

# 黑液木质素制备活性炭及其电化学性能研究

于华阳, 孙国钰, 周帆, 高诚, 汤士标, 吴燕, 曹景沛\*

(中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏徐州 221116)

**摘要:**以造纸黑液中提取的木质素为原料, 采用碳化-活化法制备活性炭并作为双电层电容器电极材料研究其电化学性能。考察了碳化温度与活化温度对活性炭电化学性能的影响, 分析了其比表面积、孔径分布与比电容之间的关系。结果表明, 以 KOH 为活化剂, 活化剂与焦的质量比为 1:1, 活化时间为 1 h, 碳化温度为 600℃, 活化温度为 700℃ 制备的活性炭比电容达到最大, 为 158 F/g, 其比表面积为 948 m<sup>2</sup>/g。经对比发现, 在 KOH 水系电解液体系下, 1~2 nm 的微孔孔径分布情况对比电容值具有较显著的影响。此外, 恒电流充放电、循环伏安、交流阻抗等电化学测试显示所制备的活性炭电极具有较好的双电层电容器性能。

**关键词:**造纸黑液; 木质素; 活性炭; 双电层电容器

**中图分类号:** TQ152

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)03-0114-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.025

## Preparation of activated carbon from black liquor lignin and characterization of its electrochemical properties

YU Hua-yang, SUN Guo-yu, ZHOU Fan, GAO Cheng, TANG Shi-biao, WU Yan, CAO Jing-pei\*

(Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization of Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Activated carbon as electrode material for electric double layer capacitor is prepared through carbonization-activation method with lignin (purity 90.55%) extracted from papermaking black liquor as the raw materials, and its electrochemical performance is studied. The effects of carbonization temperature and activation temperature on the electrochemical properties of activated carbon are investigated in detail. The relationships between specific surface area (SSA), pore size distribution and specific capacitance are analyzed. It is identified that the biggest specific capacitance 158 F·g<sup>-1</sup> can be reached by the activated carbon prepared under the conditions that KOH is used as activating agent, the mass ratio of KOH to char is 1:1, activation lasts for 1 h, carbonization temperature is 600℃ and activating temperature is 700℃. The activated carbon prepared under such conditions has a SSA of 948 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. It is found through comparison that the distribution situation of the pore size of 1-2 nm has a significant effect on the electrochemical performance of activated carbon in the KOH aqueous electrolyte system. Furthermore, the activated carbon electrode prepared by this way exhibits good performance of electric double layer capacitor via electrochemical tests including constant current charge-discharge reversibility, cyclic volt ampere and AC impedance.

**Key words:** black liquor in papermaking; lignin; activated carbon; electric double layer capacitor

黑液是造纸工业的主要废弃物之一, 主要成分有木质素等有机物以及烧碱等无机杂质<sup>[1]</sup>, 其中木质素可以通过酸析法等提取利用<sup>[2]</sup>。木质素具有较高的碳含量及与低阶煤相似的分子结构, 是制备活性炭的理想材料之一<sup>[3]</sup>。

近 20 年来, 国内外学者在双电层电容器电极材料方面进行了大量的研究。Lozano-Castelló 等<sup>[4]</sup>研究了孔径和比表面积对无机电解液中双电层电容器电化学性能的影响, 结果表明, 比电容不仅取决于比表面积, 且与孔径分布和表面化学性质有关, 以 KOH 为活化剂制得活性炭的比电容值高达 220 F/g。

Kim 等<sup>[5]</sup>由中间相沥青基碳纤维和各向同性沥青基碳纤维制备双电层电容器电极材料, 结果表明, 前者呈现较好的比电容值, 但比表面积却相对较小。王玉新等<sup>[6]</sup>以毛竹废料为原料制备具有较高比表面积并含大量中孔的活性炭作为电极材料组装双电层电容器, 对充放电性能进行了测试, 结果电极比电容高达 170 F/g。理论上讲, 电极材料的比电容与比表面积成正比, 但是这一关系并不总是存在, 尤其对于高比表面积多孔炭<sup>[7-8]</sup>, 孔径过小会引起“离子筛”效应, 阻碍离子通过而使比表面积利用率降低。因此, 改进电容器电极材料的性能, 不能单纯以提高活

收稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676292); 江苏省自然科学基金(BK20161180); 中国矿业大学“十三五”品牌专业建设项目资助

作者简介: 于华阳(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为多孔碳材料制备及其在电容器领域的应用, yhsoul@126.com; 曹景沛(1983-), 男, 工学博士, 教授, 从事煤与生物质热化学转化研究, 通讯联系人, caojingpei@cumt.edu.cn, beyondcao@hotmail.com。

性炭比表面积为目的,合理的孔径分布能够提高电极材料的有效比表面积。笔者以黑液中提取的木质素为前驱体,KOH为活化剂,考察了碳化和活化温度对比表面积与孔径分布及电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与试剂

造纸黑液、浓硫酸、盐酸、酒精、纯木质素、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液等均为市售分析纯;去离子水为自制。

### 1.2 木质素的提取与性质检测

取3g黑液,加去离子水100mL,搅拌溶解,放入50℃恒温水浴中加热,边搅拌边缓慢加入硫酸溶液(浓硫酸和去离子水以体积比1:5配制)至pH为2。在70℃下保温40min后用布氏漏斗抽滤,固体用去离子水洗涤至中性,得木质素粗品。将粗品在85℃下鼓风干燥12h后用去离子水完全溶解,加入所得溶液3倍体积的乙醇,用布氏漏斗抽滤。用硫酸调节滤液pH至2,再次抽滤。加热蒸发除去乙醇,用去离子水洗涤蒸馏剩余物3~5次,干燥后得到纯木质素。

### 1.3 木质素的碳化、活化

将一定量木质素在Ar气氛下以10℃/min的升温速率升温至设定温度(500~800℃)碳化2h。将KOH与所得的焦以质量比1:1混合,在700℃下活化1h。活化料用2mol/L的盐酸和去离子水依次洗涤至中性,在150℃下真空干燥3h,所得活性炭命名为AC-H-R,R代表碳化温度。同样地,将KOH与600℃碳化的焦以1:1的质量比混合,在500~800℃下活化1h,所得活性炭命名为AC-K-M,M代表活化温度。

### 1.4 电容器电极材料的制备

按质量比85:10:5称取活性炭、乙炔黑和聚四氟乙烯并混合,充分研磨。用台式压片机将样品压制成圆片状(直径13mm)电极。将电极与泡沫镍叠放,在6MPa压力下压5min,制成活性炭电极。电极浸泡在KOH溶液(6mol/L)中,并在干燥器中放置24h。最后,在2片活性炭电极中加上同样浸泡在KOH溶液中的隔膜,组装成双电层电容器。

### 1.5 分析测试仪器和方法

紫外分光光度法使用上海奥析科学仪器有限公司生产的UV1901型紫外分光光度计;红外图谱分析采用美国Nicolet公司生产的Magna IR-560型傅里叶红外光谱仪;热重分析采用瑞士梅特勒-托利

多公司生产的TGA/DSC1型热重分析仪;比表面积测定采用北京金埃谱生产的V-4800TP型比表面积测定仪,在液氮(77K)条件下测定样品的N<sub>2</sub>吸-脱附等温曲线并用DFT方法得到孔径分布曲线;电化学性能测试采用荷兰IVIUM公司生产的Vertex型电化学工作站。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素性质检测

将购置的纯木质素配制制成一定浓度梯度的标准溶液,用紫外分光光度法测得提取得到的木质素纯度为90.55%。

所得木质素的红外光谱图如图1所示。由图1中可以看出,在3300~3500cm<sup>-1</sup>的波数范围内为羟基的伸缩振动峰,2800~2900cm<sup>-1</sup>是亚甲基的伸缩振动,1450~1600cm<sup>-1</sup>是苯环的骨架振动,1200~1300cm<sup>-1</sup>的范围内有1个最强的吸收峰,应该是极性很强的C—O键。800~900cm<sup>-1</sup>范围内的官能团是=CH<sub>2</sub>。500~600cm<sup>-1</sup>范围内是C—C键的伸缩振动。

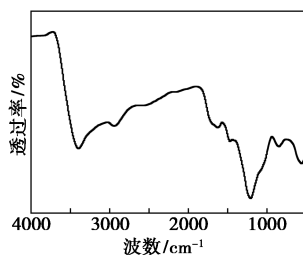
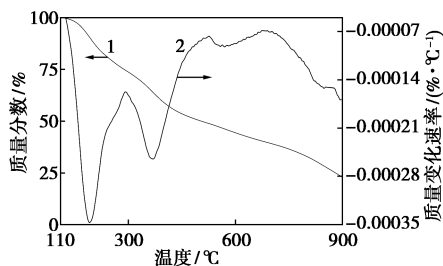


图1 木质素的红外谱图

木质素的热重曲线如图2所示。木质素的热变化大概分3个阶段:第1阶段在100~300℃,失重非常大,主要是纤维素的热解;第2阶段在300~500℃,失重也很明显,是木质素的热解;第3阶段是500~700℃,失重速率很低,是一些无机物的热解。



1—热重曲线;2—微商热重曲线

图2 木质素的热重分析

### 2.2 碳化温度对活性炭比表面积、孔径分布以及比电容的影响

碳化过程的反应主要有挥发分析出、官能团断

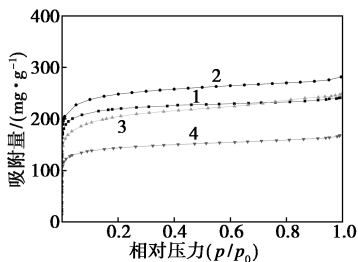
裂以及芳环缩聚等<sup>[9]</sup>。随着温度的升高,焦的官能团减少,孔隙增多,孔径减小。当温度过高时,部分微孔将熔融闭合,导致总孔容减少和平均孔径增大,焦趋于致密<sup>[10]</sup>。活化过程中,焦与 KOH 发生更为剧烈的反应,得到高比表面积的活性炭<sup>[11-12]</sup>。

不同碳化温度下活性炭的比表面积等信息如表 1 所示。不同碳化温度下活性炭的 N<sub>2</sub> 吸附等温线及孔径分布分别如图 3、图 4 所示。从图 3 中可以看出,在相对压力小于 0.1 时吸附量急剧增加并很快进入吸附平台,表明活性炭孔隙以微孔为主<sup>[13]</sup>。

表 1 不同碳化温度下所得活性炭的表征

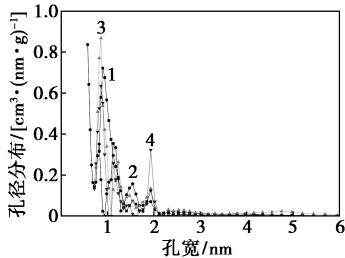
样品	CT/ °C	S <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	C <sub>g</sub> / (F·g <sup>-1</sup> )	D <sub>ave</sub> / nm
AC-H-500	500	843	819	0.33	140	0.79
AC-H-600	600	948	893	0.40	158	0.84
AC-H-700	700	762	683	0.35	138	0.91
AC-H-800	800	548	507	0.24	137	0.86

注:CT 为碳化温度;AT 为活化温度;S<sub>BET</sub> 为比表面积;S<sub>micro</sub> 为微孔面积;V<sub>total</sub> 为总孔容;C<sub>g</sub> 为比电容;D<sub>ave</sub> 为平均孔径。



1—AC-H-500;2—AC-H-600;3—AC-H-700;4—AC-H-800

图 3 不同碳化温度下活性炭的 N<sub>2</sub> 吸附等温线



1—AC-H-500;2—AC-H-600;3—AC-H-700;4—AC-H-800

图 4 不同碳化温度下活性炭的孔径分布曲线

所使用的 KOH 电解液体系中水合 K<sup>+</sup> 离子、OH<sup>-</sup> 离子直径都小于 0.4 nm<sup>[14]</sup>,而通常认为活性炭孔径约为吸附质分子直径的 2~4 倍时最有利于吸附<sup>[15]</sup>,制备活性炭孔隙直径主要在 0.8~2 nm 之间,有利于双电层形成。由图 4 可以看出,AC-H-600 平均孔径偏小,1~2 nm 的孔隙较多,2~6 nm 的中孔仅少于 AC-H-700。其余 3 组在 1 nm 左右的

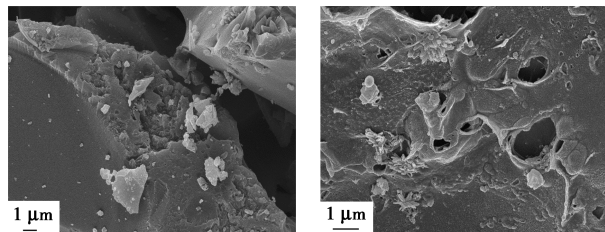
孔径分布较为集中,1~2 nm 之间的过渡孔偏少,比表面积有一定差距,但比电容值接近。其中 AC-H-800 有较多直径 1.9 nm 左右的孔,这是其比表面积利用率较高的原因。

### 2.3 活化温度对活性炭比表面积、孔径分布以及比电容的影响

不同活化温度下所得活性炭的表征结果如表 2 所示。600°C 碳化所得的焦及 AC-K-800 的 SEM 图如图 5 所示。

表 2 不同活化温度下所得活性炭的表征

样品	AT/ °C	S <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	C <sub>g</sub> / (F·g <sup>-1</sup> )	D <sub>ave</sub> / nm
AC-K-500	500	296	211	0.18	15	1.21
AC-K-600	600	397	322	0.20	121	1.03
AC-K-700	700	948	893	0.40	158	0.84
AC-K-800	800	1061	953	0.50	115	0.94



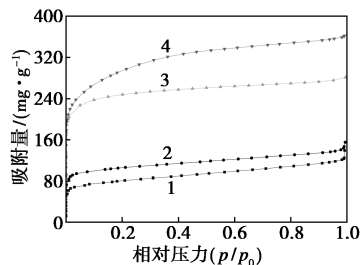
(a) 600°C 碳化所得的焦 (b) AC-K-800

图 5 600°C 碳化所得的焦及 AC-K-800 的 SEM 图

由表 2 中数据可以看出,随着活化温度的提高,活性炭的比表面积和孔容积一直增加。从 SEM 图中看出,600°C 碳化的焦表面较为光滑,孔隙少。经 800°C 活化后的 AC-K-800 表面出现明显的大孔和中孔以及大量的微孔。

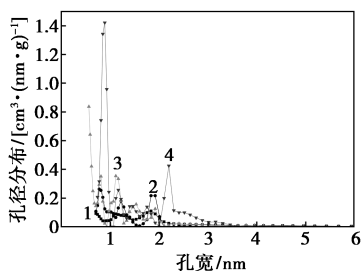
不同活化温度下活性炭的 N<sub>2</sub> 吸附等温线及孔径分布曲线分别如图 6、图 7 所示。

由图 6 中可以看出,活性炭孔隙以微孔为主。从图 7 中可以看出,活化温度较低的 AC-K-500 只有少量微孔。AC-K-600 比表面积较小,但有较多 1.2 nm 及 1.9 nm 左右的孔,平均孔径大。AC-K-



1—AC-K-500;2—AC-K-600;3—AC-K-700;4—AC-K-800

图 6 不同活化温度下活性炭的 N<sub>2</sub> 吸附等温线



1—AC-K-500;2—AC-K-600;3—AC-K-700;4—AC-K-800

图7 不同活化温度下活性炭的孔径分布曲线

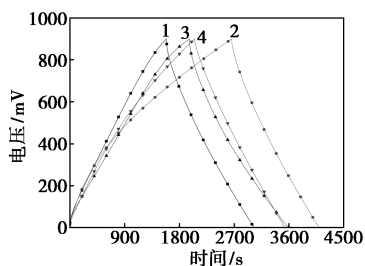
700的1 nm左右的孔分布相对均匀,1~2 nm间的孔隙分布较多。高温下芳环剧烈缩聚及K原子对芳香片层的破坏使AC-K-800产生了过多0.9 nm左右的孔<sup>[16-17]</sup>,虽2.2 nm左右的中孔较多,但1~1.5 nm之间的孔隙比表面积仅有104 m<sup>2</sup>/g,小于AC-K-700的134 m<sup>2</sup>/g,过渡孔隙不足,扩散阻力大。

有研究认为,1.5~2 nm范围内的孔隙往往对比电容值有着较大影响<sup>[18]</sup>。对比发现,在1.5~2 nm之间的孔隙面积相近和1 nm以下的孔隙偏小或过于集中的情况下,1~1.5 nm的孔隙分布也会对比电容有较大影响。

## 2.4 电化学性能测试

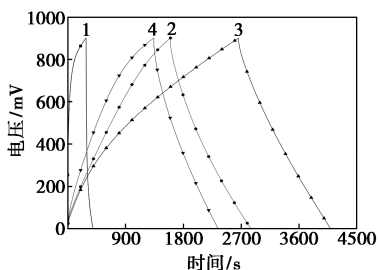
### 2.4.1 恒电流充放电测试

不同温度碳化制得的活性炭电极的恒电流充放电曲线如图8所示,不同温度活化制得的活性炭电



1—AC-H-500;2—AC-H-600;3—AC-H-700;4—AC-H-800

图8 不同温度碳化制得的活性炭电极的恒电流充放电曲线



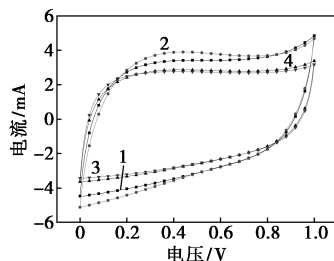
1—AC-K-500;2—AC-K-600;3—AC-K-700;4—AC-K-800

图9 不同温度活化制得的活性炭电极的恒电流充放电曲线

极的恒电流充放电曲线如图9所示。从图8和图9中可以看出,电流密度为40 mA/g时,曲线基本都呈等腰三角形,充放电过程中基本没有发生氧化还原反应引起的法拉第电流,充放电时间与比电容成正比。在图8中AC-H-500的曲线对称性最好,说明其应有较小的内阻。

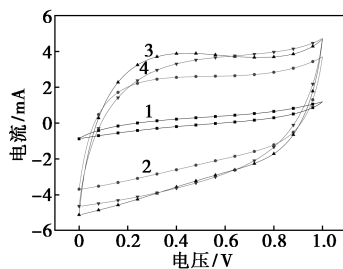
### 2.4.2 循环伏安曲线

不同碳化温度下制得的活性炭电极的伏安特性曲线如图10所示,不同温度活化制得的活性炭电极的伏安特性曲线如图11所示。从图10和图11中可以看出,扫描速率为2 mV/s时,曲线都具有典型的矩形形状,且对称性良好,说明电容器有较好的充放电可逆性,同时说明电容器的能量基本都由活性炭电极提供<sup>[19]</sup>。从图10中可以看出,AC-H-600循环伏安曲线围成的面积最大,说明其比电容最大。同样,图11中AC-K-700面积最大。



1—AC-H-500;2—AC-H-600;3—AC-H-700;4—AC-H-800

图10 不同碳化温度下制得的活性炭电极的伏安特性曲线



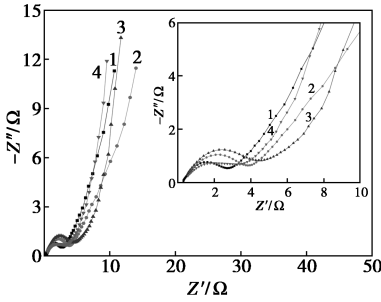
1—AC-K-500;2—AC-K-600;3—AC-K-700;4—AC-K-800

图11 不同温度活化制得的活性炭电极的伏安特性曲线

### 2.4.3 交流阻抗测试

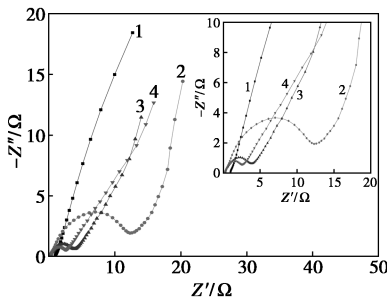
不同温度碳化制得的活性炭电极的交流阻抗曲线如图12所示,不同温度活化制得的活性炭电极的交流阻抗曲线如图13所示。从图12和图13中可以看出,大部分曲线在高频区具有半圆弧的形状,过渡区存在45°斜线,低频区是几乎垂直于横轴的竖线<sup>[17]</sup>。图12中,AC-H-500曲线半圆弧直径最小,说明其电荷转移电阻和总内阻最小,而AC-H-700

则具有很大的电荷转移电阻和总内阻。同样,在图 13 中,AC-K-600 电荷转移电阻和总内阻远大于其他 3 组。



1—AC-H-500;2—AC-H-600;3—AC-H-700;4—AC-H-800

图 12 不同温度碳化制得的活性炭电极的交流阻抗曲线



1—AC-K-500;2—AC-K-600;3—AC-K-700;4—AC-K-800

图 13 不同温度活化制得的活性炭电极的交流阻抗曲线

### 3 结论

(1)以黑液木质素为原料,KOH 为活化剂,采用碳化-活化法制备活性炭,最佳的制备条件为碳化温度为 600℃,活化温度为 700℃。

(2)直径 1~2 nm 的孔隙对比电容影响较明显。当 1 nm 以下的孔隙直径相对较大或分布较均匀时,1.5~2 nm 的孔隙分布对比电容影响较大;1.5~2 nm 的孔隙分布相近,1 nm 以下的孔隙偏小或过于集中时,直径 1~1.5 nm 的孔隙也会对比电容有较大影响。

(3)电化学性能测试表明,组装的双电层电容器大部分具有较好的电容器特性,说明黑液木质素在制备电容器炭极材料方面具有一定潜力。

### 参考文献

[1] 苏维丰,柴立元,王云燕.造纸黑液综合治理的研究进展[J].工

业水处理,2004,24(11):5-7.

[2] 荣少鹏,孙亚兵,赵泽华.酸析法和碱析法处理草浆造纸黑液的效果对比[J].化工环保,2013,33(3):222-224.

[3] Carrott Suhas P J M, Ribeiro CalTott M M L.Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review [J]. Bioresource Technology,2007,98:2301-2312.

[4] Lozano-Castello D,Cazorla-Amoros D,Linares-Solano A, et al.Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte[J].Carbon,2003,41(9):1765-1775.

[5] Kim Y J,Horie Y,Matsuzawa Y, et al.Structural features necessary to obtain a high specific capacitance in electric double layer capacitors[J].Carbon,2004,42(12-13):2423-2432.

[6] 王玉新,时志强,周亚平.竹质中孔活性炭在双电层电容器中的应用研究[J].碳素技术,2008,27(3):8-10.

[7] Gryglewicz G, Machnikowski J, Lorenc-Grabowska E, et al.Frack-owiak.Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance[J].Electrochim Acta,2005,50:1197-1206.

[8] 张传祥,张睿,邢宝林,等.孔结构对煤基活性炭电极材料电化学性能的影响[J].新型炭材料,2010,25(2):129-133.

[9] 程辉,余剑,姚梅琴,等.木质素慢速热解机理[J].化工学报,2013,64(5):1761-1764.

[10] 杨海平,陈汉平,陈应泉,等.热解过程中棕桐壳焦的物化结构演变特性[J].中国电机工程学报,2008,28(32):106-110.

[11] 解强,乐政.含钾化合物在煤基活性炭制备中的作用[J].中国矿业大学学报,1997,26(4):72-73.

[12] 蒋宝城.高比表面积活性炭的制备及其初步应用[D].大连:大连理工大学,2008:17-20.

[13] 严继民,张启元.吸附与凝固-固体的表面与孔[M].北京:科学出版社,1986:85-88.

[14] 周鹏伟,李宝华,康飞宇,等.椰壳活性炭基超级电容器的研制与开发[J].新型炭材料,2006,21(2):125-131.

[15] 梁大明.中国煤质活性炭[M].北京:化学工业出版社,2008:116-118.

[16] 张双全,吴国光.煤化学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2015:128-130.

[17] 邢宝林,谌伦建,张传祥,等.KOH 活化法制备褐煤基活性炭的活化机理研究[J].中国矿业大学学报,2014,43(6):1040-1044.

[18] 刘亚菲.超级电容器活性炭电极材料的孔径调控和表面改性[D].上海:同济大学,2008:72-78.

[19] B.E.Conway.Electrochemical supercapacitor scientific fundamentals and technological applications[M].New York:Kluwer Academic/Plenum,1999:17-28. ■