

不同种类生物质制备活性炭电池的研究

徐之升¹, 潘红燕^{2*}

¹合肥市第一中学, 安徽 合肥

²合肥市第八中学, 安徽 合肥

Email: *76376025@qq.com

收稿日期: 2021年6月10日; 录用日期: 2021年7月15日; 发布日期: 2021年7月22日

摘要

以过期的红薯淀粉, 小麦淀粉, 玉米淀粉三种生物质为碳源, 以KOH为活化剂, 经过活化后得到超级电容器用活性炭。采用循环伏安法、恒流充放电和交流电化学阻抗评价了样品的电化学性能以及影响电化学性能的关键因素。结果表明, 以红薯淀粉为碳源制备的活性炭电化学性能最佳, 当电流密度为1 A/g时, 红薯淀粉活性炭样品的比电容高达178 F/g。本实验可对废弃生物质的高值循环利用提供参考。

关键词

超级电容器, 活性炭, 电化学性能, 生物质

Study on Preparation of Activated Carbon Cells from Different Biomass

Zhisheng Xu¹, Hongyan Pan^{2*}

¹Hefei No. 1 High School, Hefei Anhui

²Hefei No. 8 High School, Hefei Anhui

Email: *76376025@qq.com

Received: Jun. 10th, 2021; accepted: Jul. 15th, 2021; published: Jul. 22nd, 2021

Abstract

Using expired sweet potato starch, wheat starch and corn starch as carbon source and KOH as activator, activated carbon for super capacitor was obtained. The electrochemical properties of the samples and the key factors affecting the electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry, constant current charge-discharge and alternating current electrochemical impedance.

*通讯作者。

文章引用: 徐之升, 潘红燕. 不同种类生物质制备活性炭电池的研究[J]. 自然科学, 2021, 9(4): 464-468.

DOI: 10.12677/ojns.2021.94052

The results showed that the activated carbon prepared with sweet potato starch as carbon source had the best electrochemical performance. When the current density was 1 A/g, the specific capacitance of the activated carbon sample was as high as 178 F/g. This experiment can provide the reference for high value recycling of waste biomass.

Keywords

Supercapacitor, Activated Carbon, Electrochemical Properties, Biomass

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着大众环保意识的增强,环保问题逐渐成为我国经久不衰的热门话题。在长久的经济高速发展方针之后,越来越多的人开始意识到日益严重的环境问题已经成为当今人类面临的一个主要威胁。在这其中,为了解决这些当务之急,探索更加环保、更加节约的能源便成为了当代环境科学家们研究的首要问题。生物质是迄今为止最多的可再生能源,然而在发展中国家,生物质的使用主要是非商业性使用,约三分之二的生物质被用来烹饪和加热。生物质在工业中的应用也局限在生物质固有能量的利用,主要以加热获得热量为主要目的。合理、有效的利用生物质可以减少温室气体排放,实现安全、多元化的能源供应。

超级电容器则代表了一种重要的新兴电化学能量储存器件,超级电容器的优点除了绿色环保之外,还拥有着使用寿命长、运行功率高的优点[1][2]。电容器的电极材料以碳材料为主,通过不同的制备工艺,可以得到多种结构的碳材料。传统活性炭原材料有煤、木材和沥青等,随着能源危机的加剧,对绿色环保的要求提高,人们将目光对准了各种生物质材料。因此,寻找各种生物质来制备活性炭在该领域引起了广泛的兴趣。

Song [3]等以稻壳为原料,氢氧化钠为活化剂对其进行改性处理,制得活性炭,并且进一步将该活性炭作为电极材料,研究其电化学性能。Zhang [4]等人使用废弃的梧桐树皮并通过 KOH 使其活化,由此制备出的活性炭表面积达到了 $2141 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Han 等[5]使用葛根制备了一种高性能氮掺杂多孔活性炭,比表面积为 $2321 \text{ m}^2/\text{g}$,在 6 mol/L KOH 电解质中,电流密度为 0.5 A/g 时比电容达到 250 F/g 。

本次实验中使用了其他相似研究中没有考虑到的其他生物质作为实验材料。实验中采取的三种生物质为制备活性炭电极的实验材料:红薯淀粉,小麦淀粉和玉米淀粉。我国是农业大国,红薯,小麦和玉米的年产量远超世界其他国家。这三种生物质是我国非常常见的农作物,优势为价格低廉、产量高、易于获得。为了避免混合研磨不均匀的情况,本次实验使用淀粉而不是作物本身作为实验原材料。制备活性炭所采用的生物质种类五花八门,但鲜有实验采用作物淀粉作为碳源。本实验废物利用,使用过期的红薯淀粉、小麦淀粉及玉米淀粉作为碳源,并采用 KOH 作为活化剂,并对不同碳源制备的活性炭进行了电化学性能比较。

2. 实验

2.1. 实验试剂与仪器

红薯淀粉(璞匠食材),玉米淀粉(安琪酵母股份有限公司),小麦淀粉(上海宝鼎酿造有限公司),氢氧

化钾(天津市富起化工有限公司), PTFE 乳液(日本大金), 导电炭黑(美国 CABOT), 60%盐酸(天津富宇精细化工有限公司); 电化学工作站(CHI660E 上海辰华仪器有限公司), 干燥箱(上海博迅实业有限公司), 管式炉(合肥科晶材料技术有限公司 OTF-1200X), 压片机(上海博迅实业有限公司)。

2.2. 活性炭的制备

取适量的红薯淀粉, 放入烘箱中 60°C 干燥。干燥结束后, 将红薯淀粉放入石英管式炉中, 在氮气的保护下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C , 保温 1 h, 待管式炉降至室温后打开获得黑色碳化物。按照 1:3 的质量比称取碳化后红薯淀粉和氢氧化钾固体。将红薯淀粉和氢氧化钾充分研磨混合后, 均匀放入坩埚中。再将坩埚放入管式炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C , 保温 1 h, 并自然冷却至室温。将烧结后的固体取出后滴加稀盐酸直至 pH 值为 7, 然后过滤并清洗。最后放入干燥箱以 80°C 干燥 12 小时获得红薯基活性炭。使用相同的步骤制备小麦淀粉基活性炭以及玉米淀粉基活性炭。

2.3. 电极制备

将制备好的活性炭、导电炭黑以及 PTFE 以 8:1:1 的质量比均匀混合后; 研磨好后的混合物均匀涂覆在事先裁剪好的 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的泡沫镍上, 然后放入干燥箱以 80°C 干燥 12 小时, 取出后以 10 kPa 的压力压片成型。

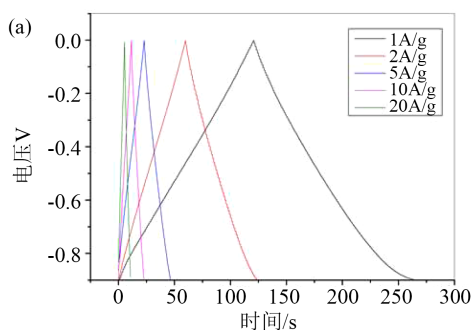
2.4. 电化学性能测试

本实验中对制成的泡沫镍电极采用三电极测试。此三电极含有由上述步骤所制备的活性炭组成的工作电极, 铂片对电极和饱和甘汞电极(SCE)组成; 电解液采用 6 mol/L 的氢氧化钾电解液。测试过程中三电极完全浸没在电解液中。分别对三种生物质基活性炭进行循环伏安法(CV)和恒流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试。

3. 结果与讨论

3.1. 恒流充放电性能

恒流充放电法(Constant Current Charge Discharge), 一说为计时电势法, 是一种非常重要的研究电化学材料的性能的方法。对被测电极不断充、放电, 以此计算电极的充放电技能, 并计算电极的比容量。图 1 显示小麦淀粉基活性炭、玉米淀粉基活性炭和红薯淀粉基活性炭分别在 $1\sim 20\text{ A/g}$ 的电流密度下的恒流充放电性能。如图所示, 三种生物质活性炭电池的充放电曲线均为三角形结构, 属于双电层超级电容器。其中, 小麦淀粉基活性炭的充放电时间和玉米淀粉基活性炭的充放电时间较为接近, 红薯淀粉基活性炭电池的充放电时间最长。因此红薯淀粉基活性炭的比电容最高。同时通过计算, 小麦淀粉基活性炭、玉米淀粉基活性炭和红薯淀粉基活性炭在电流密度为 1 A/g 时的比容量分别为 143、147 和 178 F/g 。



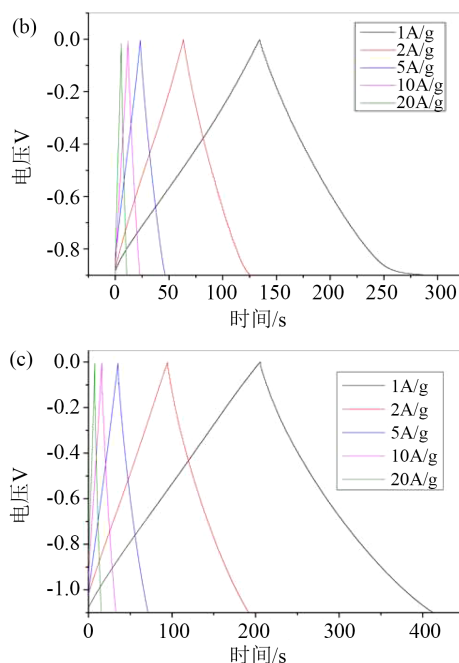
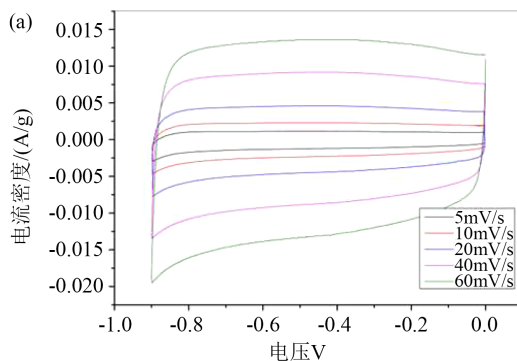


Figure 1. (a) GCD curve of wheat starch-based activated carbon at different current densities; (b) GCD curve of corn starch-based activated carbon at different current densities; (c) GCD curve of sweet potato starch-based activated carbon at different current densities

图 1. (a) 小麦淀粉基活性炭在不同电流密度下的 GCD 曲线; (b) 玉米淀粉基活性炭在不同电流密度下的 GCD 曲线; (c) 红薯淀粉基活性炭在不同电流密度下的 GCD 曲线

3.2. 循环伏安性能

循环伏安法(Cyclic Voltammetry)是一种应用广泛的电化学研究方法。通过控制电极和电势,以三角波形反复扫描,记录电流-电势曲线。这种方法通常用来测量电极反应参数,控制实验步骤,并检测其性能和机理。如图 2 所示,小麦,玉米,红薯淀粉三种生物质基活性炭在不同扫速下的循环伏安曲线,所有样品的循环伏安曲线形状均近似矩形,没有明显的氧化还原峰,说明样品作为电极材料表现出双电层电容特性,这与恒流充放电测试结果是一致的。从图 2 也可以看出随着扫描速率的增大,各样品循环伏安曲线的面积逐渐增大,在设定最大扫描速率条件下曲线仍然呈现较好的矩形。可见,各样品活性炭电极对扫描电压的变化响应较好,电极的内阻很小,可以适应大电流充放电,并具有良好的功率特性。三个样品中红薯基活性炭的循环伏安曲线面积比其他样品更大,表明红薯基样品与其他样品相比,有更高的比容量。



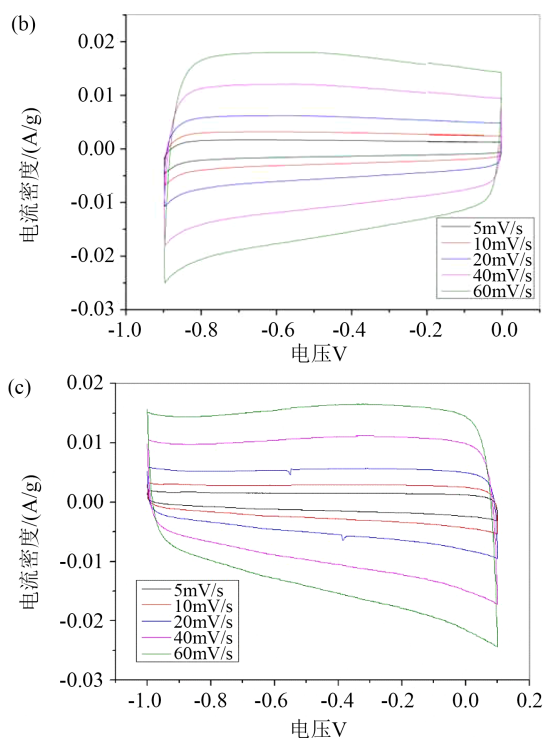


Figure 2. (a) CV curve of wheat starch-based activated carbon at different scanning rates; (b) CV curve of corn starch-based activated carbon at different scanning rates; (c) CV curve of sweet potato starch-based activated carbon at different scanning rates

图 2. (a) 小麦淀粉基活性炭在不同扫速下的 CV 曲线; (b) 玉米淀粉基活性炭在不同扫速下的 CV 曲线; (c) 红薯淀粉基活性炭在不同扫速下的 CV 曲线

4. 结论

以过期小麦, 玉米, 红薯淀粉三种废弃生物质为碳源, 在 800°C 下活化 1 h, 制得高性能活性炭, 依据由制备的样品组装的对称性超级电容器电化学性能测试结果发现, 红薯淀粉基活性炭的电化学性能最好, 当充放电电流密度为 1 A/g 时, 其容量最高可达到 178 F/g 。实验表明, 本研究所用方法简便易行, 且循环利用生物质废物, 具有较高的环保价值, 在超级电容器领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B. (2014) Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science*, **343**, 1210-1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>
- [2] Lin, T., Chen, I.W., Liu, F., *et al.* (2015) Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon of Extraordinary Capacitance for Electrochemical Energy Storage. *Science*, **350**, 1508-1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>
- [3] 宋晓岚, 段海龙, 王海波, 等. 稻壳基活性炭电极材料制备及其电化学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3): 991-995.
- [4] 张涛, 郑明波, 李念武, 等. 梧桐皮制备高比表面积碳材料及其超电容性能[J]. 化工新型材料, 2013, 41(10): 107-109.
- [5] Han, X., Jiang, H., Zhou, Y., *et al.* (2018) A High Performance Nitrogen-Doped Porous Activated Carbon for Supercapacitor Derived from Pueraria. *Journal of Alloys and Compounds*, **744**, 544-551. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.078>