

灰分对玉米芯基活性炭 电化学性能的影响

王芳平*, 张劲斌, 李晨阳, 罗英涛, 杜娟, 汪艳芳

(中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041)

摘要:采用填埋法将玉米芯进行炭化,炭化物经过脱灰处理后在碱炭比为 4:1、温度为 850℃ 的条件下进行活化,制备得到玉米基活性炭(CAC)。CAC 经过深度脱灰制备得到 CAC-T, CAC-T 的比表面积从脱灰前的 3 250 m²/g 增加到 3 487 m²/g。采用循环伏安、交流阻抗和恒流充放电对 CAC、CAC-T 的电化学性能进行测试,结果表明,CAC-T 在电流密度为 1 A/g 时的单电极比容量为 256.1 F/g,10 000 次充放电后容量仍保持在 255.8 F/g,容量保持率高达 99.9%。

关键词:玉米芯;灰分;活性炭;电化学性能

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0190-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.041

Effect of ash on electrochemical performance of corncob-based activated carbon

WANG Fang-ping*, ZHANG Jin-bin, LI Chen-yang, LUO Ying-tao,

DU Juan, WANG Yan-fang

(Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Corn-cob is carbonized by landfill method, and ash removal is performed for the carbonized products. Corn-cob-based activated carbon (CAC) is prepared under the conditions that the ratio of KOH to corn-cob-based carbon after removing ash is 4, and the activation temperature is at 850℃. CAC-T is obtained from CAC through deeply deashing. The specific surface area of CAC-T increases to 3 487 m²·g⁻¹ from the 3 250 m²·g⁻¹ of CAC. The electrochemical performances of CAC and CAC-T are tested with cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge. The results show that the specific capacitance of single CAC-T electrode is about 256.1 F·g⁻¹ at a charge-discharge current density of 1 A·g⁻¹. After 10 000 charge-discharge cycles, the specific capacitance of CAC-T electrode maintains at around 255.8 F·g⁻¹. The capacitance retention is as high as 99.9%.

Key words: corn-cob; ash content; activated carbon; electrochemical performance

超级电容器又称电化学电容器,是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能器件,在工业、军事装备、交通等领域具有广泛地应用^[1-4]。活性炭是超级电容器最早使用的材料,也是目前唯一商业化的材料^[5-9]。制备高纯度活性炭需要对活性炭进行脱灰处理^[10]。Zhang 等^[11]以石油焦为原料,KOH 为活化剂,分别经过水洗、酸洗获得高灰活性炭和低灰活性炭,经过实验测试发现,在相同电流密度下,低灰活性炭的比电容总是高于高灰活性炭。邢宝林^[12]和 Qu 等^[13]通过实验发现,经过脱灰处理的活性炭的交流阻抗谱图在高频区的半圆弧直径及中频区的 45°斜线长度均小于未经脱灰处理的活性炭。而采用生物质原料制备超级电容器用活性炭并进行脱灰处理的研究较少。

笔者采用填埋法将玉米芯进行炭化,炭化产物

经脱灰、活化工序后制得玉米基活性炭(CAC),CAC 经过深度脱灰得到 CAC-T。同时,对产品的灰分、比表面积及电化学性能进行测试,研究脱灰对玉米芯活性炭电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

玉米芯,取自河南郑州农村;KOH、HCl、HF,均为分析纯,洛阳市化学试剂厂生产。

1.2 材料的制备

将玉米芯洗净、干燥、粉碎、过筛后用填埋法于 550℃ 进行炭化,在浓酸中浸泡 24 h 后抽滤、洗涤至滤液呈中性,烘干后与 KOH [m(C):m(KOH)=1:4] 混均,在温度为 850℃ 下活化 3 h,得到的活性炭命名为 CAC-T。未经脱灰处理得到的活性炭命名

为CAC。

1.3 材料的分析

1.3.1 灰分测试方法

将坩埚在马弗炉中950℃加热2 h,干燥器中冷却至室温称重(m_0),将称好的样品(m_1)放入马弗炉中950℃加热3 h,取出置于干燥器中冷却称,再次加热至少30 min,在干燥器中冷却直至恒重(m),灰分质量分数计算式为:

$$\text{灰分质量分数} = [(m - m_0)/m_1] \times 100\%$$

1.3.2 孔结构分析

利用美国麦克公司(Micrometrics)生产的ASAP2460型自动吸附仪进行测定,以高纯N₂为吸附质,采用容量法在77 K下测定试样的吸附等温线,BET法计算活性炭的总比表面积,通过密度函数理论(DFT)分析得到孔径分布。测试前,样品在300℃下脱气5~8 h。

1.3.3 电化学性能测试

利用美国Princeton VMC-4电化学工作站测试超级电容器的循环伏安性能(电压范围为-0.8~0.8 V)和交流阻抗(频率范围10⁻¹~10⁵ Hz,干扰信号5 mV);通过新威电池充放电测试仪(新威尔电子有限公司生产)测试超级电容器的恒电流充放电性能。

1.4 电极的制备

将所制备的活性炭、导电剂和粘结剂按质量比为8:1:1混合均匀,制成面积为0.8 cm²的单个电极片,再将极片压在泡沫镍上(压力为10 MPa),干燥。以6 mol/L KOH溶液做电解液,组装成模拟超级电容器。

2 结果与讨论

2.1 样品质量分数的测试

样品质量分数的测试结果如表1所示。

表1 灰分测试结果

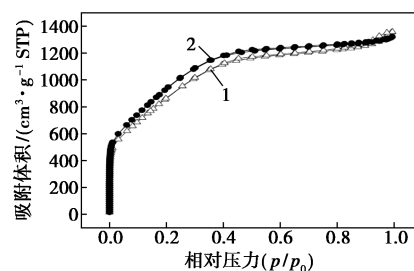
样品	玉米芯	玉米芯炭	脱灰玉米芯炭	CAC	CAC-T
质量分数/%	2.52	6.84	0.39	0.79	0.19

由表1中可以看出,原料玉米芯的质量分数为2.52%,经高温炭化后质量分数高达6.84%,对玉米芯炭化物进行脱灰处理后质量分数降至0.39%,说明该方法的脱灰效果很明显,灰分质量分数降低了94.3%。炭化物经过活化后得到活性炭AC的灰

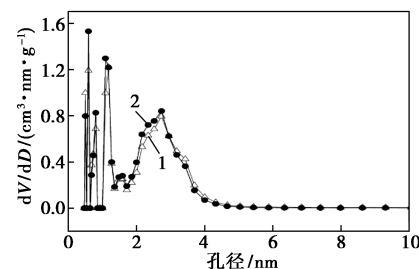
分质量分数为0.79%,对CAC进行深度脱灰后得到高纯度活性炭CAC-T的灰分质量分数仅有0.19%。

2.2 孔结构特征

在77K条件下CAC、CAC-T的氮气吸附脱附等温曲线和DFT孔径分布如图1所示。从图1(a)中可以看出,CAC和CAC-T的吸附等温线属于I型^[14]。采用多点BET法计算出CAC和CAC-T的比表面积分别为3 250 m²/g和3 487 m²/g。灰分的存在堵塞了部分孔隙,而灰分的脱除,可以形成一定的新孔,比表面积有所增加^[10]。从图1(b)可以看出,CAC和CAC-T两种活性炭的孔径主要是0.5~1 nm和2~4 nm左右的微孔和中孔,且孔径分布很均匀,CAC和CAC-T具有相似的孔径分布区间。



(a) 氮气吸附脱附等温曲线



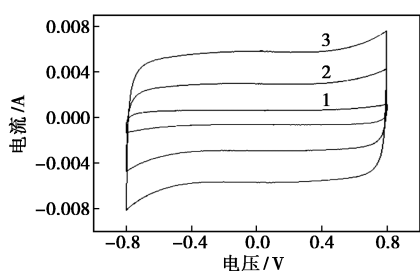
(b) DFT孔径分布

1—CAC;2—CAC-T

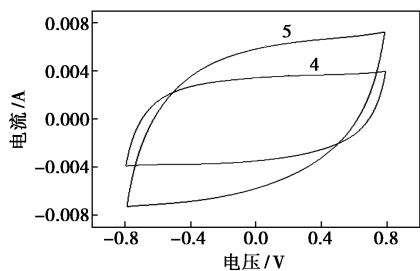
图1 CAC、CAC-T的氮气吸附脱附等温曲线和DFT孔径分布

2.3 循环伏安曲线测试

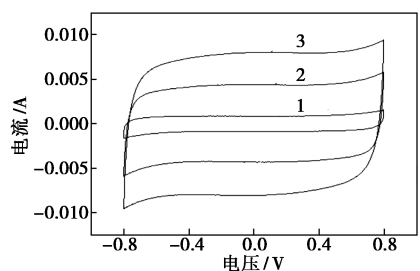
CAC和CAC-T的循环伏安(CV)曲线如图2所示。从图2中可以看出,在低扫描速率(1、5、10 mV/s)下,CAC和CAC-T的CV曲线均为对称的矩形曲线,具备很好的双电层电容特性;当扫描速率增加到50 mV/s和100 mV/s时,CAC-T的CV曲线仍然为对称的矩形曲线,而CAC的CV曲线发生了变形,表明在较高的扫描速率下,CAC-T比CAC具有更好的循环伏安特性。



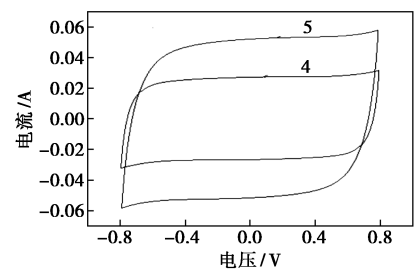
(a) CAC



(b) CAC



(c) CAC-T



(d) CAC-T

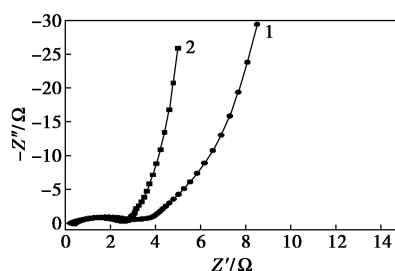
1—1 mV/s; 2—5 mV/s; 3—10 mV/s; 4—50 mV/s;
5—100 mV/s

图 2 CAC 和 CAC-T 在不同扫描速率下的循环伏安曲线

2.4 交流阻抗测试

CAC 和 CAC-T 在的交流阻抗谱图如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, CAC、CAC-T 在高频区与实轴的截距均 $< 1 \Omega$, 说明 2 种活性炭均有良好的导电性。而在中频区半圆弧 CAC-T 直径 $<$ CAC 直径, 表明 CAC-T 的介孔比例较高, 孔径分布合理, 使得离子在迁移扩散过程中所受电阻较小; 低频区 CAC



1—CAC; 2—CAC-T

图 3 CAC 和 CAC-T 在的交流阻抗谱图

和 CAC-T 均为近乎垂直于实轴的直线, 表明两者都具有理想的电容性能^[15]。

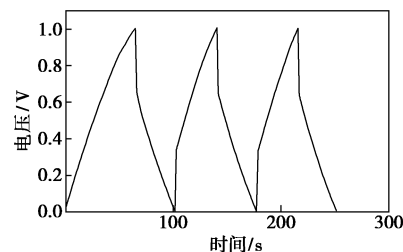
2.5 恒流充放电测试

在 1 A/g 的电流密度下的恒流充放电曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 电位-时间曲线近似呈三角, 且 CAC-T 比 CAC 具有更好的线性。超级电容器单电极的比电容量 C_s 的计算式为:

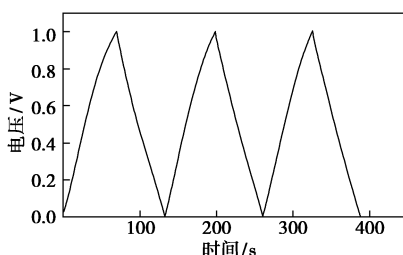
$$C_{\text{cell}} = I\Delta t/\Delta V \quad (1)$$

$$1/C_{\text{cell}} = 1/m_1 C_s + 1/m_2 C_s \quad (2)$$

其中: C_{cell} 为两极片组装而成的电容器的容量, F; Δt 为放电时间, s; ΔV 为放电的电压降, V; m_1 、 m_2 分别为两极片中活性物质的质量, g。



(a) CAC



(b) CAC-T

图 4 CAC 和 CAC-T 的充放电曲线

根据式(1)和式(2)计算所得的 AC-T 和 AC 电极在电流密度为 1 A/g 时的单电极比容量分别为 256.1 F/g 和 248.2 F/g。与 Genovese 等^[16]报道的以玉米芯为原料在氮气环境下高温活化制备的超级电容器用活性炭(比容量 221 F/g)以及 Ding 等^[17]以玉米棒为原料通过水解活化的方法制备得到多孔

碳(比容量为 236 F/g)相比,具有更高的比容量。

2.6 循环寿命测试

在电流密度恒定为 1 A/g 的条件进行 10 000 次循环充放电测试,得到的比容量相对循环次数变化曲线如图 5 所示。

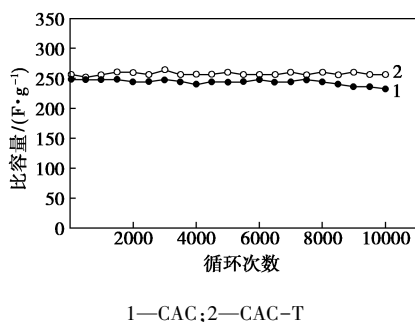


图 5 CAC 和 CAC-T 的循环寿命曲线

从图 5 中可以看出,CAC 单电极首次充放电循环的比容量达 248.2 F/g,充放电过程中比容量有小幅度的波动,10 000 次充放电后比容量为 232.3 F/g,容量保持率为 93.6%;CAC-T 电极的单电极首次充放电循环时的比容量达 256.1 F/g,10 000 次循环后比容量为 255.8 F/g,容量保持率为 99.9%,表现出非常好的循环性能。由此可以看出,脱灰处理后的活性炭材料具有更好的循环性能。

3 结论

以玉米芯为原料,采用填埋法制备得到玉米芯基活性炭 CAC,再经脱灰处理制备高纯度活性炭 CAC-T。与 CAC 相比,CAC-T 的比表面积较大且电化学性能更优异,具有更好的双电层电容特性,电阻小且比容量高,首次充放电循环时的比容量提高到 256.1 F/g,10 000 次循环比容量为 255.8 F/g,容量保持率高达 99.9%。由此可见,灰分对玉米芯基活性炭的电化学性能影响较大,灰分越低,电化学性能越好。

参考文献

- [1] 王会勤,李升宪,程翰,等.碳材料和粘结剂对超级电容器性能的影响[J].电池工业,2007,12(4):251-253.
- [2] Wang G P,Zhang L,Zhang J J,A review of electrode materials for

electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012,41(2):797-828.

- [3] Inagaki M, Konno H, Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(24):7780-7903.
- [4] 张熊,孙现众,马衍伟.高比能超级电容器的研究进展[J].中国科学:化学,2014,44(7):1081-1096.
- [5] Sathish M, Mitani S, Tomai T, et al. MnO₂ assisted oxidative polymerization of aniline on graphene sheets; Superior nanocomposite electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. J Mater Chem, 2011, 21:16216-16222.
- [6] Subramani K, Jeyakumar D, Sathish M. Manganese hexacyanoferrate derived Mn₃O₄ nanocubes-reduced graphene oxide nanocomposites and their charge storage characteristics in supercapacitors [J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16:4952-4961.
- [7] Wang K, Cao Y, Wang X, et al. Nickel catalytic graphitized porous carbon as electrode material for high performance supercapacitors [J]. Energy, 2016, 101:9-15.
- [8] Kuzmenko V, Naboka O, Haque M, et al. Sustainable carbon nanofibers/nanotubes composites from cellulose as electrodes for supercapacitors [J]. Energy, 2015, 90:1490-1496.
- [9] 杨裕生,曹高萍.电化学电容器用多孔炭的性能调节[J].电池,2006,36(1):34-36.
- [10] 樊丽华,王晓柳,侯彩霞,等.灰分对活性炭结构及性能的影响[J].炭素技术,2017,36(3):4-8.
- [11] Zhang R, Duan X J, Guo Q G, et al. Effects of ash contents of activated carbon on the performance of electric double layer capacitors [C]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2011, 287:1469-1476.
- [12] 邢宝林,陈丽薇,张传祥,等.玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究[J].材料导报,2015,29(3):45-49.
- [13] Qu W H, Xu Y Y, Lu A H, et al. Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes [J]. Bioresource Technology, 2015, 189:285-291.
- [14] 何余生,李忠,奚红霞,等.气固吸附等温线的研究进展[J].离子交换与吸附,2004,(4):376-384.
- [15] Oh I, Kim M, Kim J. Deposition of Fe₃O₄ on oxidized activated carbon by Hydrazine reducing method for high performance supercapacitor [J]. Microelectronics Reliability, 2015, 55(1):114-122.
- [16] Genovese M, Jiang J, Lian K, et al. High capacitive performance of exfoliated biochar nanosheets from biomass waste corn cob [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3:2903-2913.
- [17] Ding L, Zou B, Liu H, et al. A new route for conversion of corncob to porous carbon by hydrolysis and activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225:300-305. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。