

# 红薯基活性炭的制备及其在不同电解液中的电容性能

孟宸<sup>1</sup>, 潘红燕<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>合肥市第一中学, 安徽 合肥

<sup>2</sup>合肥市第八中学, 安徽 合肥

Email: \*76376025@qq.com

收稿日期: 2021年5月6日; 录用日期: 2021年5月20日; 发布日期: 2021年5月27日

## 摘要

采用普通的生物质红薯制备活性炭, 并组装成双层电容器, 使用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗的表征方法研究所制备的活性炭电极在两种不同电解液中的电化学性能。研究表明: 使用KOH电解液, 电容器的比电容更高; 相比于KOH电解液, 活性炭的比电压在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中更高, 且能量密度更好; 因此需要高电压和高能量密度时, 硫酸盐更适合做超级电容器电解质。

## 关键词

超级电容器, 活性炭, 电化学性能, 红薯

# Activated Carbon Derived from Sweet Potato and Its Capacitance Performance in Different Electrolytes

Chen Meng<sup>1</sup>, Hongyan Pan<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Hefei No. 1 High School, Hefei Anhui

<sup>2</sup>Hefei No. 8 High School, Hefei Anhui

Email: \*76376025@qq.com

Received: May 6<sup>th</sup>, 2021; accepted: May 20<sup>th</sup>, 2021; published: May 27<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

## Abstract

In the experiment, the activated carbon electrodes were prepared from biomass sweet potato and assembled into a double-layer supercapacitor. The electrochemical properties of the prepared activated carbon electrodes in two different electrolytes were studied by cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the specific capacitance of the supercapacitor is higher when KOH electrolyte is used. Compared with KOH electrolyte, the specific voltage and energy density of the activated carbon are higher in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte. Therefore, sulfate is more suitable electrolyte for supercapacitor when high voltage and high energy density are needed.

## Keywords

Supercapacitor, Activated Carbon, Electrochemical Performance, Sweet Potato

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

随着当今社会的发展, 科技以及社会经济水平迅速提高, 人们对能源的消耗同时迅速膨胀, 迫使世界范围内的环境问题出现危机。危机的出现促使了人们开展对先进储能器件的研究。其中, 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。不同于传统电池, 超级电容器具有工艺简单、成本低、充放电效率高、功率密度大和寿命周期长的显著优点。根据储能机理的不同, 超级电容器分为双电层电容器[1]和赝电容器[2], 市场中主要的超级电容器属于双层电容器。双层电容器中电极与电解液之间通过形成双电层来储存电荷, 使其成为能量储存装置。双电层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, 包括石墨、金刚石、富勒烯以及碳纳米管、石墨烯、介孔碳、活性炭、碳气凝胶等, 而活性炭因为其制备简单、拥有较高的比表面积和良好的离子通过速率等优点被广泛应用于超级电容器。

传统活性炭原材料有煤[3]、木材[4]和沥青[5]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。其中以植物为主的生物质材料, 其根、茎、叶、花、果实、种子等不同部位均有制备为活性炭材料的相关研究, 如大豆根、玉米秸秆、银杏叶、榆花、柳絮、紫藤种子等[6] [7]。另外, 还有许多研究关注了采用生物质原料制备的食品材料以及废弃食品用于制备活性炭材料。在食品材料中, 红薯是中国的主食之一, 每年的产量都很大, 且很少见到红薯制备活性炭的报道。因此本文选取红薯粉为原料制备活性炭材料, 既有着广泛的原材料来源, 又有利于废弃食品的再利用。除了电极材料之外, 电解液也是超级电容器的重要组成部分, 为了进一步提高超级电容器的性能, 对于性能优异的电解液的研究则成为重中之重。通常运用双层超级电容器的电解质是有机盐和水系电解质, 其中有机电解质的高成本、低导电性和较低的安全性限制了其在超级电容器中的应用; 而水系电解质由于安全性高、导电性好以及成本低等优点被广泛关注。对于水系电解液, 在酸碱水系电解质中, 工作电压将被限制于 0.6~1.0 V, 不利于电容器能量密度的提高和应用, 因此, 对于宽电位窗的水系电解液的研究成为了关键。本文我们采用了一种成本低效益高的方式, 利用红薯粉作为生物基制备多孔碳薄片, 研究比较了其在

KOH 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  两种不同电解液中的电化学性能。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料以及活性炭制备

#### 2.1.1. 实验试剂与仪器

红薯粉(璞匠食材), 氢氧化钾(85%, 天津市富起化工有限公司), 硫酸钠(99%, 国药集团化学试剂有限公司), PTFE 乳液(60%, 日本大金), 导电炭黑(99%, 美国 CABOT), 泡沫镍, 盐酸(60%, 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)。

#### 2.1.2. 活性炭制备

将红薯粉在管式炉以 5 分钟每摄氏度的速率加热至 500 摄氏度, 碳化烧结 1 小时后自然降温至室温。碳化好的红薯粉和氢氧化钾固体以 1:3 的质量比混合, 并使用研钵研磨至粉末状且均匀混合。再将研磨好的粉末状混合物放入管式炉进行烧结, 管式炉以 5 分钟每摄氏度的速率加热至 800 摄氏度, 恒温 1 小时后自然降温至室温。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 摄氏度干燥 12 小时获得红薯基活性炭。

### 2.2. 电化学性能测试

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 摄氏度干燥 12 小时, 取出后以 10 kPa 的压力压片成型。

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; 电解液分别采用 6 mol/L 的氢氧化钾和 1 mol/L 硫酸钠水系电解液。测试过程中三电极完全浸没在电解液中。分别在 0~1.1 V 和 0~1.8 V 的电压范围内进行循环伏安法(CV)和充放电(GCD), 电化学阻抗谱(EIS)的频率范围为 100 kHz~10 mHz, 所设振幅为 5 mV。根据如下关系通过充放电电流大小计算比电容:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad (1)$$

其中  $I$  代表充放电电流(A);  $\Delta t$  指放电时长(s);  $m$  指红薯基材料的质量(mg);  $\Delta U$  指充放电过程中的工作电势变化(V)。根据获得的电容器电容  $C$  和电容器充放电的电压窗口  $U$ , 可以获得双层超级电容器的能量密度如下:

$$E = \frac{1}{2}CU^2 \quad (2)$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 循环伏安性能

受到电极材料和电解液成分的影响, 活性炭所展现出的电化学性能有所不同, 这种差异与电解液中离子的导电率大小、离子大小、电解液本身性质、是否与电极材料反应等多种因素相关。我们研究了超级电容活性炭在 1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中的性能, 并与其在 6 mol/L 的 KOH 溶液中所展现的性能做了比较。

图 1 为所制备的红薯基活性炭电极在不同电解液中的循环伏安曲线。在电位窗口范围内, 各曲线均没有出现较为明显的氧化还原峰, 即表明该电极的电容主要由双电层提供。图 1(a)、图 1(b)分别为所制备电极在 KOH、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中的循环伏安曲线。从曲线可以看出, 两种水系电解质中的 CV 曲线均为矩形, 同扫描速度下, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的稳定电流比 6 mol/L 的 KOH 电解液中小, 比电容低, 产生这一现象的主要原因是 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的浓度比 KOH 溶液浓度低, 因此能自由活动的电解质离子相对较小; 另一方面是因为 OH<sup>-</sup> 的溶剂化离子更小, 也就能更好的利用电极材料中的多孔结构。

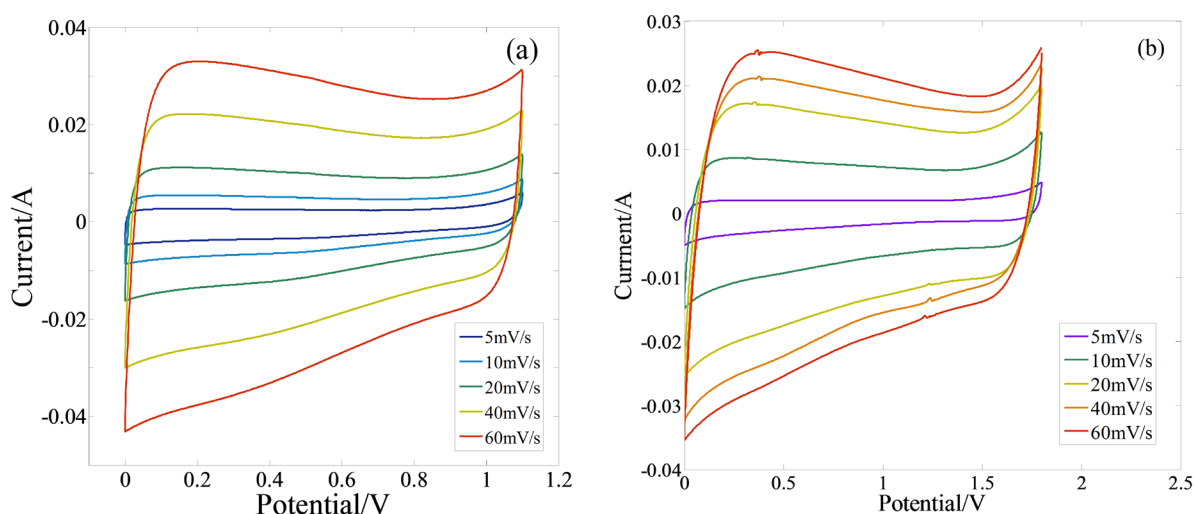


Figure 1. Cyclic voltammetry curves of sweet potato based activated carbon in different electrolytes ((a) 6 mol/L KOH solution, (b) 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution)

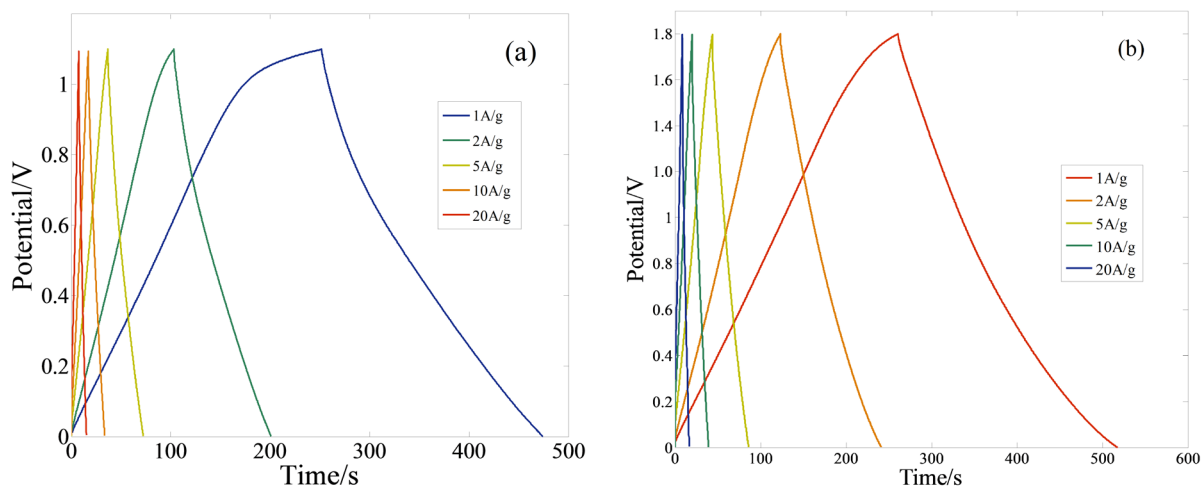
图 1. 红薯基活性炭电极在不同电解液中的循环伏安曲线((a) 6 mol/L KOH 溶液, (b) 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液)

### 3.2. 恒流充放电性能

图 2 为不同电流密度下红薯基活性炭电极的恒流充放电曲线。两组充放电曲线都成近似三角形的对称分布, 说明都具有良好的可逆性。充放电曲线较规则的等边三角形都有一定程度的弯曲, 这可能是由于红薯粉活化过程中生成了一些活性基团, 这些基团在充放电过程中形成了赝电容。通过公式(1)计算, 在 1 A/g 电流密度下, KOH 电解液中电极材料比电容为 203 F/g, 高于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的 138 F/g。并且各个电流密度下, KOH 电解液中电极材料比电容都更高, 这与 KOH 溶液浓度更高和 OH<sup>-</sup> 的溶剂化离子更小都有关系; 这与循环伏安特性测试结果是一致的。同时从两种电解液中充放电曲线比较可以看出, 相比于 KOH 电解液 1.1 V 放电电压, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中电极材料的放电电压明显增高, 达到 1.8 V, 通过公式(2)计算, 在 1 A/g 电流密度下, KOH 电解液中电极材料能量密度为 17.1 Wh/kg, 而 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中能量密度增加到 31.1 Wh/kg; 这是由于电极材料在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中具有更高工作电压。

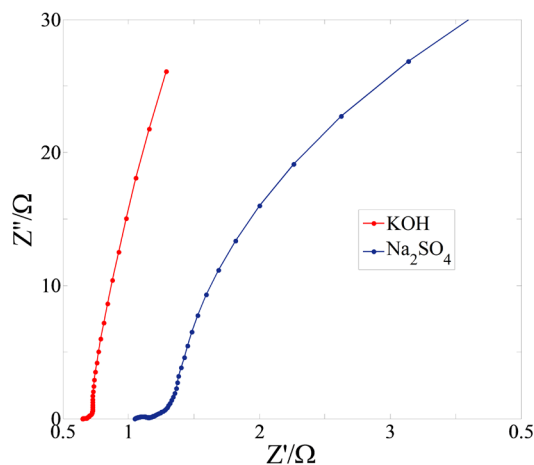
### 3.3. 交流阻抗性能

图 3 为所制备活性炭在不同电解液中的交流阻抗曲线图。活性炭材料本身的比表面积、孔径分布、电解液的电导率及电解质离子的大小都会影响其阻抗。阻抗谱在实轴上的截距一般认为是电解液本体的电阻大小, 从图 3 看出, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液的电阻要大于 KOH 电解液, 这与 KOH 溶液电导率较大相一致。同时 KOH 电解液交流阻抗曲线的低频区与阻抗实轴越趋近于垂直, 表示该电解液中电极的电容性很好, 这与前面循环伏安与充放电测试结果是一致的。



**Figure 2.** The galvanostatic charge-discharge curves of sweet potato based activated carbon in different electrolytes ((a) 6 mol/L KOH solution, (b) 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution)

**图 2.** 红薯基活性炭电极在不同电解液中的恒流充放电曲线((a) 6 mol/L KOH 溶液, (b) 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液)



**Figure 3.** Impedance Nyquist plots of sweet potato based activated carbon in different electrolytes (100 kHz~10 mHz)

**图 3.** 红薯基活性炭电极在不同电解液中的交流阻抗曲线(100 kHz~10 mHz)

#### 4. 结论

本实验中, 我们采用了绿色环保且原料充足的的红薯粉作为生物质材料, 采用了 KOH 活化法探究了红薯基活性炭在两种不同电解液中的性能。通过实验、测量和计算, 红薯基活性炭在 KOH 电解液中的比电容为 203 F/g, 能量密度为 17.1 Wh/kg; 而在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的比电容为 138 F/g; 能量密度增加到 31.1 Wh/kg。通过比较所制备电极在两种不同电解液中的电化学性能, 得出结论: 材料在 KOH 电解液的比电容更大, 而在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的能量密度更高; 这是由于电极材料在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中具有更高的工作电压。

#### 参考文献

- [1] 王永芳, 左宋林. 含磷活性炭作为双电层电容器电极材料的电化学性能[J]. 物理化学学报, 2016, 32(2): 481-492.
- [2] 乔志军, 李宏伟, 于镇洋, 赵潭. 赝电容器用纳米多孔电极的制备与性能优化[J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(4): 47-52.

- [3] Teng, H., Yeh, T.S. and Hsu, L.Y. (1998) Preparation of Activated Carbon From bituminous Coal with Phosphoric Acid Activation. *Carbon*, **36**, 1387-1395. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4)
- [4] Volperts, A., Dobeles, G., Zhurinsk, A., *et al.* (2017) Wood-Based Activated Carbons for Supercapacitor Electrodes with a Sulfuric Acid Electrolyte. *New Carbon Materials*, **32**, 319-326. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60125-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60125-2)
- [5] Guan, T.T., Zhao, J.H., Zhang, G.L., *et al.* (2018) Insight into Controllability and Predictability of Pore Structures in Pitch-Based Activated Carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **271**, 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.036>
- [6] 邓筠飞, 杜卫民, 王梦瑶, 位庆贺. 基于玉米秸秆合成的多孔生物质炭材料及其电化学储能[J]. 应用化学, 2019, 36(11): 1323-1332.
- [7] Li, Y.J., Wang, G.L., Wei, T., Fan, Z.J. and Yan, P. (2016) Nitrogen and Sulfur Co-Doped Porous Carbon Nanosheets Derived from Willow Catkin for Supercapacitors. *Nano Energy*, **19**, 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.038>