

碱炭比对微波法制备玉米芯活性炭 电容性能的影响

王芳平^{1,2*}, 张劲斌¹, 罗英涛¹, 李晨阳¹, 杜娟¹, 李豪¹
(1. 中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041;
2. 广西师范大学化学与药学院, 广西 桂林 541004)

摘要:以玉米芯炭化物为原料、KOH 为活化剂,采用微波加热方式在碱炭质量比分别为 1.0:1、1.5:1、2.0:1、2.5:1 和 3.0:1 的条件下制备得到玉米芯活性炭 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3。采用低温 N₂ 吸附法测试玉米芯活性炭材料的比表面积及孔径分布。三电极条件下,通过循环伏安、交流阻抗和恒流充放电测试对玉米芯活性炭材料的电容性能进行研究,结果表明,CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 具有较高的比容量和优异的倍率性能。将 CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 电极片组装成扣式电容器并在电流密度为 1 A/g 下测试其循环性能,10 000 次充放电后 CAC-2 的容量保持率高达 99.07%。

关键词:微波法;碱炭比;电容器;活性炭;电容性能

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0213-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.042

Effect of ratio of KOH to carbon on electrochemical properties of activated carbon prepared from corncob by microwave activation

WANG Fang-ping^{1,2*}, ZHANG Jin-bin¹, LUO Ying-tao¹, LI Chen-yang¹, DU Juan¹, LI Hao¹
(1.Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China; 2.School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract:Using carbonized corncob as raw material, KOH as activator, corncob-based activated carbon (CAC-1, CAC-1.5, CAC-2, CAC-2.5 and CAC-3) is prepared through microwave heating process under the alkali/carbon ratios of 1.0:1, 1.5:1, 2.0:1, 2.5:1, 2.5:1 and 3.0:1, respectively. The specific surface area and pore size distribution of CAC are measured by N₂ adsorption at low temperature method. The capacitive performances of CAC are evaluated by means of cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge tests under three electrode conditions. The results show that CAC-2, CAC-2.5 and CAC-3 have high specific capacity and excellent rate performance. CAC-2, CAC-2.5 and CAC-3 electrodes are assembled into button capacitor to test their cycling performance at a current density of 1 A·g⁻¹. The capacity retention rate of CAC-2 reaches 99.07% after 10 000 charge-discharge cycles.

Key words: microwave; ratio of KOH to carbon; capacitor; activated carbon; capacitance performances

双电层电容器(EDLC)是一种介于传统电容器和锂离子电池之间的新型环境友好型储能体系,具有快速充放电、长循环寿命、大电流放电等特点,成为新能源领域中的佼佼者^[1-4]。作为超级电容器的核心部件—电解材料的优劣直接决定超级电容器电极材料的性能^[5]。活性炭(ACs)具有比表面积高、孔结构发达、导电性好、化学性质稳定等优点,是制造超级电容器电极的首选电极材料。制备活性炭的原料主要有矿物质和生物质 2 大类。近年来,研究者发现生物质多孔炭作为电极材料时能够获得很高的比容量,这主要得益于生物质的结构缺陷和所含杂原子均匀分布^[6-7]。邢宝林等^[8]以玉米芯为原

料,采用 KOH 活化法制备超级电容器用活性炭,在 3 mol/L KOH 电解液中具有良好的电化学性能,在 0.5 A/g 电流密度下其比电容量为 253 F/g。Joah Han 等^[9]以芒草、玉米秸秆、小麦秸秆等草本生物质废弃物为原料,通过 KOH 活化制备活性炭的比表面积大于 2 000 m²/g。其中,由于具有双峰孔结构,玉米秸秆活性炭展示了最大的比表面积,其质量比容量为 127 F/g。

目前,活性炭的制备主要采用传统电炉加热,该加热方式活化时热利用效率低、能量消耗高、温度不均匀^[10]。微波加热是通过被加热物体内部偶极分子高频往复运动时产生的“内摩擦热”使被加热物

收稿日期:2021-02-23;修回日期:2021-11-03

作者简介:王芳平(1984-),女,硕士,工程师,研究方向为新能源材料,通讯联系人,281866775@qq.com。

体温度升高的一种加热方式。与传统的电炉加热方式相比,微波加热有加热速度快、被加热物体温度分布均匀等优势^[11]。因此,微波法作为一种新型加热方式已逐步进入活性炭的制备领域,并引起国内外科研工作者的广泛关注。Liu 等^[12]以废棕榈为原料、KOH 为活化剂,采用微波加热法制备超级电容器用活性炭,该材料在 0.5 A/g 的电流密度下比容量达 226.0 F/g。Xing 等^[13]通过 MW 加热制备了以 KOH 为原料的褐煤基分级多孔交流电,所得交流电在 50 mA/g 的水溶液中比电容高达 390 F/g,循环 2 000 次后保持率高达 94.1%。Foo 等^[14]以开心果壳为原料、KOH 为活化剂,采用微波化学法制备了吸附性能优异的活性炭材料。单层吸附容量达 296.57 mg/g。活性炭制备工艺中,碱炭比是影响活性炭孔结构的重要条件。李大伟等^[15]考察了在 KOH 活化稻壳炭的过程中碱炭对活性炭极微孔的影响;谢应波等^[16]研究了 NaOH 活化沥青焦制备活性炭时,碱炭比对活性炭比表面积、DFT 孔径分布及孔容及电化学性能的影响;张琳等^[17]考察 KOH 与酚醛树脂炭的质量比对所制得的活性炭的吸附性能、孔径分布和比电容的影响。微波法制备活性炭中碱炭比对活性炭孔结构及电容性能影响的研究罕见报道。因此,以玉米芯为原料、KOH 为活化剂,研究了微波活化过程中碱炭比对制备超级电容器用活性炭比表面积、孔径分布及电化学性能的影响,确定微波活化制备玉米芯基超级电容器用活性炭的最佳碱炭比。

1 实验

1.1 材料制备

将玉米芯炭化物与 KOH [$m(\text{KOH}):m(\text{C})=1.0:1, 1.5:1, 2.0:1, 2.5:1, 3.0:1$]混合均匀的料装入料舟中,放入微波烧结炉中进行活化。活化工艺参数:微波功率为 200~1300W、温度为 800℃、活化时间为 30 min。活化结束后自然冷却至室温,加入过量浓盐酸浸泡 2 h,用去离子水洗至中性,干燥后得到的活性炭分别命名为 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3。

1.2 电极制备

将制备的活性炭、导电剂和粘结剂按质量比为 8:1:1 混合均匀,加入少量无水乙醇,磁力搅拌 0.5 h,水浴加热破乳一段时间至乙醇挥发后制成黏稠状的浆料。将浆料在对辊机上反复碾压成具有一

定强度且面积为 0.8 cm² 的单个电极片,再将极片压在泡沫镍上(压力为 10 MPa),干燥后制备得到 CAC 电极。

以 CAC 为工作电极、Pt 电极为对电极、Hg/HgO 电极为参比电极、6 mol/L KOH 溶液为电解液,三电极条件下测试了活性炭材料的电化学性能。

将质量相等的 2 片 CAC 电极分别做正、负极,中间夹一层隔膜,6 mol/L KOH 溶液为电解液,组装成 2032 型扣式电池进行材料的循环寿命测试。

1.3 结构与电容性能测试

1.3.1 比表面积测试

利用美国麦克公司生产的 ASAP2460 型比表面测试仪器测定活性炭的吸附等温线,并采用 BET 法计算其比表面积,BJH 法测试孔径分布。测试前样品在 300℃ 脱气 5 h,除去其中的水分及气体杂质。

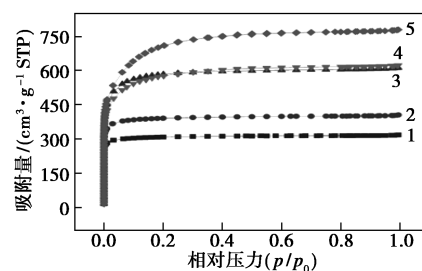
1.3.2 电容性能测试

利用美国 Princeton VMC-4 电化学工作站进行循环伏安(电压范围为 0~0.8 V)和交流阻抗(频率范围 10⁻¹~10⁵ Hz,干扰信号 5 mV)测试;利用新威电池测试仪进行恒电流充放电测试。

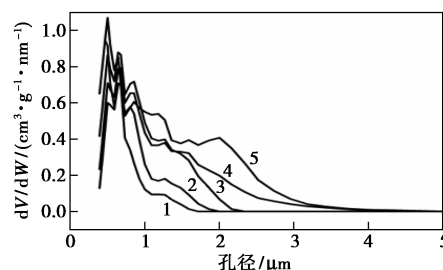
2 结果与讨论

2.1 玉米芯活性炭的比表面积和孔径分布

CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的氮气吸附脱附等温线和孔径分布如图 1 所示。



(a) 氮气吸附脱附等温线



(b) 孔径分布

1—1.0:1; 2—1.5:1; 3—2.0:1; 4—2.5:1; 5—3.0:1

图 1 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的氮气吸附脱附等温线和孔径分布

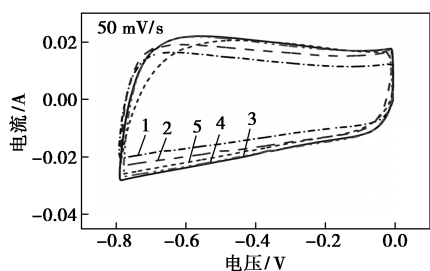
从图 1(a)中可以看出,CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的吸附等温线在 $p/p_0 \geq 0.1$ 时即出现吸附平台,按 IUPAC 的分类均属于标准的 I 型等温线(Langmuir 等温线),为典型的微孔结构活性炭。由图 1(b)中可以看出,不同碱炭比下制得的 CAC 的孔径分布也存在较大差异。CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的 BET 比表面积和孔径分布具体参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,随着碱炭比的增加,CAC 的比表面积和总孔容增加,比表面由 $1\ 251\ \text{m}^2/\text{g}$ 增长到 $2\ 640\ \text{m}^2/\text{g}$,总孔容由 $0.492\ \text{cm}^3/\text{g}$ 升高至 $1.211\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。这主要是因为随着活化剂质量分数的增加,KOH 与 C 的活化反应进行的越剧烈,造孔越多。活化剂在造孔的同时还会一部分微孔继续刻蚀,产生了“扩孔”效应,从而产生中孔($2\sim 50\ \text{nm}$)。微孔对活性炭的电容具有较大贡献,而介孔可为电解液提供通道,提高活性炭材料的润湿性,因此具有合适比例微孔和介孔的活性炭材料的电化学性能较好。介孔率 $\text{CAC-2} > \text{CAC-3} > \text{CAC-2.5} > \text{CAC-1} > \text{CAC-1.5}$ 。

表 1 不同碱炭比下制备的 CAC 的孔结构参数

样品 编号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔率/ %
CAC-1	1251	0.476	0.016	0.492	3.2
CAC-1.5	1576	0.610	0.018	0.628	2.9
CAC-2	2264	0.852	0.095	0.947	10.0
CAC-2.5	2280	0.916	0.049	0.965	5.1
CAC-3	2640	1.124	0.087	1.211	7.2

2.2 玉米芯活性炭的循环伏安性能

在扫描速率为 $50\ \text{mV/s}$ 时,CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的循环伏安曲线如图 2 所示。



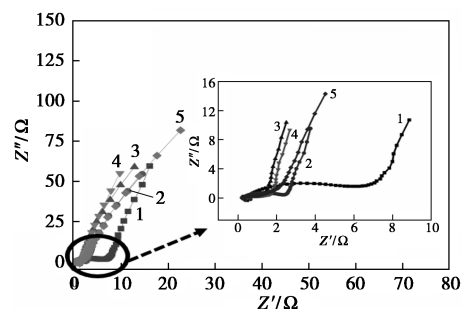
1—1.0:1;2—1.5:1;3—2.0:1;4—2.5:1;5—3.0:1

图 2 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的循环伏安曲线

从图 2 中可以看出,不同碱炭比条件下制备的 CAC 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。相同条件下,从循环伏安曲线的形状和积分面积可以初步判断 CAC-2 比容量最高。

2.3 玉米芯活性炭的交流阻抗

CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的交流阻抗谱图(EIS)如图 3 所示。



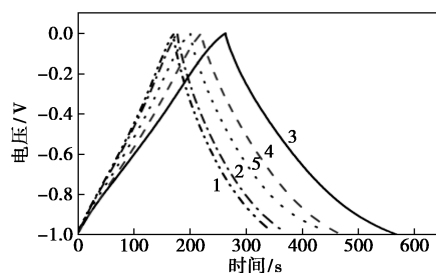
1—1.0:1;2—1.5:1;3—2.0:1;4—2.5:1;5—3.0:1

图 3 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的交流阻抗谱图

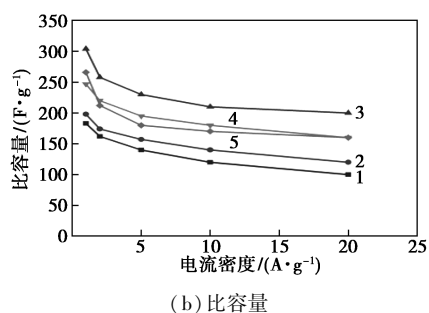
一般来说,EIS 图有 2 个截然不同的区域,高频区域有 1 个半圆,低频区域有 1 条斜线^[18]。实轴上的截距表示电容器的内阻(包括电解液电阻、活性炭电极材料之间的接触电阻及活性炭电极材料与集流体之间的接触电阻^[19-20])。从图 3 中可以看出,不同碱炭比条件下制备的 CAC 在高频区与实轴的截距均 $< 0.5\ \Omega$,说明活性炭均具有良好的导电性。而在高频区半圆弧直径 CAC-1 最大,其次为 CAC-1.5,CAC-2 最小。表明 CAC-2 的孔径分布合理,使得离子在迁移扩散过程中所受电阻较小;在低频区 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 均为近乎垂直于实轴的直线,表明 CAC 均具有理想的电容性能。

2.4 CAC 的恒流充放电性能及倍率性能

CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的充放电曲线及不同电流密度下的比容量如图 4 所示。



(a) 充放电曲线



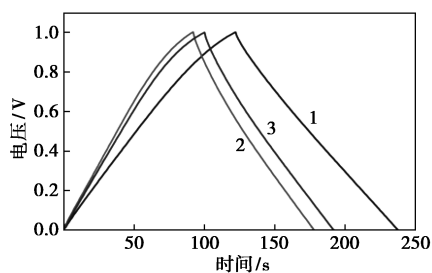
1—1.0:1; 2—1.5:1; 3—2.0:1; 4—2.5:1; 5—3.0:1

图 4 CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的充放电曲线及其比容量

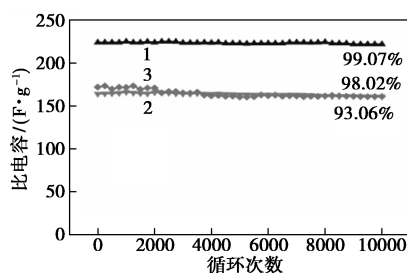
由图 4(a)中可以看出,不同碱炭比条件下制备的 CAC 电极材料在 1 A/g 的电流密度下的充放电曲线均呈三角形,且对称性好。根据公式: $C_s = I\Delta t / m\Delta V$ 可计算得到 CAC 材料比电容量 C_s , 其中, Δt 为放电时间(s), ΔV 为放电的电压降(V), m 为极片中活性物质的质量(g)。计算得到电流密度为 1 A/g 时, CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的比容量分别为 183、198、304、247 F/g 和 266 F/g。为了测试材料的倍率性能,分别在电流密度为 2、5、10 A/g 和 20 A/g 的条件下测试材料的充放电性能,并计算其比容量,如图 4(b)所示。由图 4(b)中可以看出,随着电流密度增大,比容量逐渐降低,当电流密度增加到 20 A/g 时, CAC-1、CAC-1.5、CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的比容量分别为 101、120、204、162 F/g 和 163 F/g。与电流密度为 1 A/g 时的相比,容量保持率分别为 55.2%、60.6%、67.1%、65.6%和 61.3%。由此可见, CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 具有较高的比容量和较好的倍率性能。其中 CAC-2 的比容量最高,倍率性能最好。

2.5 玉米芯活性炭的循环寿命曲线

将性能较好的 CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 组装成 2032 扣式电容器,测试其充放电性能和循环寿命,如图 5 所示。



(a) 充放电曲线



(b) 循环寿命曲线

1—2.0:1; 2—2.5:1; 3—3.0:1

图 5 CAC-2、CAC-2.5、CAC-3 在电流密度为 1 A/g 的充放电曲线和循环寿命曲线

由图 5(a)中可以看出,在 1 A/g 的电流密度下, CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 组装的活性炭超级电容的充放电曲线对称性较好,证明其充放电性能良好,超级电容器单电极的比电容量 C_s 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 是放电时间, s; ΔV 是放电的电压降, V; m_1 、 m_2 分别是两极片中活性物质的质量, g。

根据式(1)和式(2)计算得到 CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的电极在电流密度为 1 A/g 时的单电极首次充放电比容量分别为 224、164 F/g 和 172 F/g。从图 5(b)中可以看出,10 000 次充放电后 CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的比容量分别为 221.9、160.8 F/g 和 161 F/g。容量保持率分别为 99.07%、98.02%和 93.60%。扣式超级电容器的测试也显示 CAC-2 具有最高的比容量和最优异的循环性能。

3 结论

以玉米芯为原料,采用微波加热活化研究了不同碱炭比对玉米芯基活性炭比表面积、孔径分布及电容性能的影响。结果表明,在碱炭比高于 2.0:1 时, CAC 的比表面积大于 2 200 m^2/g , 碱炭比越大,比表面越高。三电极测试不同碱炭比条件下制备的 CAC 材料的电化学性能显示 CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 的电阻较小,比容量较高,倍率性能优异,其中 CAC-2 在 0.5 A/g 的条件下的比容量高达 304 F/g, 20 A/g 电流密度下比容量仍保持在 204 F/g。CAC-2、CAC-2.5 和 CAC-3 组装成 2032 扣式电容器测试发现,在电流密度为 1 A/g 时, CAC-2 单电极首次充放电比容量为 224 F/g, 10 000 次充放电后

比容量为 221.9 F/g,容量保持率高达 99.07%,表明 CAC-2 具有最高的比容量和最优异的循环性能。由此可见,采用微波法制备玉米芯基活性炭的最佳碱炭比为 2.0:1。

参考文献

- [1] Xiao Yong, Long Chao, Zheng Mingtao, *et al.* High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(6): 865-868.
- [2] Feng Gao, Shao Guanghua, Qu Jiangying, *et al.* Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 155: 201-208.
- [3] Chang Jiuli, Gao Zhiyong, Wang Xiaorui, *et al.* Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 157: 290-298.
- [4] 邢宝林, 李龙, 马爱玲, 等. 微波法煤基活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(18): 133-136.
- [5] 黄兴兰. 超级电容器活性炭材料的研究进展[J]. 东方电气评论, 2019, 33(130): 11-14.
- [6] Stéphanie Laurichesse Luc Avérous. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(7): 1266-1290.
- [7] Gu Jiajun, Zhang Wang, Su Huilan, *et al.* Morphology genetic materials templated from natural species[J]. Advanced Materials, 2015, 27(3): 464-478.
- [8] 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): 45-48.
- [9] Joan Han, Kyubock Lee, Kwangchul Roh. Herbaceous biomass waste-derived activated carbons for supercapacitors[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2018, 9(2): 157-162.
- [10] Ao Wenya, Fu Jie, Mao Xiao, *et al.* Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, (92): 958-979.
- [11] Li Jing, Dai Jianjun, Liu Guangqing, *et al.* Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, (94): 228-244.
- [12] Liu Chaozheng, Chen Weimin, Hong Shu, *et al.* Fast microwave synthesis of hierarchical porous carbons from waste palm boosted by activated carbons for supercapacitors[J]. Nanomaterials, 2019, 405(9): 1-13.
- [13] Xing Baoling, Huang Guangxu, Chen Lunjian, *et al.* Microwave synthesis of hierarchically porous activated carbon from lignite for high performance supercapacitors[J]. J Porous Mater, 2016, 23: 67-73.
- [14] Foo K Y, Hameed B H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical Activation[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, (35): 3257-3261.
- [15] 李大伟, 马腾飞, 田原宇, 等. 碱炭比及活化温度对稻壳活性炭极微孔的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30(1): 17-22.
- [16] 谢应波, 张维燕, 张睿, 等. NaOH 活化法中碱炭比对孔结构和电化学性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(5): 732-737.
- [17] 张琳, 刘洪波, 李步广, 等. 碱炭比对活性炭孔结构及电容特性的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版) 2005, 32(3): 23-27.
- [18] Liang Jiyuan, Chen Shenglan, Xie mingjiang, *et al.* Expeditious fabrication of flower-like hierarchical mesoporous carbon superstructures as supercapacitor electrode materials [J]. J Mater Chem A, 2014, 2(40): 16884-16891.
- [19] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4): 340-345.
- [20] Ilgeun Oh, Myeongjin Kim, Jooheon Kim. Deposition of Fe₃O₄ on oxidized activated carbon by Hydrazine reducing method for high performance supercapacitor[J]. Microelectronics Reliability, 2015, 55(1): 114-122. ■
-
- (上接第 212 页)
- [13] Liu X, Cai L. A novel double Z-scheme BiOBr-GO-polyaniline photocatalyst: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism[J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 875-887.
- [14] Xu Y, Ma Y, Ji H, *et al.* Enhanced long-wavelength light utilization with polyaniline/bismuth-rich bismuth oxyhalide composite towards photocatalytic degradation of antibiotic[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 537: 101-111.
- [15] Cai T, Liu Y, Liu C, *et al.* Ultrafine Ag@AgI nanoparticles on cube single-crystal Ag₃PO₄(100): An all-day-active Zscheme photocatalyst for environmental purification[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 95-105.
- [16] Sun L, Shao R, Tang L. Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 564: 55-62.
- [17] Cai T, Liu Y, Wang L, *et al.* Silver phosphate-based Z-Scheme photocatalytic system with superior sunlight photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 1-13.
- [18] Zhang W, Wang M, Zhao W J. Magnetic composite photocatalyst ZnFe₂O₄/BiVO₄: Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2013, 42: 15464-15474.
- [19] Xu Y, Liu Q, Xie M, *et al.* Synthesis of zinc ferrite/silver iodide composite with enhanced photocatalytic antibacterial and pollutant degradation ability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 528: 70-81.
- [20] 付孝锦, 张丽, 胡玉婷, 等. SmVO₄/g-C₃N₄ 异质结复合物对罗丹明 B 光催化性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(1): 144-149. ■