

玉米淀粉基碳微球的制备及电化学性能的研究

屈永浩 张志杰 陈菲菲 李庆余 黄有国 王红强*

(广西师范大学广西低碳能源材料重点实验室, 桂林 541004)

摘 要 以玉米淀粉为原料, 经过乙酸镍处理后在不同温度下碳化, 再用 KOH 对碳化材料进行活化, 得到玉米淀粉基碳微球, 该材料可做成超级电容器。采用扫描电子显微镜(SEM)对实验样品形貌进行表征, 并且进行了循环伏安、恒流充放电等电化学性能测试。SEM 结果显示, 原料玉米淀粉呈片状, 而实验制得的玉米淀粉基碳微球具有良好的球形外貌, 表面光滑平整。电化学性能结果显示, 经 900℃ 碳化并活化后的玉米淀粉基碳微球表现的电容特性最佳。在 6mol/L KOH 电解液中, 200mV/s 的扫描速度下, 其循环伏安曲线仍能保持高度类矩形形状; 在电流密度为 1A/g 恒流充放电下, 其比容量高达 116F/g, 且经过 500 次充放电循环后, 依然保持初始值的 98% 的比电容。结果表明, 乙酸镍能促进淀粉球很好地形成球状的碳微球, 且活化后的玉米淀粉基碳微球表面粗糙, 产生了多孔结构, 比表面积增大, 电化学性能大大提高。

关键词 玉米淀粉, 高温固相, 玉米淀粉基碳微球, 超级电容器

Preparation and electrochemical performance of corn starch-based carbon microsphere

Qu Yonghao Zhang Zhijie Chen Feifei Li Qingyu Huang Youguo Wang Hongqiang

(Key Laboratory of Low-Carbon Energy Materials of Guangxi, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

Abstract Corn starch was used as raw material, after carbonation the sample was activated by KOH. The corn starch-based carbon microspheres were made to the supercapacitor. The morphology of material was characterized using scanning electron microscope(SEM), carried out cyclic voltammetry, constant current charge and discharge, and other electrochemical performance test. The results of SEM showed that the original starch was flake, the microspheres had good spherical appearance and smooth surface. The results of electrochemical performance showed that the microspheres prepared by carbonation at 900℃ and then activating had the best capacitance characteristics. It showed good capacitance in 6mol/L KOH electrolyte, and the cyclic voltammetry curve also remained as height was a rectangular shape at a scanning rate of 200mV/s. When the constant current charging-discharging which the current density was 1A/g, the specific capacity was up to 116F/g and the capacitive retention ratio also was 98% after 500cycles. The results indicated that nickel acetate can promote the formation of spherical carbon microspheres, and after activation the microsphere surface was rough, resulting in porous structure, the specific surface area increased and the electrochemical performance was greatly improved.

Key words corn starch, high temperature solid phase, corn starch-based carbon microsphere, supercapacitor

近年来, 新能源的开发利用主要集中在风能、水能、太阳能、氢能、核能、潮汐能等^[1], 但这些新能源都具有间歇性、能量密度小等缺点。所以, 开发高容量、高效力、寿命长的储能装置就显得十分重要^[2], 其中超级电容器、电池等储能装置的研究备受关注。超级电容器以其高于电池的功率密度、高于传统静

电电容器的能量密度, 以及结构相对简单、充放电快速、对环境友好、适用范围广、循环使用寿命长等优点, 受到人们的青睐^[3-6]。超级电容器不仅具有电容器的高功率密度和快速充放电的特点, 同时也具有电化学电池的储能特性, 是介于传统电容器和电池之间的储能装置, 也是一种应用广泛的理

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划(桂科 AA16380042; 20150106-3; 桂科攻 1598008-14); 国家自然科学基金(51474110)

作者简介: 屈永浩(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事石墨相关材料的研究。

联系人: 王红强。

想电源^[7-10]。

目前,商业化的超级电容器的电极材料主要为碳材料。在超级电容器碳基电极材料中,碳微球是一种新型的碳材料^[11-14],它是一种直径非常小的球形或椭圆形碳颗粒,按形貌结构特征可分为多孔碳微球^[15]、空心碳微球^[16]、核壳结构碳微球^[17]、实心硬碳微球和胶状碳微球^[18]等。由于碳微球具有较好的结构稳定性、化学稳定性和流动性能,其应用范围十分宽阔,不仅可以用作锂离子电池负极材料,还可以用作超级电容器的电极材料^[19-20]。碳微球结构稳定、导热导电性良好,而且还具有流动性,在电极制备过程中能与导电剂、粘结剂较容易的混合均匀,利于制备出高密度的碳电极。碳微球的球形颗粒之间存在空隙,这非常有利于电解液在电极材料之间的流动,使电极材料与电解液得到充分的浸润,更有利于双电层的形成^[20]。

玉米淀粉来源广泛、价格低廉又是可再生能源。所以,使用玉米淀粉为原料制备玉米淀粉基碳微球非常有意义,不仅在一定程度上缓解了化石能源危机,还能促进农业经济的发展。本研究以玉米淀粉为原料,乙酸镍作为淀粉石墨化促进剂,通过高温固相法制备碳微球,并根据对玉米淀粉和处理淀粉在不同碳化温度下得到的玉米基碳微球进行实验表征,分析了样品的结构和性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:玉米淀粉(90%),阿拉丁;乙酸镍(98%),西陇科学股份有限公司;氢氧化钾(99%),西陇科学股份有限公司;聚四氟乙烯(60%),广州松柏有限公司;乙炔黑(99%),天津星龙泰化工产品科技有限公司;乙醇(98%),西陇科学股份有限公司;浓盐酸(36%),西陇科学股份有限公司。

仪器:电化学工作站(IM6),环球分析测试仪器有限公司;管式炉(OTF-1200X),合肥科晶材料技术有限公司;磁力搅拌器(85-1A),四川中浪科技有限公司;鼓风干燥箱(DHG-9053A),上海和呈仪器制造有限公司;手套箱[Universal(2440/750/900)],米开罗那;冷冻干燥箱(FD-1-50),北京博医康实验有限公司;LAND型电池测试系统(CT2001A),蓝博测试设备有限公司;

1.2 玉米淀粉前期处理

将1.5g乙酸镍($C_4H_6O_4Ni \cdot 4H_2O$)、16mL去离子水、10g玉米淀粉加入烧杯中,搅拌均匀后放入

65℃的恒温油浴锅中40min进行糊化处理;最后将样品转移至冷冻干燥箱干燥,得到淀粉与乙酸镍复合干燥样品。相同操作条件下不加乙酸镍制备得到玉米淀粉干燥样品。

1.3 玉米基碳微球的制备

将淀粉与乙酸镍复合干燥样品放入烧舟后转移至管式炉,在氩气气氛下从室温以2℃/min升至300℃,再以1℃/min升至400℃,再以2℃/min分别升至400℃、600℃、800℃、900℃,烧结并保温3h,最后自然降至室温。然后用浓盐酸除去单质镍($V_{HCl}:V_{H_2O}=1:2$)。最后用去离子水洗至中性,抽滤干燥,最终得到玉米基碳微球。玉米淀粉干燥样品以同样的条件在900℃下烧结,保温,最后降至室温,得到玉米淀粉碳材料。

1.4 玉米基碳微球的活化

按照碱碳比为2:1的比例,将上述制得的玉米基碳微球1.5g和3g KOH加适量去离子水混合均匀;再用磁力搅拌器搅拌12h后放置于80℃鼓风干燥箱干燥,得到中间相碳微球/KOH均匀混合物;随后放入氩气保护的管式炉中进行活化,以1℃/min的升温速率,从室温升至850℃,并在此温度保温1.5h;然后自然降温到室温后取出;用去离子水洗至中性,抽滤干燥,过200目筛网,得到活性玉米基碳微球,保存待用。

1.5 超级电容器的制备和测试

1.5.1 电极的制备和组装

准确称取质量比为8:1:1的活性玉米基碳微球(活性物质)、聚四氟乙烯(PTFE,粘结剂)乙炔黑(AB,导电剂);以乙醇作为溶剂每隔2h依次分别加入PTFE、乙炔黑、活性玉米碳微球,在85-1A型磁力搅拌器上均匀搅拌使三者混合均匀;然后加热除去乙醇使其变成棉絮团状;再将其压成约0.2mm厚的薄片,并剪成直径为12mm的极片;然后放置在80℃的鼓风干燥箱中干燥备用。以干燥后的质量相近的极片作为超容的两电极极片,配制6mol/L的KOH作为电解液,以聚酯纤维作为隔膜,将其组装成2025型扣式电池(以扣式电池作为两电极研究超级电容器的性能是常见的利用手段),置于室温下静置12h待用。

1.5.2 电化学性能检测

(1)室温下,在0.05~1.2V电压范围内,100mA/g的电流密度下,采用LAND型电池测试系统对上述制得的玉米基碳微球电极材料的循环性能进行测试。

(2)本实验在 IM6 型电化学工作站上对上述制得的玉米基碳微球电极材料进行循环伏安法(CV)、交流阻抗(ELS)及恒流充放电测试。

本研究中,超级电容器的比电容可利用恒流充放电曲线,根据公式(1)计算。

$$C = (I \cdot \Delta t) / (m \cdot \Delta V) \quad (1)$$

式中, C 为超级电容器比电容, F/g ; I 为放电电流, A ; Δt 为放电时间, s ; m 为电极活性物质的质量, g ; ΔV 为放电电压区间, V 。

2 结果与讨论

2.1 玉米基碳微球形貌分析

图 1 为不同碳化温度下的碳微球活化前后的 SEM 图。

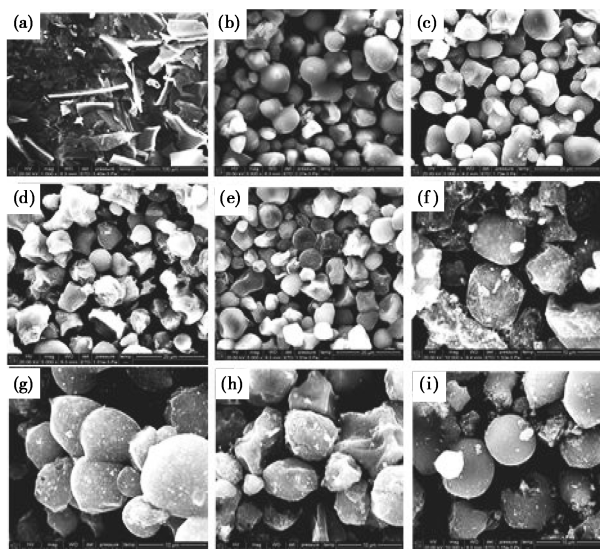


图 1 不同碳化温度下的碳微球活化前后的 SEM 图

[(a)玉米淀粉;(b)碳化 400℃;(c)碳化 600℃;
(d)碳化 800℃;(e)碳化 900℃;(f)活化 400℃;
(g)活化 600℃;(h)活化 800℃;(i)活化 900℃]

图 1(b)、(c)、(d)、(e)分别为玉米淀粉在不同碳化温度下的样品形貌图。图 1(a)是未经乙酸镍催化碳化的玉米淀粉形貌,可见其呈片状形状。图 1(b)是乙酸镍处理的淀粉在 400℃下得到的碳微球 SEM 图,可见其具有良好的球形外貌,表面光滑平整;图 1(c)、(d)、(e)是经乙酸镍处理的玉米淀粉分别在 600℃、800℃、900℃下碳化得到的碳微球,可见其仍能很好地保持球形形貌,但表面开始出现凹陷和凸起并随温度升高依次增多。图 1(f)、(g)、(h)、(i)分别是经乙酸镍处理后的淀粉在不同碳化温度下经过活化后的碳微球 SEM 图。由图可见,经过 KOH 活化后的碳微球,依然能保持球形外貌,

说明淀粉经过乙酸镍处理后得到的碳微球具有较好的热稳定性;其表面不再光滑平整,出现了不规则的细小颗粒,表面粗糙,说明 KOH 活化处理有效改善了碳微球的微观结构,从而使电解液离子在充放电过程中更容易扩散,有利于双电层的形成。

2.2 超级电容器电化学性能分析

2.2.1 循环伏安性能测试

图 2 为不同碳化温度下制得的碳微球经过活化后在扫描速率为 50mV/s 下的循环伏安(CV)曲线图。由图可见,活化后的玉米基碳微球的循环伏安曲线都更接近理想矩形形状,这是典型的双电层电容行为,具有较好的可逆性,且循环伏安曲线覆盖的面积都明显增大,说明比电容值得到很大的提升。

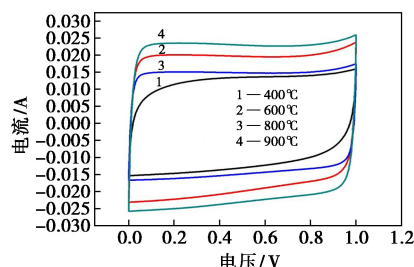


图 2 不同碳化温度下碳微球活化后在 50mV/s 下的 CV 曲线图

图 3 为 900℃碳化温度下碳微球活化后在不同扫描速度下的 CV 曲线图。可图可知,900℃碳化制得的碳微球活化后在 50mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线能保持最理想的矩形形状,表现出优秀的电容特性;即使在 200mV/s 的扫描速率下也能持续保持良好的理想矩形特征,直到扫描速率达到 500mV/s 时才稍偏离矩形形状,呈橄榄球状。这充分说明 900℃碳化温度下制得的碳微球超级电容器非常适合快速充放电,且电解液离子在电极材料中所受到的阻力较小,离子能快速在电极材料中穿梭,快速建立双电层。而其他碳化温度下的碳微球的结构可能对电解液离子的阻力较大,双电层不容易建立起来,因而电容特性较差。活化后玉米基碳微球都表

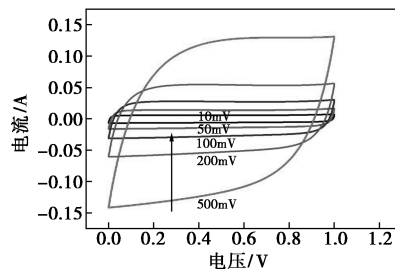


图 3 900℃碳化温度下碳微球活化后在不同扫描速度下的 CV 曲线图

现出相对较好的电容特性,结合 SEM 图分析,这可能是 KOH 活化对碳微球进行表面结构修饰的结果,从而改善了材料的电容特性。

2.2.2 恒流充放电性能测试

超级电容器在 0.01~0.8V 的电压范围内,在 1A/g 的电流密度下进行恒流充放电测试结果见图 4。

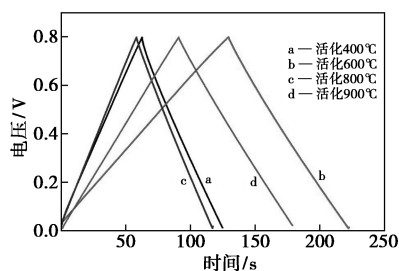


图4 不同碳化温度下碳微球活化后在 1A/g 电流密度下的恒流充放电曲线图

由图可见,经过 KOH 活化后的碳微球在 1A/g 电流密度、不同碳化温度下的充放电曲线都能呈现良好的线性关系,并且三角对称性良好,呈等腰三角形形状;且根据式(1)计算,900℃碳化制得的碳微球性能最好,经过活化后,其比电容可高达 116F/g。说明了活化后的碳微球的充放电可逆性良好,表现出优异的电容特性。

2.2.3 循环性能测试

不同温度碳化制得的碳微球经过 KOH 活化后在 1A/g 的电流密度的循环性能测试结果见图 5。

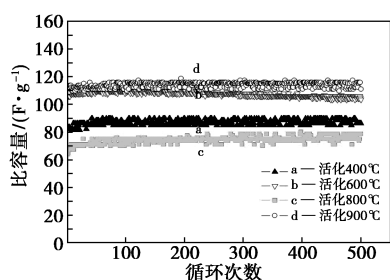


图5 不同碳化温度下的碳微球活化后在 1A/g 电流密度下的循环性能图

由图 5 可见,活化后的碳微球电极材料在循环 500 次后放电比容量没有很明显的衰减,比电容仍然保持在 98% 左右。结合 SEM 图可知,活化后的碳微球表面粗糙孔数量较多,有利于更多离子的嵌入,因此比电容提高。循环测试结果表明 KOH 活化后的碳微球比电容明显增加,900℃的碳微球活化后比容量循环曲线趋于直线,表现出其良好的循环稳定性。

2.2.4 交流阻抗性能测试

图 6 为不同碳化温度下和 900℃活化前后的碳微球交流阻抗图。

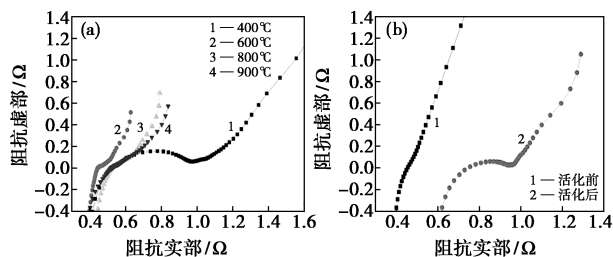


图6 不同碳化温度下的碳微球(a)和 900℃活化前后的碳微球(b)交流阻抗图

图 6(a)给出了不同碳化温度下制得的碳微球活化前后的交流阻抗测试结果。由图可知,600℃、900℃的碳微球在高频区均出现明显的半圆弧形,并且 600℃的半圆直径明显大于 900℃的半圆直径,说明 600℃的碳微球电容器的电荷转移电阻较大。

通过图 6(b)为 900℃活化前后碳微球的交流阻抗曲线的对比图。由图可知,经 KOH 活化后,碳微球的阻抗谱图高频区半圆结构不明显,表明经过 KOH 活化后碳微球杂质含量较少,没有引起较大的电荷转移电阻;低频区与实轴成的直线接近 90°,说明电解液离子在电极材料孔隙扩散内阻也很小,表现出纯粹电容特性。活化前可以看到接触内阻明显比活化后的大,说明活化后接触内阻得到改善,证明材料的润湿性得到提高。

3 结论

本研究以玉米淀粉为原料制成玉米基碳微球,对碳化后的碳微球用 KOH 进行活化处理。实验结果表明,900℃下碳化并活化后的碳微球电容性能最佳。在扫描电镜下可以看到活化后碳微球仍能保持较好的球形形貌,以 200mV/s 的高速扫描得到的循环 CV 曲线依旧保持良好的理想矩形形状;在电流密度为 1A/g 时,其比容量高达 116F/g,且经过 500 次充放电循环后,容量保持率依然达到 98%。综上所述,玉米基碳微球是一种发展前景看好的超级电容器电极材料。

参考文献

- [1] Manzano-Agugliaro FG, Zapata-sierra A, Gilc, et al. Scientific production of renewable energies worldwide: an overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18: 134-143.

(下转第 93 页)