鉴。

1引言

煤沥青(CTP)是焦化企业加工过程的副产物。已有研究表明，生产1t的焦炭大约可产生2.5%~3%(质量分数)的煤沥青。据统计，我国仅202\_年焦炭产量就达476Mt,因此，煤沥青资源相当丰富。目前，CTP主要用于制备冶炼铝电极材料、活性炭、建筑业以及合成各种新型炭材料如中间相沥青[1]、碳微球[2]及针状焦[3]等方面。如何提升其潜在价值，无论对焦化产业链条的延伸，还是对煤化工的发展均具有重要意义。

可再生能源如太阳能、风能等的开发与利用成为近年世界各国重要的能源研究内容之一，如何解决其利用过程的不稳定性对推动这些可再生能源的利用具有重要作用。电化学电容器是一种重要的储能装置。因此，其研究受到世界各国科技工作者的高度关注[4-5].电极材料的电化学性质对其性能具有决定影响，尤其是碳基电极材料具有耐酸碱、热稳定性好和循环寿命高等优点，因此，不同结构的炭材料，如活性炭[6]、炭气凝胶[7]、碳纤维[8]、碳纳米管[9]和石墨烯[10]等电化学性质在文献中均有报道。同生物质[11-12]相比较，煤沥青具有不受季节干扰、价格便宜、炭化产率高[13]等优点，如能作为储能材料使用，可望极大降低生产成本。

相对其它材料而言，以煤沥青为炭材料前驱体用于电化学电容器的研究相对较少。文献[14]和[15]分别报道了以纳米氧化镁和纳米氧化铁为模板制备的沥青基炭材料，其比电容值分别为100和194F/g;前者电容较低，后者所用纳米氧化铁价格昂贵，不利于大规模使用;此外，Zeng等采用煤沥青和松香[16]共热解，得到的沥青基碳材料最大比电容值为203F/g.

本文采用纳米碳酸钙为硬模板，是由于纳米碳酸钙不仅价格非常便宜，而且高温下热解放出二氧化碳有利于孔道结构的形成，这对提高电容具有重要的促进作用。通过利用其本身的占位和热分解双重作用制备的沥青基炭材料，有望提高储能材料的比电容和降低成本。

2实验

2.1原料

纳米碳酸钙(ca.100nm)购自郑州众信化工有限公司;CTP(s.p,120℃),甲苯不溶物(TI%)29.8%,喹啉不溶物(QI%)7.0%,来自太原美宏佳化工有限公司。CTP使用前过100目筛网(0.149mm);氢氧化钾为分析纯，实验用水为去离子水。

2.2炭材料的制备

制备过程参照文献[17].即首先去除CTP中一次性喹啉不溶物，然后按照如下步骤进行：炭化、活化和去除模板剂。精制的CTP粉与纳米碳酸钙以不同质量比例混合，搅拌均匀。将其置于有氮气(流速为50mL/min)保护的管式炉中以5℃/min速率由常温加热到250℃，再以3℃/min速率加热到500℃;之后快速升温到950℃，保温2h.冷却后，对得到的炭化样品研磨成粉末，然后与研磨成粉末的KOH以1∶3质量比例混合，置于管式炉中由常温直接升温到800℃，保温2h;经冷却，用稀盐酸溶液清洗3次，再用去离子水清洗到滤液pH值6~7为止，在110℃下干燥4h.

所得产品表示为CTP-Ca-A-B,其中A和B分别代表沥青与碳酸钙的质量比。

2.3测试与表征

热重分析采用北京光学仪器厂生产的WCT-2D型差热分析仪(升温速率：10℃/min).碘吸附值采用国标GB/T12496.8-1999方法进行。材料的孔结构特征采用美国Micromeritics公司ASAP2020HD88型进一步表征，比表面积用BET法计算，材料的全孔孔径分布用BJH模型计算。产品的微观形貌通过日本电子透射电镜JEM2010观察(测试工作电压200kV).

电化学测试采用辰华CHI660D电化学工作站。

采用三电极体系，2cm2cm铂片电极为对电极，甘汞电极为参比电极，电解液为6mol/L氢氧化钾。其中工作电极的制备方法为将所制炭材料与聚四氟乙烯、乙炔黑按质量比8∶1∶1混合均匀，所得混合物在10MPa压力下用压片机压在直径12mm泡沫镍圆片上3min.实验分别采用循环伏安法、恒电流充放电和交流阻抗对其性能测试。循环伏安法工作电压在0~-1V之间，交流阻抗采用5mV的偏振，频率范围为0.01Hz~100kHz.

单电极的比电容的计算采用公式

式中，i表示测试的充放电电流，t表示放电时间，m表示工作电极上炭材料的质量，v表示放电时的电压降。

3结果与讨论

3.1热重分析

为了决定炭化所用温度，实验首先对煤沥青与碳酸钙的热行为进行了考察，结果如图1所示。可以看出，煤沥青在250~500℃之间，由于自身热解，发生缩聚反应，脱除了小分子组分。在500℃之后，热重曲线接近水平。这时，煤沥青逐渐从热塑性变成热固性。

而从碳酸钙的热重曲线来看，它的失重主要是从700℃附近开始，这时碳酸钙开始分解，放出二氧化碳。到800℃之后，热重曲线趋于缓和，说明这时碳酸钙基本分解完成。本文选用热解温度950℃为后期制备炭材料炭化温度以保证碳酸钙分解完全。

3.2炭材料的吸附性

由于碘吸附性质能初步反映出材料表面积大小，且测定方法简单易行，为此，实验首先对不同质量比例的煤沥青与碳酸钙(5∶1,3∶1,2∶1,1∶1,1∶3)所制炭材料对碘吸附程度进行了考察，结果如图2所示。从图2可以看出，当沥青与碳酸钙质量比为2∶1时，所制炭材料CTP-Ca-2-1的碘吸附值最高，可达1728mg/g;与未用碳酸钙做模板制备的炭材料碘吸附值951mg/g相比，它的碘吸附值提高了81.7%,说明纳米碳酸钙的占位和热解效应有利于增大材料的表面积。材料的电化学电容主要依靠其比表面积、电解液的类型和双电层的厚度，CTP-Ca-2-1的碘吸附值最大，因此实验对该炭材料孔性和形貌进一步分析表征。

3.3材料的孔性和微观形貌

为揭示所制材料的孔性特征，对CTP-Ca-2-1采用氮吸附仪进行了分析，其吸附/脱附等温线如图3所示。从图3可以看出，其吸附等温线为Ⅰ型等温线，说明材料含有丰富的微孔结构。其孔结构参数列于表1.表中SBET、Vt、Vmic和Vmes分别表示材料的BET表面积、总孔容、微孔容和中孔容。

从表1可以看出，CTP-Ca-2-1的BET表面积为1336m2/g,孔径主要在0.5~3nm之间。材料有丰富的微孔和中孔结构，其中的中孔体积分率达64.65%.从图4CTP-Ca-2-1的TEM外观形貌知，材料主要以介孔孔道为主。材料中微孔提供丰富的吸附位，是大的比表面积的主要贡献者[19];中孔有利于电解液离子的扩散[20].

3.4电化学行为

由图5(a)不同电极材料恒电流充放电曲线知，CTP直接活化样品在1A/g电流密度下所制备的电极材料比电容值最小，而CTP-Ca-2-1比电容最大。这些材料的比电容值与它们的碘吸附值相一致，说明所制炭材料比电容主要由其表面积决定。由图5(b)恒电流充放电曲线知，不同电流密度下，CTP-Ca-2-1的充放电曲线都表现出良好的对称性，说明CTP-Ca-2-1拥有优良的双电层电容性能和电化学可逆性。图6给出了不同电流密度下炭材料的比电容。可以看出，电流密度越大时材料的比电容下降趋势越缓和，说明该电极材料电极具有较好的倍率特性。在电流密度为0.4A/g时比电容值最大，为209F/g.同文献用氧化铁[15]为模板和CTP同松香[16]共热解制备的炭材料比电容相比，略有增加，但模板剂成本更低。循环伏安法是测试材料电容性能的有效工具。从图7知，不同扫描速率下的循环伏安曲线形状都接近矩形，没有出现氧化还原峰，说明炭材料具有理想的双电层特性;比较不同扫描速率10,20和40mV/s下的循环伏安曲线知，随着扫描速率的增大，矩形面积越大，说明炭材料随着扫描速率的增大，电容增加。

交流阻抗能够给出电极材料的内部电阻及其与电解液间的阻抗信息，常常用于表征超级电容器的阻抗或电容特性[21].采用ZSimWin3.1软件拟合的交流阻抗图如图8所示。由图所见，交流阻抗拟合计算的数据(Calc)与原始测试数据(Msd)吻合较好，等效电路图如内图所示。其中接触电阻(Rs)是电极与电解液间的界面接触电阻、炭材料自身电阻和电解液间的离子电阻的总和;W表示Warburg阻抗;Rct表示电荷转移电阻，阻止离子进入电极材料孔道;C为电容;Q表示充放电过程中的常相位角元件(CPE).从图8可以看出，在左边高频区域，曲线与实轴交点横坐标代表Rs,该电极材料Rs为1.2。这比用椰子壳为前驱体[11]制备的电极材料Rs小。较低的Rs适合提高超级电容器的功率密度和倍率特性[22-23].在低频区域，曲线接近垂直与实轴，说明CTP-Ca-2-1电极有较好的电容特性。因此该电极适合应用于超级电容器的电化学储能领域。

理想的电化学电容器通常具有好的循环寿命。CTP-Ca-2-1电极充放电1000次后的循环稳定性如图9所示。比电容在循环1000次后几乎没有降低，仍然保持92.54%,这说明该电极具有良好的循环稳定性。

4结论

以纳米碳酸钙为硬模板，利用其占位和热分解双重效应，成功制备出沥青基纳米孔性炭材料，从而扩大了模板剂的选择范围。同未添加碳酸钙模板所制炭材料相比，碘吸附性显着增加，且有丰富的微孔和中孔结构，CTP-Ca-2-1中孔体积分率达64.65%.

电化学性质表明，采用碳酸钙模板剂制备的炭材料比电容远高于不加模板剂的炭材料。CTP-Ca-2-1比电容最大，其循环伏安曲线均接近矩形、充放电曲线对称性良好，在充放电1000次后比电容仍然保持92.54%,具有良好的循环稳定性。因此，所制炭材料适合制备超级电容器的电极。

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！