

棉秸秆制备活性炭及其电化学性能

邱书伟¹ 马 琰¹ 吴 蕾¹ 程群淑¹ 曹小利² 任铁真^{1,2}

(1.巴音郭楞职业技术学院,库尔勒 841000;2.河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘 要 以棉秸秆为原料,KOH 和 K_2CO_3 混合碱为活化剂采用两步法制备活性炭,通过 X 射线衍射、拉曼光谱、扫描电镜和 N_2 吸附/脱附等手段对材料结构和形貌进行表征;通过恒电流充放电进行电化学性能测试,热重和质谱进行表面化学分析。结果表明:与单一碱活化相比,用混合碱处理的样品显示了良好的电化学性能。

关键词 超电性能,棉秸秆,活化,混合 KOH 和 K_2CO_3

Preparation of ACs from cotton stalk and their electrochemical performance

Qiu Shuwei¹ Ma Yan¹ Wu Lei¹ Cheng Qunshu¹ Cao Xiaoli² Ren Tiezhen^{1,2}

(1.Bayingol Vocational and Technology College,Korla 841000;2.School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology,Tianjin 300130)

Abstract The active carbon materials (ACs) derived from cotton stalks were prepared by two-step synthesis method used the activators of KOH and mixed KOH and K_2CO_3 . XRD, raman spectra, SEM, nitrogen adsorption-desorption isotherm were employed to analyze the structure and morphology of samples. The electrochemical properties were monitored with the cyclic voltametry and charging-discharging test. Surface chemical analysis was performed by thermogravimetry analysis coupled with mass spectrometry (TG-MS). Comparing with AC activated with KOH, the prepared sample with mixed KOH and K_2CO_3 displayed high electrochemical performance.

Key words supercapacitor, cotton stalk, activation, mixed KOH and K_2CO_3

生物质作为活性炭碳源,具有来源丰富、价格低廉、无污染、不含有重金属或有机毒物等优点,但其制备的活性炭微孔和介孔比较少,比表面积相对较低,会直接影响到活性炭的电化学性能,因此必须经过一定程度的活化。常用的活化剂有 H_3PO_4 、KOH、 $ZnCl_2$ 和 K_2CO_3 等,其中性能比较优异的是 KOH 和 NaOH, Gopiraman 等^[1] 以玉米纤维、玉米叶和玉米棒为原料,以两倍质量的 NaOH 为活化剂制得活性炭,其中玉米棒比表面积高达 $3475m^2/g$,在 $1.0mol/L H_2SO_4$ 中, $5mV/s$ 下比电容为 $575F/g$; Gao 等^[2] 以浒苔为原料使用 KOH 为活化剂,在碱炭比为 2 时制备活性炭,比表面积达 $2283m^2/g$,比电容达 $296F/g$,在高电流密度 $30A/g$ 下,比电容达 $152F/g$ 。由于 KOH 具有很强的渗透力和插层作用,进入碳层,易形成微孔^[3],一定程度上限制了离子的自由出入^[4],加之其具有强的腐蚀性、后续工艺

处理复杂、活化过程产生钾存在的安全隐患,作为活化剂有一定的局限性, K_2CO_3 具有良好的活化及扩孔作用,有助于电容特性的发挥, Xu 等^[5] 使用水热法,以胡桃壳为碳源,在 K_2CO_3 和碳化物的质量比为 1 时制得活性炭,其比电容在 $0.5A/g$ 下达到 $255F/g$ 。

本研究使用混合碱工艺制备棉秸秆基活性炭,该工艺有效地降低了碱的用量,与芦苇基活性炭材料对比表明,当电流密度为 $0.5A/g$ 时,棉秸秆活性炭的电极放电比电容为 $199F/g$,与单一碱活化的棉秸秆相比,显示出棉秸秆活性炭的优异电化学特性。

1 实验部分

1.1 材料的制备

以新疆巴州地区棉秸秆和芦苇为碳源。将采集的棉秸秆、芦苇秆表面处理干净,鼓风干燥箱中 $80^\circ C$ 下干燥 24h 后研磨成粉, N_2 庇护下放入回转式

基金项目:新疆自然科学基金(2016D01A009)

作者简介:邱书伟(1971-),女,硕士,副教授,主要研究方向为石油和化工材料。

联系人:任铁真,博士,教授,主要研究方向为催化剂和新材料。

电阻炉内胆中在 25~500℃ 区间内梯度升温, 500℃ 下保持 2h, N_2 氛围中冷却至室温, 得到膨化棉秸秆炭化样(CSC)及芦苇秆炭化样(LWC)。CSC 分别以 KOH、KOH 与 K_2CO_3 混合碱作为活化剂, 按一定比例混合后分别置于回转式电阻炉中, N_2 庇护下 700℃ 煅烧 1h, 通 N_2 下冷却至室温, 制得两步活化产物 X、L 系列; 作为对比样的 LWC, 以 KOH 与 K_2CO_3 混合碱作为活化剂, 按一定比例混合后置于回转式电阻炉中, 在 700℃ 和 800℃, N_2 保护下煅烧 1h, 冷却至室温收集, 制得两步活化产物 W-1 和 W-2。得到的系列产物经 1mol/L HCl 清洗、中和、三重水涤荡至 pH 呈中性后放入烘箱中干燥 24h, 得到多级孔碳, 制得的试样见表 1。

表 1 样品与纯碱及混合碱的比例

样品	碳化物	KOH	K_2CO_3	(KOH+ K_2CO_3): 碳化物	温度/ ℃
W-1	芦苇基	1	1	1:5	700
W-2		1	1	1:5	800
X-0	棉秸秆基	—	—	0:1	700
X-8		1	—	1:5	700
L-8		1	1	1:5	700

1.2 仪器

X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型), Bruker 公司; 扫描电镜(SEM, JSM-6490LV 型), 日本电子公司; 透射电子显微镜(TEM, TecnaiG2 F20200kV 型), FEI 公司; 比表面与孔隙度分析仪(NOVA2000e 型), Quantachrome Instruments 公司; 拉曼光谱仪(RL, HR800 型), 日本 Horiba 公司; 热重质谱仪(TG-MS, STA 409-Skimmer 型), 德国 NETZSCH 公司; 电化学工作站(CHI660C 型), 上海辰华仪器有限公司。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

2.1.1 XRD 分析

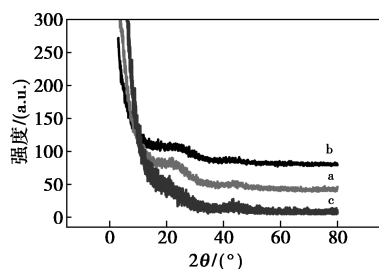


图 1 X-8(a)、L-8(b)和 CSC(c)的 XRD 谱图

X-8、L-8 和 CSC 的 XRD 谱图见图 1。由图可知, X-8、L-8 和 CSC 的 XRD 谱图相对比较平滑, 但可以明显看到石墨在 26° 和 42° 的特征峰, 说明石墨层依然存在, 活性炭(AC)石墨状微晶呈随机分布, 其结晶度很低, 样品呈无定形结构^[6], 该结构有助于离子的进出以及有利于能量的储存^[7]。

2.1.2 RL 分析

X-8、L-8 和 CSC 的 RL 谱图见图 2。由图可知, 具有碳材料的 D 峰(约 1300 cm^{-1} 处)和 G 峰(约 1600 cm^{-1} 处)^[7-8]。说明制备的活性炭存在缺陷和不规整性, 代表碳的 sp^2 键结构的 G 峰, 表明材料的部分石墨化或部分氧化^[9], 进一步提高了活性炭的超电性能^[10]; 由图 2 得到 X-8、L-8 和 CSC 的峰强比(I_D/I_G)值分别为 0.66、0.58 和 0.75, 数值都较低, 表明活性炭材料都具有较高的石墨化程度, L-8 的值最低, 说明 KOH 和 K_2CO_3 混合活化剂活化的碳样比单一用 KOH 活化的碳样的石墨化程度高。

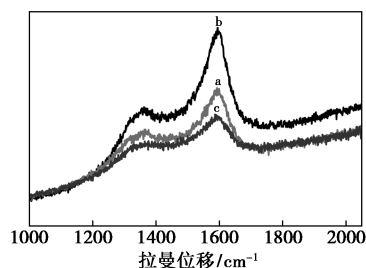
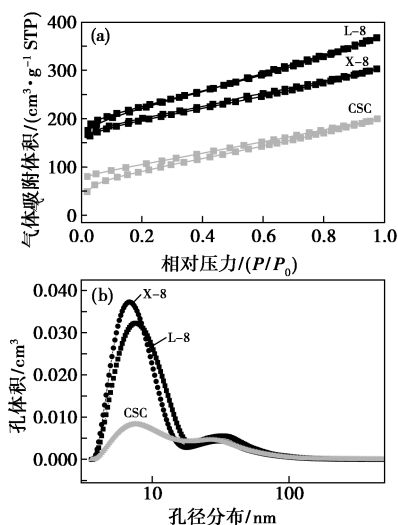


图 2 X-8(a)、L-8(b)、和 CSC(c)的 RL 谱图

2.1.3 N_2 吸附/脱附性能分析

X-8、L-8 和 CSC 的 N_2 吸附/脱附等温线和相对应的孔径分布情况见图 3。由图可知, 三者的等温线分别属于 I 和 IV 型^[11-14]。由图 3(a)可知, 在相

图 3 X-8、L-8 和 CSC 的 N_2 吸附/脱附等温线(a)和相对应的孔径分布图(b)

对压力小于 0.1 时, N_2 吸附等温线上升较快, 主要由微孔构成, 在相对压力 0.1~1.0 范围内, 上升较缓慢, 由介孔构成; 在相对压力 0.5~0.9 之间有不明显的 H4 型滞后环, 其为典型的裂缝孔隙类型^[14], 说明发生了毛细管凝聚现象, 也说明存在介孔结构; 由图 3(b) 可知, X-8 和 L-8 的主峰分别约在 0.67nm 和 0.79nm 处, 说明这两个样品主要为微孔分布, 在 2.9nm、3.4nm 左右出现了大宽峰, 说明具备介孔结构, 在 CSC 中可以看到微孔和介孔处较低的两个分部峰下有孔出现。

X-8、L-8 和 CSC 的吸附特性数据见表 2。由表可知, 同样的充碱比例, KOH 和 K_2CO_3 混合活化样品的比表面积较优于只有 KOH 活化的样品, 平均孔径也稍大, 炭化样的比表面积和孔容都相对很小, 孔径分布更大。陈香等^[15] 利用棉秸秆分别使用 KOH 及 KOH/NaOH 作活化剂, 炭碱比分别为 1:4 和 1:1:3, 制得活性炭比表面积分别为 $1686m^2/g$ 和 $2417m^2/g$, 孔隙以微孔为主, 平均孔径分别为 1.75nm 和 1.86nm, 说明 K_2CO_3 具有有效扩孔作用。

表 2 样品的比表面积和空隙结构参数

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
X-8	658	0.981	2.42
L-8	728	0.978	2.84
CSC	332	0.309	3.73

2.1.4 SEM 分析

X-8、L-8 和 CSC 的 SEM 图见图 4。由图可知, CSC 主要以大块炭的形状存在, 内部排列疏松, 表面有很浅的大面积孔, 这是由棉秸秆经高压膨化且炭化后形成的蓬松结构引起的; X-8 表面出现了部

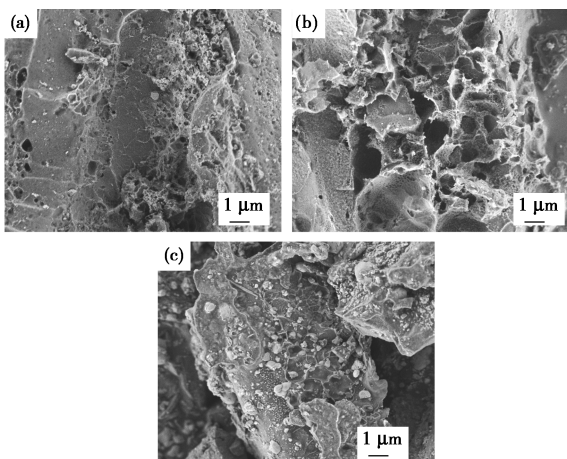


图 4 X-8(a)、L-8(b)和 CSC(c)的 SEM 图

分刻蚀孔, 根据 N_2 吸附/脱附性能分析, 表面为较多微孔; L-8 出现了较 X-8 更多的表面孔结构, 主要是 KOH 与 K_2CO_3 发生反应, 其中 KOH 增加了微孔体积, K_2CO_3 起到了进一步扩孔的作用^[16-17]。

2.2 TG-MS 分析

X-8 和 L-8 的 TG-MS 分析结果分别见图 5 和图 6。

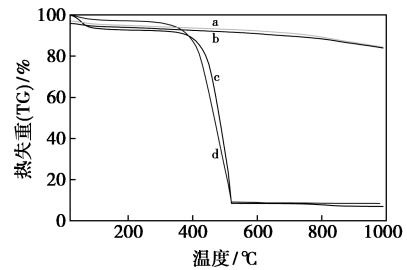


图 5 X-8(a,c)和 L-8(b,d)的 TG 曲线图
[N_2 中:(a)(b); 空气中:(c)(d)]

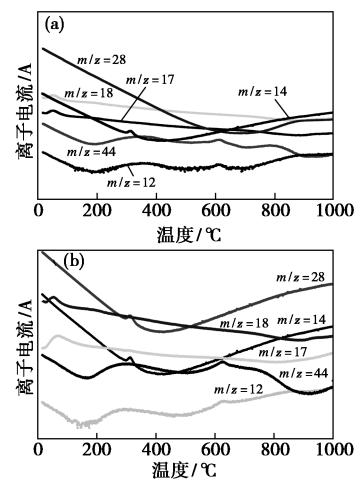


图 6 温度对 X-8(a)和 L-8(b)热解过程中 H_2O 、 CO 、 N_2 等气体成分的影响

由图 5 可知, 两者在空气中的热重曲线均可分为 3 个阶段: 失重较小、快速失重和基本无失重阶段。环境温度至 400℃ 以下, 有微小失重, 为水蒸气的蒸发; 400~500℃ 有较大的失重, 归属于热力学温度分解, 脱水、转化反应^[18]; 500℃ 至最终温度, 样品质量几乎无损失, 说明活化剂与碳反应生成的活性位已完全^[19], 通过活化剂对秸秆的渗透、刻蚀, 达到了对活性炭的改性作用。当两种活性炭在氦气中加热焙烧时, 两条曲线向下倾斜的幅度很小, 说明在整个温度范围内样品带来的质量损失很小, 较小的减重主要是由于 H_2O 的蒸发以及样品分解的不凝气 (CO 、 CO_2 、 N_2 、 H_2)^[18,20]。

温度对 X-8 和 L-8 热解过程中 H_2O 、 CO 、 N_2 等

气体成分的影响见图 6。由图可知,热解初始阶段主要为脱水,随后发生热解,C—C、C=O 和 C—H 等基团断裂,重新组合形成 CO_2 、CO 和 H_2O 等物质,Widyawati 等^[21]描述了这一反应过程,在热解挥发后,一些 N 留在碳中,因而有 N_2 释放。MS 分析检测到了质荷比(m/z)为 28、18、14、17、44 和 12 等正离子质谱峰,分别对应 CO 、 H_2O 、N、—OH、 CO_2 、C,由图还可看到, m/z 为 17、18 时在同温度下均有明显的峰存在,可推测有 H_2O 逸出,超过 600°C , m/z 为 44 有一明显的峰,可推测有 CO_2 逸出,脱水和脱 CO_2 的峰都可以看到,证明表面有羟基和含氧基团存在。除此之外,在较低温度下(低于 150°C),气体释放量 $\text{CO} > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$,随温度升高,含氧官能团断裂,使得水的释放量变大,脱离温度低表明碳的活性较大。对比 X-8 和 L-8, L-8 的 m/z 为 14、28 时,在约 320°C 处,有明显的峰存在,说明有 N_2 、CO 同时逸出,而 X-8 只有 N_2 释放,说明活化剂不同,活性炭比表面上的官能团作用方式不同, X-8 活性炭结构中的 N 原子没有与氧结合,而 L-8 的表面基团形式比 X-8 复杂。

2.3 电化学性能分析

2.3.1 循环伏安(CV)分析

X-8 和 L-8 的 CV 曲线见图 7。由图可知,两者的基本形态都呈矩形,镜像效果好,说明电极材料内阻较小,大部分离子得到存储,结合表 1 同样的碳化工艺,活化条件不同, L-8 的性能好于 X-8,说明混合碱处理活性炭材料比表面积更大,有利于电极材料

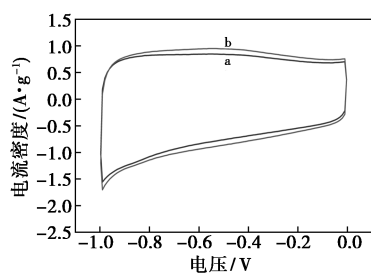


图 7 X-8(a)和 L-8(b)的 CV 曲线图(5mV/s)

与电解液的接触增大,比电容提高,比单一碱活化的效果要好。

2.3.2 恒电流充放电(GCD)分析

X-8 和 L-8 的 GCD 曲线见图 8。由图可知,在不同电流密度下材料充放电起始瞬间,几乎无电压突变,说明碳材料内阻很小^[22]; X-8 在 0.5A/g 和 5A/g 时,电容值分别为 191F/g 和 164F/g ,电容保持率为 86% ,表明以 X-8 为电极材料的双电层电容(EDLC)具有优异的充放电性能; L-8 在 0.5A/g 时电容值为 199F/g ,在 5A/g 时的电容值为 167F/g ,电容保持率为 84% ,具有较好的充放电性能。由其他生物质活性炭^[17,23-29](见表 3)可以看到,当碱炭比增大时,易生成具有微孔结构的大比表面积活性炭,相比较而言,本实验样品的比表面积较小,碱炭比低,比电容却与它们相当,相关研究^[29-30]表明比表面积与比容量之间不存在正相关性,活性炭的电导率除与材料比表面积有关,还与活性炭颗粒之间的接触面积以及活性炭颗粒所处的位置有密切关系。活性炭材料的微孔提供了吸附离子的高比表面^[31],而介孔对提高离子的迁移通道贡献比较大,两者均有利于提高电极材料的电容性能。

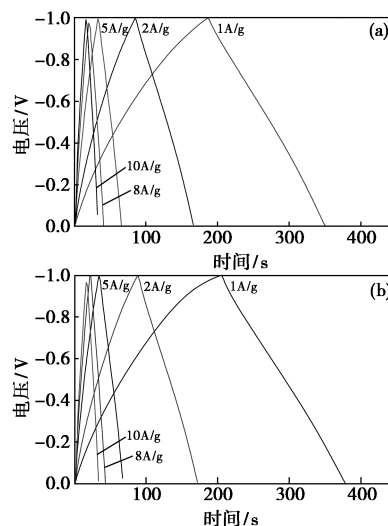


图 8 X-8(a)和 L-8(b)的 GCD 曲线图

表 3 活性炭材料作为双电层电容器的电极材料相关文献数据

碳源	活化剂/碱炭比	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	比容量/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	电压/V	电流/($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	电解液/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	文献
米糠	$\text{NaOH}/(3:1)$	2455	131(3)	1	6.50	$\text{KOH}(6)$	[23]
	$\text{KOH}/(6:1)$	3322	179(3)	1	6.25	$\text{KOH}(6)$	
浒苔	$\text{KOH}/(2:1)$	3302	235(2)	1	0.50	$\text{KOH}(6)$	[24]
剑麻	$\text{NaOH}/(1:7)$	—	290(3)	1	1.00	$\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$	[25]
落叶	$\text{KOH}/(4:1)$	3322	179(3)	1	6.25	$\text{KOH}(6)$	[17]
	$\text{KOH} \& \text{K}_2\text{CO}_3/(2:1)$	1078	310(3)	1	0.50	$\text{KOH}(6)$	
煤焦油沥青	$\text{KOH}/(3:1)$	1003	224(2)	1	0.10	$\text{KOH}(6)$	[26]
去油沥青	$\text{NaOH}/(2:1)$	1778	235(2)	1	0.05	$\text{KOH}(7)$	[27]

续表

碳源	活化剂/碱炭比	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	比容量/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	电压/V	电流/($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	电解液/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	文献
柳絮	KOH/(1:1)	997	306(3)	1	0.10	KOH(6)	[28]
石油焦	KOH/(3:1)	2170	165(3)	1	5.00	KOH(6)	[29]
棉秸秆	KOH&K ₂ CO ₃ /(1:5)	728	199(3)	1	0.50	KOH(6)	本实验

注:(2)和(3)分别为在两电极和三电极下的测试结果。

研究发现,同温度下,随活化剂用量的增大,KOH的刻蚀及K₂CO₃的扩孔效果明显,产生了更多的介孔,超电性能更好。尽管混合碱活化数据略微高于单一碱活化数据,但碱用量降低了一倍,对设备和环境的危害程度都大幅减少。同时,为了验证混合碱对活性炭的活化效果,对该地区的芦苇也进行了实验,芦苇基制备的混合碱与活性炭混合碱按1:5分别在700℃和800℃下煅烧得到活化产物,700℃下1A/g时电容量为120F/g,较同条件下棉秸秆(193F/g)要低,800℃活化活性炭只有74F/g,表明了棉秸秆做碳源的优越性,芦苇基活性炭的开发还有待进一步研究。

3 结论

本研究以生物质棉秸秆为碳源,对比纯碱和混合碱处理工艺,制备了生物质活性炭,对其电化学性能进行比较,结果表明:

(1)以KOH和K₂CO₃混合碱为活化剂得到的样品电化学性能优于单一碱活化的活性炭。

(2)K₂CO₃的使用,使得活性炭材料具备多级孔结构,而且有效降低了KOH对装置的腐蚀作用。

(3)700℃下,当混合碱与炭比为1:5,棉秸秆基、芦苇基制备的活性炭,在1A/g下的比电容量分别为193F/g和120F/g,表明棉秸秆具有良好的电化学性能。

参考文献

- [1] Gopiraman M, Deng D, Kim B S, et al. Three-dimensional cheese-like carbon nanoarchitecture with tremendous surface area and pore construction derived from corn as superior electrode materials for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 409: 52-59.
- [2] Gao X, Xing W, Zhou J, et al. Superior capacitive performance of active carbons derived from enteromorpha prolifera[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 133: 459-466.
- [3] 杨晓霞,周安宁. KOH-水蒸气活化法制煤基活性炭和氢气的研究[J]. *煤炭转化*, 2011, 34(2): 69-72.
- [4] Xu J, Gao Q, Zhang Y, et al. Preparing two-dimensional microporous carbon from Pistachio nutshell with high areal capacitance as supercapacitor materials[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5545.
- [5] Xu X Y, Gao J P, Qiang T, et al. Walnut shell derived porous carbon for a symmetric all-solid-state supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 411: 170-176.
- [6] Babel K, Jurewicz K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption[J]. *Carbon*, 2008, 46(14): 1948-1956.
- [7] Chen M D, Wumaie T, Li W L, et al. Electrochemical performance of cotton stalk based activated carbon electrodes modified by MnO₂ for supercapacitor[J]. *Materials Technology*, 2015, 30(A1): A2-A7.
- [8] 艾艳玲,杨延清,王小宪,等. 炭/炭复合材料石墨化度的XRD表征方法[J]. *煤炭转化*, 2009, 32(1): 72-74.
- [9] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2008, 61(20): 14095-14107.
- [10] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401-187404.
- [11] Ulaganathan M, Jain A, Aravindan V, et al. Bio-mass derived mesoporous carbon as superior electrode in all vanadium red-ox flow battery with multicouple reactions[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 846-850.
- [12] Wang L, Guo Y, Zou B, et al. High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1947-1950.
- [13] Sing K S, Gregg S. Adsorption, surface area and porosity[M]. London: Academic Press, 1982, 1-5.
- [14] Ravikovitch P I, Vishnyakov A, Russo R, et al. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms[J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2311-2320.
- [15] 陈香,古丽戈娜,努热曼古丽,等. 南疆棉花秸秆 KOH 及 KOH/NaOH 活化法制备活性炭和表征[J]. *河南科技*, 2015, 559(3): 91-95.
- [16] Li Y T, Pi Y T, Lu L M, et al. Hierarchical porous active carbon from fallen leaves by synergy of K₂CO₃ and their supercapacitor performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 519-528.
- [17] Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas M A, Cazorla-Amorós D, et al. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. activation by KOH[J]. *Carbon*, 2001, 39(5): 741-749.
- [18] Rufford T E, Hulicova-Jurcakova D, Khosla K, et al. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(3): 912-918.
- [19] Chen M, Kang X, Wumaier T, et al. Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor[J]. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17: 1005-1012.

(下转第 257 页)