

引用格式:俞明浩,朱梦婷,张瑞峰,等.生物衍生碳的合成及其在热电化学电池中的应用[J].材料工程,2026,54(6):238-248.

YU Minghao, ZHU Mengting, ZHANG Ruifeng, et al. Synthesis of bio-derived carbons and their applications in thermo-electrochemical cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(6): 238-248.

生物衍生碳的合成及其在热电化学电池中的应用

俞明浩,朱梦婷,张瑞峰,李 朕,马汝广,陈志刚,吴正颖*

(苏州科技大学,江苏省环境功能材料重点实验室,材料科学与工程学院,江苏 苏州 215009)

摘要:热电化学电池是一种新型的低品位热富集系统。目前,热电化学电池的研究所采用的电极材料以铂为主,但是铂高昂的成本大大限制了热电化学电池的开发与应用。因此,开发价格低廉、性能优异的替代电极材料十分必要。碳基材料具有成本低、比表面积高、导电性良好等特点,被认为是一种良好的替代电极材料。基于此,本工作以常见的包菜叶为生物质碳源,采用高温碳化结合 KOH 活化的方法,成功制备了一系列高缺陷的生物碳,并用作热电化学电池的电极材料;并在优化的实验条件下(焙烧温度为 700 °C, KOH 浓度为 6 mol/L),获得了性能最佳的生物碳 KC-6。将 KC-6 用于热电化学电池的电极材料时,在 17.5 K 的温差下,电池的短路电流为 1.13 mA,优于相同条件下使用 Pt 电极所得短路电流(1.06 mA)。当电极面积增大为 2 cm×2 cm 时,在 17.5 K 的温差下,短路电流高达 1.47 mA,说明该生物碳在热电化学电池中具有极大的应用前景。

关键词:生物碳;KOH 活化;热电化学电池;电极材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.0000697 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.0000697

中图分类号: O646.54 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)06-0238-11

Synthesis of bio-derived carbons and their applications in thermo-electrochemical cells

YU Minghao, ZHU Mengting, ZHANG Ruifeng, LI Zhen, MA Ruguang,
CHEN Zhigang, WU Zhengying*

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Environmental Functional Materials,
Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China)

Abstract: Thermo-electrochemical cell represents a novel low-grade waste heat enrichment system. In this field, platinum is the primary material used as electrodes. However, the high cost of platinum significantly hinders the advancement and broader application of thermo-electrochemical cells. Consequently, there is an imperative need to develop alternative electrode materials that are both cost-effective and high-performing. Carbon-based materials that have low cost, high specific surface area, and excellent conductivity are considered promising candidates for this application. In this study, we report the successful synthesis of a series of defect-rich biocarbon using common cabbage leaves as a carbon resource, *via* the high-temperature carbonization and KOH activation processes. Then, the obtained biocarbon has been employed as electrode materials in thermo-electrochemical cells. Under optimized experimental conditions (calcination temperature: 700 °C, and concentration of KOH: 6 mol/L), the biocarbon KC-6 exhibits the best performance, yielding a short-circuit current of 1.13 mA when used as electrode materials, which exceeds the performance of platinum (1.06 mA) under the same conditions. Moreover, when the electrode area is expanded to 2 cm×2 cm, a short-circuit current of 1.47 mA is achieved at a temperature difference of 17.5 K, suggesting considerable potential for the application of this biocarbon in thermo-electrochemical cells.

Key words: biocarbon; KOH activation; thermo-electrochemical cell; electrode material

能源的有效利用对于社会经济的可持续发展有着重要的作用。工厂要获得更大的生产产出,往往需要使用大型的高功率机器和设备,因而,增加能源消耗是创造和维持更多经济财富的必要条件^[1]。因此,开发新的替代能源来维持人们的生活质量并进一步促进经济增长显得尤为重要。热能是众多的能源中的一种,它不仅可以从地热中获取,还可以作为一种副产物,几乎存在于所有人类活动中^[2]。这些人类活动中产生的热($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$)被称为低品位热,也被称为废热。如何有效且经济地回收这种低品位的热量,对于提高整体能源效率和缓解热岛效应,以实现可持续发展的经济发展至关重要。

热电化学电池,也称为热电池,是一种新型电化学系统,由两个相同的电极和含有氧化/还原电对的电解液组成。电池中的电极与电解液充分接触,并连接到外部电路。当在电池上施加温度梯度时,氧化/还原反应的温度依赖性会导致氧化/还原电对在负极发生氧化,正极发生还原,从而产生与电解液的氧化/还原反应熵差成正比的电压。在这一过程中,被还原的物质通过电解液的对流、扩散迁移到负极,在负极被氧化;被氧化的物质以同样的方式传输回正极,在正极被还原,从而形成连续的反应和持续的电流^[3]。在电池的电解液性质保持稳定的情况下,这一氧化/还原过程可以无限循环。

目前,与大多数电化学体系一样,在热电化学电池研究中,为维持电解液中氧化/还原电对的稳定反应,所采用的电极以铂(Pt)电极为主,这是因为Pt具有很高的催化活性和良好的导电性。然而,Pt高昂的成本成为制约热电化学电池的商业化的关键问题^[4],因此开发价格低廉的替代电极材料十分必要。碳基材料作为一种有前景、低成本的材料正日益受到重视,尤其是一些纳米结构的碳基材料。碳基材料往往具有较高的比表面积、丰富的催化反应位点以及快速的电子转移动力学。因此碳基材料在超级电容器^[5]、电催化^[6]、锂离子电池^[7]等电化学领域已经得到了广泛的应用。基于碳基材料优异的电化学性能,已有一部分研究工作成功地将碳纳米管^[8]、石墨烯^[9]和碳纤维^[10]等材料应用于热电化学电池中,呈现出良好的性能。但是碳纳米管、石墨烯等的生产工艺相对复杂,生产成本相对较高。因此,如何通过简单的方法来合成经济高效的碳基材料成为研究人员关注的热点。生物质是指利用光合作用所形成的有机物质,其中包括植物、动物和微生物等^[11]。生物质是一种可再生的碳源,且储量丰富、成本低廉。由生物质所形成的衍生碳材料具有结构丰富、性质稳定和功能多样化的特

点,被广泛应用于电化学领域中^[12]。

本工作以自然界中常见的包菜叶片作为生物质碳源,采用碳化处理和强碱活化结合的方式来合成具有不同缺陷程度的生物碳,并用作热电化学电池的电极材料。通过多种表征测试手段来探究不同碳化温度 and 不同碱浓度下所得碳材料的结构差异以及用作电极时对系统热电性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与材料

包菜购自超市;铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)、亚铁氰化钾($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),AR,均购自阿拉丁试剂公司;无水乙醇(EtOH)、氢氧化钾(KOH)、盐酸(质量分数37%)、导电炭黑(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF),AR,均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 电极材料的合成

(1) 生物质衍生碳的合成

将新鲜包菜叶片用去离子水洗净,用乙醇水溶液(乙醇:水体积比=1:1,稀盐酸调节 $\text{pH}=1\sim 2$)浸泡进行预处理以去除包菜中的色素和杂质,将其铺在通风橱中晾干。随后,将叶片放入管式炉中,在 N_2 气氛中、于不同温度下(500、700、900 $^{\circ}\text{C}$)煅烧2 h。根据不同煅烧温度,将所得生物碳分别记为C-500、C-700、C-900。

(2) 生物碳的活化

称取0.3 g生物碳置于50 mL烧杯中,向烧杯中加入25 mL不同浓度的KOH(1、3、6 mol/L)溶液中搅拌12 h;随后通过离心、干燥得到固体粉末,并将材料在 Ar 气氛中煅烧0.5 h。降温后取出,用水和稀盐酸将材料洗至中性,最后烘干备用。根据活化所用的不同KOH浓度,将所得样品分别命名为KC-1、KC-3、KC-6。

1.3 电极材料的表征

采用扫描电子显微镜(JSM-IT800型)、拉曼光谱(Scientific DXR型)、X-射线衍射(D8 Advanced型)对所得电极材料的形貌和结构进行表征。

1.4 电极材料的热电化学性能测定

(1) 热电化学电池装置的设计与搭建

采用H型C007-2可水浴的电解池为热电化学电池的主体,在电解池的两端外接恒温水浴来控制电解池两端的温度,在电解液中插入热电偶监测电极实际温度。外接电化学工作站(CHI760E型)或数字源表(KEITHLEY 2450型)来测量体系的电化学或热电化学性能。

(2) 工作电极制备方法

将电极材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比7:2:1混合均匀,添加N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,然后在乳化机上乳化0.5 h。随后,将乳化溶液均匀涂抹于不锈钢片上,烤干之后制成电极。

(3) 体系的电化学和热电化学性能的测定

电极材料的循环伏安(CV)曲线和阻抗谱(EIS),电池体系的开路电压-温差曲线、短路电流-温差曲线的测定均在电化学工作站上完成。CV和EIS采用标准三电极体系进行测定,参比电极和对电极分别为Ag/AgCl电极和铂丝电极,所用电解液为 $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 溶液。热电化学电池体系在恒定温差下的电流-电压($I-V$)曲线、功率-电压($P-V$)曲线通过数字源表测定。电极的电化学活性表面积(ESA)通过下面的公式计算得到^[13]: $I_p = 2.69 \times 10^5 \cdot ESA \cdot D^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$,其中 D 为扩散系数, n 是氧化/还原过程中转移的电子数, v 是扫描速度, C 是氧化剂或还原剂的初始浓度, I_p 是峰值电流。本研究体系中, $D = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,

$$n=1, C=80 \text{ mmol/L}。$$

2 结果与分析

2.1 不同温度下所得生物碳的形貌和结构

图1给出了不同温度下煅烧所得生物碳材料在不同放大倍数下的SEM图像。当煅烧温度为500℃时,所得C-500材料的表面光滑,并可以清楚观察到类似叶脉以及叶片细胞的形貌,说明不规则多边形的叶片细胞形态在500℃煅烧后被完整保留(图1(a))。在放大倍数较大的SEM图像中可以观察到C-500材料的表面呈现褶皱状,这是由于煅烧时细胞壁的收缩所致(图1(b))。当煅烧温度升高至700℃时,所得C-700的表面褶皱变得更加明显(图1(c),(d)),这是由于温度提高导致叶片细胞的进一步收缩所致。随着煅烧温度进一步升高至900℃,由于植物细胞的进一步收缩,部分细胞壁破裂,所得C-900材料的片层表面观察到少许裂纹,且褶皱不再显著,如图1(e),(f)所示。

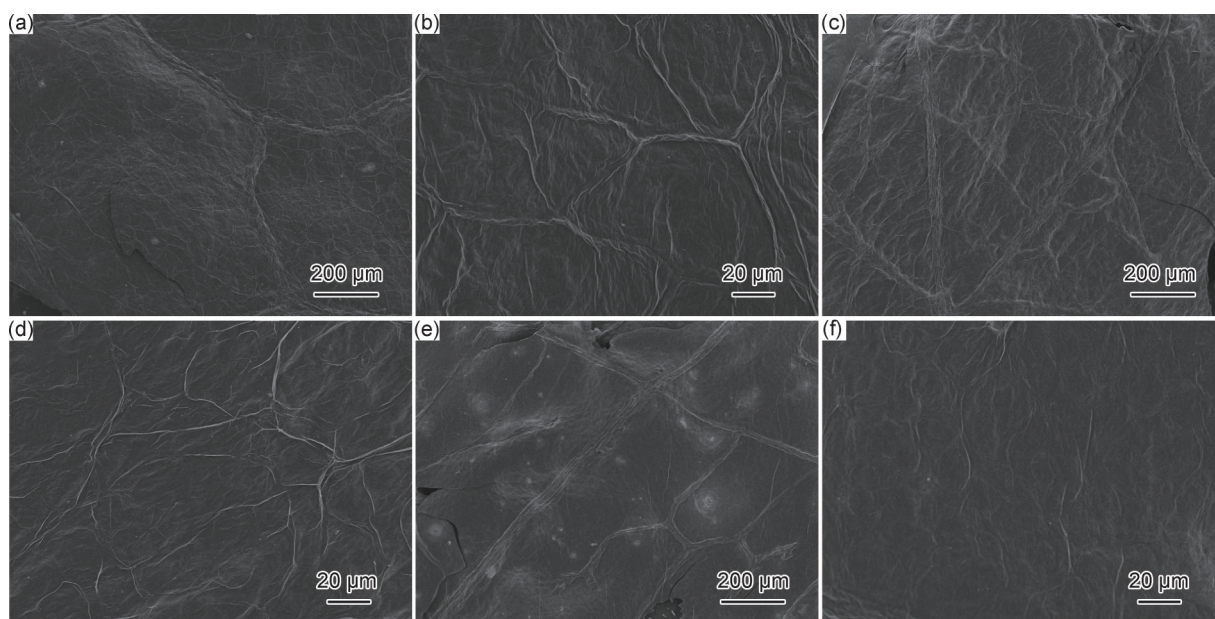


图1 不同温度下煅烧所得生物碳SEM图像

(a),(b)C-500;(c),(d)C-700;(e),(f)C-900

Fig.1 SEM images of the biocarbon obtained from different calcination temperatures

(a),(b)C-500;(c),(d)C-700;(e),(f)C-900

图2(a)给出了不同温度下煅烧所合成的生物碳材料的XRD谱图。3种不同温度下煅烧所得的生物碳在 2θ 约为25°和44°时均出现了较宽的衍射峰,分别对应于碳材料的(002)和(100)晶面^[14],较宽的衍射峰暗示了所合成的碳材料以非晶相为主体。从XRD谱图上还可以看出,C-500的XRD衍射峰强度略低,这是因为较低的温度下煅烧所得材料的石墨

化程度较低。此外,C-500在28°和41°附近还观察到2个小尖峰,这可能是生物质本身所含有的少量未完全分解的碳酸盐所致^[15-16]。随着煅烧温度提高至700℃和900℃,所得C-700和C-900材料在25°和44°附近的峰强度有所增加,说明材料的石墨化程度增大。

图2(b)是在不同温度下煅烧所得生物碳的拉曼

光谱。从图上可以看出,3个不同温度下煅烧所合成材料的拉曼光谱整体形状相似,在 1360 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处出现两个谱带。其中, 1360 cm^{-1} 处的拉曼峰通常被称为无定形带,又称为D带,主要是由结构缺陷内的通过 sp^2 键合的碳引起的面内振动所导致,通常代表无序碳和有缺陷的石墨结构。位于 1580 cm^{-1} 处的光谱带为石墨带,也被称为G带,代表

了 sp^2 键合的晶体碳的面内振动^[17]。通过计算D带峰和G带峰强度的比值(I_D/I_G),可以判断出生物碳材料的缺陷程度^[18]。随着碳化温度从 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,所得材料的拉曼峰 I_D/I_G 值从 0.80 增大至 0.96,这说明随着碳化温度的升高,生物碳材料缺陷或者边缘键合的类石墨结构数量增多,在C原子边界形成大量缺陷,这往往有利于产生更多的活性位点。

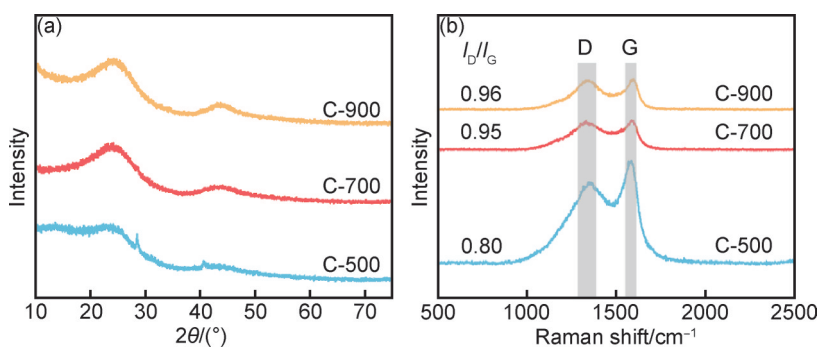


图2 不同温度下煅烧所合成的生物碳材料的XRD(a)和Raman(b)谱图

Fig.2 XRD(a) and Raman(b) spectra of the biocarbon calcined at different temperatures

2.2 不同温度下所合成的生物碳材料的电化学性能

图3(a)~(c)分别为3种煅烧温度下所合成的生物碳材料(C-500、C-700、C-900)作为电极时,在不同扫描速度下的CV曲线及其对应的峰值电流与扫描速率 $1/2$ 次方的线性拟合结果。从图3(a-1)可以看出,C-500材料的CV曲线有明显的氧化峰,但是还原峰很弱,氧化峰和还原峰的对称性不高。这说明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在C-500电极表面发生氧化/还原反应的可逆程度较低,材料催化活性较差。C-700与C-900电极的CV曲线形状十分相近,都存在明显的氧化峰和还原峰,氧化峰和还原峰的峰值电流的比值也接近于1,这说明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在C-700与C-900电极的表面发生了可逆的氧化/还原反应,且可逆程度较高(图3(b-1),(c-1))。从3种材料的峰值电流与扫描速率 $1/2$ 次方的线性拟合关系可以看出,3种材料的峰值电流与扫描速率 $1/2$ 次方均呈一定的线性关系(图3(a-2)~(c-2)),说明以生物材料作为电极时,体系的氧化/还原反应受扩散控制^[19]。

图3(d)是在 10 mV/s 的扫描速度下3种生物碳材料电极的CV曲线对比。从图中可以看出,C-500电极的CV曲线对称性较差,氧化/还原电位差(ΔE_p)值较大,说明C-500的电化学性能较差。而C-700与C-900电极的CV曲线对称性高,说明C-700与C-900具有良好的电化学活性。同时,C-700与C-900电极的CV曲线重合度较高,且 ΔE_p 值和峰值电流都十分接近,这表明C-700与C-900有比较接近的电化学性

能。如图3(e)所示,在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电解质体系中,通过峰值电流和ESA关系式计算可知,C-700、C-900电极的ESA值分别为 1.01 、 1.03 cm^2 。图3(f)为3种生物碳材料的EIS图,其中C-500具有较大的电荷转移电阻,C-700和C-900的电荷转移电阻值十分接近且远小于C-500,这也与CV结果一致,进一步说明在 700 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧的2种生物碳材料具有相近的电化学性能。

2.3 不同温度下所得生物碳材料的热电化学性能

图4给出了不同温度下煅烧所合成生物碳的热电化学性能结果。从图4(a),(b)可以看出,电极材料的改变对于电池体系的开路电压影响不大,3条曲线基本重合。相比于C-700和C-900电极,以C-500为电极的体系热电势最低,为 -1.39 mV/K ,这主要是由于C-500电极的可逆性较差,催化活性相对较低所致。而以C-700、C-900为电极的电池体系的热电势相近,分别为 -1.44 、 -1.42 mV/K 。同时,由于C-500的电阻较大,因此电池体系具有最低的短路电流, k 值仅为 0.039 (k 为短路电流/温差的比值,用来衡量短路电流的性能);而以C-700和C-900为电极的电池体系的 k 值分别为 0.062 和 0.065 ,均大于C-500(图4(c))。此外,对于3个不同温度煅烧所得材料为电极的体系,随着体系温差的增大,C-500体系的最大功率也是最低的,而C-700体系和C-900体系的最大功率十分接近(图4(d)),这说明提高生物碳的碳化温度有利于提升材料的导电性^[20]。

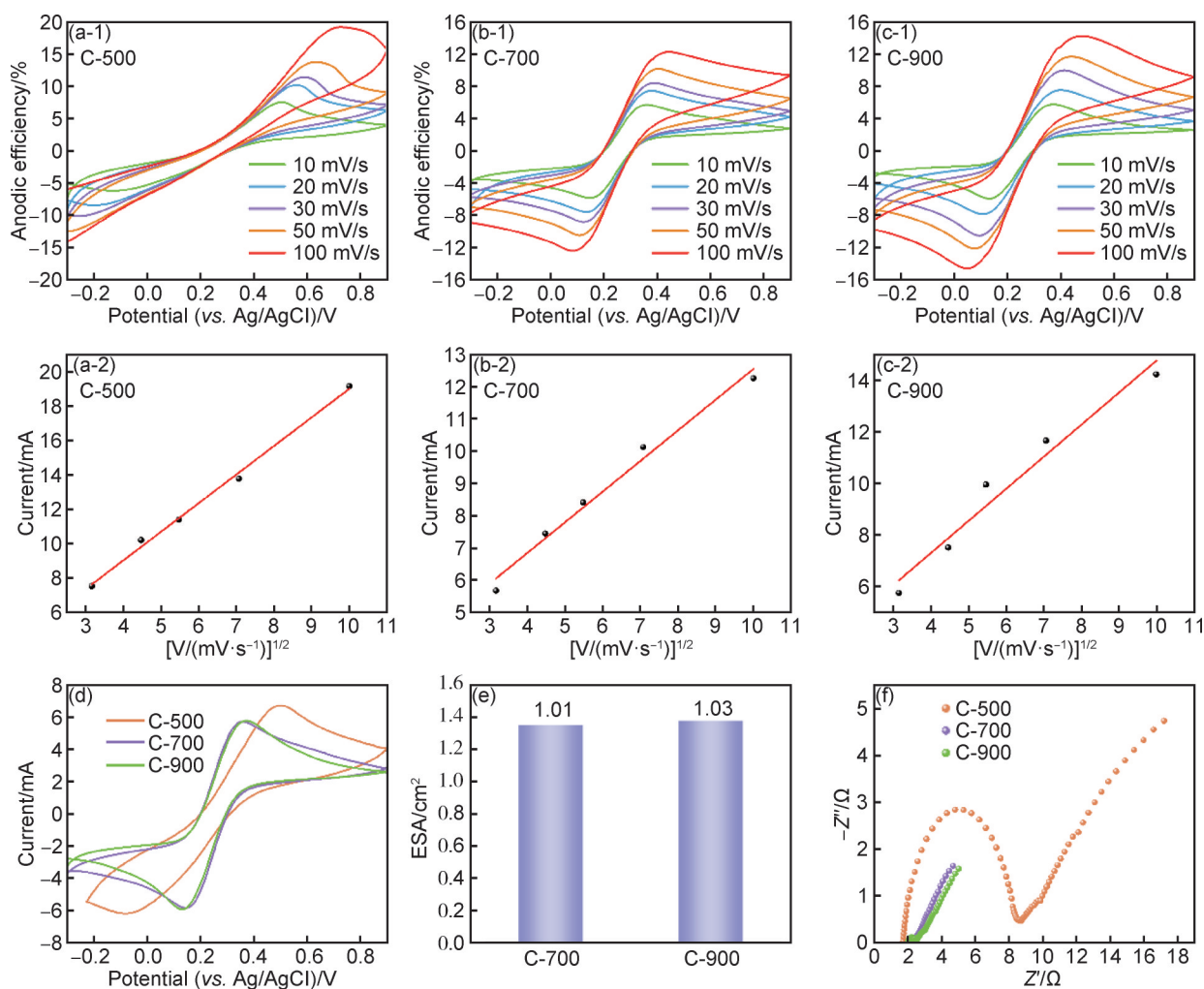


图3 C-500(a)、C-700(b)、C-900(c)在不同扫描速度下的CV曲线(1)以及峰值电流与扫描速率 $1/2$ 次方的线性拟合结果(2), 样品在 10 mV/s 的扫描速率下的CV曲线(d)、电化学活性表面积图(e)及EIS谱(f)

Fig.3 CV curves(1) and linear fitting results of peak current versus square root of scan rate(2) at different scanning speeds of C-500(a), C-700(b), and C-900(c), CV curves at 10 mV/s (d), electroactive specific surface areas diagram(e), and EIS spectra of samples(f)

图4(e)是在 17.5 K 的温差(冷端实际温度: $28.4\text{ }^{\circ}\text{C}$;热端实际温度: $45.9\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,以3种生物碳材料为电极时体系的 I - V 曲线图。从图上可以看出,C-500体系的开路电压为 -23.8 mV ,而C-700和C-900体系的开路电压均为 -25.0 mV ;C-500体系的短路电流为 0.63 mA ,而C-700和C-900体系的短路电流分别为 1.09 mA 和 1.12 mA ,均远远大于C-500体系。从图4(f)中可以看出,C-500电池体系的最大功率为 $3.88\text{ }\mu\text{W}$,远远低于C-700体系(最大功率为 $7.03\text{ }\mu\text{W}$)和C-900体系(最大功率为 $7.24\text{ }\mu\text{W}$)。并且,C-700体系和C-900体系的最大功率也十分接近,这也与上面2种材料的电化学性能的变化规律一致。

2.4 KOH活化后生物碳材料的形貌和结构

强碱活化被认为是最有效的碳材料活化方法之一。通过KOH对碳材料进行活化可以赋予材料更大

的比表面积、分级孔隙度和高导电性^[21]。以C-700为基础,对生物碳材料进行了进一步的活化处理,以期获得更好的电化学性能。图5给出了C-700材料活化前以及通过不同浓度KOH活化后的SEM图像。与未活化样品相比,通过KOH活化之后的材料均呈现为不规则形状,这是因为强碱的热活化破坏了原有C-700所复制的生物物质形貌。如图5(a),(b)所示,当KOH浓度较低(1 mol/L)时,所得KC-1材料的表面与C-700完全不同,内部出现了大量的蜂窝状孔道。当KOH浓度进一步提高到 $3, 6\text{ mol/L}$ 时,所得KC-3和KC-6材料的表面粗糙度进一步加大(图5(c),(d))。这是由于在活化过程中碳与碱之间的充分反应使得碳骨架遭到破坏,从而释放出更多的空间和有利于离子传输的通道。

图6(a)为C-700在不同浓度的KOH活化后得到的KC- x 材料的XRD谱图。从图中可以看出,经过

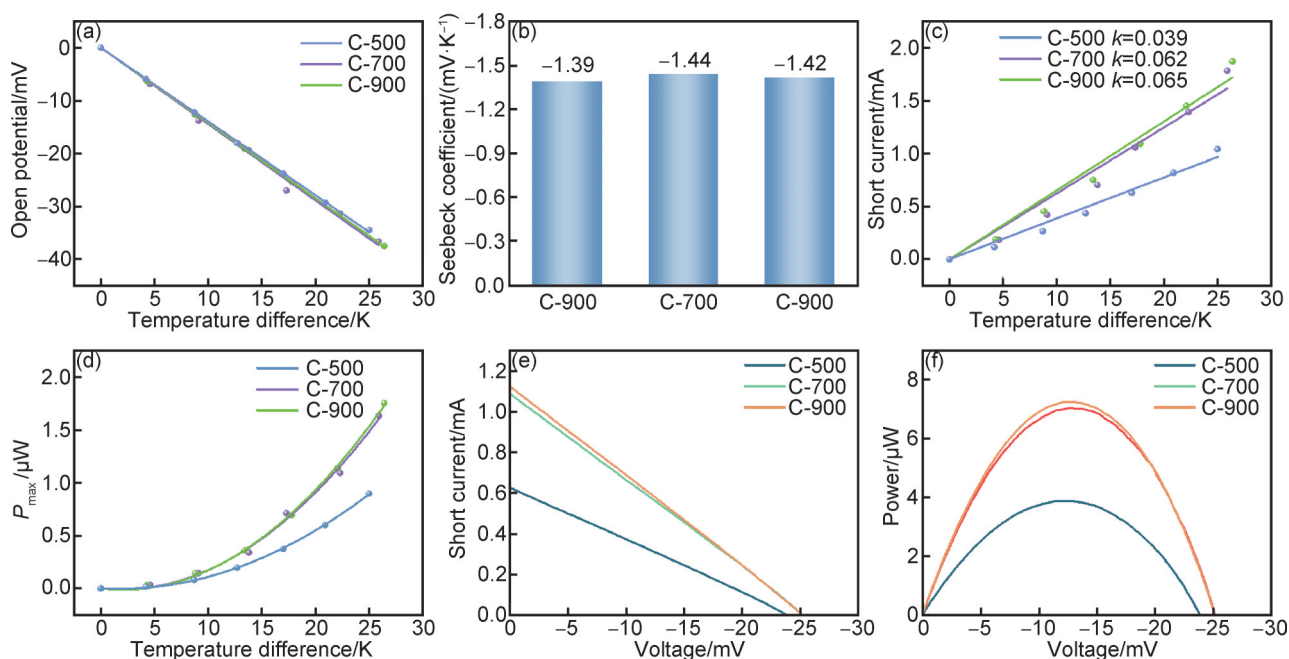


图4 样品的开路电压-温差曲线(a),等效热势图(b),短路电流-温差曲线(c),最大功率-温差曲线(d), I - V 曲线(e)及 P - V 曲线(f)

Fig.4 Open potential-temperature difference curves(a), thermopowers diagram(b), short current-temperature difference curves(c), maximum power-temperature difference curves(d), I - V curves(e), and P - V curves(f) for the samples

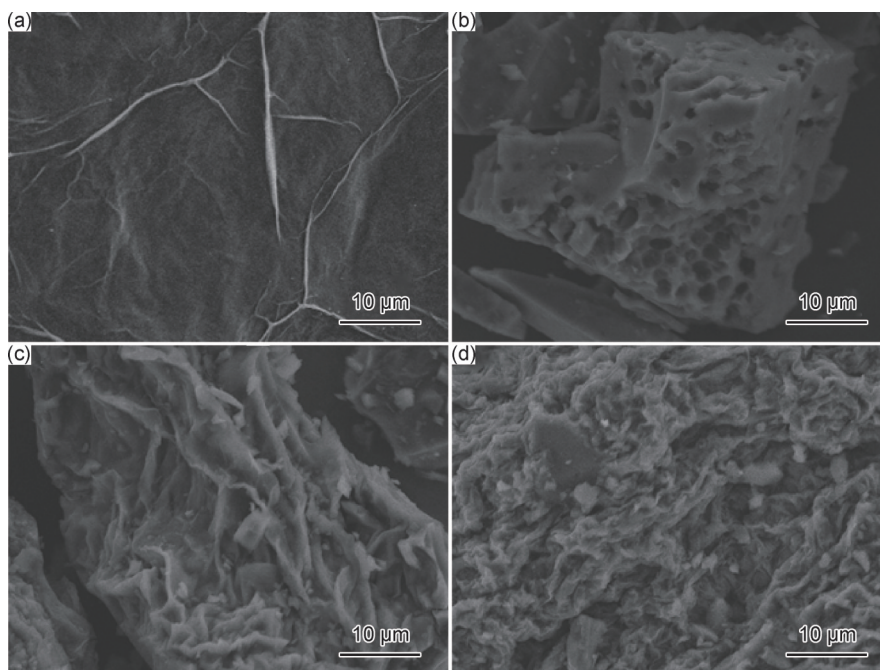


图5 不同浓度KOH活化所得样品的SEM图像

(a)C-700;(b)KC-1;(c)KC-3;(d)KC-6

Fig.5 SEM images of samples activated by KOH with different concentrations

(a)C-700;(b)KC-1;(c)KC-3;(d)KC-6

KOH活化之后,C-700生物碳在25°和44°附近依然存在2个较大的宽峰,对应为石墨的(002)和(100)晶面,这说明生物碳材料经过KOH活化之后主体依然是无定形碳。同时,也观察到在较高KOH浓度(6 mol/L)活化下,所得KC-6的2个宽峰的强度降低,并且半峰宽变宽,这说明KOH的活化使得生物碳材料的整体

骨架被破坏,缺陷增多。图6(b)给出了KC- x 材料的拉曼光谱。从图中可以看出,当KOH浓度较低时,所得材料KC-1的 I_D/I_G 值为0.95,与C-700的 I_D/I_G 一样;而随着KOH浓度的增加,所得KC-3和KC-6的 I_D/I_G 值分别增至0.97和0.98,这说明高浓度KOH的活化可以增加生物碳材料的缺陷程度,也与上述结论一致。

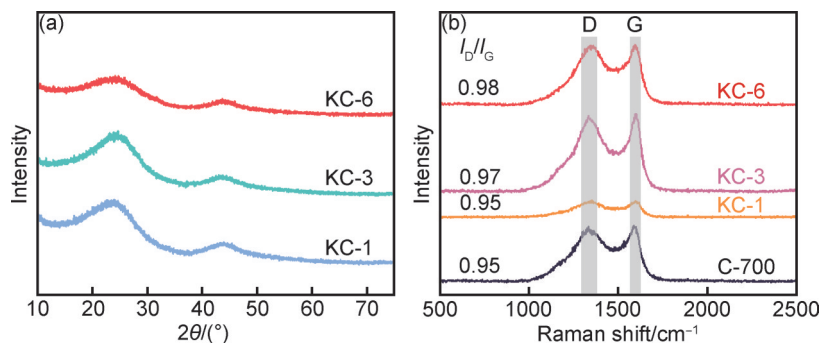


图6 不同浓度的KOH活化所得KC- x 材料的XRD(a)和Raman(b)谱图

Fig.6 XRD(a) and Raman(b) spectra of the KC- x materials activated by KOH with different concentrations

2.5 不同浓度KOH活化后生物碳材料的电化学性能

图7给出了C-700在不同浓度KOH活化后所得KC- x 材料的电化学性能。图7(a-1)~(c-1)分别为KC-1、KC-3和KC-6电极材料的CV曲线。由图可知,所有KOH活化后的材料在不同扫描速率下均存在明显的氧化峰和还原峰,这说明氧化/还原离子在

电极材料表面均能发生可逆的氧化还原反应,可逆性良好。并且,3种材料的峰值电流与扫描速率的 $1/2$ 次方之间也均呈现良好的线性关系(图7(a-2)~(c-2)),这说明氧化/还原反应仍然由扩散控制,不存在其他的过程。图7(d)是C-700与活化后的3种KC- x 材料的在 10 mV/s 扫描速率下的CV曲线的对比结果。从

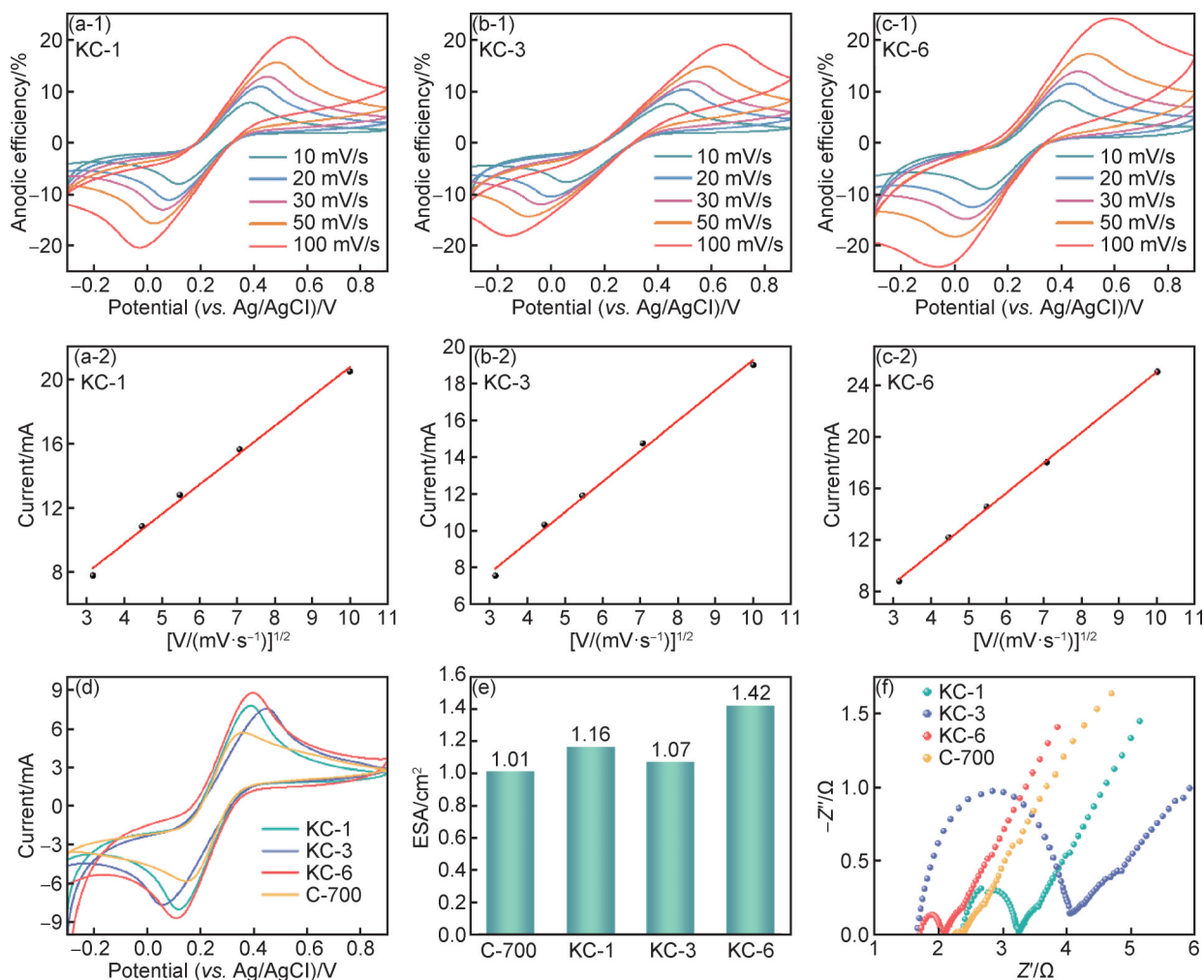


图7 KC-1(a)、KC-2(b)、KC-3(c)在不同扫描速度下的CV曲线(1)以及峰值电流与扫描速率 $1/2$ 次方的线性拟合结果(2),

样品在 10 mV/s 的扫描速率下CV曲线(d)、电化学活性表面积图(e)及EIS谱(f)

Fig.7 CV curves(1) and linear fitting results of peak current *versus* square root of scan rate(2) at different scanning speeds of KC-1(a), KC-2(b), and KC-3(c), CV curves at a scan rate of 10 mV/s (d), electroactive specific surface areas diagram(d), and EIS spectra(f) of samples

图中可以看出,经过KOH活化之后,KC- x 电极的峰值电流均增大,并且随着KOH浓度的增加,峰值电流呈现先增大后小幅减小后又增大的趋势。其中,KC-6电极具有最大的峰值电流和较小的氧化还原电位差。根据峰值电流分别计算活化后的3种电极材料的ESA,其中KC-6具有最高的ESA(1.42 cm²),相较于C-700材料,增大了近41%(图7(e))。图7(f)为C-700以及活化后的KC- x 材料的EIS图,其中半圆表示电荷转移电阻(R_{ct})。从图中可以看出,随着KOH浓度的增加,3种电极材料的 R_{ct} 呈现先增大后减小的趋势。其中,KC-1和KC-3的 R_{ct} 均有所增大,这主要是因为活化之后,电极材料表面变的粗糙,从而导致电荷转移的路径变长,使 R_{ct} 增大。而KC-6呈现最小的 R_{ct} ,这可能是因为当KOH浓度很高时(6 mol/L),所得KC-6中所产生的丰富缺陷更有利于电荷转移。

2.6 KOH活化后生物碳材料的热电化学性能

图8给出了以不同浓度KOH活化所得KC- x 为电极材料的热电化学电池体系的热电性能结果。从图8(a),(b)可以看出,C-700活化前后体系的开路电压曲线几乎重合,并且计算得到的热电势也均在-1.45 mV/K左右。这说明电极材料的改变对于热电体系的开路电压的影响很小。从图8(c)可以看出,以KC-1和KC-3为电极材料的体系的短路电流与曲线C-700十分接近,这是因为经过KOH的活化之后,KC-1和KC-3的电化学活性表面积虽然得到提升,但

另一方面材料的电荷转移电阻 R_{ct} 又有所增大,最终使其短路电流与C-700相比,变化不大。而以KC-6为电极材料的体系的短路电流与C-700以及KC-1、KC-3相比要高,这是因为KC-6电极材料不仅 R_{ct} 更小,而且具有更大的ESA,因此以KC-6为电极的体系的短路电流相较于其他碳材料而言有较大的提升,其 k 值从0.062提升至0.067。由于KC-1和KC-3为电极的电池体系的开路电压和短路电流都与C-700十分接近,所以这2个体系最大功率曲线也与C-700重合,而以KC-6为电极的电池体系的最大功率最高,在温差为26.5 K(冷端实际温度:35.8℃;热端实际温度:62.3℃)时,达到18.5 μ W,如图8(d)所示。

图8(e)给出了在17.5 K的温差(冷端实际温度:28.4℃;热端实际温度:45.9℃)下,以C-700以及KC- x 为电极的电池体系的 I - V 曲线。从图中可以看出,KC-1体系和KC-3体系的 I - V 曲线与C-700几乎重合,开路电压均在-25.5 mV左右,短路电流约为1.08 mA;而KC-6体系的开路电压和短路电流均略高于它们,分别为-26.7 mV和1.13 mA。这主要是因为较高的KOH浓度使得KC-6材料的缺陷增多,催化活性增强,从而增加了开路电压。此外,KOH活化后3种材料的短路电流均高于Pt电极体系的短路电流(1.06 mV)。当温差为17.5 K时,KC-1体系和KC-3体系的 P - V 曲线与C-700也几乎重合,最大功率7.11 μ W,大于Pt电极体系的最大功率(7.04 μ W),但比KC-6电极体系的

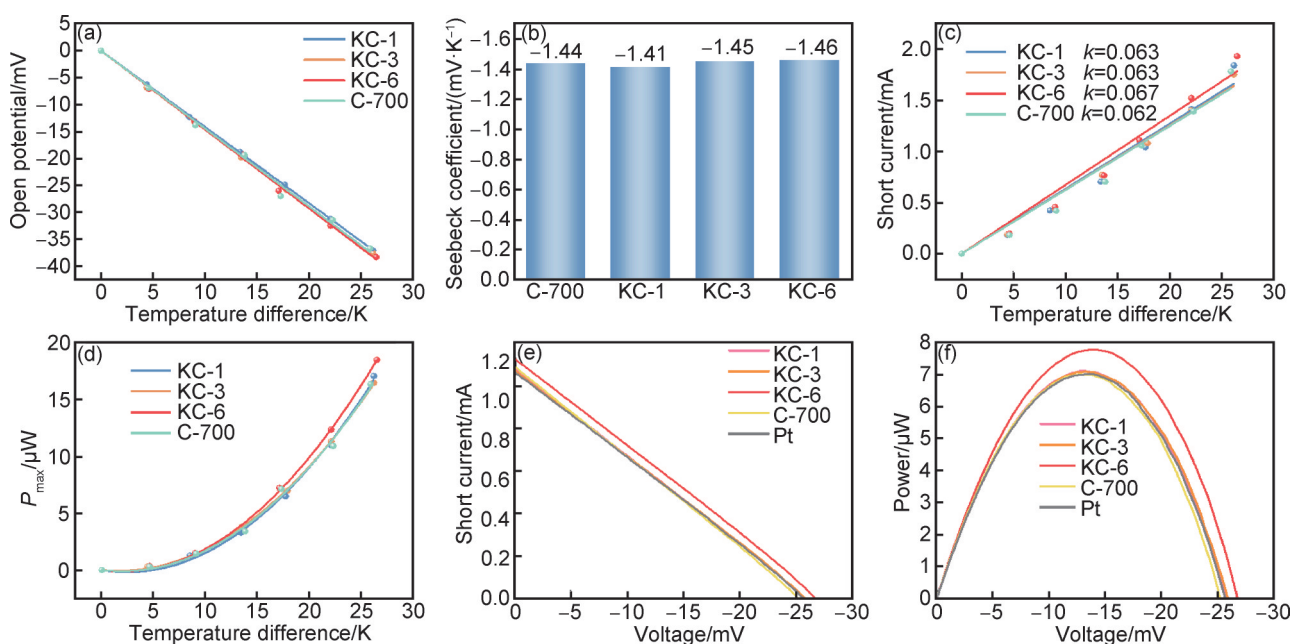


图8 以KC- x 材料为电极的热电化学体系的开路电压-温差曲线(a),热电势图(b),短路电流-温差曲线(c),最大功率-温差曲线(d), I - V 曲线(e),及 P - V 曲线(f)

Fig.8 Open potential-temperature difference curves(a), thermopowers diagram(b), short current-temperature difference curves(c), maximum power-temperature difference curves(d), I - V curves(e), and P - V curves(f) of KC- x materials

最大功率($7.80 \mu\text{W}$)小(图8(f))。这是由于KC-6的丰富孔道赋予了电极材料更大的离子传输空间,使得接触电阻减小,短路电流增加,因而也具有最大的功率。

2.7 KC-6材料的稳定性和可逆性

图9(a)给出了以KC-6为电极的电池体系运行5 h的开路电压和短路电流结果。结果表明,该电池体系在5 h运行过程中的开路电压和短路电流保持了良好稳定性,开路电压和短路电流分别维持在 -24.0 mV 和 0.93 mA 。这说明KC-6材料在5 h内没有被电解液

腐蚀,也没有脱落。图9(b)是以KC-6为电极的体系在 $12.5 \sim 20.5 \text{ K}$ 的温差内循环升温降温下的可逆性测试结果。当温差为 12.5 K (冷端实际温度: 23.7°C ;热端实际温度: 36.2°C)时,体系的开路电压和短路电流分别为 -17.4 mV 和 0.64 mA ;当温差为 20.5 K (冷端实际温度: 25.4°C ;热端实际温度: 45.9°C)时,体系的开路电压增加至 -29.2 mV ,短路电流提升为 1.31 mA 。如此循环4次,开路电压和短路电流平衡时的高度都一致,这说明以KC-6为电极的电池体系对温差有优异的响应,并且可以循环使用。

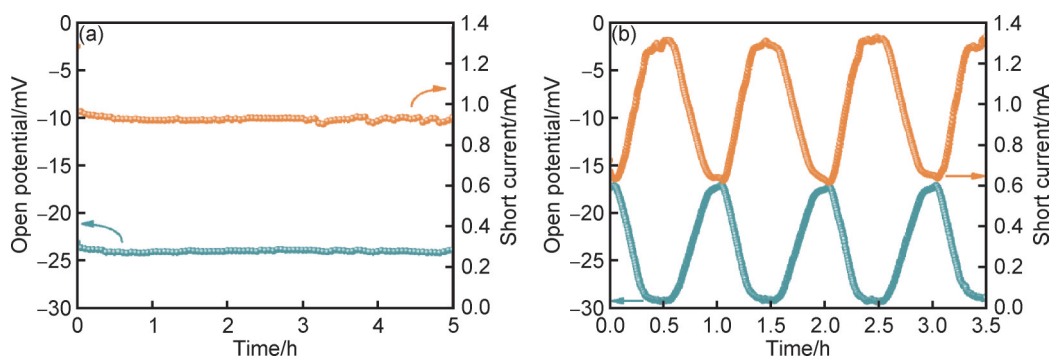


图9 以KC-6为电极的热电化学系统在 16.0 K 的温差(冷端实际温度: 28.4°C ;热端实际温度: 44.4°C)下开路电压和短路电流在5 h内的稳定性(a),及在 $12.5 \sim 20.5 \text{ K}$ 的温差内循环升温降温下开路电压和短路电流的变化情况(b)

Fig.9 Open potentials and short currents in 5 h at temperature difference of 16 K (actual temperature of the cold side: 28.4°C ; actual temperature of hot side: 44.4°C) for the thermo-electrochemical cell using KC-6 as electrodes(a), and variations of the open potential and the short current during cyclic heating and cooling at temperature difference between $12.5 \sim 20.5 \text{ K}$ (b)

2.8 电极面积对KC-6体系热电性能的影响

以KC-6为电极材料,分别制作了面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 、 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 和 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的3个电极,进一步探究电极面积对电池热电性能的影响。从图10(a),(b)可以看出,以3种规格电极的电池体系的开路电压-温差曲线几乎重合,这说明电极面积的改变对于开路电压几乎没有影响,因此热电势 S_e 的数值也十分接近,均在文献报道值范围之内。从图10(c),(d)可以看出,电池体系短路电流和最大功率均随着电极面积的增大而增大,体系的 k 值从 0.067 增加至 0.089 ,提升了 33% 。这主要是因为电极面积增大后,氧化/还原离子与电极之间的接触面积更大,参与氧化/还原反应的离子增多,转移的电子数也变多,同时也使得电池自身的内阻减小,故而体系的短路电流会增大。由于开路电压几乎不变,体系的最大功率也会随着短路电流的增大而增大。

图10(e),(f)是基于3种不同面积的电极的电池体系在 17.5 K 温差(冷端实际温度: 28.4°C ;热端实际温度: 45.9°C)下的 I - V 曲线。从图中可以看出,随着电极面积的增大,电池开路电压基本保持在 -26.5 mV ,

而短路电流从 1.13 mA 增加至 1.47 mA ,增幅约为 30% ,与 k 值增幅接近,最大功率从 $7.8 \mu\text{W}$ 增加至 $9.7 \mu\text{W}$,其变化趋势也与上述结论一致。这说明增加电极材料的面积虽然不能改变电池体系的开路电压,但可以增大电池的电流和输出功率。

3 结论

(1)以包菜叶片为生物质碳源,采用高温煅烧的方法,成功合成了生物碳电极材料(C-500、C-700、C-900)。材料的缺陷程度随着碳化温度的增加而显著增加。将所得生物碳材料用作新兴的热电化学体系的电极,C-500体系的热电功率较低,为 1.39 mV/K ,而C-700、C-900体系的热电功率分别为 -1.44 、 -1.42 mV/K 。在 17.5 K 的温差下,C-500体系的短路电流为 0.63 mA ,而C-700、C-900体系的短路电流分别增加至 1.09 、 1.12 mA ;C-500体系的最大功率为 $3.88 \mu\text{W}$,而C-700、C-900体系最大功率分别为 7.03 、 $7.24 \mu\text{W}$ 。

(2)进一步采用KOH对生物碳C-700进行活化处

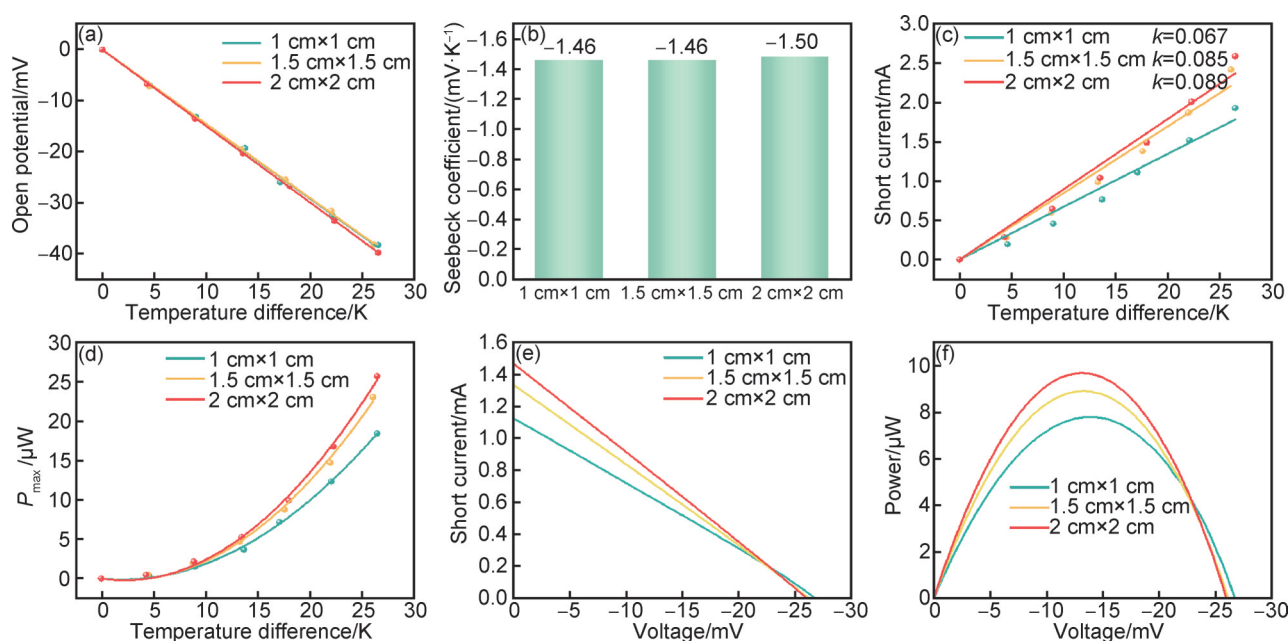


图10 不同电极面积KC-6材料的热电化学电池的开路电压-温差曲线(a),热电势图(b),短路电流-温差曲线(c),最大功率-温差曲线(d),I-V曲线(e),及P-V曲线(f)

Fig.10 Open potential-temperature difference curves(a), thermopowers diagram(b), short current-temperature difference curves(c), maximum power-temperature difference curves(d), I-V curves (e), and P-V curves(f) for the KC-6 electrodes with different electrode areas (f)

理,成功获得了不同浓度KOH活化的多孔生物碳材料(KC-1、KC-3、KC-6)。随着KOH浓度的增加,生物碳材料表面粗糙度增加、孔道增多,且材料的缺陷程度也进一步提升。KOH活化后的3种材料的CV表现出良好的氧化还原可逆性,且随着KOH浓度的增加,KC-1、KC-3、KC-6的 R_{ct} 呈现先增大后减小的趋势。当KOH浓度为6 mol/L时,所得KC-6材料表现出最佳的热电性能:在17.5 K的温差下,电池的短路电流高达1.13 mA,大于相同条件下使用Pt电极所得短路电流(1.06 mA);同时,KC-6体系的最大功率(7.80 μ W)也大于KC-1和KC-3体系的最大功率(7.11 μ W),且均大于Pt电极体系的最大功率(7.04 μ W)。

(3)增大电极的面积有利于提升电池体系的短路电流和最大功率。当采用面积为2 cm $\times$ 2 cm的KC-6电极时,在17.5 K的温差下,电池体系的短路电流进一步提升至1.47 mA,最大功率也增加至9.7 μ W,这说明该生物碳材料在热电化学电池中具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] KALOGIROU S A. Solar thermal collectors and applications[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2004, 30 (3) : 231-295.
- [2] ROMANO M S, RAZAL J M, ANTIOHOS D, et al. Nano-carbon electrodes for thermal energy harvesting[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(1): 1-14.
- [3] ZHANG R F, YU M H, LI Z, et al. Research progress in thermo-electrochemical cells for harvesting low-grade waste heat[J]. Scientia Sinica Chimica, 2024: 54: 1-21.
- [4] JUNG S M, KWON J, LEE J, et al. Cost-efficient nickel-based thermo-electrochemical cells for utilizing low-grade thermal energy [J]. Journal of Power Sources, 2021, 494: 229705.
- [5] LIU T Y, ZHANG F, SONG Y, et al. Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 17705-17733.
- [6] LAI J P, NSABIMANA A, LUQUE R, et al. 3D porous carbonaceous electrodes for electrocatalytic applications[J]. Joule, 2018, 2 (1): 76-93.
- [7] LI L, ZHANG D, DENG J P, et al. Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2021, 183: 721-734.
- [8] HOLUBOWITCH N E, LANDON J, LIPPERT C A, et al. Spray-coated multiwalled carbon nanotube composite electrodes for thermal energy scavenging electrochemical cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22159-22167.
- [9] LI G Y, DONG D P, HONG G, et al. High-efficiency cryo-thermocells assembled with anisotropic holey graphene aerogel electrodes and a eutectic redox electrolyte[J]. Advanced Materials, 2019, 31(25): 1901403.
- [10] ARTYUKHOV D, KISELEV N, GORSHKOV N, et al. Harvesting waste thermal energy using a surface-modified carbon fiber-based thermo-electrochemical cell [J]. Sustainability, 2021, 13(3): 1377.
- [11] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the chemical composition of biomass [J]. Fuel, 2010, 89

- (5):913-933.
- [12] WANG Y L, QU Q L, GAO S T, et al. Biomass derived carbon as binder-free electrode materials for supercapacitors [J]. Carbon, 2019, 155:706-726.
- [13] PAPAKONSTANTINOU P, KERN R, ROBINSON L, et al. Fundamental electrochemical properties of carbon nanotube electrodes [J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2005, 13(2):91-108.
- [14] GEIOUSHY R A, ATTIA S Y, MOHAMED S G, et al. High-performance electrode materials for supercapacitor applications using Ni-catalyzed carbon nanostructures derived from biomass waste materials [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 48:104034.
- [15] GEZAHEGN S, LAI R S, HUANG L L, et al. Porous graphitic biocarbon and reclaimed carbon fiber derived environmentally benign lightweight composites [J]. Science of the Total Environment, 2019, 664:363-373.
- [16] CHEN W M, CHEN M Z, ZHOU X Y. Characterization of biochar obtained by co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene [J]. BioResources, 2015, 10(4): 8253-8267.
- [17] KUMBHAR D, PALLIYARAYIL A, REGHU D, et al. Rapid discrimination of porous bio-carbon derived from nitrogen rich biomass using Raman spectroscopy and artificial intelligence methods [J]. Carbon, 2021, 178:792-802.
- [18] ZHAO Y J, FENG D D, ZHANG Y, et al. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 141:54-60.
- [19] XU T, LI W, MA Z, et al. High power generation from a new semi-solid thermo-electrochemical cell [J]. Nano Energy, 2022, 103:107826.
- [20] LI J, CHEN S Y, WU Z T, et al. Bacterial cellulose hydrogel-based wearable thermo-electrochemical cells for continuous body heat harvest [J]. Nano Energy, 2023, 112:108482.
- [21] ZHAO Y T, MU J C, WANG Y Y, et al. Preparation of hierarchical porous carbon through one-step KOH activation of coconut shell biomass for high-performance supercapacitor [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(6):527.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(52172058);江苏省新型高分子功能材料工程实验室项目(SDGC2151);江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目(XTCXSZ2022-13);江苏省研究生实践创新计划(KYCX21_3017)
- 收稿日期:**2024-10-10; **录用日期:**2024-12-26
- 通讯作者:**吴正颖(1979—),女,教授,博士,研究方向为无机功能材料的设计及其在环境和能源领域的应用,联系地址:江苏省苏州市苏州科技大学石湖校区虎丘区学府路99号(215009),E-mail:zywu@mail.usst.edu.cn
- (本文责编:齐 新)