

DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260908

水稻秸秆与PVC共热解制备炭材料 及其电化学性能

张启昂, 吴子越, 王 薇, 柯梅容, 汪威尔, 高艳飞, 王焦飞*

(宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要:为实现生物质与废塑料高效资源化协同利用,以水稻秸秆(RS)与聚氯乙烯(PVC)为原料,采用共热解方法,制备高性能电容炭材料(PR),探讨共热解工艺的反应路径及PR的结构与性能之间构效关系。采用焦耳加热装置进行快速共热解实验,通过改变热解温度($t=500, 600, 700, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)和原料配比($m(\text{PVC}):m(\text{RS})=3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3$),制备一系列多孔PR。采用热重分析仪(thermogravimetry-derivative thermogravimetry, TG-DTG)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、拉曼光谱(Raman spectroscopy, Raman)及傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等表征PR的微观形貌、石墨化程度及官能团特征;采用三电极体系测试PR的双电层电容储能性能及电催化析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)性能。结果表明,在RS、PVC共热解体系中存在显著正协同效应,RS能够有效降低PVC的起始分解温度,提高热解速率;随着 t 升高,PR的石墨化程度和缺陷密度(I_D/I_G 值)增大,但 $t>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时PR中孔隙结构坍塌,阻碍电解液中离子传输;当 $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 时,热解制得PR具有分级多孔结构和适宜缺陷结构($I_D/I_G\approx 2.0$),表现出最优电化学性能,即电化学有效表面积对应的双层电容(C_{dl})达到最大值($1.3185\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$),同时具有最低析氢过电位。RS的引入,不仅构建了发达的离子传输通道,还通过协同效应抑制了PVC热解过程中不利副反应,为低成本、高性能碳基储能材料的开发提供了参考。

关键词: 秸秆;PVC;焦耳加热;炭结构性质;资源化利用

分类号: (中图)TU43;O344

文献标志码: A

在全球对化石燃料依赖持续加深、不可再生能源日益枯竭背景下,寻求清洁可再生替代能源成为当务之急^[1]。生物质资源具有来源广泛、可再生及成本低廉等优点,是制备炭材料的理想前驱体^[2]。近年来,研究者以秸秆、果壳及木屑等农业废弃物为原料,通过热解或活化等方法制备多孔炭材料,并将其应用于电化学储能领域。生物质热解是指生物质在无氧或缺氧条件下受热分解,转化为生物质气、生物油和生物炭等高值产品的过程^[3]。秦雪珂等^[4]采用管式炉进行玉米秸秆热解实验,发现热解温度对产物产率有显著影响,且随着温度升高,固体与液体产物的产率下降,而气体产物的产率持

续上升。Li等^[5]以毛竹为原料,以磷酸铵(APP)为掺杂剂,以碳酸氢钾(KHCO_3)为活化剂,采用两步热解法,成功合成N、O、P共掺杂的多孔炭材料(NPCs),并将其应用于超级电容器领域。然而,由于单一生物质热解所得炭材料的比表面积有限,炭材料的孔结构调控效果较差,其电化学性能有待进一步提升。

聚氯乙烯(PVC)是典型含氯塑料,因其产量大、回收利用难度大,已成为重要固体废弃物之一。与常规不含卤素的聚合物相比,PVC热解行为特殊:PVC在脱氯过程中,在不添加模板剂或活化剂条件下,能够自活化造孔,不仅简化了制备工艺,还

收稿日期:2026-01-29

基金项目:国家自然科学基金地区科学基金资助项目(22468041);宁夏自然科学基金优秀青年基金资助项目(2024AAC05007);宁夏大学大学生创新创业训练计划基金资助项目(S202410749119)

作者简介:张启昂(2003—),硕士研究生,主要从事生物质、低值含碳废弃物等含碳基质的热转化及催化转化研究,(电子信箱)15856589868@163.com。

* 通信联系人:王焦飞(1989—),男,副研究员,博士,博士研究生导师,主要从事煤、生物质、低值含碳废弃物等含碳基质的热转化及催化转化研究,(电子信箱)wjfdafei@nxu.edu.cn。

引用格式:张启昂,吴子越,王薇,等.水稻秸秆与PVC共热解制备炭材料及其电化学性能[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(5):478-488.

降低了实验成本;PVC在高温炭化阶段,能够起到辅助造孔、促进芳香环发生缩聚反应及调控炭材料微观结构等作用,有助于构建多级孔道结构,增加炭材料缺陷密度,从而提升炭材料的电化学性能。Zhou等^[6]的研究结果显示,PVC热解可原位脱除HCl气体并实现自活化造孔,即在外加活化剂条件下,得到多孔炭材料,这使PVC在炭材料制备上明显优于普通不含氯聚合物。然而,PVC在热解过程中释放HCl气体,对设备及环境造成腐蚀与污染,限制了其资源化利用。近年来,共热解技术被认为是一种有效的解决方案。PVC与生物质等含氧物质协同热解,不仅抑制了HCl气体释放,还改善了炭材料产物的结构,从而实现协同增值转化^[7]。Burra等^[8]在生物质与塑料(聚对苯二甲酸乙二醇酯、双酚A碳酸酯及聚丙烯)共热解研究中发现,当塑料掺杂质量分数达60%时,气体产物收率呈现显著的协同增效作用。毛俏婷等^[9]采用塑料聚丙烯与竹屑进行共热解实验,发现生物质与废塑料的混合热解体系中存在较强协同作用:随着塑料的添加质量增加,混合体系的热解终止温度从501℃降至471℃,反应活化能同步降低。这种协同效应促进了大分子挥发分向小分子气体转化,显著提升了芳烃、烷烃等烃类产物的生成量,抑制了CO₂、苯酚、羧酸、呋喃和酮类等含氧物质生成。Jakab等^[10]研究塑料聚丙烯(PP)与木屑的共热解行为,发现生物质的引入可降低塑料的起始分解温度,并促进更多单体及二聚体产物生成。

多孔炭材料由相互贯通的孔隙与孔道组成,具有碳基多孔网络结构。生物质具有成本低、来源广、含碳量高及孔结构丰富等优点,是制备优异多孔炭材料的前驱体^[11]。相比于传统多孔炭材料,生物质基炭材料具有经济性与环保性,受到广泛关注。生物质基炭材料具备优良的物理化学性质、宽电容窗口及易于制备和改性等优势,已成为电化学储能领域的重要电极活性材料^[12]。研究结果显示,生物质基炭材料在结构调控与电化学性能优化方面展现出显著优势^[13]。例如,Raj等^[14]以甲壳素为前驱体,以氢氧化钾为活化剂,成功制备出高性能炭材料,该材料具有1129 m²/g的高比表面积与1.28 nm的平均孔径,在0.5 A/g的电流密度(j)下,展现出204 F/g的优异比电容。Wu等^[15]通过活化热解方法处理细菌纤维素,进而构建具有多级孔道结构与高比表面积的碳纤维网络体系。相较于传统石墨材料,该碳纤维网络在 $j=0.1$ A/g下,经过100次循环充放电后,仍保持857.6 mA·h/g的质量

比容。这种优异电化学性能主要归因于其独特的微-介孔结构与较大的比表面积。此类结构能够有效扩大电解液与材料的接触面积,为电荷高效传输提供通道,从而促进电解液中离子快速扩散与电荷转移。尽管生物质与塑料共热解技术展现出显著应用潜力,但其发展仍面临系列挑战。由于原料间的协同作用机制较复杂,共热解中反应条件(如温度、原料配比)等关键工艺参数,对产物组成及收率的影响机制仍需进行系统性研究,从而进一步优化反应工艺参数^[16-18]。

文中以废弃物水稻秸秆(RS)和塑料(PVC)为原料,采用焦耳加热装置进行共热解实验;通过改变PVC与RS的质量配比、反应温度及热解方式,制备炭材料(PR);探究PVC、RS单独热解及共热解所得PR的电化学性能及其结构与性能之间的构效关系;采用SEM、Raman、FTIR等表征方法,揭示反应温度、PVC与RS的质量配比,对PR形貌、组成及电化学性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 样品及其预处理

聚氯乙烯(PVC)粉末为工业纯,粒径约为100 μm,经测定氯含量达55.8%。在热解实验前,将水稻秸秆(RS)样品粉碎,经筛分得到粒径为125~300 μm的秸秆颗粒。将秸秆颗粒放入真空干燥箱,于60℃恒温干燥12 h后收集。再将PVC与RS按照设计的质量配比充分混合。

1.2 热解实验

采用热重分析仪分析样品的热解特性。分别将(10±0.10) mg PVC、(10±0.10) mg RS、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=3:1$ 、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:1$ 及 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 样品置于Al₂O₃坩埚中。在加热速率为15℃/min,温度为50~900℃下,以120 mL/min恒定体积流量持续通入高纯Ar,以维持反应体系处于惰性气氛环境。

1.3 炭材料(PR)的制备

采用CIS-JH3.3-P焦耳加热装置(合肥原位科技有限公司)制备PR。分别将 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=3:1$ 、2:1、1:1、1:2、1:3,纯RS,纯PVC置于坩埚中,设置加热温度(t)分别为500、600、700、800℃;保持N₂的体积流量为150 mL/min,升温速率为30~40℃/s。

1.4 分析方法

采用ZEISS Sigma 360型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 德国Carl Zeiss AG

公司),分析PR微观形貌。采用Scientific DXR型拉曼光谱(Raman spectroscopy, Raman, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司),分析PR的石墨化程度和缺陷密度。采用 Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析PR中化学键。

1.5 电化学性能测试

1.5.1 催化剂材料测试基底的制备 以氟掺杂氧化锡导电玻璃(fluorine-doped tin oxide, FTO)为催化剂材料测试基底。称取 5 mg PR 加入 5 mL 样品管中,再使用 1 000 μL 移液枪分别取 735 μL 乙醇溶液、245 μL 异丙醇溶液并加入样品管中,最后加入 20 μL Nafion D521 溶液作为分散剂,超声处理直至 PR 均匀分散。吸取 20 μL 上述混合溶液,滴在 FTO 玻璃中间区域(1 cm $\times$ 1 cm)。使用 100 μL 移液枪分批次移取总量为 100 μL 的混合物,滴加到玻璃片上。然后,将玻璃片放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥 24 h。

1.5.2 电化学性能测试 使用 CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)对 PR 进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)和线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)测试。实验中, CV 的电压扫描速度为 0.5 mV/s, 电位窗口设置为 -0.1~1.0 V, 扫描速率分别为 50、100、150、200、250 mV/s;

LSV 的电压扫描速率为 0.5 mV/s, 电位窗口设置为 0~1.5 V; 以 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液, 以 Pt 片为对电极、以饱和甘汞电极为参比电极、以 FTO 玻璃为工作电极。电化学性能测试设置 3 组平行实验, 取平均值作为最终实验结果, 以保证实验数据的可靠性与重复性。

2 结果与讨论

2.1 PVC、RS 共热解特性

不同质量配比 PVC、RS 样品及纯 PVC、纯 RS 的热重(TG)曲线及失重速率随着温度变化(DTG)曲线见图 1。由图 1 可知, PVC 的质量损失分 3 个阶段: 当 $t < 220$ $^{\circ}\text{C}$ 时, PVC 未发生明显质量损失, 表现出良好热稳定性。随着 t 逐渐升高至 220 $^{\circ}\text{C}$, PVC 进入热分解过程。当 $t = 250 \sim 400$ $^{\circ}\text{C}$ 时, DTG 中出现尖锐且高耸的特征峰, 显示 PVC 发生剧烈热分解, 质量损失速率达到最大值。该阶段 PVC 分子发生 HCl 气体脱除反应, 主链结构发生断裂, 多重反应共同作用使 PVC 质量快速减少, 对应的 TG 曲线在此阶段呈现显著下降趋势。因此, 随着 t 升高, PVC 持续分解、质量不断减少。当 $t = 580 \sim 900$ $^{\circ}\text{C}$ 时, DTG、TG 曲线发生微小变化, 说明该阶段 PVC 已完全分解^[19]。

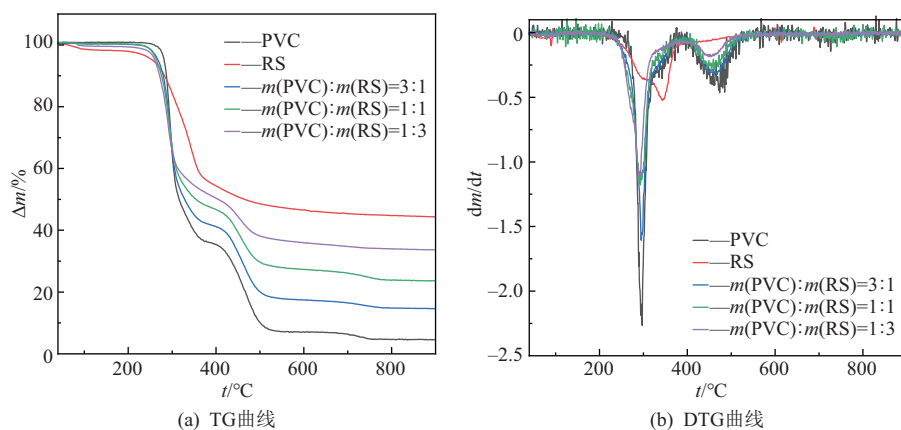


图 1 PVC、RS 样品共热解的 TG、DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of samples co-pyrolyzed from PVC and RS

RS 的热解过程也呈现出 3 个明显阶段, 即 $t < 200$ $^{\circ}\text{C}$ 的预热解阶段, $t = 200 \sim 500$ $^{\circ}\text{C}$ 的快速热解阶段及 $t > 500$ $^{\circ}\text{C}$ 的慢速热解阶段。当 $t < 200$ $^{\circ}\text{C}$ 时, 属于水分脱除阶段。当 $t = 200 \sim 500$ $^{\circ}\text{C}$ 时, DTG 曲线上出现一个明显失重峰和一个肩峰, 前者对应 RS 中纤维素、半纤维素和木质素等成分的热分解过程。半纤维素为无定形结构, 热稳定性较差, 在 $t = 220 \sim 350$ $^{\circ}\text{C}$ 率先分解。同时, 半纤维素通过解聚和化学键断裂反应生成大量小分子挥发物, 如乙酸、糠醛、甲

醇等, 这在 DTG 曲线中对应尖锐失重峰。随着 t 升高至 350~500 $^{\circ}\text{C}$, 纤维素开始大量分解, 主要生成左旋葡聚糖及其衍生物, 此阶段 DTG 曲线上出现第二个失重峰。由于复杂的三维网状结构和较高的热稳定性, 木质素在该阶段的分解质量相对较小, 但也发生了侧链断裂和芳环开环等反应, 并释放出酚类、醛类等物质。该阶段 RS 的质量快速减小, 质量损失率达 60%~70%, 是热解反应中气体和液体产物的主要生成阶段。当 $t = 600 \sim 800$ $^{\circ}\text{C}$ 时, RS 热解基本完

成;只有少量木质素发生缓慢热解反应,且该反应一直持续至热解终止温度,最终生成灰分和固定碳^[20]。

随着PVC、RS共热解样品中PVC质量增加,热解中第一阶段、第二阶段DTG峰强度增加,且第一阶段热解峰向低温方向偏移。这可能是由于PVC熔融阻碍了生物质挥发分释放,而生物质组分可有效促进PVC裂解,进而提高了热解反应速率、降低了热解反应起始温度。因此,PVC与RS之间存在显著协同热解效应^[21]。

2.2 炭材料(PR)的结构与形貌

不同质量配比PVC、RS样品及纯PVC、纯RS在不同热解温度(t)下制得PR的SEM图像见图2。当 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:1$ 时,PR的SEM图像见图2(a)~2(d)。随着 t 升高,PR的表面结构逐渐变得松散,这可能是PVC与RS逐步解聚、分解并释放出气体。当 t 升高到700、800℃时,PR的多孔特征变得明显,导致孔隙结构呈现坍塌趋势。结合TG、DTG曲线分析,当 $t=600\sim 800$ ℃时,PR热解结束,只有剩余的少量木质素缓慢热解,此阶段PR被过度消耗;PR孔壁结构坍塌导致电解液中离子传输过程受阻,使PR的电化学性能下降。纯PVC热解得

到的PR呈现致密块状或片状结构(图2(e)),表面光滑,孔隙极少,这与高温下PVC典型的“熔融—重排—碳化”机理一致,表明纯PVC在高温下几乎不具备自发泡孔能力。纯RS热解得到的PR呈现颗粒堆积型结构,表面粗糙,但孔结构发育程度有限,孔隙多为封闭孔,连通性较差(图2(k)~2(l))。当PVC、RS配比样品中PVC质量增大时,PR呈现致密块状结构,表面相对平整,仅分布少量不规则孔洞;孔径尺寸较小,孔壁较厚,局部可观察到熔融流动痕迹。此时RS的造孔性能不足,难以形成发达孔结构。随着PVC、RS配比样品中RS质量增加,PR表面开始出现褶皱状结构和分散颗粒沉积,孔隙数量明显增多,孔壁变薄,表明RS热解过程中释放的挥发组分促进了孔隙形成,PVC分解释放的HCl气体可能对碳骨架产生一定刻蚀作用,使PR的结构逐渐变得疏松。

不同质量配比PVC、RS样品及纯RS在不同 t 下制得PR的Raman光谱及其拟合图见图3~图4。由图3~图4可知,1359、1580 cm^{-1} 处的D、G特征峰,分别与碳原子晶格缺陷及其内部 sp^2 杂化伸缩振动有关。

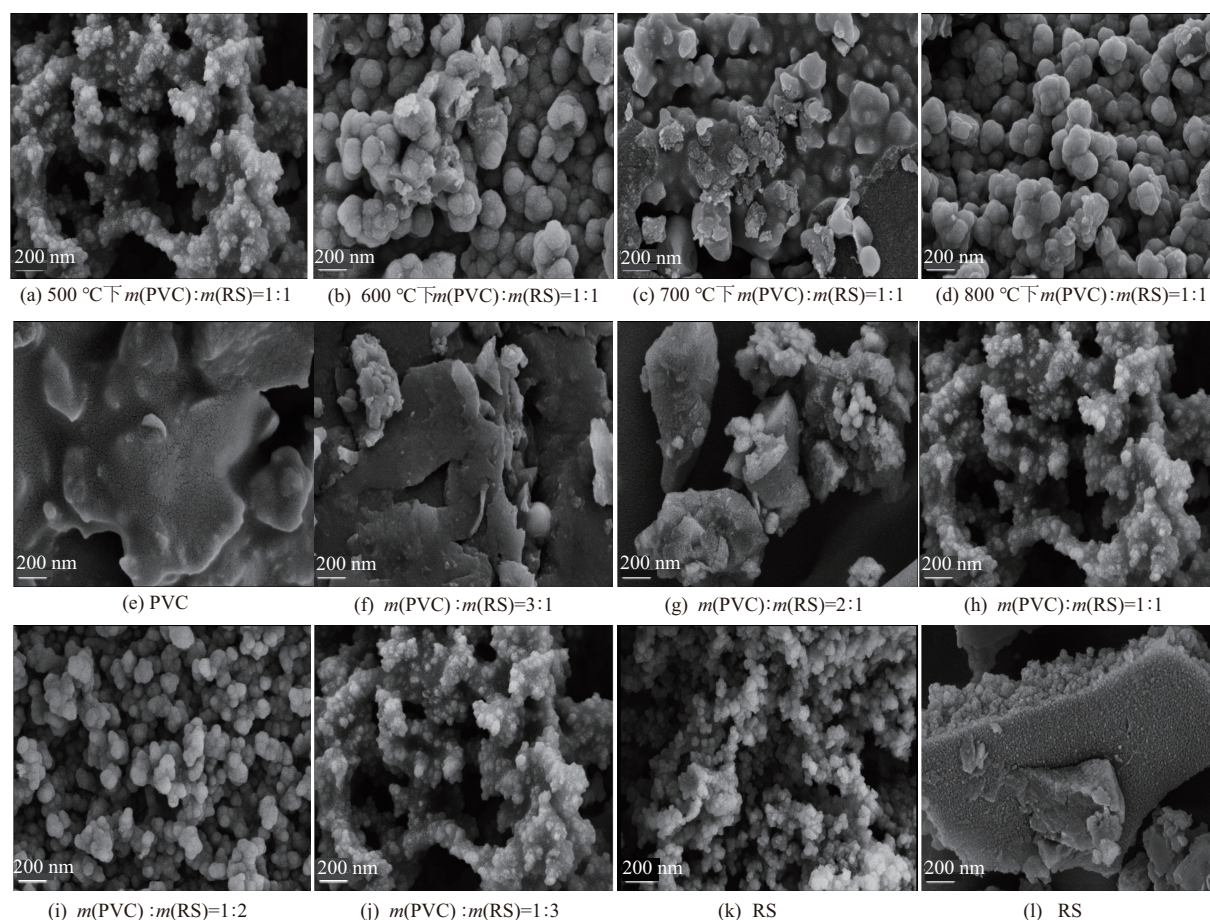


图2 PR的SEM图像

Fig. 2 SEM images of PR

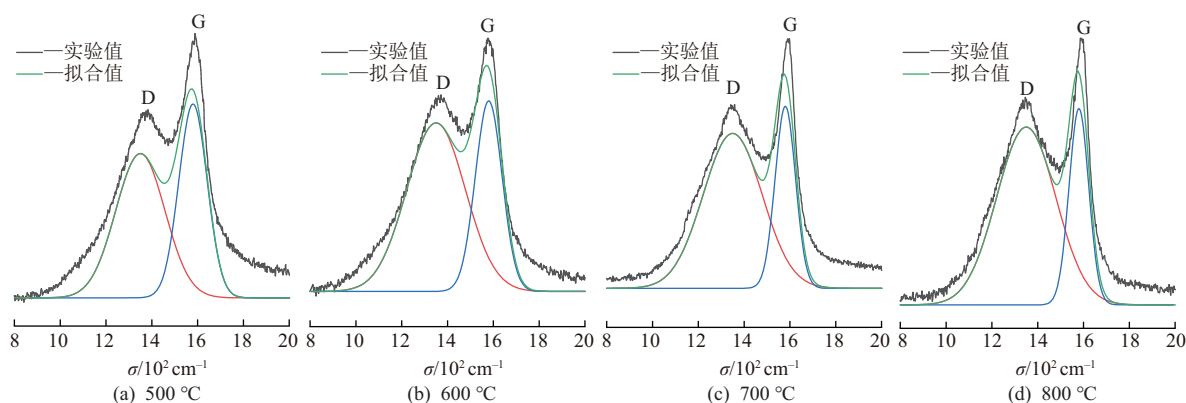


图3 不同热解温度下PR的Raman光谱

Fig. 3 Raman spectra of PR at different pyrolysis temperatures

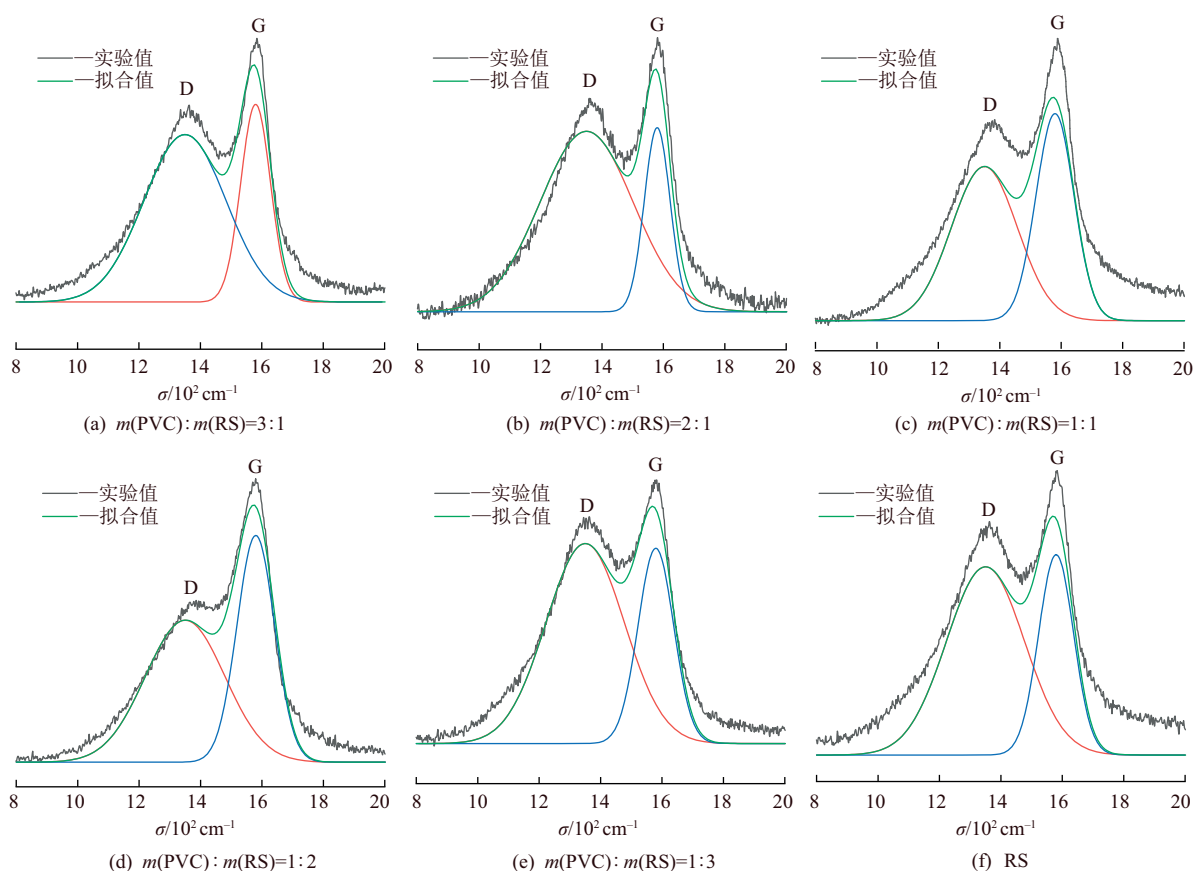


图4 PR的Raman光谱拟合图

Fig. 4 Raman spectral fitting curves of PR

不同 t 下制得PR中D、G特征峰强度比(I_D/I_G)的平均值分别为1.34、2.14、2.46和2.69(图5)。随着 t 升高, I_D/I_G 增加,显示PR中原子排列呈无序状; t 升高导致PR的缺陷密度增加,增多的缺陷位点增强了PR的离子吸附、脱附能力,进而改善了其电化学性能。因此,随着 t 升高,PR中的石墨化结构和石墨微晶结构无定形程度增加。一般, I_D/I_G 的适宜范围为1.0~2.5,此时材料的缺陷与石墨化程度匹配良好,材料具有较好的催化性能。不同 t 下PR具有合适的 I_D/I_G ,但其电化学性能仍需结合其他表征方法再分析。由图5

可知, $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1$ 和纯RS热解制得PR中 I_D/I_G 平均值分别为1.34、1.35、1.96、1.99、2.25和2.00。因PVC中碳含量较低,不做参考。随着样品中PVC或RS的质量增加, I_D/I_G 增加,显示PR中原子排列呈无序状、存在大量缺陷和无序结构。因此,随着PR中缺陷密度增加,增多的缺陷位点增强了PR的离子吸附、脱附能力,进而改善了其电化学性能。

不同质量配比PVC、RS样品及纯PVC、纯RS热解制得PR的FTIR光谱见图6。由图6可知,

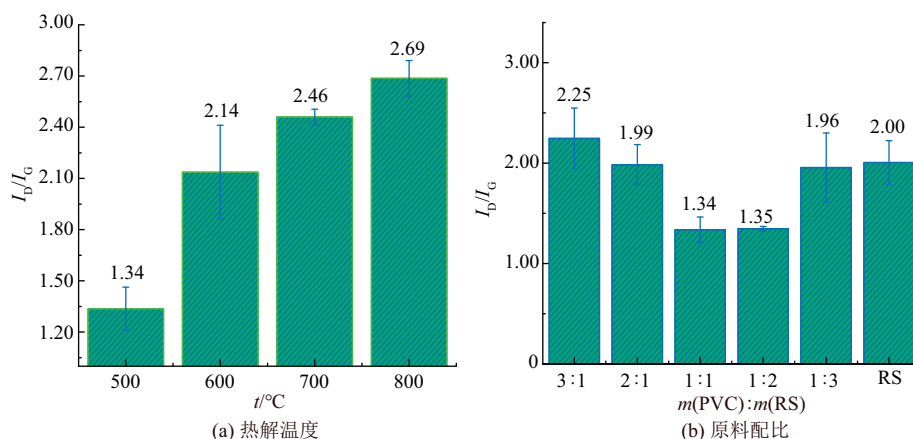
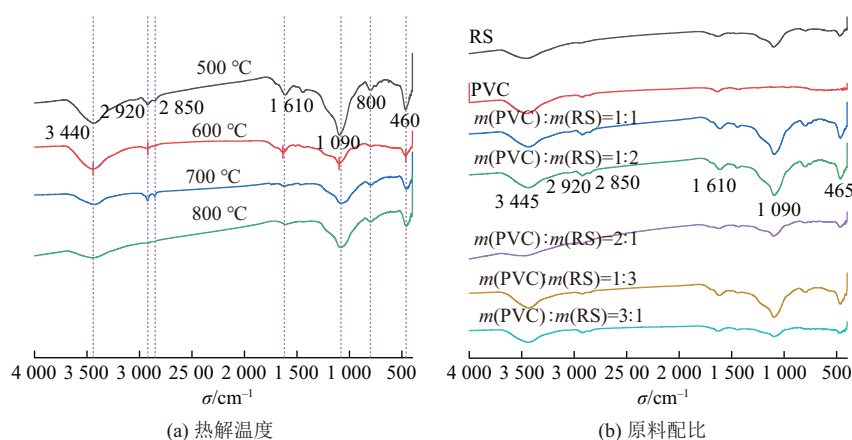
图5 工艺参数对PR特征参数 I_D/I_G 的影响Fig. 5 Effects of process parameters on the characteristic parameter I_D/I_G of PR

图6 不同热解温度与原料配比下PR的FTIR光谱

Fig. 6 FTIR Spectra of PR under different pyrolysis temperatures and raw material ratios

$3\,445\text{ cm}^{-1}$ 处羟基伸缩振动峰,对应热解时表面吸附水。 $2\,850$ 、 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_n$ ($1 \leq n \leq 3$)脂肪族基团中 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 的拉伸振动。 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰则显示PR中存在不饱和键。 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰可能与 $\text{C}-\text{O}$ 键(如醇、醚、酯中 $\text{C}-\text{O}$ 键)的伸缩振动有关(图6(a))。当 t 从 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,该吸收峰强度减弱;继续升高 t ,该吸收峰强度增强,显示含 $\text{C}-\text{O}$ 键的物质发生转化或分解反应。而 $2\,852$ 、 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度随着 t 升高逐渐减弱,说明在碳基产物上沉积的单键、双键长链脂肪族化合物较少,推测有较少芳香族结构物质形成。这表明 t 升高促进了有机物分解碳化,并生成具有导电性的炭材料,从而提高了材料的电子传导能力;但如果热分解反应过度,会破坏材料的原本有序结构,反而降低材料的导电性。这一结果与上述电化学性能测试及SEM图像分析结果一致^[22]。

FTIR光谱显示(图6(b)),除纯PVC外,不同质量配比PVC、RS样品及纯RS热解制得PR的

FTIR谱图中均有低波数峰(465 cm^{-1}),推测该峰来源于RS中无机矿物。随着样品中RS质量增加,谱图中出现较宽 $-\text{OH}$ 特征峰,显示木质素成分特征愈发明显;当 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 时,谱图中 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰显著,显示聚合物裂解特征明显。因此,PR中官能团特征与原料质量配比的理论特征一致^[23]。

2.3 电化学性能测试

2.3.1 t 对PR电化学性能的影响

500 、 600 、 700 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:1$ 热解制得PR的CV曲线见图7。不同 t 下PR的CV曲线均呈近似矩形,显示PR均具有优异的双电层电容储能性能。随着扫描速率(v)不断增大,CV曲线没有呈现变形趋势,显示PR具有良好倍率性能。

当 $v=100\text{ mV/s}$ 时,不同 t 下 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:1$ 制得PR的CV曲线见图8。由图8可知, CV曲线均呈近似矩形,显示PR均具有优异的双电层电容储能性能。对比发现, $t=600\text{ }^\circ\text{C}$ 时制得PR具有最大的CV曲线面积。当 $t>600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着 t 增加,

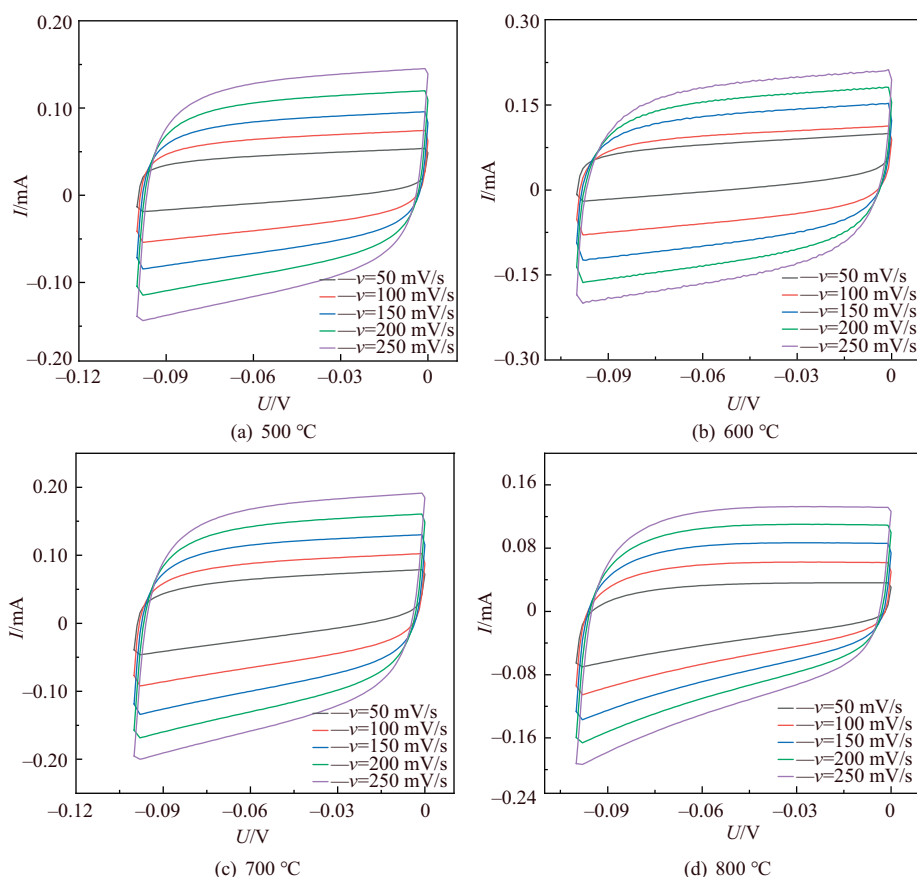


图 7 PR在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 7 CV curves of PR at different scanning rates

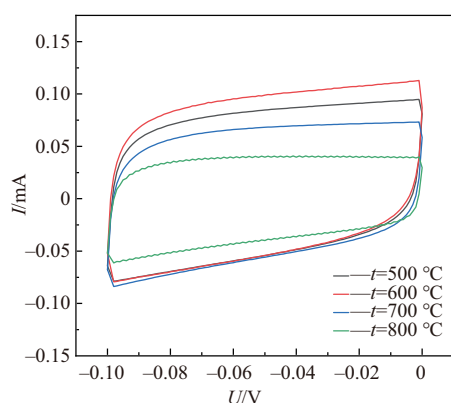


图 8 PR在扫描速率为 100 mV/s 下的 CV 曲线

Fig. 8 CV curve of PR at a scanning rate of 100 mV/s

CV 曲线的矩形形状没有变化,但矩形面积逐渐变小,显示 600 °C 时 PR 具有最佳储能性能^[24]。

CV 曲线的积分面积通常反映材料的比电容大小^[24]。600 °C 下制得 PR 的双电层电容 (C_{dl}) 为 1.318 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (图 9), 远大于 800 °C 下的 C_{dl} (0.670 9 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), 也大于 500 °C、700 °C 下的 C_{dl} (1.113 2, 1.066 3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), 表明 600 °C 下 PR 具有较大的电化学有效表面积。电化学有效表面积取决于电荷的储存与分布机制, 不仅与材料的比表面积及活性组分分散度相关, 还与电子、离子传输

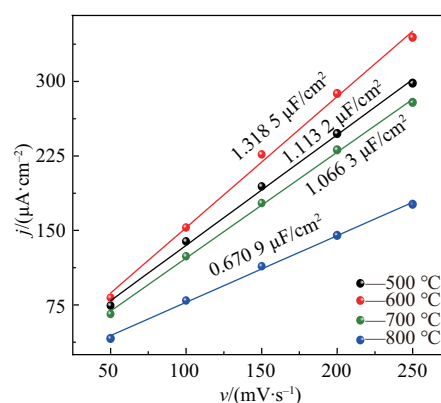


图 9 PR 的电化学有效表面积

Fig. 9 Electrochemical active surface area of PR

效率有关。通常, 材料的比表面积越大, 电化学有效表面积越大, 催化性能越好; 离子传输与孔结构相关, 开放孔隙结构有利于离子传输, 较小的粒径也有助于离子扩散^[26]。因此, 600 °C 下制得的 PR 具有较大的电化学有效表面积, 这是由于其分级多孔结构可为离子迁移提供通畅传输通道; 同时, 丰富的分散活性位点有效提升了 PR 的电化学反应活性^[27]。

通过线性 CV 曲线分析 PR 在电流密度 (j) 为 $-20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的析氢反应能力 (图 10)。由图 10

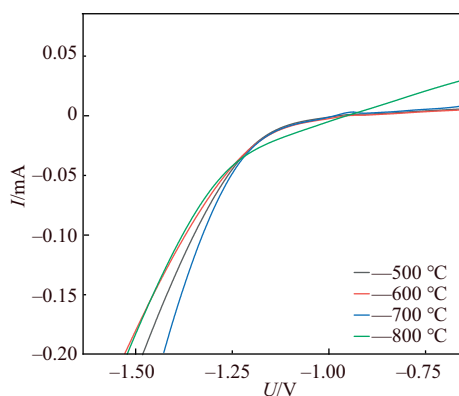


图 10 PR的线性CV曲线

Fig. 10 Linear CV curves of PR

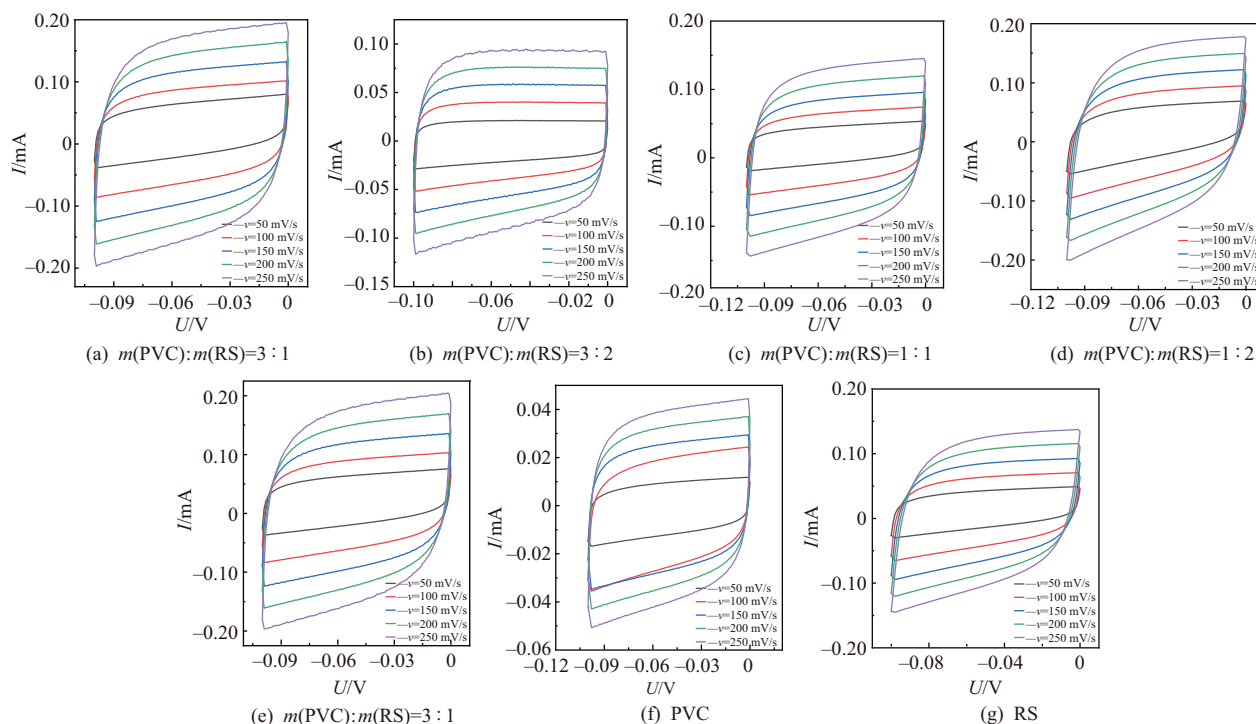


图 11 PR在不同扫描速率下的CV曲线

Fig. 11 CV curves of PR at different scan rates

在 $v=100$ mV/s 下,不同质量配比 PVC、RS 样品及纯 PVC、纯 RS 热解制得 PR 的 CV 曲线均呈近似矩形(图 12)。CV 曲线积分面积能够反映 PR 的

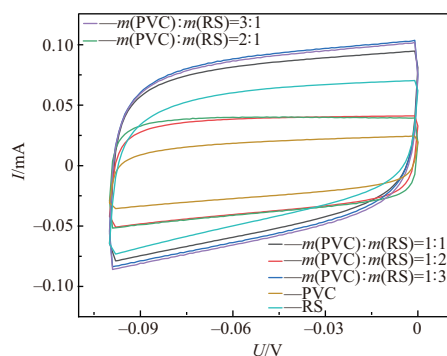


图 12 PR在扫描速率为100 mV/s下的CV曲线

Fig. 12 CV curve of PR at a scanning rate of 100 mV/s

可知,当 $j=-20$ mA/cm² 时,600 °C 下制得的 PR 析氢过电位最低,显示 600 °C 下 PR 易发生光催化质子还原反应并生成 H₂^[28]。

综合结构表征结果分析,发现 600 °C 保证了制得 PR 中基本形成石墨化骨架,这有利于电子快速传输;结构优势与化学缺陷协同作用,使该温度下 PR 具有优异的电化学性能。

2.3.2 原料对 PR 电化学性能的影响 不同质量配比 PVC、RS 样品及纯 PVC、纯 RS 热解制得的 PR,在不同 v 下的 CV 曲线均呈近似矩形,表明 PR 的比电容主要由于其双电层电容贡献(图 11)。

C_{dl} 大小。由图 12 可知, $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=3:1$ 、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:1$ 、RS、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=2:1$ 、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:2$ 、纯 PVC 热解制得 PR 的 C_{dl} 依次减小。其中,当 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 时,PR 具有最大 C_{dl} 。

根据不同 v 下 CV 曲线计算 C_{dl} (图 13)。 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 热解制得 PR 的 C_{dl} ($1.247 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) 远大于纯 PVC 的 C_{dl} ($0.275 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) 和纯 RS 的 C_{dl} ($0.950 \mu\text{F}/\text{cm}^2$),且大于其他 PR 的 C_{dl} ,显示该质量配比下热解制得的 PR 具有较大的电化学有效表面积。一般,材料的电化学有效表面积越大,有助于电解液中离子传输,进而提升材料的催化性能。同时,不同质量配比 PVC、RS 样品热解制得 PR 的电化学性能优于纯 PVC、纯 RS 热解制得 PR 的电化

学性能,说明PVC、RS共热解在一定程度上提升了PR的电化学性能。

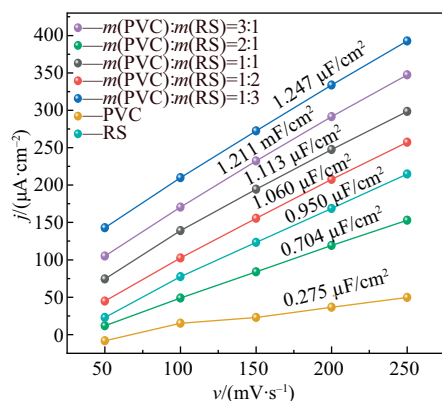


图 13 PR 的双电层电容

Fig. 13 Double-layer capacitance of PR

根据线性CV曲线分析PR在 $j = -20 \text{ mA/cm}^2$ 时的析氢反应能力(图14)。由图14可知,当 $j = -20 \text{ mA/cm}^2$ 时,所有PR的析氢反应过电位相差较小,其中,纯PVC热解制得PR的析氢反应过电位最低,表明PR可能有较高的能量利用效率。因此,在PVC、RS共热解过程中适当增大RS质量,有助于改善PR的电化学性能,但并不是RS质量越大越好,因为适当加入PVC有助于促进析氢反应,加快反应速率,从而提高产氢效率^[29]。

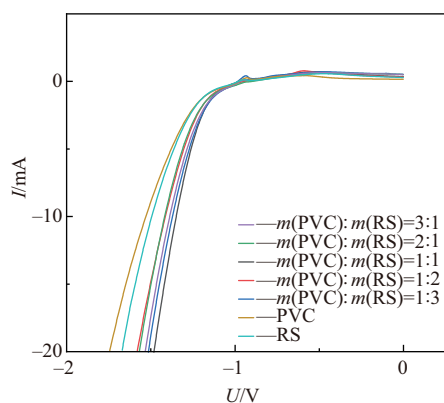


图 14 PR 的线性 CV 曲线

Fig. 14 Linear sweep voltammetry curves of PR

综合分析SEM图像与Raman光谱,发现 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 时热解制得的PR具备一定孔结构与丰富缺陷位点。这表明RS热解可产生大量挥发组分,有助于构建多级孔道结构;同时,PVC脱氯反应产生的HCl气体能刻蚀、修饰PR骨架,二者产生了明显协同效应。PR的Raman光谱中 I_D/I_G 较高,表明PR中具有丰富缺陷与边缘碳结构。这些缺陷位点可作为额外电荷存储中心,进而提升了PR的电化学活性。

2.4 PR 的结构与电化学性能关系

SEM图像显示,PR呈现多样化微观形貌,如颗粒状、片状等;同时,PR表面较粗糙,是明显的多孔结构。这种微观结构特征对PR的电化学性能有重要影响,如能够促进电解液与PR充分接触,这也是PR具备良好电化学性能的基础。FTIR光谱显示:PR表面存在羟基官能团,显示PR中含有芳香环结构;PR表面还存在少量羧基($-\text{COOH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)等官能团,这些官能团可能影响PR的化学性质和电化学性能,但这并不是主要影响因素。 I_D/I_G 计算结果显示,不同PR中 I_D/I_G 存在明显差异。当 I_D/I_G 接近2.0时,PR的电化学性能相对较好;而当 I_D/I_G 低于或高于2.0时,PR的电化学性能下降。 I_D/I_G 过高,显示PR中存在大量缺陷和无序结构,严重破坏了石墨层的连续性和规整性,使电子在PR中的传输受到阻碍;而电子传导路径变长且不规则,也会导致电子传输受阻,进而使PR的电导率降低。在电化学过程中,电子传输不畅会抑制电化学反应活性,进而降低PR的电化学性能等;同时,过多的结构缺陷使PR的结构稳定性下降。在电化学测试过程中,PR容易发生结构坍塌或变形,导致其活性位点损失和电极材料粉化,进而影响电极材料的循环稳定性和使用寿命,最终导致其电化学性能逐步劣化。而当 I_D/I_G 过低时,PR的石墨化程度较高,结构相对有序,缺陷和边缘位点较少,导致PR表面可供电解质离子吸附和发生电化学反应的活性位点大幅度减少,使PR的比电容降低,并无法充分发挥其电化学存储和转换能力。同时,高度石墨化结构的孔隙结构相对单一且不发达,离子在PR内部的扩散路径变得狭窄和曲折,阻碍了电解液中离子的扩散传输,增大了离子传输阻力,从而降低了电极反应的动力学性能,最终导致PR的电化学性能下降。当 I_D/I_G 接近2.0时,PR具有适度的无序结构,为电解液中离子扩散提供了通道及合适的活性位点,有利于离子在PR内部扩散和迁移,使离子进入PR内部并参与电化学反应,从而提升了PR的电化学性能。

不同的工艺条件,如温度、原料配比等,本质上是通过改变材料的微观结构与表面性质调控其电化学性能。文中SEM、FTIR、Raman等分析结果显示,热解温度、原料配比等工艺条件改变,PR的缺陷度和比表面积发生变化,最终导致PR的电化学性能发生变化。

3 结论

PVC、RS共热解体系中存在显著正协同效应:RS可诱导失重峰向低温方向偏移并提高失重峰强度,显著降低PVC裂解反应的起始温度,提升热解反应速率,从而实现对PVC热解过程的协同促进与强化调控。当 $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 时,热解制得的PR具备最佳电化学性能。三电极体系测试结果显示,600 $^{\circ}\text{C}$ 下制得的PR具有最大电化学有效表面积($C_{\text{dl}}=1.3185\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$)和最低析氢过电位;当 $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$ 时,PR具有最大电化学有效表面积($C_{\text{dl}}=1.247\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$)。

参考文献:

- [1] Manasa P, Sambasivan S, Ran Fen. Recent progress on biomass waste derived activated carbon electrode materials for supercapacitors applications: A review[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 54: 105290.
- [2] Demirbaş A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals [J]. Energy conversion and Management, 2001, 42(11): 1357-1378.
- [3] Wu Yunfei, Wang Guijin, Zhu Jialong, et al. Insight into synergistic effect of co-pyrolysis of low-rank coal and waste polyethylene with or without additives using rapid infrared heating[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 102: 384-394.
- [4] 秦雪珂,侯普光,马艳霞. 玉米秸秆的热解处理及影响因素[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2021, 52(2): 257-60.
- [5] Li Junjie, Ma Xiaoqian, Yu Zhaosheng, et al. Green synthesis of N, O, P co-doped porous carbon from co-pyrolysis of bamboo and ammonium polyphosphate for supercapacitors[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 178: 106427.
- [6] Zhou Xiaoli, He Pinjing, Peng Wei, et al. Upcycling waste polyvinyl chloride: One-pot synthesis of valuable carbon materials and pipeline-quality syngas via pyrolysis in a closed reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 427: 128210.
- [7] Zhao Qianqian, Meng Wei, Liu Haizhou, et al. Recycling polyvinyl chloride plastics into hard carbon: Influence of functional groups on structural and electrochemical properties[J]. Science China Materials, 2026, 69(4): 1978-1985.
- [8] Burra K, Gupta A. Synergistic effects in steam gasification of combined biomass and plastic waste mixtures [J]. Applied Energy, 2018, 211: 230-236.
- [9] 毛俏婷,胡俊豪,赵雨佳,等. 生物质和废塑料混合热解协同特性研究[J]. 燃料化学学报, 2020, 48(3): 286-92.
- [10] Jakab E, Varhegyi G, Faix O. Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 56(2): 273-285.
- [11] Wang Yuchen, Liu Yaoyu, Huang Xiongfei, et al. Fe nanoclusters anchored in biomass waste-derived porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitor [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(8): 109301.
- [12] 林雪玲,陈治鹏,潘凤春,等. Gd掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学特性的第一性原理研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2016, 37(3): 332-338.
- [13] 洪建成,田虎,何桐雨,等. 面向高效储氢的生物质多孔炭材料[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文), 2025, 46(2): 108-124.
- [14] Raj C J, Rajesh M, Manikandan R, et al. High electrochemical capacitor performance of oxygen and nitrogen enriched activated carbon derived from the pyrolysis and activation of squid gladius chitin[J]. Journal of Power Sources, 2018, 386: 66-76.
- [15] Wu Zongshuai, Ren Wencai, Xu Li, et al. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries[J]. ACS nano, 2011, 5(7): 5463-5471.
- [16] Abnisa F, Daud W M A W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 87: 71-85.
- [17] Brachi P, Chirone R, Miccio F, et al. Fluidized bed co-gasification of biomass and polymeric wastes for a flexible end-use of the syngas: Focus on bio-methanol [J]. Fuel, 2014, 128: 88-98.
- [18] Uzojinwa B B, He Xiuhua, Wang Shuang, et al. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 163: 468-492.
- [19] 张玉洁,王焦飞,卫俊涛,等. 碱金属赋存形态对水稻秸秆热解过程的影响机制[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(6): 752-758.
- [20] 杨冬,陈清文. 北方地区典型生物质的热重分析及动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2014, 20(4): 319-322.
- [21] 许丹. 生物质和塑料废弃物热解催化协同制备高品位燃料和积碳特性调控的研究[D]. 南京:东南大学, 2022: 35.
- [22] Aguayo A T, Castaño P, Mier D, et al. Effect of cofeeding butane with methanol on the deactivation by

- coke of a HZSM-5 zeolite catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (17): 9980-9988.
- [23] Santamaria L, Lopez G, Arregi A, et al. Stability of different Ni supported catalysts in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 242: 109-120.
- [24] Ji Qingmin, Honma I, Paek S M, et al. Layer-by-layer films of graphene and ionic liquids for highly selective gas sensing[J]. Angewandte Chemie : International Edition, 2010, 49(50): 9737-9739.
- [25] 韩冬. 生物质与塑料共催化热解制备芳烃实验研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024: 26.
- [26] Mosch H L, Akintola O, Plass W, et al. Specific surface versus electrochemically active area of the carbon/polypyrrole capacitor: Correlation of ion dynamics studied by an electrochemical quartz crystal microbalance with BET surface[J]. Langmuir, 2016, 32(18): 4440-4449.
- [27] 曾凡恩. 生物质多孔碳材料的制备及电化学性能的研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2024: 33-38.
- [28] Orrego-ruiz J A, Cabanzo R, Mejia-ospino E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 85(3/4): 307-310.
- [29] 田金凤. [FeFe]氢化酶模拟物提升CdS光催化产氢性能研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2024: 40.

Co-pyrolysis of Rice Straw and PVC for the Preparation of Carbon Materials and Their Electrochemical Performance

ZHANG Qi'ang, WU Ziyue, WANG Wei, KE Meirong,

WANG Wei'er, GAO Yanfei, WANG Jiaofei*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: To achieve the efficient and synergistic resource utilization of biomass and waste plastics, a co-pyrolysis method of rice straw (RS) and polyvinyl chloride (PVC) was employed to prepare high-performance capacitor carbon materials (PR). This study investigated the reaction pathways of the co-pyrolysis process and the structure-performance relationship of PR. A Joule heating device was used for rapid co-pyrolysis experiments, where the pyrolysis temperature ($t=500, 600, 700, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) and the material ratio ($m(\text{PVC}):m(\text{RS})=3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3$) were adjusted to produce a series of porous PRs. The micro-morphology, graphitization degree, and functional group characteristics of PR were characterized using thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrochemical double-layer capacitance storage performance and hydrogen evolution reaction (HER) performance were tested using a three-electrode system. The results indicated a significant positive synergistic effect in the RS and PVC co-pyrolysis system, where RS effectively lowered the initial decomposition temperature of PVC and enhanced the pyrolysis rate. As the temperature increased, the graphitization degree and defect density (I_D/I_G) of PR increased; however, when $t>700\text{ }^{\circ}\text{C}$, the pore structure of PR collapsed, hindering ion transport in the electrolyte. When $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $m(\text{PVC}):m(\text{RS})=1:3$, the pyrolyzed PR exhibited a hierarchical porous structure and suitable defect structure ($I_D/I_G\approx 2.0$), demonstrating optimal electrochemical performance, with the electrochemically active surface area corresponding to the double-layer capacitance (C_{dl}) reaching its maximum value ($1.318\text{ }5\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$) and exhibiting the lowest hydrogen evolution overpotential. The incorporation of RS not only constructed a developed ion transport channel but also mitigated the adverse effects arising from the PVC pyrolysis process through the synergistic effect, providing a reference for the development of low-cost, high-performance carbon-based energy storage materials.

Key words: Joule heating; straw; PVC; carbon structural properties; resource utilization

(责任编辑 高继红)