

直接碳燃料电池活性炭制备的实验研究

张居兵, 仲兆平, 郭厚焜, 金保昇

(东南大学热能工程研究所, 江苏南京 210096)

摘要:以 KOH 为活化剂, 采用化学活化法对橡木锯屑制取活性炭进行了实验研究。考察了活化温度、碱炭比和活化时间对活性炭比表面积的影响, 得到了制取活性炭的最优工况, 随后对此工况下的活性炭先后使用 HNO₃ 浸渍和乙酸镍 Ni 负载。结果表明, 最优工况下制备的活性炭比表面积为 1967 m²/g。HNO₃ 浸渍可以增加活性炭表面含氧官能团的种类和含量, 也能较大程度地降低活性炭的灰分, 乙酸镍 Ni 负载后, 活性炭体积电阻率降低了很多。

关键词:活性炭; 比表面积; 体积电阻率; 含氧官能团; 直接碳燃料电池

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A

引 言

活性炭是内部孔隙结构发达, 比表面积大、吸附能力强的一类微晶质碳素材料, 是一种常用的吸附剂、催化剂或催化剂载体, 用途十分广泛。传统的以木材为原料的活性炭制备已受到林业发展的严重限制, 因而利用生物质制备活性炭的方法备受关注。

Belén Caba 等人利用豆荚制备出活性炭, 并对该活性炭的吸附性能进行了研究^[1]; 尹炳奎等人利用废水处理厂产生的污泥制备生物质活性炭并成功应用于染料废水处理^[2]; 刘洪波等人对工艺因素与竹炭基活性炭作为双电层电容器电极时充放电性能及比电容的关系进行了探讨^[3]; 章健等人利用 CO 化学吸附考察了竹质活性炭作为催化剂载体对负载钨催化剂金属钨分散度的影响^[4]。但将处理后生物质活性炭作为直接碳燃料电池 (DCFC) 阳极方面的研究还甚少。

DCFC 阳极碳燃料应该具有比表面积大、导电性能好、表面富含含氧官能团、灰分低的特点。较大的比表面积可以增加反应的接触面积, 增加反应机率; 良好的导电性能降低了阳极的欧姆极化; 表面富含含氧官能团可以促进阳极反应; 降低灰分可以延

长电池寿命^[7]。本研究选择合适的生物质原料、化工工况制取活性炭, 用 HNO₃ 溶液浸渍同时对活性炭表面改性和除灰, 再通过乙酸镍对活性炭进行 Ni 负载以增强其导电性能, 从而得到满足 DCFC 阳极要求的活性炭。

1 实验部分

1.1 实验原料及药品

橡木锯屑, 取自南京星青苑木材加工厂, 其工业分析及元素分析如表 1 所示。从工业分析中可以看出: 橡木锯屑的灰分很低, 仅为 0.81%, 是制备低灰活性碳的理想原料。通过元素分析可以发现: 橡木锯屑具有较高的含氧量, 制得的活性炭应具有相对较高的表面含氧官能团含量。KOH (分析纯)、HNO₃ (分析纯)、乙酸镍 (分析纯) 均取自于国药集团化学试剂有限公司

表 1 橡木锯屑工业分析和元素分析

工业分析 ^a /%(W)				元素分析 ^a /%(W)			
M	V	A	FC ^b	C	H	N	O ^b
13.44	69.24	0.81	16.41	52.28	5.74	0.06	41.92

注: ^a收到基; ^b差减法得到

1.2 实验方法

1.2.1 炭化料制取

由于橡木热解反应活化能较低, 因此实验中采用橡木锯屑作为制备 DCFC 活性炭的原料。将橡木锯屑粉碎至 500 μm 以下, 炭化在电加热旋转式炭化炉中完成, 炭化温度为 400 °C, 炭化时间为 1 h。炭化结束后, 自然冷却至室温。为防止氧化, 炭化和冷却过程均通入氮气。

1.2.2 活性炭的制备

选择 KOH 作为活化剂^[8-9], 按 2~5 的碱炭比称取 KOH 和炭化料, 加入蒸馏水混合均匀, 室温下

收稿日期: 2009-06-08 修订日期: 2009-08-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50776019); 教育部博士学科点专项科研基金 (200802860038)

作者简介: 仲兆平 (1965-), 男, 江苏东台人, 东南大学博士生导师。

浸渍 12 h 后干燥, 干燥好的混合物在 750 ~ 900 °C 的活化温度和 0.5 ~ 2 h 的活化时间下活化制得活性炭。用蒸馏水反复清洗过滤活性炭直至滤液为中性, 最后干燥、收集。实验装置示意图如图 1 所示。

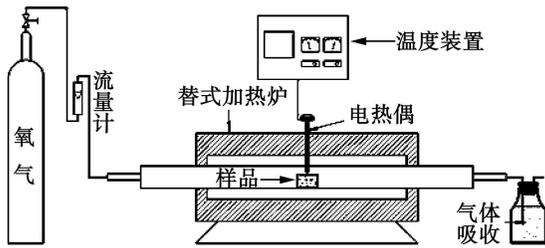


图 1 活性炭制备实验装置示意图

1.2.3 活性炭表面改性及除灰

实验采用 4 mol/L 的 HNO_3 溶液浸渍活性炭 12 h 浸渍温度控制为 80 °C。浸渍后的活性炭用蒸馏水反复清洗过滤直至溶液为中性, 在 120 °C 氮气氛围下干燥, 冷却, 得到表面改性和除灰后的活性炭, 收集、备用。

1.2.4 活性炭 N 负载

使用乙酸镍对活性炭进行 N 负载来增加其导电性, 负载量为 2%, 加入少量蒸馏水至活性炭和乙酸镍混合物中, 搅拌均匀后干燥。干燥好的混合物在升温速率为 10 °C/min 氮气流量为 100 mL/min 下加热至温度为 900 °C 后, 保温 90 min 后, 自然冷却。

1.3 分析方法

比表面积分析在美国 Micromeritics 公司产 ASAP-2010 物理化学吸附仪上进行, 根据 77 K 氮气吸附等温线, 利用 BET 方程计算其比表面积; 灰分由 TXKH-3 型快速灰分测定仪分析测得; 活性炭表面含氧官能团分析在英国 Perkin-Elmer 公司产 FTIR-2000 的傅立叶变换红外光谱仪上完成; 活性炭的体积电阻率采用 GM-2 型多功能电阻率自动测定仪测量。

2 结果与讨论

2.1 活化温度对比表面积的影响

固定活化时间为 1 h 碱炭比为 4 考察了活化温度对比表面积的影响, 结果如表 2 所示。

由表 2 可见, 比表面积先随活化温度的升高而增大, 在 800 °C 时达到最大值, 超过 800 °C 时, 随温度的升高而减小。使用 KOH 活化剂制备活性炭的过程中发生反应式 (1) 生成 K_2CO_3 和 K_2O 而

K_2CO_3 、 K_2O 也会进一步与碳原子反应式 (2) 和 (3) 生成钾单质, 碳化料中碳原子不断消耗, 产生了大量微孔。同时, 当活化温度超过金属钾沸点 (762 °C) 时, 钾蒸气会扩散进入不同的碳层, 形成新的多孔结构。气态金属钾在微晶的层片间穿行, 撑开芳香层片使其发生扭曲或变形, 创造出新的微孔^[10], 因而在 750 ~ 800 °C 之间随活化温度的升高活性炭比表面积不断增大。超过 800 °C, 活化反应进一步加剧, 从而破坏了孔结构, 造成孔塌陷, 使得比表面积开始减小。



表 2 不同活化温度下活性炭比表面积

样品编号	活化温度 / °C	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
A750-4-1	750	1432
A800-4-1	800	1855
A850-4-1	850	1646
A900-4-1	900	1330

2.2 碱炭对比表面积的影响

固定活化温度为 800 °C, 活化时间为 1 h 考察了碱炭对比表面积的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 不同碱炭比下活性炭比表面积

样品编号	碱炭比	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
A800-2-1	2	1651
A800-3-1	3	1967
A800-4-1	4	1855
A800-5-1	5	1592

从表 3 可以看出, 随着碱炭比的增加, 比表面积先增大后减小。碱炭比为 3 时, 比表面积达到最大值。伴随活化剂 KOH 用量的增大, 活化反应速率加快, 选择性活化反应消耗的碳也随之增加。而 KOH 选择性活化反应消耗的主要是处于活性点上的碳原子, 并在活性炭中留下大量的孔洞, 使活性炭的比表面积不断增加^[11]。当碱炭比大于 3 后, 参与活化反应的 KOH 过量, 孔隙周围作为骨架的碳原子也被大量消耗而引起活性炭的过度烧蚀, 导致活性炭的比表面积下降^[8]。

2.3 活化时间对比表面积的影响

固定活化温度为 800 °C, 碱炭比为 3 考察了活化时间与比表面积的关系, 结果如表 4 所示。

表 4 不同活化时间下活性炭比表面积

样品编号	活化时间 /h	比表面积 /m ² · g ⁻¹
A800-3-0.5	0.5	1850
A800-3-1	1	1967
A800-3-1.5	1.5	1906
A800-3-2	2	1793

从表 4 不难发现,活化时间对比表面积的影响与活化温度和碱炭比相似,最佳活化时间为 1 h。随着活化时间的延长,微晶碳被不断烧蚀,一方面使新孔隙不断形成;另一方面使细孔不断扩大,相邻微孔的壁完全被烧掉,形成了中孔和大孔,较大的孔又会产生许多微孔,比表面增加,但如果活化时间过长,原有的微孔进一步转变为中孔和大孔,而使比表面降低^[12]。

由上述分析可以确定活性炭制备的最佳工况:活化温度为 800 °C,碱炭比为 3,活化时间为 1 h。在此工况下制备的活性炭比表面积为 1967 m² /g。

2.4 HNO₃ 浸渍对活性炭表面含氧官能团和灰分的影响

较多的含氧官能团会增加活性炭活性,从而促进阳极反应。选取比表面积较大且分布在最佳工况附近的几个样品进行 HNO₃ 浸渍。浸渍前后傅立叶红外光谱分析如图 2 所示,灰分分析结果如表 5 所示。

从图 2 可以看出, A800-4-1 活性炭浸渍后 3 431 cm⁻¹ 处表征 O-H 化合物和 1 578 cm⁻¹ 处表征含氮化合物的特征峰透射率明显增加,同时在 1 716 cm⁻¹ 处和 1 233 cm⁻¹ 处有表征有机酸、酮或酯和酚类化合物的新特征峰产生。浸渍后 A800-3-1 活性炭 1 578 cm⁻¹ 处表征含氮化合物、1 458 cm⁻¹ 处表征芳香族化合物、1 233 cm⁻¹ 处表征酚类化合物特征峰透射率大幅度增加,新产生的特征峰有: 1 716 cm⁻¹ 处表征有机酸、酮或酯和 604 cm⁻¹ 处表征芳香族化合物的特征峰,而 3 431 cm⁻¹ 处 O-H 化合物和 1 046 cm⁻¹ 处醇或有机酸特征峰透射率有所减弱。A800-3-1.5 活性炭处理后透射率增强的特征峰有: 3 431 cm⁻¹ 处表征 O-H 化合物的特征峰, 1 578 cm⁻¹ 表征含氮化合物的特征峰和 1 458 cm⁻¹ 表征芳香族化合物的特征峰,新出现的特征峰包括: 1 716 cm⁻¹ 处表征有机酸、酮或酯, 1 458 cm⁻¹ 表征芳香族化合物的特征峰以及 1 233 cm⁻¹ 表征酚类化合物的特征峰,而透射率有所减弱的特征峰为 1 046 cm⁻¹ 处表征醇或有机酸的特征峰。

总的来说, HNO₃ 浸渍后含氧官能团的种类和含量明显增加。Xiang L 等人通过 XPS 分析发现 HNO₃ 浸渍后的活性炭表面氧原子与碳原子的比值 (O/C) 要高

于浸渍前^[13],姚丽群等人发现 HNO₃ 氧化改性后的活性炭表面的酸性基团的含量增加了^[14],这些都与本研究结果相似。

由表 5 可以发现, HNO₃ 浸渍较大程度地降低了活性炭的灰分含量。Weaver 等人研究发现虽然对电池极化曲线影响不大^[15],但是灰分会随着燃料碳的消耗在电池内部进行积累,这必然会减少电池的寿命。Cooper 认为电池寿命与灰分之间有如下关系^[17]: $t \approx 0.86 / f$, 其中 t 为电池的寿命 (按天数计算), f 为灰分含量,由此可见降低灰分对提高电池寿命的重要性。因此, HNO₃ 浸渍后的活性炭可以提高电池的寿命,同时灰分的降低也提高了活性炭导电性能。

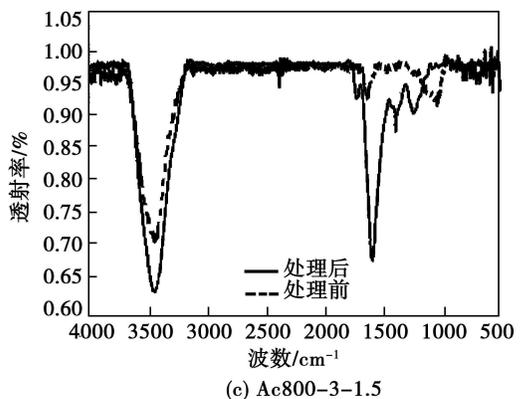
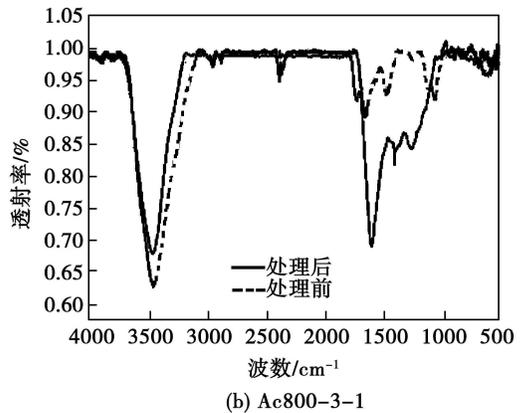
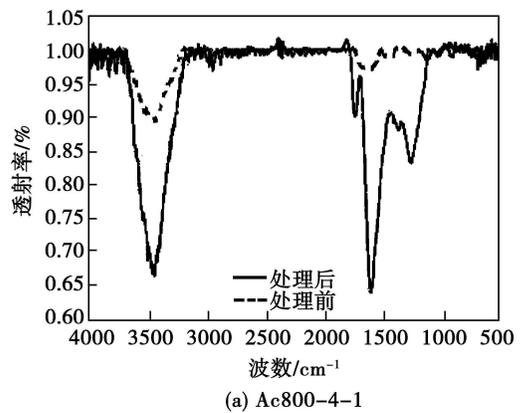


图 2 HNO₃ 浸渍前后活性炭样品的红外光谱图

表 5 HNO₃ 浸渍前后活性炭灰分

样品号	浸渍前含量 /%	浸渍后含量 /%
A800-4-1	12.17	5.21
A800-3-1	10.34	4.19
A800-3-1.5	11.04	4.40

2.5 N 负载对活性炭导电性能的影响

提高燃料炭的导电性对整个 DCFC 体系来说是非常重要的, 因为炭不仅是阳极燃料, 同样也承担着电子传递到阳极集电器的任务。对 HNO₃ 浸渍后的活性炭进行 N 负载, 处理前后活性炭体积电阻率测量结果如表 6 所示。

表 6 活性炭体积电阻率

	样品编号		
	A800-4-1	A800-3-1	A800-3-1.5
N 负载前体积电阻率 /Ω·cm	3.113	7.530	6.459
N 负载后体积电阻率 /Ω·cm	0.449	0.813	0.747

由表 6 可以看出 N 负载后, 活性炭的体积电阻率大幅减小, 导电性能大大提高, 同时由于 N 负载时温度只有 900 °C, 活性炭的石墨化并没有发生^[16], 因此并不会降低炭的活性。但负载后活性炭的比表面积有所降低, 如表 7 所示。

表 7 活性炭比表面积

	样品编号		
	A800-4-1	A800-3-1	A800-3-1.5
N 负载前比表面积 /m ² ·g ⁻¹	1855	1967	1906
N 负载后比表面积 /m ² ·g ⁻¹	1837	1958	1883

3 结 论

(1) 以 KOH 为活化剂对橡木锯屑制取活性炭进行了研究。首先考察了活化参数对制备活性炭比表面积的影响。比表面积先随活化温度的升高而增加, 活化温度超过 800 °C 后, 因活性炭的过度烧蚀又随温度升高而降低, 碱炭比和活化时间都具有类似的影响。由此得到了橡木锯屑制取活性炭的最优工况为: 活化温度 800 °C; 浸渍比 3; 活化时间 1 h。在此最佳工况上制备的活性炭比表面积为 1967 m²/g。

(2) HNO₃ 浸渍可以增加活性炭表面含氧官能团的种类和含量, 提高了活性炭的反应活性, 也能较大幅度地降低活性炭的灰分。

(3) 采用乙酸镍进行 N 负载后的活性炭, 体积电阻率明显下降, 同时比表面积也有一定的减小。

参考文献

- [1] CABAL B, BUDNOVA T, ANA C et al. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 61(2): 1150-1156.
- [2] 尹炳奎, 朱石清, 朱南文, 等. 生物质活性炭的制备及其染料废水中的应用 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(8): 608-611.
- [3] 刘洪波, 常俊玲, 张红波, 等. 竹炭基高比表面积活性炭电极材料的研究 [J]. 炭素技术, 2003, 5(1): 1-7.
- [4] 章健, 马磊, 卢春山, 等. 竹制活性炭作为催化剂载体的研究 [J]. 工业催化, 2008, 16(3): 67-70.
- [5] 李晨, 史翊翔, 蔡宁生. 直接碳燃料电池技术研究进展分析 [J]. 热能动力工程, 2007, 22(1): 1-5, 106.
- [6] 陈鸿伟, 王晋权, 高建强, 等. 直接碳燃料电池 (DCFC) 实验研究 [J]. 热能动力工程, 2007, 22(4): 446-449.
- [7] CHEREPYN J, KRUEGER R, FIET K J et al. Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell [J]. Electrochem Soc, 2005, 152: 80-87.
- [8] 邢宝林, 张传祥, 潘兰英, 等. 高比表面积煤基活性炭的制备及其吸附性能的研究 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 85-88.
- [9] 王玉新, 苏伟, 时志强, 等. 高比表面积椰壳活性炭的制备及其应用 [J]. 天津大学学报, 2008, 41(6): 703-708.
- [10] 李东艳, 周花蕾, 田亚峻, 等. 用无烟煤制备高比表面积活性炭的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 583-586.
- [11] 何月德. 活化剂用量对无烟煤基高比表面积活性炭电容特性的影响 [J]. 新型炭材料, 2002, 17(4): 18-22.
- [12] 韩露, 李开喜, 高峰. 工艺参数及灰分对煤基活性炭吸附性能的影响 [J]. 煤炭转化, 2003, 31(3): 71-76.
- [13] Li X, ZHU Z, CHEN J et al. Surface modification of carbon fuels for direct carbon fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2009, 186(1): 1-9.
- [14] 姚丽群, 高利平, 托罗别克, 等. 活性炭的表面化学改性及其对有机硫化物的吸附性能的研究 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6): 749-752.
- [15] WEAVER R D, LEACH S C, NANBI L. Electrolyte management for the coal/air fuel cell // Proceeding 16th of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference [C]. USA: ASME, 1981, 717-721.
- [16] 张文标, 华毓坤, 叶良明. 竹炭导电机理的研究 [J]. 南京林业大学学报, 2002, 22(4): 47-50.

tended surface to form a heat storage unit. The connection between the smoke stack and the pressure diffusion tube can be streamlined to form a transition, thus reducing the drag force at the above location. At the same time, a convergent smoke stack outlet can be designed to secure a relatively big suction head for the power plant system, thereby enhancing the energy conversion rate of the system in question. Key words: solar energy hot air stream power plant flow field CFD (computational fluid dynamics), smoke stack height optimized design

直接碳燃料电池活性炭制备的实验研究 = Experimental Study of Active Carbon Preparation for Direct Carbon Fuel Cells [刊, 汉] / ZHANG Ju bing, ZHONG Zhao ping, GUO Hou kuo, JIN Bao sheng (Thermal Energy Engineering Research Institute, Southeast University, Nanjing, China, Post Code 210096), // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2010. 25 (2). — 230 ~ 233

With KOH serving as an activation agent, experimentally studied was the active carbon prepared from oak wood sawdust by adopting a chemical activation method. The influence of the activation temperature, alkali/carbon ratio and activation time on the specific surface area of the active carbon was investigated. On this basis, the optimum operating condition for active carbon preparation was obtained. Subsequently, HNO₃ soaking and nickel acetate loading were used successively to the active carbon under the abovementioned conditions. It has been found that the specific surface area of the active carbon prepared under the optimum operating condition is 1 967 m²/g. HNO₃ soaking can increase the variety and content of oxygen-containing functional groups on the surface of the active carbon and decrease the ash content of the active carbon to a relatively big extent. After a pad has been added to the active carbon by using nickel acetate, the volumetric resistivity of the active carbon will drop greatly. Key words: active carbon, specific surface area, volumetric resistance rate, oxygen-containing functional group, direct carbon fuel cell

混燃的稻壳飞灰特性的试验研究 = Experimental Study of the Flying Ash Characteristics of Mixed Burned Rice Husks [刊, 汉] / YAN Wei ping, LIU Xu ao (Education Ministry Key Laboratory on Power Plant Equipment Condition Monitoring and Control, College of Power and Mechanical Engineering, North China University of Electric Power, Baoding, China, Post Code 071003), SHEN Ye, YUAN Guang fu (Guodian Changyuan Electric Power Shareholding Co., Ltd., Wuhan, China, Post Code 430000) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008. 25 (2). — 234 ~ 237

On a 300 MW pulverized coal fired boiler in a power plant, a mixed burning test was conducted of rice husks. The microscopic morphological appearance, chemical properties and pore structure etc. of the ash produced by the rice husks in the mixed burning were tested and analyzed. The authors have mainly concluded that quartz, scale quartz and cristobalite in the crystal form predominate in the rice husk produced ash physical phase and there exists a small amount of mullite crystal. The rice husk formed ash appears in the form of irregular slice shaped ash particles with large diameters. The convex surface of the husk-formed ash is of a wave shape in a melt state accompanied by a small number of bubble pores. The concave surface of the husk ash is abundant in pore structures. In the analytic results of constant elements, the content of SO₂ in the husk formed ash can be as high as 97.42%. However, the content of Al₂O₃, K₂O and CaO in the ash is low. The average diameter of the pores in the husk-formed ash is 9.704 μm, mercury filled volume amounts to 0.181 1 cm³/g and the specific surface area of the sample totals 74.633 2 m²/g. The husk formed ash segregated from the fly ash after a co-firing can be used as porous materials. Key words: pulverized coal fired boiler, rice husk burning, physical phase, co-firing, flying ash characteristics