

乙酸锌改性稻壳生物炭电容及电吸附 Cu^{2+} 性能

温萍¹, 刘圣勇^{1*}, 王炯², 青春耀¹, 陶红歌¹, 于少营¹

(1. 河南农业大学 机电工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南牧业经济学院 能源与智能工程学院, 河南 郑州 450018)

摘要: 以稻壳为原料制备生物炭(稻壳炭), 利用不同浓度的乙酸锌对稻壳炭改性, 制得产物分别命名为稻壳生物炭(RHC)和改性稻壳生物炭(MRHC)。通过 SEM、BET、XRD 对制备的生物炭理化特性进行表征。将 RHC 和 MRHC 制成电极, 测试其电化学性能。结果表明, MRHC 孔隙结构丰富, 比表面积较大, 且锌以颗粒状氧化物形式存在于生物炭表面。与 RHC 相比, MRHC 电极比电容大大提高, 电阻显著减小, 循环性能和倍率性能均有提升。MRHC-0.3 (乙酸锌浓度为 0.3 mol/L 时的 MRHC) 比表面积为 495 m^2/g , 孔容为 0.214 cm^3/g , 该电极在 2 A/g 下充放电 2000 次后, 其比电容保持率为 92.16%。电极在 0.9 V、pH 为 5、 Cu^{2+} 初始质量浓度为 100 mg/L 条件下, MRHC-0.3 对 Cu^{2+} 的电吸附效果最好, 吸附量为 9.57 mg/g。在 0.9 V、pH 为 5、200 mL Cu^{2+} 初始质量浓度为 50 mg/L 的条件下, 去除率可达 63.82%。

关键词: 稻壳; 改性生物炭; 电化学性能; 电吸附; Cu^{2+} ; 有机电化学与工业

中图分类号: TK6; S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 04-0902-09

Capacitance and electroadsorption performance for Cu^{2+} of zinc acetate modified rice husk biochar

WEN Ping¹, LIU Shengyong^{1*}, WANG Jiong², QING Chunyao¹, TAO Hongge¹, YU Shaoying¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, Henan, China; 2. School of Energy and Intelligence Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450018, Henan, China)

Abstract: Biochar, prepared from rice husk and characterized by SEM, BET and XRD, was modified with different concentrations of zinc acetate to synthesize products named RHC and MRHC, respectively. The RHC and MRHC obtained were then applied into electrodes for electrochemical performance analysis. The results showed that MRHC, with the zinc existed on the surface of the biochar in oxide form, exhibited rich pore structure and large specific surface area. The MRHC electrode displayed significantly improved specific capacitance, reduced resistance, and enhanced cycling and multiplicative performances compared with RHC. MRHC-0.3 (MRHC obtained with a zinc acetate concentration of 0.3 mol/L), with a specific surface area of 495 m^2/g and a pore volume of 0.214 cm^3/g , after 2000 charge-discharge cycles at 2 A/g, the capacitance retention rate was 92.16%. The MRHC-0.3 electrode showed the best electroadsorption effect, with an adsorption capacity of 9.57 mg/g on Cu^{2+} at 0.9 V, pH 5 and Cu^{2+} with an initial mass concentration of 100 mg/L (200 mL). The removal rate of Cu^{2+} with an initial mass concentration of 50 mg/L could reach 63.82% at 0.9 V and pH 5.

Key words: rice husk; modified biochar; electrochemical properties; electroadsorption; Cu^{2+} ; electro-organic chemistry and industry

电吸附技术作为一种高效低耗的新兴污水处理技术, 常用于海水淡化及水资源污染处理等领域^[1-3]。

电吸附技术亦称电容去离子技术(CDI), 电极是 CDI 模块的重要组成部分, 电极性能优劣可直接决定电

收稿日期: 2022-07-21; 定用日期: 2022-10-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220688

基金项目: 秸秆高效清洁焚烧技术与装备研究(201503015); 河南省重点研发与推广专项(222102320290)

作者简介: 温萍(1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1598026283@qq.com。联系人: 刘圣勇(1964—), 男, 教授, E-mail: liushy@vip.sina.com。

吸附装置对目标离子的去除效果。

目前, 由于生物炭方便易得且具有优良的导电性能, 又可通过一定手段对其微观结构进行调整, 故炭材料常被用作吸附电极材料^[4-5]。然而, 单一的生物炭直接用作吸附材料效果较差, 因此常需要对其孔隙结构和表面官能团进行修饰、改性, 如利用酸处理、碱处理、负载金属氧化物等方法增大孔隙结构和比电容, 以此使材料吸附性能大大提升^[6-7]。研究发现, 负载改性过的生物炭制作的电极通常会有优异的电容性能, 其电化学性能会得到提高, 有利于电吸附去除重金属污染物^[8]。KIM 等^[9]通过氟化将 C—F 键引入生物炭, 改性后的炭电极比电容高于原生物炭电极约 30%, 电吸附能力为 16.5 mg/g, 比原生物炭电极高 59%。HUANG 等^[10]用硝酸改性生物炭制备的炭电极在电脱盐过程中, 反应速率明显加快, 与未改性炭电极相比, 脱盐率增加 15%。BHARATH 等^[11]以 Fe_3O_4 为改性剂制备的花生壳衍生生物炭为电极, 在电吸附去除 Cr(VI) 的过程中, 其表现出优异的去除效果。

研究表明, 300 °C 时生物炭表面官能团较丰富^[12], 因此本文以 300 °C 预炭化的稻壳生物炭作为前驱体, 通过添加改性剂乙酸锌对生物炭进行改性, 再经高温炭化制备稻壳衍生的改性生物炭。将热解炭化后的稻壳生物炭制成电极并分析其电化学性能, 将电化学性能表现最佳的改性生物炭用于电吸附 Cu^{2+} 实验, 考察其吸附效果和再生性能, 为稻壳生物炭在电吸附重金属离子领域的研究提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用稻壳来自河南农业大学实验田, 使用前多次清洗、粉碎、筛分、105 °C 烘干。

乙酸锌、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、聚偏氟乙烯 (PVDF)、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC)、硝酸 (质量分数 68%)、浓盐酸 (质量分数 37%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; KOH, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 石墨烯, AR, 深圳市宏达昌进化科技有限公司; 集流体 (钛板), 厚 1 mm, 长沙斯普林新能源有限公司。

CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; MT-1520 型恒电位仪, 长沙斯普林新能源有限公司; BJ100-2J 型蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司; DDS-307A 型电导率仪, 上海雷磁仪器厂; MP523-09 型离子浓度计, 上海三信仪表厂; BR-14ST 型真空管式炉, 郑州博纳热窑炉有限公司; SU8010 型发射扫描电子显微镜, 日立高新技术公司; D/MAX 2550 型 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; ASAP 2020 型比表面积及孔径分布测试仪,

美国麦克仪器公司。

1.2 改性生物炭的制备

稻壳预炭化: 首先用去离子水清洗稻壳, 然后对其 105 °C 烘 24 h、粉碎、过 80 目筛。将过筛后的稻壳粉末放至真空管式炉中炭化, 以氮气为保护气, 升温速率 15 °C/min, 升温至 300 °C 后保持 2 h。热解完成后, 取出备用。

改性炭的制备: 将预炭化的稻壳炭用去离子水多次清洗、在 105 °C 下干燥 24 h 后, 每份称重 10 g, 放到配制好的 400 mL 乙酸锌溶液中 (浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mol/L)。超声振荡 30 min, 于磁力搅拌器中搅拌 12 h (搅拌速率 600 r/min) 后真空抽滤、105 °C 干燥 24 h。将烘干后的稻壳炭放到真空管式炉中进行二次烧结, 升温速率 15 °C/min, 热解温度 600 °C, 在此温度下保持 2 h。热解后将改性生物炭粉末浸泡在质量分数为 5% 的盐酸中, 超声处理 30 min, 以除去炭表面杂质和游离态金属氧化物。然后用去离子水冲洗至滤液 pH 呈中性后, 放置 105 °C 烘箱中干燥 24 h, 所得生物炭分别记为 MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6 (统称为 MRHC), 装入密封袋存储备用。

空白对照组: 取 10 g 预炭化的稻壳炭, 用去离子水充分清洗, 然后在 105 °C 下干燥 24 h。烘干至恒重后进行二次热解, 升温速率 15 °C/min, 热解终温为 600 °C, 在此温度下保持 2 h, 待热解结束, 经去离子水清洗、105 °C 干燥 24 h 后装袋备用, 记为 RHC。

1.3 改性生物炭电极的制备

石墨烯是导电剂, 可提高样品导电性, PVDF 是黏合剂, 便于将样品黏合在一起, 将上述制备的稻壳生物炭粉末 (RHC, MRHC) 与石墨烯和 PVDF 以 8 : 1 : 1 的质量比混合, 并在研钵中彻底研磨。取适量的 DMAC 逐滴加入到研磨混合物中直至混合物呈泥浆状, 然后将电极浆液置于磁力搅拌器上搅拌 6 h (搅拌速率 800 r/min), 制得生物炭电极浆液 RHC、MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6。

1.4 电化学性能测试

采用“浸渍+蒸涂法”^[13]将电极浆液涂覆在泡沫镍上。蒸涂完成后, 于烘箱中 105 °C 下干燥 6 h, 然后在 3 MPa, 170 °C (PVDF 熔点 160~170 °C) 的热压机下保温保压 5 min。随后再次置于 105 °C 烘箱中干燥 24 h, 干燥完成后取出即作为备用工作电极。使用电化学工作站进行测试, 具体条件为: 以 Ag/AgCl 作为参比电极, 铂片为对电极, 自制电极为工作电极, KOH 溶液 (3 mol/L) 为电解液, 分

别进行循环伏安测试、电化学阻抗谱测试和恒流充放电测试。比电容 C_m 通过公式 (1) 计算。

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad (1)$$

式中: I 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为生物炭负载量, g; ΔU 为放电电位差, V。

1.5 电吸附性能测试

将电极浆液直接涂覆到集流体 (涂覆面积 $6 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$) 上, 然后于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 8 h, 用作 CDI 模块电极。电吸附装置流程示意图如图 1 所示。储液池中为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 电导率每隔 5 min 记录一次。配制不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 拟合出溶液电导率与浓度关系为: $y=3.88387x+2.85933$, $R^2=0.999$ (y 为电导率, x 为浓度), 溶液浓度与电导率呈正比, 可通过电导率变化表征溶液浓度变化。溶液中 Cu^{2+} 浓度的具体数值采用离子浓度计检测。在 0.9 V 电压下, pH 为 5 时, 对 200 mL Cu^{2+} 初始质量浓度为 100 mg/L 的溶液进行吸附-脱附实验。电极吸附 80 min 后, 以短接方式脱附 25 min, 即可完成一次循环再生。 Cu^{2+} 去除率 (η)、 Cu^{2+} 吸附量 (Q) 和电极再生率 (ω) 分别按式 (2)、式 (3)、式 (4) 计算。

$$\eta/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (3)$$

$$\omega/\% = \frac{\mu_2}{\mu_0} \times 100 \quad (4)$$

式中: ρ_0 为 Cu^{2+} 初始质量浓度, mg/L ; ρ_t 为 t 时刻 Cu^{2+} 质量浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L; m 为生物炭电极的质量, g; μ_2 为再生后溶液电导率, $\mu\text{S/cm}$; μ_0 为溶液初始电导率, $\mu\text{S/cm}$ 。

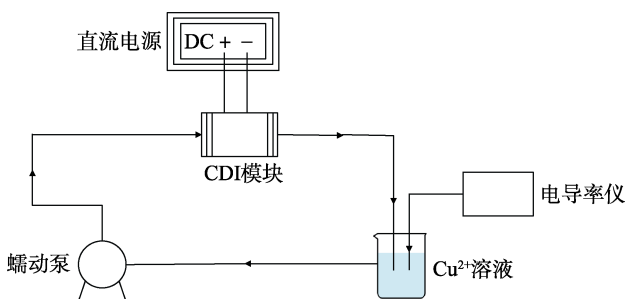


图 1 电吸附装置的流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flow of the electroadsorption unit

1.6 表征方法

SEM 测试条件, 加速电压 5 keV , 喷金电流 5 mA 。BET 测试条件: 在液氮温度为 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对生物炭进行 N_2 吸附-脱附测试。XRD 测试条件: 铜靶 K_α 辐射。

2 结果与讨论

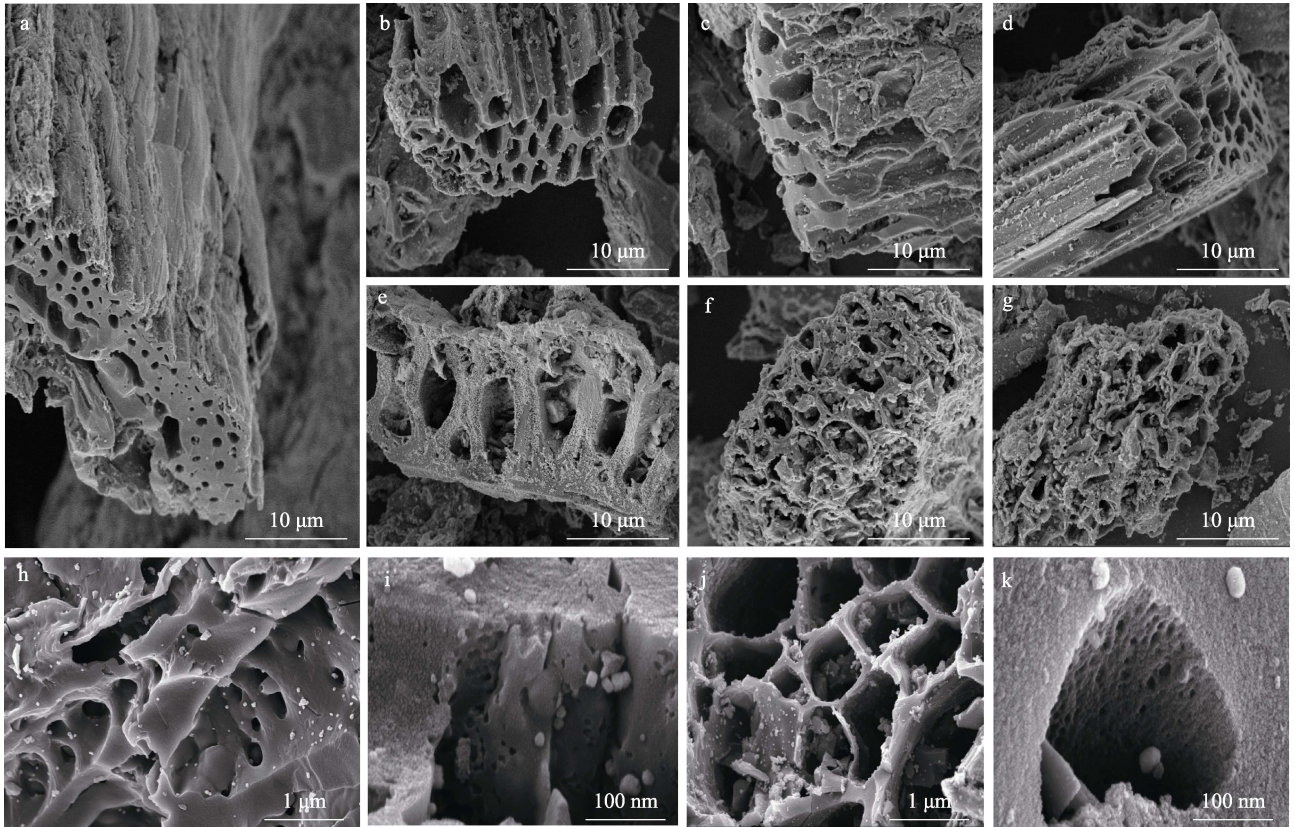
2.1 SEM 分析

不同放大倍数下, 不同浓度乙酸锌改性生物炭的 SEM 图见图 2。

图 2a~g 分别是 RHC、MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6 的 SEM 图。图 2h、i 和 j、k 分别为 MRHC-0.3 和 MRHC-0.4 的进一步放大图。如图 2a 所示, RHC 表面致密紧实, 孔隙较为丰富。从图 2b~g 可看出, 经乙酸锌负载改性后, 稻壳炭表面结构破裂, 孔隙结构变大, 孔数量大幅度增加。这一改变将提升电极对污染物的吸附性能, 这些孔可增大其与电解液的接触面积, 有利于电解液离子扩散至材料内部^[14]。乙酸锌经高温被分解为氧化锌, 当掺入少量乙酸锌时, 如图 2b、c 所示, MRHC-0.1 和 MRHC-0.2 孔隙开始变大, 表面变粗糙且明显附着有白色颗粒, 这意味着氧化锌已被成功负载至稻壳炭上^[15]。从图 2d、e 可发现, 随着乙酸锌浓度进一步增加, MRHC-0.3 和 MRHC-0.4 表面附着的颗粒逐渐增多, 结合图 2h~k 可观察到它们的孔隙结构也得到良好发展。这是因为改性生物炭内部和表面发生了润胀水解和催化脱水等反应, 另外挥发分未及时逸出而团聚在内部也会形成孔隙, 这表明乙酸锌对稻壳生物炭有较好的造孔作用。从图 2f、g 可看出, 当乙酸锌浓度超过 0.4 mol/L 后, 由于乙酸锌量过多, 润胀作用增强, 生物炭内部反应剧烈, MRHC-0.5 和 MRHC-0.6 孔洞坍塌, 表面结构被腐蚀, 这意味着若继续增大乙酸锌浓度, 已形成的孔洞将遭到破坏, 炭材料比表面积也会随之减小, 不利于生物炭吸附作用的进行。

2.2 BET 分析

不同浓度乙酸锌改性后, 生物炭的氮气吸附-脱附曲线见图 3。如图 3 所示, RHC 吸附-脱附曲线近乎水平, 吸附能力较差, 稻壳炭经乙酸锌改性后吸附能力大幅度提升。吸附阶段, 由于样品含有微孔, 微孔内吸附力场叠加, 吸附势能较高, 故在低压区吸附曲线上升较快^[16]。在高压处, 曲线仍有继续上升趋势, 这意味着稻壳炭内部中孔结构较丰富, 存在大孔和非孔结构, 故出现多层吸附现象。脱附阶段 (p/p_0 为 $0.4\sim 1.0$), 吸附-脱附曲线不再重合, 与未改性生物炭相比, 改性后样品可看到更大的回滞环, 这说明改性炭中含有丰富的介孔^[17]。迟滞效应的发生是因为改性炭中的窄孔堵塞导致气体无法及时逸出, 有可能出现了球形孔 (墨水瓶孔)。按照分类, 改性后样品的表征结果为 I 型与 IV 型结合等温线, N_2 吸附容量在 p/p_0 为 $0\sim 0.1$ 和 $0.9\sim 1.0$ 时会明显增大, 当微孔和中孔在非石墨化碳中共存时, 通常会观测到这些现象。



a—RHC; b—MRHC-0.1; c—MRHC-0.2; d—MRHC-0.3; e—MRHC-0.4; f—MRHC-0.5; g—MRHC-0.6; h, i—MRHC-0.3; j, k—MRHC-0.4

图 2 不同放大倍数下不同浓度乙酸锌改性生物炭的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of biochar modified with different concentrations of zinc acetate at different magnifications

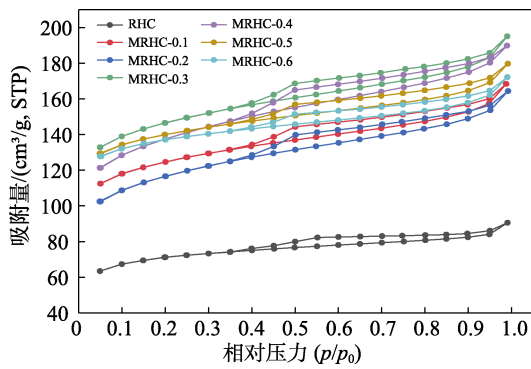


图 3 不同浓度乙酸锌改性生物炭的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption curves of biochar modified with different concentrations of zinc acetate

不同浓度乙酸锌改性后, 生物炭比表面积和孔体积见表 1。如表 1 所示, 对空白样品与改性后样品进行比较, 添加乙酸锌可在样品中形成更多的孔隙结构, 这些孔隙可为离子提供丰富的传输通道, 使材料内部的活性位点被充分利用^[18]。随着乙酸锌浓度的增加, 改性生物炭的比表面积先升高后降低, 这是因为乙酸锌浓度过高会使孔洞结构坍塌, 比表面积下降, 这与 SEM 结果一致。MRHC-0.3 具有最大的比表面积和孔容, 分别为 495 m²/g 和 0.214 cm³/g; MRHC-0.4 次之, 比表面积和孔容分别为 474 m²/g 和 0.206 cm³/g; 相比之下, RHC 表现出低的比表面

积和孔容, 分别为 265 m²/g 和 0.125 cm³/g。改性后, 稻壳炭比表面积增加, 介孔变丰富, 这有利于电子和离子在材料内部快速传输^[19-20], 一定程度上可增加比电容。由此可知, 在离子传输速率和比电容方面, MRHC 电极相较于 RHC 电极更优异。

表 1 不同浓度乙酸锌改性生物炭的比表面积和孔体积
Table 1 Specific surface area and pore volume of biochar modified with different concentrations of zinc acetate

样品	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)
RHC	265	0.125
MRHC-0.1	421	0.182
MRHC-0.2	432	0.189
MRHC-0.3	495	0.214
MRHC-0.4	474	0.206
MRHC-0.5	448	0.191
MRHC-0.6	428	0.184

2.3 XRD 分析

不同浓度乙酸锌改性后, 生物炭的 XRD 谱图见图 4。如图 4 所示, 所有稻壳基生物炭在 2θ=21.98° 处均有一个大的衍射宽峰, 说明生物炭处于无定形状态^[21-22]。乙酸锌改性稻壳炭之后, MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、

MRHC-0.6 明显多了很多衍射尖峰。其中, $2\theta=36.25^\circ$ 处是最强衍射峰, 根据 PDF#99-0111 可知, 2θ 在 31.76° 、 34.42° 、 36.25° 、 47.53° 、 56.59° 、 62.85° 、 67.94° 、 69.08° 处的峰分别对应晶面 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(201), 这些峰都是 ZnO 衍射峰, 也就意味着 Zn 主要以氧化物的形式存在于生物炭表面。这些峰形的出现说明 ZnO 与稻壳炭成功复合在一起, 且结晶度较高; 同时在 MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6 图谱中都没有观察到杂峰, 说明复合材料中没有杂质, 纯度较高。

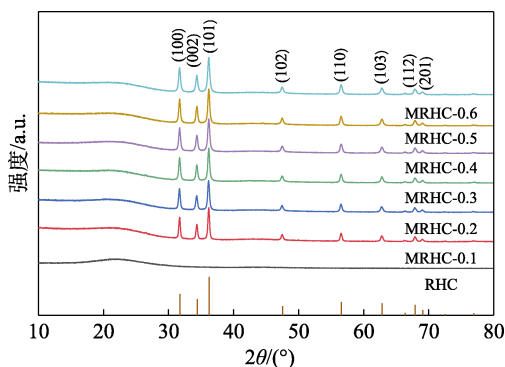


图 4 不同浓度乙酸锌改性生物炭的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of biochar modified with different concentrations of zinc acetate

2.4 电化学性能测试

2.4.1 循环伏安测试

不同浓度乙酸锌改性后, 不同扫描速率下, RHC 和 MRHC 电极的循环伏安曲线如图 5 所示。图 5 中, 各个样品的 CV 曲线形状均呈类矩形, 且都没有明显的峰形出现, 说明反应过程未发生氧化还原反应, 也就意味着样品中没有赝电容, 具有双电层电容特性^[23-25]。CV 曲线面积越大, 其比电容越大。与 RHC 相比, MRHC 的 CV 曲线面积均明显增加, 也就是说经乙酸锌负载改性后的稻壳炭具有比空白组 RHC 更高的比电容。对比图 5a、b, 当扫描速率从 5 mV/s 增至 50 mV/s 后, CV 曲线变化较大, 这主要是因为高扫描速率下电解液中的 K^+ 无法及时扩散至生物炭内部形成双电层电容; 对比图 5b、c 可知, 当扫描速率升至 100 mV/s 后, CV 曲线变形相对不大, 这表明电极稳定性较好, 同时曲线仍保持类矩形, 说明样品的电荷传输效率较高, 倍率性能较好。随着乙酸锌浓度的增加, CV 曲线面积呈现先增大后减小的趋势, 但乙酸锌改性样品的 CV 曲线面积都比 RHC 大, 说明乙酸锌能显著提高稻壳生物炭的比电容。

从图 5 可以看出, MRHC-0.3 电极具有较大的 CV 曲线积分面积, 并且呈现出对称的类矩形, 这表明 MRHC-0.3 电极有较高的比电容, 能够相对快速

地传输电解质离子。这可能是由于 MRHC-0.3 比表面积及孔体积也较大, 这些结构特征增加了其与电解液的接触面积, 促进了离子传输。因此, MRHC-0.3 呈现出良好的电容特性。

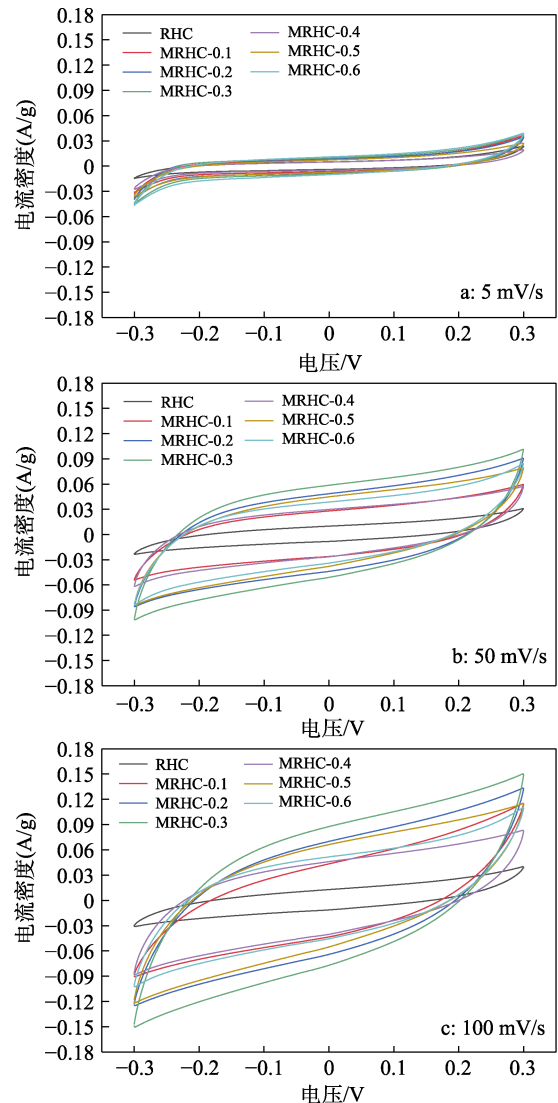


图 5 不同扫描速率下 RHC 和 MRHC 电极的 CV 曲线
Fig. 5 CV curves of RHC and MRHC electrodes at different scan rates

2.4.2 交流阻抗测试

电化学阻抗谱 (EIS) 可直观描述电交流信号在电极内部孔隙结构传递的整个过程, 并可充分揭示电极的充电电阻特性。稻壳生物炭电极的 EIS 如图 6 所示, 测试扫描范围为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 100 \text{ kHz}$ 。

由图 6 可知, 由于高频区电解质离子只能扩散到电极表面, 故高频区域电阻很小, 电阻值接近于 0, 而在低频区, 离子可扩散至电极内部, 故低频区电阻值较大。高频区, 曲线与实轴交点代表电解液电阻, 弧形半圆直径是电荷转移电阻。从图 6 插图可发现, 所有样品电解液电阻相近, 而电荷转移电阻相差较大, 与未改性生物炭相比, 改性后样品的

电荷转移电阻均变小。低频区的曲线斜率随乙酸锌浓度的增大先逐渐升高后开始下降, 直线斜率越大, 电极阻抗越小^[26-27], 离子传输效率越高。对比未改性生物炭, 改性后的稻壳炭在低频区的直线斜率更大, 而 MRHC-0.3 电极直线斜率最大, 且线段较短, 这表明电解质离子在其电极内部的运输阻力最小。改性生物炭内部有着发达的孔隙结构以及大的比表面积, 这些特性可提高电荷效率和降低电荷转移电阻, 使电解质离子在其内部实现快速高效传输。整体来看, MRHC 电阻远远小于 RHC 电阻, 而在 MRHC 中, MRHC-0.3 电阻最小。

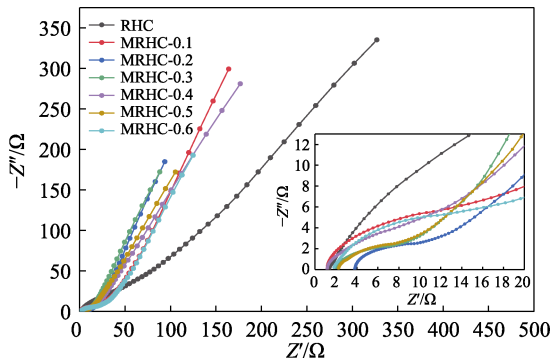


图 6 RHC 和 MRHC 电极的交流阻抗图
Fig. 6 Nyquist curves of RHC and MRHC electrodes

2.4.3 恒流充放电测试

不同浓度乙酸锌改性后, 各电极在 0.5 A/g 下的充放电曲线如图 7a 所示。从图 7a 可看到, 所有样品都较为对称, 且形状近似三角形, 这说明样品的可逆性和稳定性较好^[28-29]。MRHC 电极充放电时间均比 RHC 电极长。其中, MRHC-0.3 电极充电时间跨度最大, 说明在所有样品中其比电容最大, 这与 CV 曲线结果相一致。经计算可知, 电流密度为 0.5 A/g 时, RHC、MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6 的比电容分别是 45.41、153.42、165.97、191.94、178.46、183.77、169.28 F/g。图 7b 是 MRHC-0.3 电极在不同电流密度下的充放电曲线。从图 7b 可看到, 曲线极为对称, 且未出现明显电压降, 说明其电极内部电阻很小。

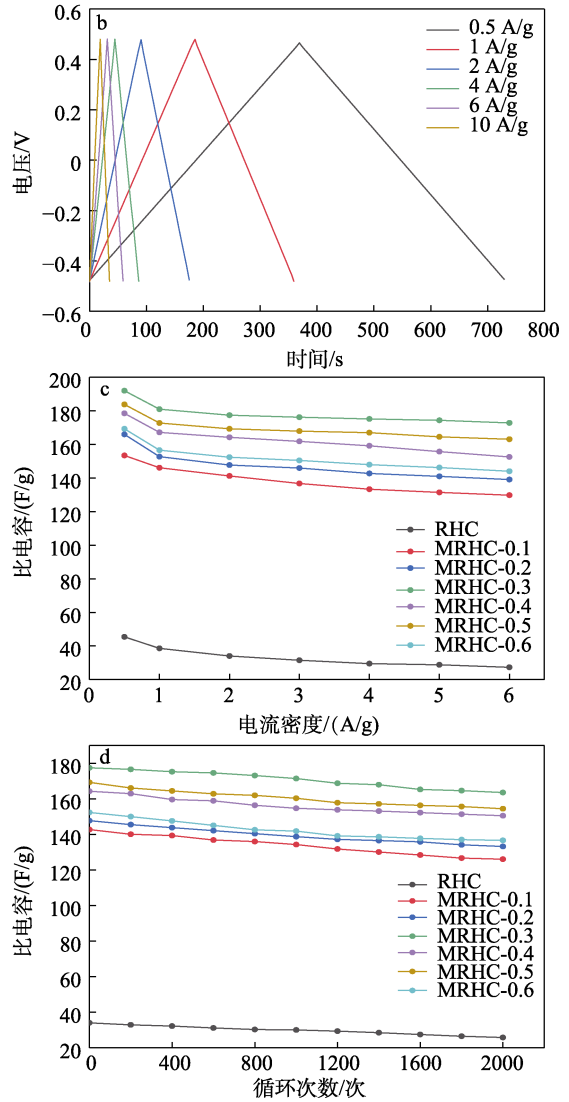
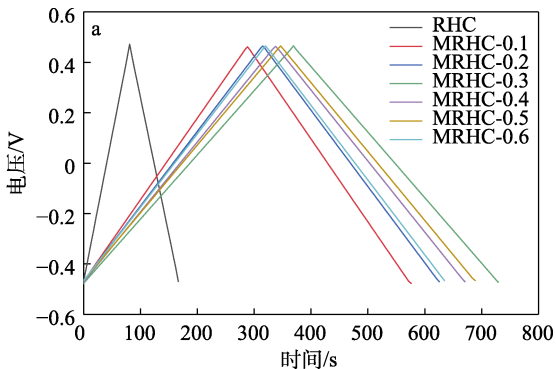


图 7 0.5 A/g 时 RHC 和 MRHC 电极的恒流充放电曲线 (a); MRHC-0.3 电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线 (b); RHC 和 MRHC 电极在不同电流密度下的比电容 (c); 2 A/g 时 RHC 和 MRHC 电极的循环曲线 (d)

Fig. 7 Constant current charge/discharge curves of RHC and MRHC electrodes at 0.5 A/g (a); Constant current charge/discharge curves of MRHC-0.3 electrode at different current densities (b); Specific capacitance of RHC and MRHC electrodes at different current densities (c); Cycling curves of RHC and MRHC electrodes at 2 A/g (d)

不同浓度乙酸锌改性后, 不同电流密度下, 各电极的比电容如图 7c 所示。从图 7c 可看到, 随着电流密度增大, 样品的比电容在不断衰减。这是因为电流密度过高时, 电解质离子无法快速有效地扩散到孔隙中^[30-31]。在电流密度从 0.5 A/g 增至 6 A/g 后, RHC、MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6 的比电容保持率分别为 60.18%、84.57%、83.80%、90.02%、85.46%、

88.72%、85.10%。这说明经乙酸锌改性后，稻壳炭拥有更好的倍率性能，在较高的电流密度下仍可有较大的比电容，充放电特性良好。

图 7d 是在电流密度为 2 A/g 时 RHC 和 MRHC 电极经过 2000 次恒流充放电测试后的循环曲线。从图 7d 可看到，经过 2000 次充放电测试后，RHC、MRHC-0.1、MRHC-0.2、MRHC-0.3、MRHC-0.4、MRHC-0.5、MRHC-0.6 的比电容保持率分别为 75.81%、88.32%、90.19%、92.16%、91.63%、91.25%、89.70%。经过不同浓度乙酸锌处理后，改性生物炭电极的循环性能均比未改性之前有所提高。其中，MRHC-0.3 循环稳定性能最佳。

3 电吸附性能测试

将 MRHC-0.3 电极用于电吸附 Cu²⁺ 实验，考察了电压、pH、Cu²⁺ 浓度对电吸附效果的影响。通过对电极进行多次吸附-脱附测试，表征其再生性能。

3.1 电压对电吸附效果的影响

在电吸附实验中，工作电压是影响其吸附效果的关键因素。设置工作电压分别为 0、0.6、0.9、1.2 V，pH 为 5 时，对 200 mL Cu²⁺ 初始质量浓度为 100 mg/L 的溶液进行电吸附，结果见图 8。如图 8 所示，电压为 0 V 时，电极主要依靠物理作用吸附溶液中 Cu²⁺，Cu²⁺ 去除率为 15.58%，去除效果较差。当在电极两端施加电压后，溶液中 Cu²⁺ 去除率逐渐升高，电压为 0.6、0.9、1.2 V 时，电吸附 80 min 后，Cu²⁺ 去除率分别为 29.07%、52.64%、59.86%。根据平板电容器理论，电极所带电荷与施加电压呈正相关，电压越大，极板所带电荷越多，电极板与溶液界面形成的双电层结构就越厚，电吸引作用增强，电极表面可聚集更多离子，离子吸附量即随之增加。虽然 Cu²⁺ 去除效果可随电压升高而得到有效提升，但在 1.2 V 电压下，电极表面出现少量红棕色固体，这是由于 Cu²⁺ 的还原作用使电极表面产生电沉积现象^[32]。因此，本实验选用 0.9 V 为最佳工作电压。

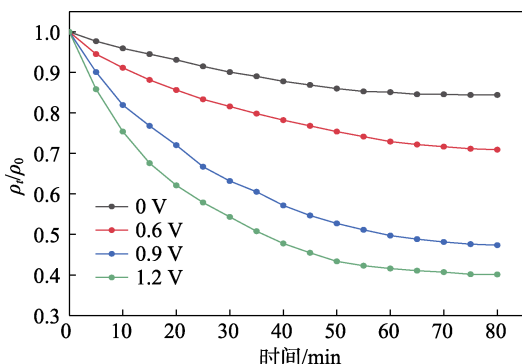


图 8 电压对电吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of voltage on electroadsorption effect

3.2 pH 对电吸附效果的影响

Cu²⁺ 在溶液中的存在形式与 pH 密切相关，当 pH>5 时，Cu²⁺ 存在形式为 Cu(OH)₂ 和 Cu(OH)⁺^[33]，这不利于电极对 Cu²⁺ 的吸附。因此，在工作电压为 0.9 V 下，考察了 pH 对 200 mL Cu²⁺ 初始质量浓度为 100 mg/L 的溶液的电吸附效果的影响，结果见图 9。如图 9 所示，pH 为 2、3、4、5 时，电吸附 80 min 后，Cu²⁺ 去除率分别为 24.56%、32.88%、44.47%、52.64%。另外，经式 (3) 计算，pH 为 2、3、4、5 时电极对 Cu²⁺ 的吸附量分别为 4.47、5.98、8.09、9.57 mg/g。当 pH 较低时，溶液中存在很多 H⁺，生物炭电极在吸附 Cu²⁺ 的过程中，由于电极吸附位点有限且 H⁺ 水合半径较小，这些 H⁺ 易与 Cu²⁺ 形成竞争吸附，所以 Cu²⁺ 去除效果会随着 pH 的降低而不断变差。增大 pH 可以提高 Cu²⁺ 去除率，增加电极吸附量，但 pH 过高会使 Cu²⁺ 变成 Cu(OH)₂ 沉积在电极表面，影响电极对 Cu²⁺ 的吸附。所以，选择最佳 pH 为 5。

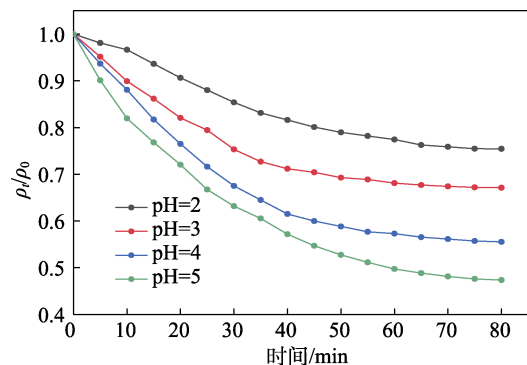
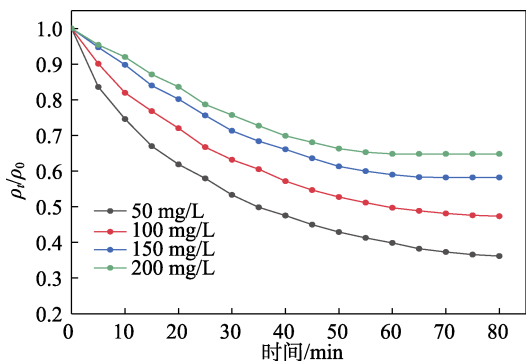


图 9 pH 对电吸附效果的影响

Fig. 9 Effect of pH on electroadsorption effect

3.3 Cu²⁺ 浓度对电吸附效果的影响

设置 Cu²⁺ 初始质量浓度分别为 50、100、150、200 mg/L，工作电压为 0.9 V，pH 为 5，Cu²⁺ 浓度对电吸附效果的影响见图 10。如图 10 所示，电吸附 80 min 后，当 Cu²⁺ 初始质量浓度为 50 mg/L 时，Cu²⁺ 去除率最高可达 63.82%；Cu²⁺ 初始质量浓度增至 200 mg/L 时，Cu²⁺ 去除率却降为 35.18%。这是因为初始浓度越高，溶液中所含 Cu²⁺ 数目越多，而电极能够吸附的离子量只占其中一小部分，所以 Cu²⁺ 去除率会随浓度的升高而下降。从图 10 可看出，Cu²⁺ 浓度越高，电吸附平衡时间越短。这是因为电压一定的情况下，初始浓度越大，溶液中分散的 Cu²⁺ 越多，这增大了溶液与电极表面的浓度差^[34]，离子更容易被吸附。同时由于静电引力的吸引作用，这些 Cu²⁺ 被快速压缩，在极板间形成的双电层结构变得更加紧密，Cu²⁺ 更易被电极捕捉吸附，电极对 Cu²⁺ 的吸附速率随之提升，电吸附平衡时间缩短。

图 10 Cu^{2+} 浓度对电吸附效果的影响Fig. 10 Effect of Cu^{2+} concentration on electroadsorption effect

3.4 电极的再生性能

电吸附技术最大优势是电极达到吸附饱和后可通过脱附实现电极的循环再生。鉴于短接脱附操作更方便,运行成本较低,本实验选用短接脱附进行电极的循环再生,结果见图 11。如图 11 所示,电极在第一次循环脱附后溶液电导率没有回到初始值,这是因为电极在第一次吸附过程中包含一定的物理吸附,而经物理作用被吸附到电极上的 Cu^{2+} 不会通过电极短接而被完全脱附,这使得一部分 Cu^{2+} 被留存在电极内部。在随后的吸脱附循环中,电极对 Cu^{2+} 的去除主要依托双电层作用,故而后续几次循环曲线重复度比较高,再生性能更稳定。由于电极在第一次使用时有少量脱落,因此在后续循环中电极吸附率与第一次相比有所降低。最终经过 6 次完整的吸脱附过程后,电极再生率为 95.36%。与已报道研究相比^[35],本实验所制备的改性生物炭电极再生率明显提高,这说明 MRHC-0.3 电极具有很强的循环再生能力,有望在今后投入大规模商业化使用。

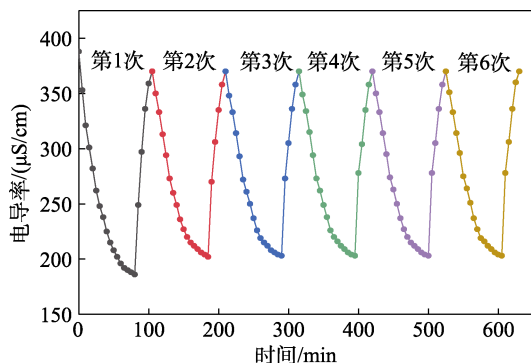


图 11 MRHC-0.3 电极多次吸附-脱附循环曲线

Fig. 11 Multiple adsorption-desorption cycle curves of MRHC-0.3 electrode

4 结论

(1) 以低温预炭化的稻壳炭为前驱体,经乙酸锌浸渍改性后,成功制备出稻壳基衍生载锌改性生

物炭材料。通过 SEM 可以看到,改性生物炭表面粗糙、孔隙发达且附着白色颗粒。XRD 谱可看出,表面负载的白色颗粒是含锌的氧化物。

(2) 改性稻壳生物炭可形成更多孔隙结构,比表面积增大,介孔增加。由于具有大的比表面积和更多的介孔,这可以使 MRHC 电极具有比 RHC 电极更高的比电容和更优异的速率性能。

(3) 与未改性稻壳生物炭相比,改性后生物炭比电容明显提高,电阻显著减小,循环性能和倍率性能均有所提升,且当乙酸锌浓度为 0.3 mol/L 时,MRHC-0.3 电极在 0.5 A/g 时,比电容达 191.94 F/g,在 2 A/g 下充放电 2000 次后,其比电容保持率为 92.16%,高于未改性稻壳生物炭电极比电容保持率 (75.81%),循环稳定性良好。

(4) 改性稻壳生物炭电极 MRHC-0.3 电吸附 Cu^{2+} 的最佳电压为 0.9 V、最佳 pH 为 5。在最佳条件下电吸附 Cu^{2+} , Cu^{2+} 初始质量浓度为 50 mg/L (200 mL) 时,电极对 Cu^{2+} 去除率可达 63.82%。循环使用 6 次后,电极再生率为 95.36%,具有良好的循环利用性能。

本研究为稻壳生物炭电吸附 Cu^{2+} 的规模化使用提供了理论基础,有望应用于实际废水处理。

参考文献:

- [1] TANG X H, ZHOU L M, XI J, *et al*. Porous chitosan/biocarbon composite membrane as the electrode material for the electroadsorption of uranium from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119005.
- [2] MA L, HUANG L Y, XU Y Y, *et al*. Dynamics and model research on the electroadsorption by activated carbon fiber electrodes[J]. Water, 2020, 13(1): 62.
- [3] CHEN F F, LI H F, JIA X R, *et al*. Characteristic and model of phosphate adsorption by activated carbon electrodes in capacitive deionization[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236: 116285.
- [4] MACIAS G A, CORZO M G, DOMINGUEZ M A, *et al*. Study of the adsorption and electroadsorption process of $\text{Cu}(\text{II})$ ions within thermally and chemically modified activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 328: 46-55.
- [5] TSUBOTA T, MAGUCHI Y, ISHIMOTO K, *et al*. Preparation of porous carbon material derived from cellulose with added melamine sulfate and electrochemical performance as EDLC electrode[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(2): 879-886.
- [6] SUFIANI O, TANAKA H, TESHIMA K, *et al*. Enhanced electroadsorption capacity of activated carbon electrodes for deionized water production through capacitive deionization[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116998.
- [7] SIZMUR T, FRESNO T, AKGUL G, *et al*. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water[J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 34-47.
- [8] MACIAS G A, CARRASCO J P, ENCINAS S V, *et al*. Preparation of activated carbon from kenaf by activation with H_3PO_4 . Kinetic study of the adsorption/electroadsorption using a system of supports designed in 3D, for environmental applications[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(4): 103196.
- [9] KIM K H, KANG D H, KIM M J, *et al*. Effect of C—F bonds

- introduced by fluorination on the desalination properties of activated carbon as the cathode for capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2019, 457: 1-7.
- [10] HUANG W, ZHANG Y M, BAO S X, *et al.* Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes[J]. *Desalination*, 2014, 340: 67-72.
- [11] BHARATH G, RAMBABU K, BANAT F, *et al.* Enhanced electrochemical performances of peanut shell derived activated carbon and its Fe₃O₄ nanocomposites for capacitive deionization of Cr(VI) ions[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 691: 713-726.
- [12] WANG J (王炯), ZHANG P (张品), ZHANG S Q (张舒晴), *et al.* Effect of temperature on physicochemical properties of straw biochar: Focus on surface appearance and electrochemical properties[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica* (太阳能学报), 2022, 43(5): 2021-1268.
- [13] YANG K (杨可). Study on activation of modified activated carbon electrode and its electroadsorption deionization[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University (西安工程大学), 2019.
- [14] LI L, HAN E, JIAO M Y, *et al.* The effect of Ag or Zn composite on the electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ cathode materials[J]. *Ionics*, 2020, 26(6): 2727-2736.
- [15] LI X L (李秀玲), LI C B (黎长斌), LI S Y (李胜英), *et al.* Electro-adsorption of Cr(VI) in water on aluminum modified activated carbon fiber[J]. *Nonferrous Metals* (有色金属), 2020, (5): 86-92,99.
- [16] LU W (卢伟), ZHANG S P (张书平), LIU X Z (刘立志), *et al.* Effects of pretreatment methods on properties of activated carbon from rice husk[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* (农业工程学报), 2018, 34(S1): 157-163.
- [17] HAN J L (韩金玲), CHEN K (陈葵), WU B (武斌), *et al.* Preparation of mesoporous magnetic composite carbon spheres with high adsorption properties[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2020, 37(4): 689-695, 709.
- [18] SU S Y, LIN Y M, DAI H M, *et al.* Nitrogen-doped porous graphene coated with Fe₃O₄ nanoparticles for advanced supercapacitor electrode material with improved electrochemical performance[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2020, 37(4): 2000011.
- [19] JAIN A, TRIPATHI S K. Fabrication and characterization of energy storing supercapacitor devices using coconut shell based activated charcoal electrode[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 183: 54-60.
- [20] XIE Z Z, CHENG J, YAN J B, *et al.* Polydopamine modified activated carbon for capacitive desalination[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(12): A2636.
- [21] FU X Y, WANG J Q, ZHANG L L, *et al.* Enhanced electrochemical performance of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ prepared by using activated carbon as template and carbon source[J]. *Ionics*, 2020, 26(9): 4423-4431.
- [22] YADAV M S, TRIPATHI M S. Synthesis and characterization of nanocomposite NiO/activated charcoal electrodes for supercapacitor application[J]. *Ionics*, 2017, 23(10): 2919-2930.
- [23] LU X W, XIANG K X, ZHOU W, *et al.* Porous carbons derived from tea-seed shells and their improved electrochemical performance in lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Materials Technology*, 2018, 33(7): 443-450.
- [24] YU X H (禹兴海), LUO Q L (罗齐良), PAN J (潘剑), *et al.* Preparation and properties of flexible supercapacitor based on biochar and solid gel-electrolyte[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2019, 70(9): 3590-3600.
- [25] PANDEY L, SARKAR S, ARYA A, *et al.* Fabrication of activated carbon electrodes derived from peanut shell for high-performance supercapacitors[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021: 1-10.
- [26] GAO C (高超). Preparation of biochar-based electrode and its application in bioelectrochemistry[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2019.
- [27] BAI Y X, ZHANG J, YANG Y B, *et al.* Enhance electrochemical performance of LiFePO₄ cathode material by Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ and carbon co-coating surface modification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843: 154915.
- [28] TAGAYA T, HATAKEYAMA Y, SHIRAIISHI S, *et al.* Nitrogen-doped seamless activated carbon electrode with excellent durability for electric double layer capacitor[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(6): 060523.
- [29] CHEN Z H (陈张豪), MA H F (马洪芳), ZHU H F (朱汉飞), *et al.* Electrochemical properties of straw-based carbon materials in Li₂SO₄ electrolyte[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2018, 69(7): 3293-3299.
- [30] WAN Y (万圆). Preparation of xylose residue derived biochar and its electrochemical & adsorptive performance[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2018.
- [31] WANG J M (王加敏). Study on characteristics and electrochemical properties of ginger straw carbon[D]. Ji'nan: Shandong University (山东大学), 2019.
- [32] GAO Y (高勇). Preparation of carbon-based composite electrode and its electroadsorption performance for heavy metal ions[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology (江苏科技大学), 2021.
- [33] QI J H (戚建华), LIANG Z S (梁宗锁), DENG X P (邓西平), *et al.* Adsorption of Cu²⁺ on to chestnut (*Castanea mollissima*) shells equilibrium, kinetics and process design[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2009, 29(10): 2141-2147.
- [34] ZENG C J (曾茶菊). Sorption and desorption of heavy metal Cu(II) on the biochar under electric field[D]. Shanghai: Shanghai University (上海大学), 2021.
- [35] LIN Y H (林燕华), WANG Y L (王毅力). Removal of copper ions by electrosorption on modified activated carbon fiber with TiO₂-coating [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2011, 30(S1): 864-869.

(上接第 844 页)

- [16] LIU C Z, ZHANG B, SUN M M, *et al.* Novel low-melting bisphthalonitrile monomers: Synthesis and their excellent adhesive performance[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 153: 110511.
- [17] HU J H, XIE H X, ZHU Z Z, *et al.* Reducing the melting point and curing temperature of aromatic cyano-based resins simultaneously through a Bronsted acid-base synergistic strategy[J]. *Polymer*, 2022, 246: 124745.
- [18] QI Y, WENG Z H, SONG C, *et al.* Deep eutectic solvent for curing of phthalonitrile resin: Lower the curing temperature but improve the properties of thermosetting[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(5): 538-545.
- [19] WENG Z H, HU Y, QI Y, *et al.* Enhanced properties of phthalonitrile resins under lower curing temperature via complex curing agent[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(2): 233-239.
- [20] WENG Z H, QI Y, ZONG L S, *et al.* Multiple-SO₃H functionalized ionic liquid as efficient curing agent for phthalonitrile-terminated poly(phthalazine ether nitrile)[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(5): 1069-1073.
- [21] HE X, LIAO S J, CHEN M H, *et al.* Study on the phthalonitrile cured via bio-tyrosine cyclic peptide: Achieving good thermal properties under low post-curing temperature[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 181: 109289.
- [22] ZOU X T (邹晓婷), ZHANG J (张锦), XIAO Y (肖尧), *et al.* Synthesis of gallic acid substituted zinc phthalocyanine and its alkali-sensitive fluorescence[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2020, 37(8): 1615-1620.