

神东矿区商品煤制备电极材料

张少宁,周瑞通

(神东煤炭经销中心 煤质技术部,陕西 榆林 719315)

摘要:为拓展神东矿区商品煤可销售方向,研究其作为电极材料的可行性,选取乌兰木伦块精煤等5种具有代表性的商品煤样,进行活化处理,最终组装成对称型超级电容器。通过对制备的超级电容器进行结构表征分析及电化学性能测试,发现神东矿区商品煤能够作为制作电极材料的原材料,制成的超级电容器具有电容量高、阻抗低、比电容值、容量保持率好等优点。

关键词:煤基材料;活性炭;电极材料;超级电容器

中图分类号:TD94

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2023)S1-0054-04

Electrode materials prepared from commercial coal in Shendong mining area

ZHANG Shaoning, ZHOU Ruitong

(Coal Quality Technology Department, Shendong Coal Distribution Center, Yulin 719315, China)

Abstract: In order to expand the marketable direction of commercial coal in Shendong mining area and study the feasibility of using it as electrode material, five representative commercial coal samples such as Ulan Mulun block clean coal were selected for activation treatment, and finally assembled into symmetrical supercapacitors. Through the structural characterization and other analysis and electrochemical performance test of the prepared supercapacitor, it is found that the commercial coal in Shendong mining area can be used as the raw material for making electrode materials, and the supercapacitor made has significant advantages such as high capacitance, low impedance, specific capacitance, and good capacity retention.

Key words: coal-based materials; activated carbon; electrode material; supercapacitor

0 引言

神东矿区原煤均属于次烟煤,煤种主要为气煤、长焰煤和不黏煤,煤阶较低。商品煤具有煤灰熔融温度低、煤灰流动温度低、含矸率低、热稳定好、抗碎强度高优点,为其高效利用提供了良好条件。神东矿区商品煤目前具有精块4、精块2、特低灰、神优2的神混系列等煤种,主要作为燃料用煤,辅以汽化、液化用煤,还未作为其他煤基材料进行销售。

神东矿区煤样具有基元灰分低、无机矿物含量低等优势。而灰分低是煤基原料煤的重要前提。目前煤基材料的大规模利用途径以活性炭吸附材料为主,结合指标分析,神东矿区很多煤种满足生产活性炭需要。电极材料是活性炭的高端产品,是材料应用的热点,前景广阔,且价格普遍在10万元/t以上。笔者基于神东矿区原煤灰分低、孔隙发达的基础优

势,制备电极材料-电容碳并进行了可行性研究。

1 研究背景及意义

活性炭因具有较大比表面积、化学稳定性好、导电性好、制备简单及价格低廉等优点,成为超级电容器电极材料的首选材料^[1]。活性炭质量对超级电容器性能起关键性作用^[2-3]。传统活性炭的生产普遍采用木质原料,但随活性炭应用范围的日益扩大,需求量提高,价格昂贵的木材、果壳等原料受一定资源限制,可用于制备活性炭的品种有限^[4]。寻求来源广、价格低的原料制备高品质活性炭是超级电容器电极材料研发中的主攻方向之一。煤基活性炭是现代煤化工的重要产品,以煤为原料制备活性炭并研究其在超级电容器中的应用具有重要的商业价值。因此,以神东矿区商品煤为基体,探索其制备高品质电容碳的可行性,是实现神东矿区煤炭的高附加值利用的途径之一。

收稿日期:2022-12-10;责任编辑:张鑫 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.22130059

作者简介:张少宁(1986—),男,陕西神木人,工程师。E-mail:956811234@qq.com

引用格式:张少宁,周瑞通.神东矿区商品煤制备电极材料[J].洁净煤技术,2023,29(S1):54-57.

ZHANG Shaoning, ZHOU Ruitong. Electrode materials prepared from commercial coal in Shendong mining area[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(S1): 54-57.

2 研究方案

2.1 原料煤预处理

选择商品煤灰分<5%的煤样,通过万能粉碎机将粒度破碎为<0.075 mm。

2.2 活化处理制备多孔炭

利用化学活化法对原煤进行造孔,制备孔隙结构发达的活性炭材料。活化设备采用立式活化炉,活化剂为强碱 KOH,控制适宜的活化工艺条件,如温度、时间、升温速率、气流量等^[5]。

2.3 活化产品处理

采用去离子水清洗纯化,洗掉杂质。

2.4 超级电容器的组装

通过对活性物质研磨调浆、涂布电极片、组装扣电等工序,最终组装成对称型超级电容器。

2.5 分析与测试

对产品进行结构表征,从比表面积、孔结构、元素分析、微观形貌等方面分析,并对产品进行电化学性能测试,如循环伏安测试(CV)、恒电流充放电测试(GCD)、交流阻抗测试(EIS)、漏电流测试和循

环稳定性测试等。

结合商品煤灰分分布情况,最终选择补连塔 2⁻²精煤为代表的 5 种精煤制备超级电容器。煤样信息见表 1。

表 1 制备电极材料原料煤

煤样	产品命名	灰分%
乌兰木伦块精煤	1	4.65
哈拉沟块精煤	2	4.99
锦界块煤	3	4.89
补连塔 2 ⁻² 精煤	4	4.86
大井特低灰	5	5.00

3 结果与讨论

3.1 BET 和孔结构分析

神东矿区 5 种商品煤经过活化-纯化处理后制成的电容器原料,其 BET 分析结果如图 1 所示,其孔结构分析及产品产率见表 2(S_{BET} 为比表面积; V_T 为总孔容; V_{mic} 为微孔孔容; V_{mes} 为中孔容; V_{mes}/V_T 为中孔比例; D_{av} 为平均孔径)。

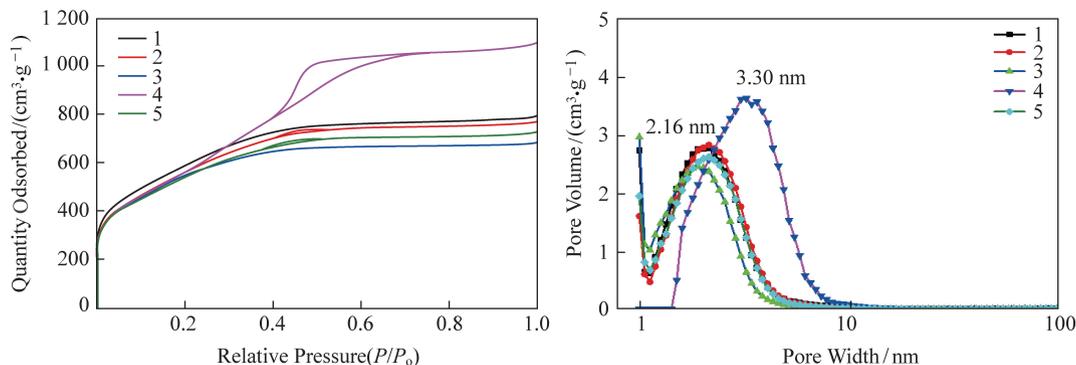


图 1 神东矿区商品煤制成的电极材料 BET 分析结果

表 2 孔结构分析及产品产率

产品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_T/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mes}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$\frac{V_{mes}}{V_T}/\%$	D_{av}/nm	产率/%
1	2 121	1.23	0.116 7	0.822 2	67.12	2.31	66.84
2	2 045	1.19	0.089 9	0.817 0	68.48	2.33	62.47
3	1 928	1.06	0.086 9	0.679 5	64.29	2.19	47.52
4	2 133	1.69	0.081 8	1.478 4	87.48	3.17	41.37
5	1 953	1.13	0.105 6	0.856 4	76.06	2.31	53.41

1) 未经活化处理前样品的比表面积约 14.55 m²/g, 经过处理后比表面积激增至 1 900~2 100 m²/g, 其中补连塔 2⁻²精煤最高为 2 133 m²/g, 表明神东矿区商品煤经处理后比表面积呈指数扩展。目前比表面积 500 m²/g 以上称为活性炭, 市面一般煤质活性炭

比表面不超过 1 000 m²/g, 生物质比表面积通常在 1 000 m²/g 以上, 但较多生物质集中在 1 000 ~ 1 500 m²/g, 较好的可达 2000 m²/g。对比可知神东矿区商品煤制成的活性炭比表面积高, 属于高端活性炭产品, 竞争力强。

2)从表 2 可以看出,产品 4 的比表面积、总孔容、中孔容最大,中孔比例最高,平均孔径最大,对电荷的容纳能力最高,更适合做电极材料。

3.2 元素分析

神东矿区 5 种商品煤经过活化-纯化处理后制成的电容器原料元素组见表 3。

表 3 多孔炭元素质量分数

产品	N	C	H	S	O*	P
1	0.67	92.90	0.89	0.15	5.40	—
2	1.16	93.07	0.80	0.20	4.65	0.13
3	1.79	94.46	0.79	0.19	2.29	0.49
4	0.98	92.94	0.71	0.20	4.74	0.44
5	1.26	96.33	0.73	0.19	1.49	—

注:C、H、N、S、O 用元素分析仪测定;P 用 ICP 电感耦合等离子体发射光谱仪分析。

由表 3 可知,经处理后神东矿区 5 种商品煤制成的电容器原料 C 含量大幅提升,普遍在 92% 以上,O 含量也明显降低,H 含量降低,表明经过活化处理后无机矿物被基本脱除,原煤洁净化程度提升,活化过程具有化学脱灰功能^[6]。

3.3 表面形貌

神东矿区 5 种商品煤经过活化-纯化处理后制成的电容器原料表面形貌如图 2 所示,可知未处理原煤表面孔隙率较少且有一定量的无机矿物,处理后孔隙扩展,且无机矿物含量基本消失。

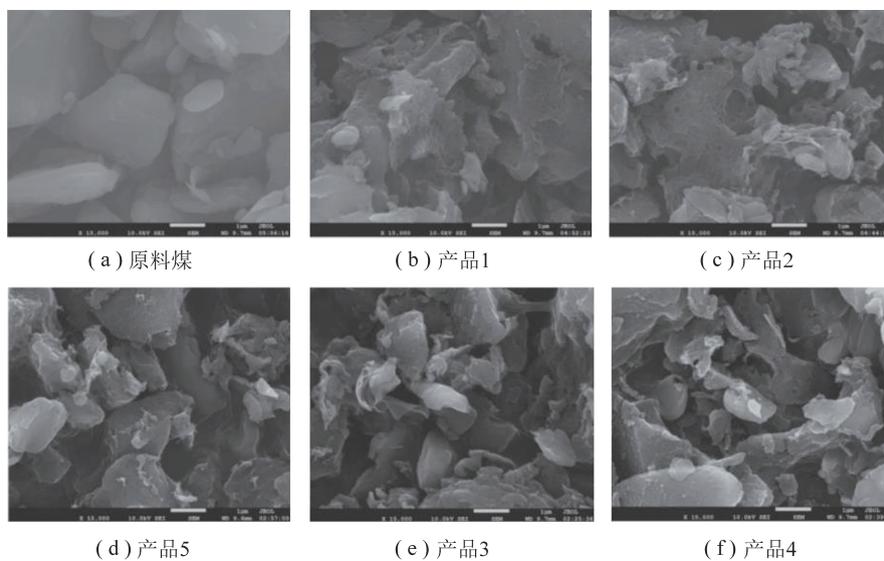


图 2 5 种商品煤经过活化-纯化处理后表面形貌

3.4 电化学性能测试(有机电解液体系)

对 5 种商品煤制备组装成对称型超级电容器的电化学性能进行了系统测试,结果如图 3 所示。

1)循环伏安测试主要判断电容器性能的优劣。曲线所围成的封闭图形越接近矩形,超级电容器的电容特性越好,5 个样品基本都接近矩形,电容特性均良好;此外,曲线所围成的面积越大,容量越高,其中,样品 4 容量最高。

2)恒流充放电测试主要用于计算样品比电容。工作电压一定的条件下,可通过比较横坐标轴的充放电时间判断样品比电容大小。在 1 A/g 电流密度下测试时,样品 4 的充放电时间最长(约为 330 s),因

此比电容最高。

3)交流阻抗测试可用于判断超级电容器的阻抗(阻抗越小,电容特性越好)。通过比较半圆弧,判断电极材料内部电荷转移电阻,其中,样品 2、3、4 的电荷转移电阻明显小于样品 1、5。

4)由各样品在不同电流密度下的比电容值(表 4)可知,电流密度 1 A/g 下样品的比电容值有 4 种样品达 100 F/g,通常在有机电解液下,若比电容值大于 100 F/g,超级电容器的性能较好。因此神东矿区商品煤制得的超级电容器性能较好。此外,容量保持率越高越好,补连塔 2⁻²精煤最高达 75.16%,因此补连塔 2⁻²商品煤可考虑作为电极材料的原料,提高产品价值。

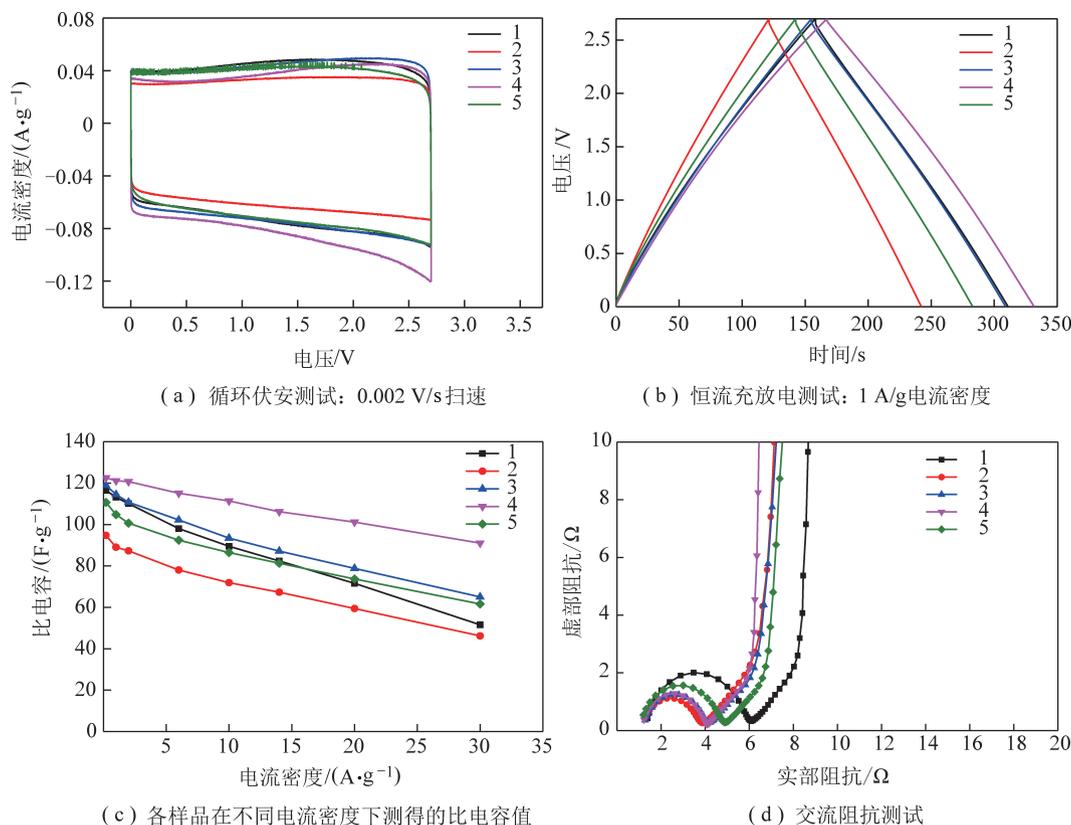


图3 商品煤制备组装的超级电容器的电化学性能

表4 不同电流密度下样品比电容及性能

样品	比电容 / (F · g ⁻¹)						容量保持率/%	
	1 A/g	2 A/g	6 A/g	10 A/g	14 A/g	20 A/g		30 A/g
1	113	110	98	89	82	72	52	45.61
2	89	87	78	72	67	59	46	51.90
3	114	111	102	93	87	79	65	56.81
4	121	121	115	111	106	101	91	75.16
5	105	101	92	86	81	74	62	58.81

4 结 论

1) 处理后神东矿区 5 种商品煤制成的电容器原料 C 质量分数大幅提升, 普遍在 92% 以上, O、H 含量明显降低。经过活化处理后无机矿物基本脱除, 原煤洁净化度显著提升。

2) 神东矿区商品煤制成的超级电容器具有电容量高、阻抗低、比电容值、容量保持率好的显著优点, 且原料产率较高。

3) 电极材料价格高达 10 万元/t 以上, 神东矿区商品煤生产电极材料具有良好的市场前景, 对于提升产品价值、核心竞争力具有重要的战略意义。

参考文献:

[1] 孙仲超. 我国煤基活性炭生产现状与发展趋势[J]. 煤质技术, 2010(7): 49.

[2] 戴伟娣. 我国活性炭行业进出口现状及发展前景探析[J]. 生物质化学工程, 2010(7): 53-55.

[3] 李艳芳, 梁大明, 刘春兰. 国内外活性炭应用发展趋势分析[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(1): 5-8.

[4] 戴伟娣, 孙康. 我国活性炭技术标准研究现状及发展需求分析[J]. 生物质化学工程, 2010(5): 40-43.

[5] 刘银, 程骞, 朱再胜, 等. 煤基活性炭的制备和吸附性能研究[J]. 选煤技术, 2018(10): 60-65.

[6] 侯彩霞, 孔碧华, 樊丽华, 等. 超级电容用煤基活性炭研究[J]. 洁净煤技术, 2017(9): 56-60.