

香蒲衍生的生物炭制备及其在锌离子混合超级电容器中的性能研究

陈小英¹, 陈元¹, 贾亚鹏¹, 朱雯¹, 陈亿¹, 王艺龙², 赵嘉伟¹, 王堃², 谢昆¹, 陈星^{1*}

(1. 重庆三峡学院三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 404100;

2. 重庆三峡学院教师教育学院, 重庆 404100)

摘要: 生物质衍生的生物炭具有比表面积大、孔道结构丰富的特点, 在电化学能源存储领域具有广泛的应用。以香蒲为原料, KOH 为活化剂, 通过预炭化和化学活化两步法制备香蒲衍生的生物炭材料。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱对样品进行表征及 BET 比表面积分析, 研究不同活化温度对多孔炭形貌结构的影响及其在锌离子混合超级电容器中的应用。结果显示, 在 900°C 下制备的生物炭 BC-900 具有大的比表面积 (1 562.8 m²/g) 和适宜的微孔结构, 有利于提高材料与电解液之间的接触面积以及电解质离子的嵌入和脱出, 提高电化学性能。以 BC-900 组装的锌离子混合超级电容器 (ZIHSs-900) 在 0.1 A/g 电流密度下的比电容为 192.2 F/g, 在 10 A/g 时的倍率性能为 27.0%; 在 5 A/g 下循环 38 000 圈后, 电容保持率可达 91.9%, 具有优异的稳定性。

关键词: 香蒲; 生物质炭; 微孔; 锌离子混合超级电容器

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0242-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.043

Preparation of typha-derived biochar and study on its performance in Zn-ion hybrid supercapacitor

CHEN Xiao-ying¹, CHEN Yuan¹, JIA Ya-peng¹, ZHU Wen¹, CHEN Yi¹, WANG Yi-long², ZHAO Jia-wei¹, WANG Yin², XIE Kun¹, CHEN Xing^{1*}

(1. Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China;

2. Teacher School of Education, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China)

Abstract: Biomass-derived biochar exhibits a substantial specific surface area and an intricate pore structure, rendering it a wide range of applications in the domain of electrochemical energy storage. In this study, biochar is synthesized from Typha utilizing KOH as the activating agent through a two-stage process comprising pre-carbonization and chemical activation. The samples are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, and Raman spectroscopy to elucidate the impact of activation temperature on the morphology and structure of porous biochar prepared, as well as its application in zinc-ion hybrid supercapacitor (ZIHSs). The findings demonstrate that BC-900 biochar prepared at 900°C possesses a significant specific surface area (1 562.8 m²/g) and an appropriate microporous structure, which is beneficial to enhancing interfacial contact area between the material and the electrolyte, as well as efficient insertion and extraction of electrolyte ions, thereby augmenting the electrochemical performance. ZIHSs-900 zinc-ion hybrid supercapacitor assembled with BC-900 exhibits a specific capacitance of 192.2 F/g at a current density of 0.1 A/g, with a rate capability of 27.0% at 10 A/g. Moreover, the capacitance retention of ZIHSs-900 can reach 91.9% after 38 000 cycles at 5 A/g, demonstrating an excellent stability.

Key words: typha; biochar; micropore; Zn-ion hybrid supercapacitor

由于全球化石燃料的不断枯竭和人类居住环境的污染和持续恶化, 人类迫切需要开发绿色、可再生的能源^[1]。然而, 可再生能源的不连续性和不稳定性导致其无法大规模使用。众所周知, 能量存储设

备可以将可再生能源产生的电能存储起来, 是实现可再生能源规模化应用的重要保障^[2]。锌离子混合超级电容器 (ZIHSs) 作为一种新型储能装置, 其储能机制不同于电池和超级电容器^[3-4]。锌离子混

收稿日期: 2025-04-16; 修回日期: 2025-08-03

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目 (KJZD-K202401204, KJZD-K202201206, KJQN202104704); 重庆市万州区科技计划 (wzstc-20240008); 国家级大学生创新创业训练计划 (202310643004, 202410643006); 重庆市大学生创新创业训练计划 (S202410643017); 重庆三峡学院研究生科研创新项目 (YJSKY24021)

作者简介: 陈小英 (2001-), 女, 硕士生, 研究方向为锌离子电容器, 1712341835@qq.com; 陈星 (1988-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为电化学能源存储, 通讯联系人, cxjyxc@126.com。

合超级电容器由电池型锌金属阳极和具有电容特性的炭基阴极构成,锌金属阳极具有低的氧化还原电位(-0.76 V vs NHE)以及高的理论容量(823 mAh/g)^[5],炭基材料具有微孔和介孔结构有利于电解质离子的存储和离子的高效传输^[6],电解质离子在炭基阴极材料中通过电化学嵌入/脱出过程进行电荷的存储^[7-8]。因此,锌离子混合超级电容器融合了超级电容器的高功率密度特性与电池的高能量密度优势,使其成为可再生能源能量存储的重要设备之一。

生物质衍生的生物炭因其具有绿色可持续、高比表面积和可调控的孔隙结构^[9-10]等优势,在锌离子混合超级电容器正极材料中得到广泛的应用。香蒲是一种水生植物,其主要是由木质纤维素组成,具有独特的竹节状结构,并且含有丰富的杂原子,将其制备成生物炭后,不仅可以提供大量的比表面积,还能保留部分氧原子和氮原子等杂原子^[11],能够为锌离子电容器的双电层电容的形成提供充足的表面积,使电极与电解质溶液充分接触,大量 Zn^{2+} 可在电极表面快速嵌入与脱出,有效提升电容性能。Cui等^[12]使用香蒲叶(CL)作为炭源,并采用炭化和活化技术制备多孔炭。探索在不同 K_2CO_3 比例下,由CL衍生的多孔炭的电化学性能。ZIHSs在 0.1 A/g 时达到 158.3 mAh/g ,在 20 A/g 时达到 60.2 mAh/g ,同时具有 119.5 Wh/kg 的高能量密度,且在 $10\ 000$ 次循环中具有接近 100% 的库仑效率。此外,准固态ZIHSs器件表现出令人满意的比容量(0.1 A/g 时为 148.54 mAh/g),并在各种取向下保持稳定。Song等^[13]采用浸渍和一步焙烧法,以 K_2CO_3 作为活化剂,制备了香蒲纤维多孔炭。通过优化活化剂用量及温度,成功获得了具有丰富孔结构且比表面积高达 $1\ 226.1\text{ m}^2/\text{g}$ 的生物炭材料,在 1 A/g 的电流密度条件下,该生物炭电极表现出 273.8 F/g 的高比电容。此外,基于此生物炭电极组装的对称型超级电容器,在 400 W/kg 的功率密度下,能量密度可达 27.4 Wh/kg ,当功率密度增大到 $8\ 000\text{ W/kg}$ 时,仍然具有 16.7 Wh/kg 的能量密度。目前,关于香蒲衍生的生物炭在锌离子混合超级电容器中的应用研究相对较少。鉴于此,将香蒲衍生的生物炭应用于锌离子混合超级电容器中可能会呈现出更好的电化学性能。

本文以香蒲为研究对象,KOH为活化剂,通过预炭化和化学活化两步法制备香蒲衍生的多孔炭。重点研究不同活化温度对多孔炭形貌结构的影响及

其在锌离子混合超级电容器中的应用。

1 材料与方法

1.1 试剂药品

所用化学试剂均为分析纯,无需二次处理。新鲜香蒲从户外池塘采摘,用去离子水反复清洗,烘干备用;氢氧化钾(KOH)、盐酸(HCl)、聚四氟乙烯(PTFE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、硫酸锌、乙炔黑,国药集团化学试剂有限公司生产;GF/D6227玻璃纤维滤纸、漏斗弹片($15.4\text{ mm}\times 1.1\text{ mm}$)、高纯锌箔(厚度 0.03 mm ,锌含量 99.99%)、垫片($15.8\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}$)、高纯钛箔(厚度 0.03 mm)、扣式电池壳CR2032(BP-08正极/负极),欧乐基电化学材料有限公司生产。

1.2 实验仪器

电极材料的形貌和结构通过国仪量子技术股份有限公司生产的SEM-5000型扫描电子显微镜(SEM)进行表征。采用PANalytical公司生产的AERIS型X射线衍射仪(XRD)对电极材料的晶体结构和物相组成进行分析。氮气吸脱附实验在Microtrac BEL公司生产的BELSORP MAX氮气吸脱附仪上完成。采用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI660E)和蓝电电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司,CT3001A)对锌离子混合超级电容器的电化学性能进行测试。

2 实验方法

2.1 生物炭的制备

2.1.1 香蒲的预处理

首先,将香蒲置于去离子水中进行反复清洗与揉搓,以去除表面杂质。清洗完成后,将其置于 100°C 的环境中进行烘干处理。烘干结束后,剪除香蒲表面的红褐色花粉,仅保留绒毛部分,并将其密封保存。

2.1.2 生物炭的制备

香蒲衍生的多孔生物炭(BC)是通过预炭化和化学活化两步法合成的。首先,将经过预处理的香蒲置于氩气氛围中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 450°C 下预炭化 2 h 。随后,将预炭化产物与KOH按 $1:1$ 的质量比混合,并研磨成粉末。接着,将混合后的产物放入管式炉中,在氩气氛围中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别在 500 、 600 、 700 、 800°C 和 900°C 下活化 2 h 。最后,用 1 mol/L HCl 和去离子水将产物充分洗涤至中性,再在 70°C 下干燥,得到香蒲衍生的

生物炭。不同活化温度下制备的样品分别命名为 BC-500、BC-600、BC-700、BC-800 以及 BC-900。

2.2 锌离子混合超级电容器的组装

工作电极的制备:生物炭、乙炔黑、PTFE 以 8:1:1 的质量比充分混合在一定量的 NMP 中,然后均匀涂覆在直径为 12 mm 的 Ti 箔上,在 80℃ 下真空干燥 12 h。

锌离子混合超级电容器组装:以制备的生物炭电极为阴极,锌箔(16 mm)为阳极,1 mol/L ZnSO₄ 水溶液为电解质,玻璃纤维膜为隔膜,随后利用封装机在 1 MPa 的压力下封装为 CR2032 型纽扣电池,得到锌离子混合超级电容器,分别表示为 ZIHSs-500、ZIHSs-600、ZIHSs-700、ZIHSs-800 和 ZIHSs-900。

2.3 电化学性能测试方法

利用电化学工作站对 ZIHSs 进行了循环伏安曲线(CV)和恒电流充放电曲线(GCD)测试。在循环伏安测试中,扫描电压范围设定为 0.2~1.8 V,扫描速率范围为 5~200 mV/s。恒电流充放电测试的电压范围为 0.2~1.8 V,电流设置范围为 0.1~10 A/g。此外,循环稳定性测试的电流密度为 5 A/g。ZIHSs 的比容量、能量密度和功率密度,通过以下公式^[14-16]计算得到:

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

$$E = (0.5 \cdot C \cdot \Delta V^2)/3.6 \quad (2)$$

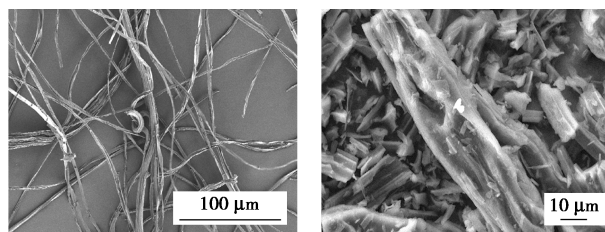
$$P = E \cdot 3600/\Delta t \quad (3)$$

式中, C 为比容量, mAh/g; Δt 为放电时间, s; I 为放电电流, A; ΔV 为充放电电压窗口, V; m 为活性物质的质量, g; E 为能量密度, Wh/kg; P 为功率密度, W/kg。

3 结果与分析

3.1 材料的表征分析

图 1(a)显示,香蒲经预炭化处理,转变成了表面光滑的生物炭。图 1(b)~(f)展示了预炭化产物与 KOH 活化后在 500℃ 至 900℃ 下制备的生物炭样品的 SEM 图像。从图中可以清晰地观察到,随着活化温度的升高,生物炭的孔隙结构愈发明显。这



(a) 预炭化香蒲

(b) BC-500

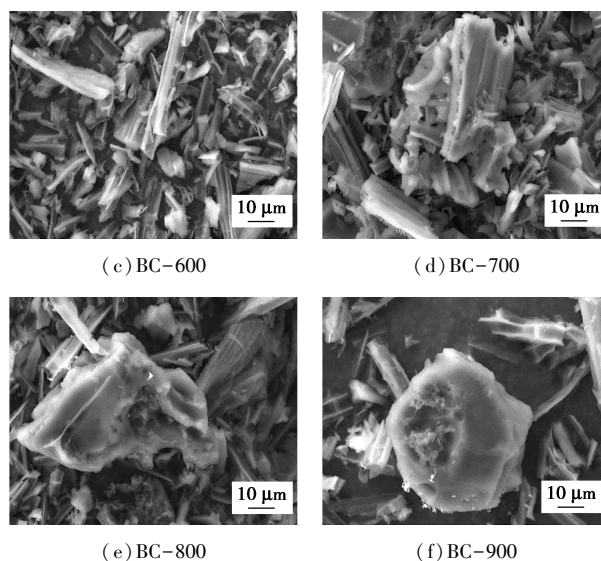


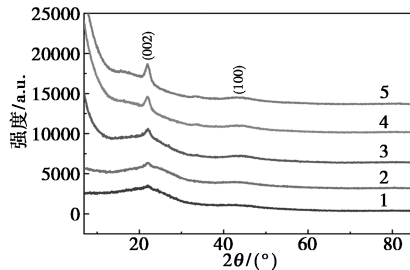
图 1 SEM 表征图

说明较高的活化温度有利于形成更发达的孔隙结构,从而为电解质离子的传输与存储提供了更多的通道和路径。

采用 XRD 表征技术对不同活化温度下生物炭的晶体结构进行了表征,结果如图 2(a)所示。生物炭样品在 $2\theta=22.1^\circ$ 和 $2\theta=43.5^\circ$ 处均呈现出两个特征峰,分别对应于石墨炭的(002)和(100)晶面衍射峰(JCPDS No.49—1721),这表明所制备的生物炭样品具有石墨炭的结构特征^[17-18]。随着活化温度的升高,(002)晶面处的衍射峰强度逐渐增强,峰宽度变窄,这表明材料的晶体尺寸增大,结晶性变好。不同活化温度下生物炭的拉曼光谱如图 2(b)所示,所有样品在 1353 cm^{-1} (D 带)和 1578 cm^{-1} (G 带)处均显示出两个特征带,这反映了所获得的多孔炭的无序/缺陷含量及其石墨结构特征。通过计算样品的 D 峰与 G 峰强度比(I_D/I_G)在 0.74 至 0.91 范围内,均小于 1,表明样品中石墨相的炭占主导,制备的生物炭具有较好的导电性能。

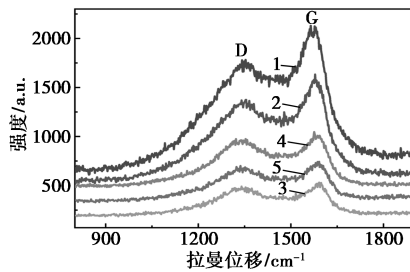
通过 N₂ 吸附/脱附测试研究不同活化温度对生物炭的比表面积和孔道分布的影响,如图 2(c)所示。所有样品均展现出典型的 I 型等温线特征,且在相对压力低于 0.05 时,等温线迅速上升,这表明样品中含有丰富的微孔结构。样品的比表面积是通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算得出的,结果见表 1。BC-500、BC-600、BC-700、BC-800 以及 BC-900 的比表面积 (SSA) 值分别为 316.0、518.2、1 013.1、1 231.3 m²/g 以及 1 562.8 m²/g,证明随着活化温度的升高,样品的 BET 比表面积呈现逐渐增大的趋势,较高的比表面积能够提供更大的

接触面积和更多的接触位点,有利于提升电极的电化学性能。样品的孔径分布如图 2(d) 所示。从孔径分布曲线图可以看出,样品的孔径主要集中在 1~2 nm 范围内,BC-900 样品在微孔范围内表现出较高的孔体积,平均孔径为 2.5 nm 的微孔,考虑到锌



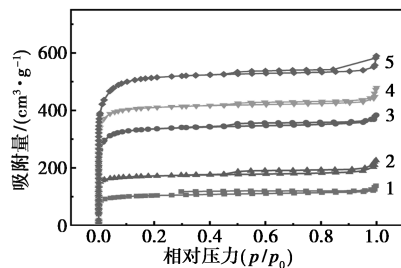
1—BC-500;2—BC-600;3—BC-700;4—BC-800;5—BC-900

(a) BC-X 的 XRD 图



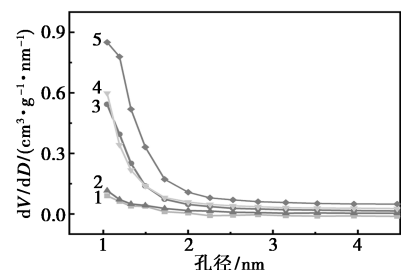
1—BC-500, $I_D/I_G = 0.82$; 2—BC-600, $I_D/I_G = 0.80$;
3—BC-700, $I_D/I_G = 0.74$; 4—BC-800, $I_D/I_G = 0.86$;
5—BC-900, $I_D/I_G = 0.91$

(b) BC-X 的拉曼光谱



1—BC-500;2—BC-600;3—BC-700;4—BC-800;5—BC-900

(c) N_2 吸附/脱附等温线



1—BC-500;2—BC-600;3—BC-700;4—BC-800;5—BC-900

(d) 孔径分布曲线

图 2 BC-X 样品的 XRD 图谱、拉曼光谱、 N_2 吸附/脱附等温线以及孔径分布曲线

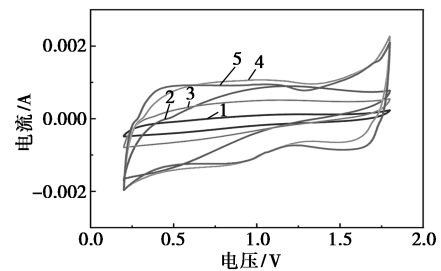
表 1 BC-X 生物炭电极的孔结构参数

电极材料	平均孔径/ nm	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_M / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
BC-500	2.4072	315.98	0.1902	72.598
BC-600	2.4501	518.16	0.3174	119.050
BC-700	2.2508	1013.10	0.5701	232.760
BC-800	2.2212	1231.30	0.6837	282.890
BC-900	2.1824	1562.80	0.8527	359.070

水合物离子 (0.86 nm) 或裸锌离子 (0.76 nm) 的直径, 0.8 nm 以上的微孔/中孔的存在有利于 Zn^{2+} 的传输^[19-20]。

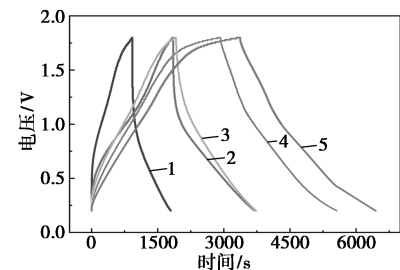
3.2 ZIHSs 的电化学性能

为进一步验证香蒲衍生的生物炭材料的实用性, 对所组装的锌离子混合超级电容器 (ZIHSs) 进行了电化学性能测试。图 3(a) 是不同活化温度生物炭在扫速为 5 mV/s 时的 CV 曲线对比图。样品的 CV 曲线呈现出近似矩形的形态, 表明 ZIHSs 的电荷存储以双电层电荷存储为主。此外, CV 曲线的面积随着活化温度的升高逐渐增大, 表明样品的比容量逐渐增大。图 3(b) 为样品在 0.1 A/g 的电流密度下的 GCD 对比曲线, 表明随着活化温度的升高, 其放电时间逐渐延长, 在 900°C 时样品的比容量达到最大, 这主要是因为 BC-900 样品具有大的比



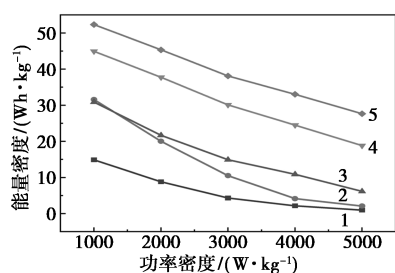
1—ZIHSs-500;2—ZIHSs-600;3—ZIHSs-700;
4—ZIHSs-800;5—ZIHSs-900

(a) ZIHSs-X 电极在 5 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线

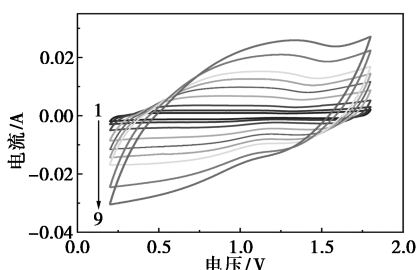


1—ZIHSs-500;2—ZIHSs-600;3—ZIHSs-700;
4—ZIHSs-800;5—ZIHSs-900

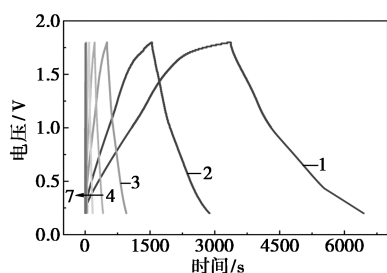
(b) ZIHSs-X 在 0.1 A/g 电流密度下的 GCD 充放电曲线



1—ZIHSs-500;2—ZIHSs-600;3—ZIHSs-700;
4—ZIHSs-800;5—ZIHSs-900
(c) ZIHSs-X 的能量密度和功率密度对比图



1—5 mV/s;2—10 mV/s;3—20 mV/s;4—40 mV/s;5—60 mV/s;
6—80 mV/s;7—100 mV/s;8—150 mV/s;9—200 mV/s
(d) ZIHSs-900 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线



1—0.1 A/g;2—0.2 A/g;3—0.5 A/g;4—1 A/g;5—2 A/g;
6—5 A/g;7—10 A/g
(e) ZIHSs-900 在不同电流密度下的 GCD 充放电曲线

图 3 BC-X 电极的 CV、GCD 曲线和能量密度和功率密度对比图以及 ZIHSs-900 在不同扫描速率下的 CV 曲线和不同电流密度下的 GCD 充放电曲线

表面积和优异的微孔结构,微孔有利于电解质离子的脱出和嵌入,促使在电化学过程中能够形成双电层电容,进而有助于提升比容量。各 ZIHSs 的比电容及倍率性能是根据 GCD 曲线的放电时间来计算的,结果如图 3(c) 和表 2 所示,ZIHSs-900 在 0.1~10 A/g 下的比电容为 192.2~51.9 F/g;在 10 A/g 时,其倍率性能达到 27.0%,高于其他几种 ZIHSs 器件。

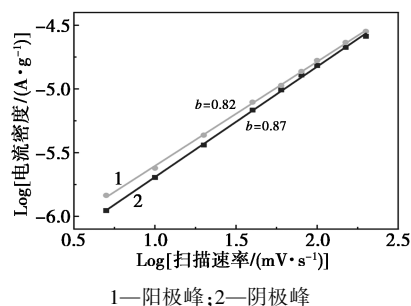
图 3(d) 展示了 BC-900 组装的 ZIHSs-900 在不同扫描速率下的 CV 曲线,扫描速率从 5 mV/s 逐渐增加至 200 mV/s 时, CV 曲线保持了良好的矩形

表 2 不同活化温度生物炭电极的比电容对比

电极材料	0.1 A/g	0.2 A/g	0.5 A/g	1 A/g	2 A/g	5 A/g	10 A/g
BC-500	54.7	32.3	15.8	7.9	3.5	1.3	0.6
BC-600	116.0	73.5	38.6	15.2	7.6	3.1	1.9
BC-700	113.4	79.5	54.8	39.9	22.6	9.4	2.5
BC-800	165.1	138.6	110.6	89.9	69.1	41.3	39.4
BC-900	192.2	166.5	139.9	121.3	101.5	76.9	51.9

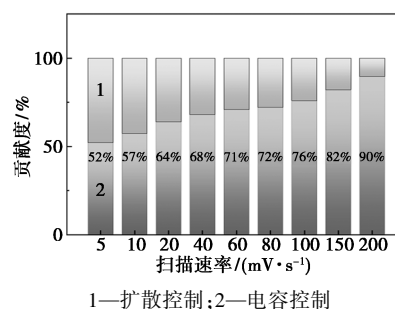
形状,未发生明显的扭曲或变形,这表明该材料具有快速的动力学特性和优异的电化学可逆性。图 3(e) 呈现了 ZIHSs-900 在不同电流密度下的 GCD 曲线,GCD 曲线呈现出近似三角形的形状,这表明电容器的电荷存储主要依赖于双电层机制,随着电流密度的增加,曲线形状保持稳定,未发生显著变化,这进一步证实了 ZIHSs-900 具有良好的可逆性和高的库仑效率。

通过研究电流 i 和扫描速率 v 之间的关系式 $i = av^b$ 来进一步研究 ZIHSs-900 的电荷存储机理^[21]。式中, b 对应为 $\log(i)$ 与 $\log(v)$ 拟合直线的斜率,其中 b 值一般在 0.5~1 的区间,如果 b 值趋近于 0.5,则代表 ZIHSs 的电化学过程主要是离子扩散控制^[22-24];相反,如果 b 值趋近于 1,表明 ZIHSs 的电化学过程主要受到电容过程控制^[25-27]。如图 4(a) 所示,阴极峰和阳极峰拟合的 b 值分别为 0.87 和



1—阳极峰;2—阴极峰

(a) 峰电流密度和不同扫描速率的拟合图



1—扩散控制;2—电容控制

(b) 扩散控制和电容控制贡献率对比图

图 4 ZIHSs-900 的峰电流密度和不同扫描速率的拟合图以及扩散控制和电容控制贡献率对比图

0.82, 接近 1, 这表明 ZIHSs-900 的电荷存储主要基于双电层电容机制。

为了进一步揭示优异电化学性能的本质, 进一步探究 ZIHSs-900 电极的电荷存储机制, 本研究采用 *Dunn* 方法, 通过 CV 曲线对 ZIHSs-900 的电化学动力学进行分析, 进一步确认 ZIHSs-900 的电容效应, 可以使用方程式^[16]对电容贡献进行计算:

$$i = i_{\text{cap}} + i_{\text{diff}} = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (4)$$

$$i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (5)$$

公式(4)描述了峰值电流与不同扫描速率之间的关系。双电层电容电荷存储以及扩散控制对电容的贡献率则通过公式(5)进行量化分析。计算结果如图 4(b)所示。当扫描速率为 5 mV/s 时, ZIHSs-900 的双电层电容电荷存储贡献率为 52%, 而当扫描速率增加至 200 mV/s 时, 该贡献率上升至 90%, ZIHSs-900 的双电层电容占比较高, 表明在高扫描速率条件下, 由电容主导的电荷存储过程占主导, 体现出相对快速的电化学动力学。

图 5 展示了 ZIHSs-900 在 5 A/g 电流密度下的循环性能曲线。测试结果表明, 经过 38 000 次循环后, 该材料的电容保持率仍达到 91.9%, 且相应的库仑效率达到 99.9%。这充分证明了 ZIHSs-900 具有卓越的循环稳定性。

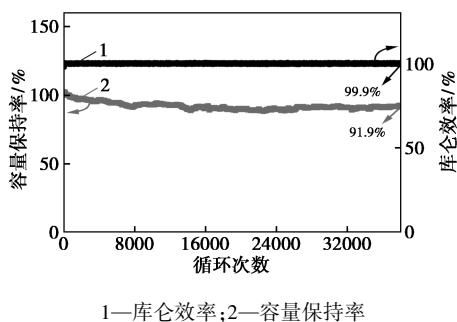


图 5 ZIHSs-900 在 5 A/g 电流密度下循环稳定性

4 结论

本文以香蒲为生物炭的原料, 采用 KOH 作为活化剂, 通过调整活化温度, 筛选出具有最佳孔结构和比表面积的生物炭材料 BC-900。在两电极体系中, 以 BC-900 组装的 ZIHSs-900 表现出较好的性能, 在 0.1 A/g 电流密度下的比电容为 192.19 F/g。在 5 A/g 的条件下循环 38 000 次后, 其电容保持率仍具有 91.9%, 且相应的库仑效率达到 99.9%, 显示出优越的循环稳定性。这些良好的电化学特性为开发 ZIHSs 中的炭正极材料提供了重要研究参考,

为制备生物质衍生的多孔炭材料提供了一条前景广阔的途径。

参考文献

- [1] Lv T, Xiao J, Weng W, *et al.* Electrochemical fixation of carbon dioxide in molten salts on liquid zinc cathode to zinc@graphitic carbon spheres for enhanced energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(39): 2002241.
- [2] Tang B, Shan L, Liang S, *et al.* Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3288-3304.
- [3] 曹恩德, 张苗苗, 刘海龙, 等. 氮氧共掺杂多孔炭的制备及其锌离子混合超级电容器性能研究[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(4): 544-553.
- [4] Zhang Y Z, Wang Y, Cheng T, *et al.* Printed supercapacitors: Materials, printing and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3229-3264.
- [5] 梁翰钦. 富氧空位 V₂O₃ 材料的简易构筑及其储锌性能研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2023.
- [6] Du J, Han Q, Chen Y, *et al.* Micro/meso-porous double-shell hollow carbon spheres through spatially confined pyrolysis for supercapacitors and zinc-ion capacitor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(50): e202411066.
- [7] Wang F, Borodin O, Gao T, *et al.* Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 543-549.
- [8] Wu S, Chen Y, Jiao T, *et al.* An aqueous Zn-ion hybrid supercapacitor with high energy density and ultrastability up to 80000 cycles [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(47): 1902915.
- [9] 李艳玲, 卓振, 池亮, 等. 氮掺杂生物炭的制备与应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3720-3735.
- [10] 项林忆, 文劲松, 胡斌, 等. 多孔碳及其复合材料在超级电容器中的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(3): 20-24.
- [11] 刘杰. NiCo-LDH@MXene/生物炭复合电极的制备及超级电容器性能研究 [D]. 重庆: 重庆三峡学院, 2023.
- [12] Cui Y, Chu Q, Chen Z, *et al.* Biomass nanostructure: Cattail leaves derived-porous carbon with high electrochemical performance for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 148: 111489.
- [13] Song G G, Yang J, Liu K X, *et al.* Cattail fiber-derived hierarchical porous carbon materials for high-performance supercapacitors [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 111: 108162.
- [14] Yi Z, Chen G, Hou F, *et al.* Strategies for the stabilization of Zn metal anodes for Zn-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(1): 2003065.
- [15] Zhang P, Li Y, Wang G, *et al.* Zn-ion hybrid micro-supercapacitors with ultrahigh areal energy density and long-term durability [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(3): 1806005.
- [16] Lu Y, Li Z, Bai Z, *et al.* High energy-power Zn-ion hybrid supercapacitors enabled by layered B/N co-doped carbon cathode [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104132.

(下转第 252 页)

收率进一步降低。

3 结论

采用精馏实验对添加剂进行筛选,确定 80% 水合肼作为最佳添加剂并优化实验条件,使产品 1,2-丙二醇能够达到医药级标准。并且为获得品质更好的 1,2-丙二醇产品,采用了椰壳活性炭对原料进行前处理。最佳实验条件为前处理活性炭添加量 4%、80% 水合肼用量 20 mg/L、反应温度 70℃、反应时间 60 min、去离子水添加量 20%、绝对压力 8 kPa、除水回流比 1/3、精制回流比为 1~3。此时获得的 1,2-丙二醇产品品质高,在 220、275 nm 和 350 nm 处的紫外透光率分别为 66.6%、94.5% 和 99.8%。

参考文献

- [1] 陈浩,刘娜,黄晶,等.葛根粉中 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的测定[J].食品安全导刊,2024,(24):104-107.
- [2] 刘丹,张建丽.环氧丙烷水解制 1,2-丙二醇[J].四川化工与腐蚀控制,2001,4(1):28-29.
- [3] Azri N, Ramli I, Nda-Umar U I, *et al.* Copper-dolomite as effective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 112: 34-51.
- [4] Seguel J, Garcia R, Chimentao R J, *et al.* Thermal modification effect on supported Cu-based activated carbon catalyst in hydrogenolysis of glycerol[J]. Materials (Basel), 2020, 13(3): 603.
- [5] Zhang X, Cui G, Feng H, *et al.* Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5812.
- [6] Glowka M, Krawczyk T. New trends and perspectives in production of 1,2-propanediol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(19): 7274-7287.
- [7] 马东强,彭欣欣,罗一斌.1,2-丙二醇合成技术进展[J].石油炼制与化工,2023,54(12):143-148.
- [8] 郑军.1,2-丙二醇国内外生产现状及发展前景[J].热固性树脂,2009,24(1):58-62.
- [9] 张瑞生,张家庭,宋宏宇.环氧丙烷水合制丙二醇反应精馏新工艺[J].化学工程,1993,21(1):22-26,33.
- [10] Shaikhutdinov R Z, Petukhov L A, Sapunov N V, *et al.* Kinetics and mechanism of the catalytic hydration of propylene oxide[J]. Kinetics and Catalysis, 2010, 51(1): 50-55.
- [11] Zheng H, Hong Y, Xu J, *et al.* Transesterification of ethylene carbonate to dimethyl carbonate catalyzed by CeO₂ materials with various morphologies[J]. Catalysis Communications, 2018, 106: 6-10.
- [12] Samuilov A Y, Korshunov M V, Samuilov Y D. Transesterification of diethyl carbonate with methanol catalyzed by sodium methoxide[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2019, 55(9): 1338-1343.
- [13] Gu C, Li T T, Tan P, *et al.* Generating strongly basic sites on magnetic nano-stirring bars: Multifunctional integrated catalysts for transesterification reaction[J]. Science China-Materials, 2022, 65(10): 2721-2728.
- [14] 杜桂强,滕文彬,张瑞华.酯交换法 1,2-丙二醇的提纯新工艺[J].山东化工,2010,39(10):13-14.
- [15] 李玲,杨晓霞,程伟,等.酯交换法联产的 1,2-丙二醇中微量杂质的气相色谱-质谱分析[J].色谱,2004,22(3):284.
- [16] 滕文彬,王春梅,刘博闻,等.一种邻二醇化合物的提纯方法及提纯系统:CN 201810777867.6[P].2022-12-20.
- [17] 张化岚,滕文彬,张云烽,等.酯交换法 1,2-丙二醇的提纯新工艺:CN 201010244584.9[P].2010-12-08.
- [18] 白雪峰,薛丽梅,崔宝军.1,3-丙二醇中羰基物质的脱除方法:CN 02133056.5[P].2004-11-17.
- [19] 孙雪莹.提高酯交换法联产多元醇紫外透光率的研究[D].上海:华东理工大学,2016.
- [20] 俞峰萍,金铭,谢同,等.提高乙二醇紫外透光率的研究进展[J].化学反应工程与工艺,2019,35(2):183-192.
- [21] 滕文彬.提高酯交换法联产丙二醇产品质量及收率的研究[D].青岛:中国石油大学,2010.■
- [22] Zheng Y, Zhao W, Jia D, *et al.* Porous carbon prepared via combustion and acid treatment as flexible zinc-ion capacitor electrode material[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124161.
- [23] Zhao S, Kang X, Fan H, *et al.* Preparation of zinc-doped bagasse-based activated carbon multilayer composite and its electrochemical performance as a supercapacitor[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 329: 111518.
- [24] Yang W, Wang P, Tu Z, *et al.* Heteroatoms-doped hierarchical porous carbon with multi-scale structure derived from petroleum asphalt for high-performance supercapacitors[J]. Carbon, 2022, 187: 338-348.
- [25] Wang D, Pan Z, Chen G, *et al.* Glycerol derived mesopore-enriched hierarchically carbon nanosheets as the cathode for ultrafast zinc ion hybrid supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta, 2021, 379: 138170.
- [26] Chen G, Hu Z, Pan Z, *et al.* Design of honeycomb-like hierarchically porous carbons with engineered mesoporosity for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors applications[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102534.
- [27] Wang K, Chen Y, Liu Y, *et al.* Plasma boosted N, P, O co-doped carbon microspheres for high performance Zn ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901: 163588.■

(上接第 247 页)

- [17] Zheng H, Chu Q, Li X, *et al.* Investigating the stabilization, nano-structural characteristics and electrochemical performance of preasphaltene/polyacrylonitrile composite based carbon nanofibers film using terephthalic acid[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 137: 110120.
- [18] Li X, Chu Q, Zhao D, *et al.* Improved electrochemical performance of soft carbon derived from coal liquefaction residue coated with expanded graphite for Lithium/Potassium batteries[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 281: 119108.
- [19] Li Z, Wang C, He Y, *et al.* Microstructure-capacitive performance relationship of carbon cathodes for zinc ion hybrid capacitors: Effect of edge nitrogen/surface area and micropore/mesopore ratios[J]. Journal of Power Sources, 2025, 635: 236543.
- [20] Wang C, Li Z, Zhang W, *et al.* In-situ engineering of centralized mesopores and edge nitrogen for porous carbons toward zinc ion hybrid capacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 685: 674-684.
- [21] Li H, Wu J, Wang L, *et al.* A zinc ion hybrid capacitor based on sharpened pencil-like hierarchically porous carbon derived from metal-organic framework[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131071.