

用于超级电容器的杉树皮基衍生多孔碳材料

刘帅兵

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年12月11日; 录用日期: 2024年1月5日; 发布日期: 2024年1月12日

摘要

高制造成本一直阻碍着我国超级电容器进入市场化的进程。为了解决这一问题, 将价格低廉的杉树皮作为碳电极材料前驱体, 最终成功制备高性能的生物质衍生多孔碳材料。在6 M KOH电解液中进行测试(三电极), 比容量可以达到312 F/g (0.5 A/g), 在50 A/g的高电流密度下比电容仍保持43%; 在两电极测试时, 具有1.4 V大电势窗和6.4 Wh/Kg的能量密度, 同时拥有接近7000 W/Kg的功率密度(10 A/g)。

关键词

超级电容器, 杉树皮, 比电容

Spruce Bark Derived Porous Carbon Material for Supercapacitors

Shuaibing Liu

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Dec. 11th, 2023; accepted: Jan. 5th, 2024; published: Jan. 12th, 2024

Abstract

High manufacturing costs have been hindering the process of supercapacitors entering the market in our country. In order to solve this problem, the cheap Chinese fir bark was used as the precursor of carbon electrode material, and the high performance biomass-derived porous carbon material was successfully prepared. When tested in a 6 M KOH electrolyte (three electrodes), the specific capacity can reach 312 F/g (0.5 A/g), and the specific capacitance remains 43% at a high current density of 50 A/g. In the two-electrode test, it has a large potential window of 1.4 V and an energy density of 6.4 Wh/Kg, while having a power density of nearly 7000 W/Kg (10 A/g).

Keywords

Supercapacitor, Spruce Bark, Specific Capacitance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

传统电池的能量密度虽然在不断提高,但在纯电动车和混合电动车领域依然存在动力不足的短板,因此人们对能源存储提出了更高的要求。超级电容器(SCs)作为一种能量存储的器件之一,它凭借高比电容,高功率密度,高稳定性等优势而受到长期关注[1][2]。

早期以纯碳材料直接作为电极材料,但其具有较低的质量比容量,限制了发展[3]。基于其储能机理,适当地对碳材料进行掺杂,可以引入赝电容,从而提高超级电容器的储能性能[4]。生物质作为富碳材料,它来源广泛,价格低廉,并且富含杂原子官能团,可以实现杂原子的自掺杂,容易实现提高储能目的[5]。目前已经有橘皮[6],花生壳[7],核桃壳[8]等生物质被报道应用于电化学储能领域,并表现出优异的电化学性能。因此如果生物质作为电极材料碳前驱体未来被广泛使用,那么将为解决当前能源危机提供可能。

基于此,本工作充分利用生物质作为碳前驱体的优势,选择富含氧杂原子的杉树皮作为原材料,通过酸预处理结合化学活化技术,制备出具有赝电容性质的多孔高性能超级电容器。前期酸预处理去除杉树皮中的半纤维素,使得生物质结构疏松,便于后续 KOH 充分活化将其转化为含氧官能团的碳材料[9][10][11]。活化剂的加入避免了直接碳化生物质时存在比表面积低,活性位点少等问题;同时 KOH 在高温环境下对材料进行活化,制备的碳材料具有大量的孔隙结构,这种结构不仅增大电解液的可接触面积,还为电荷和离子提供便捷的传输通道,有效地提高了材料的电化学性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

氢氧化钾(KOH),聚四氟乙烯(PTFE),盐酸(HCl),高纯氮(N₂),所有试剂均为分析纯级。

600Y 粉碎机,旭曼;OTL1200 管式炉(南大仪器);CHI760e 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);Ultra-55 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)。

2.2. 生物质衍生多孔碳制备

生物质酸预处理过程:将 5 g 杉树皮粉末置于 20 mL 的 H₂SO₄ (1 M)中常温搅拌 6 h,然后用去离子水和乙醇多次洗涤至中性,80℃干燥备用。

KOH 高温活化过程:将上述经过酸预处理杉树皮粉末与 KOH 按 1:3 的质量比混合放入管式炉中,在氮气惰性气体保护下,以 10℃/min 的升温速率升温至 800℃并保温 3 h。然后室温后取出样品,用 HCl (1 M)和去离子水清洗活化后的样品,使其呈中性,最后在 80℃下干燥,最终样品编号为 S-K-800。

2.3. 工作电极的制备

将 SK-800、乙炔黑和 PTFE 溶液按 8:1:1 (质量比)混合,超声分散 10 min,然后将得到的浆液均匀涂

覆在面积约为 1 cm^2 的泡沫镍集流体上, 60°C 真空干燥 12 h, 最后用压片机在 15 MPa 压力下压制 30 s, 置于 6 M KOH 溶液中 12 h 激活。

2.4. 工作电极的测试

由于本工作使用的是 6 M KOH 电解液, 因此选用的是 Hg/HgO 作为参比电极, 对电极材料进行循环伏安曲线(CV)和恒流充放电曲线(GCD)测试。为了全面分析材料的电化学性能, 分别对上述测试数据进行面积积分计算比电容, 然后进行数据分析。

3. 结果与讨论

从图 1 可以看出可以发现该材料具有丰富的孔隙结构。这种孔隙结构可以增加碳材料比表面积, 从而增大与电解液的接触面积, 有助于电荷的储存, 从而增加了材料的比电容容量。此外, 这种碳材料的孔径结构还具有互通的多孔通道, 这有助于电解液的扩散和传输, 从而减小了器件的内阻有利于离子的存储和转移, 为高性能超级电容器的制备奠定了基础。

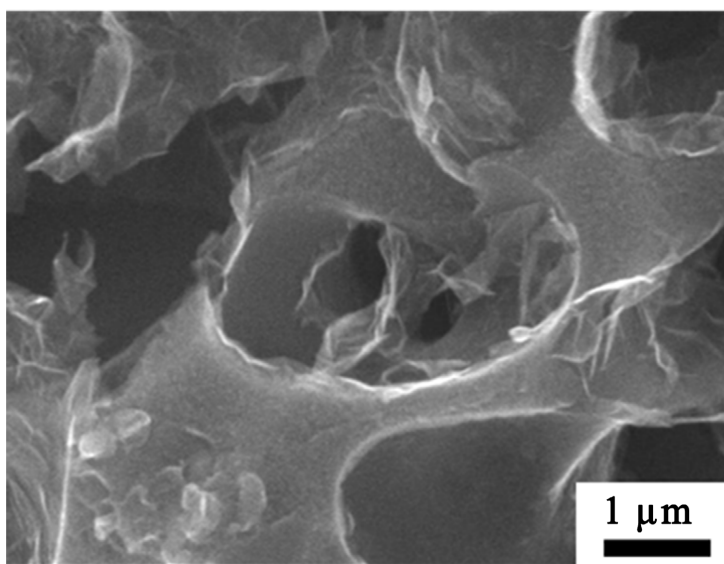


Figure 1. SEM diagram of S-K-800

图 1. S-K-800 的 SEM 图

图 2 显示了 S-K-800 作为电极材料时在三电极体系 6 M KOH 电解液测试中的三电极电化学性能图。从图中可以看到即使在 $-1.0\sim 0.2\text{ V}$ 电压窗口下, CV 曲线仍未发生极化, 同时在 50 mV 高扫描速率下形状依旧接近矩形, 表明材料良好的可逆性。在此基础上, 我们对扫描速率与电流密度关系作图, 得出 $b = 0.97$, 这表明同时受扩散和表面电容控制。而在 GCD 曲线中可以看到图形接近准等腰三角形, 材料接近 100% 库伦效率, 表明优异的电化学稳定性。我们还注意到在 0.5 A/g 电流密度下具有 312 F/g 的高比电容, 且只有 $0.0135\ \Omega$ 电压降, 在 50 A/g 电流密度下仍然具有 43% 电容保持率。高的比电容得益于活化过程中含氧官能团的自掺杂, 为电极材料提供了赝电容。对此, 我们对 CV 中的赝电容进行面积积分计算比电容, 发现在 5 mV 的扫描速率下比电容为 227.4 F/g, 且赝电容占比高达 34%。即使随着扫描速率提高, 电压扫描时间逐渐变短, 电极材料不能充分地电解质 - 电极间发生法拉第反应来储存/释放赝电容, 导致赝电容贡献率逐渐降低, 但令人欣慰的是 CV 曲线计算在 100 mV 扫描速率下仍具有 72.6% 的高电容保持率。这些表明了电极材料优异的电化学性能。

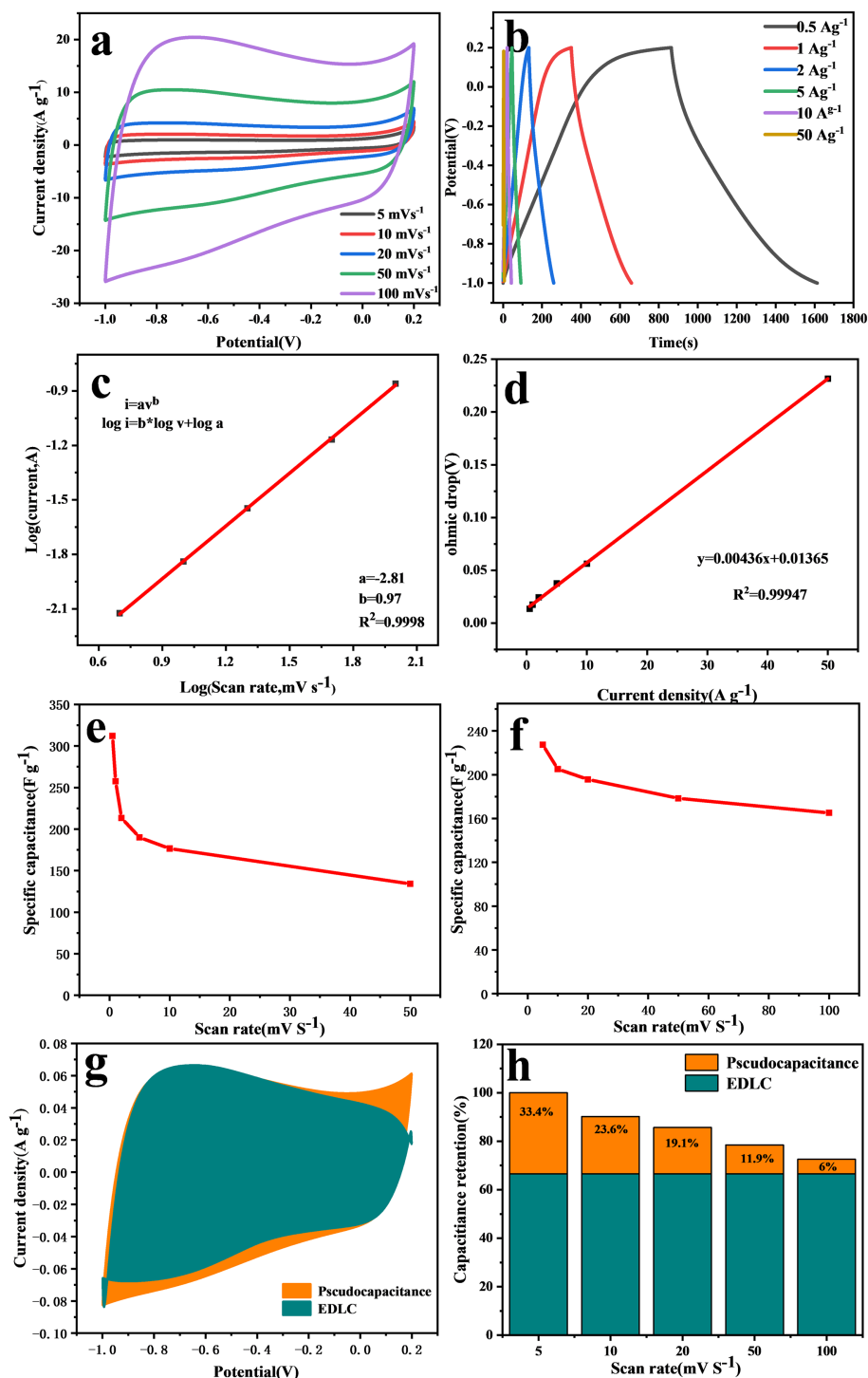


Figure 2. Electrochemical properties of S-K-800 at three electrodes. (a) CV curves at different scanning rates; (b) Relationship between scanning rate and current density; (c) GCD curve under different current densities; (d) Relationship between current density and voltage drop; (e) Plot of magnification at different current densities; (f) magnification curves at different scanning rates; (g) Cyclic voltammety curve when the scanning rate is 100 mV/s; (h) Capacitance retention rate and pseudocapacitance ratio at different scanning rates

图 2. S-K-800 在三电极中的电化学性能。(a) 在不同扫描速率下 CV 曲线; (b) 扫描速率与电流密度关系图; (c) 不同电流密度下 GCD 曲线; (d) 电流密度与电压降关系图; (e) 不同电流密度下倍率曲线图; (f) 不同扫描速率下倍率曲线; (g) 扫描速率为 100 mV/s 时循环伏安曲线; (h) 不同扫描速率下电容保持率及赝电容占比图

本工作进一步对电极材料进行了交流阻抗测试，在图 3 中发现在高频区仅有一个非常小的半圆，而低频区的陡峭直线，表明接近理想的电容行为；Bode 图中也观察到大部分高频区都在 90° 相角附近，且在低频区 45° 相角的 f_0 为 0.21 Hz，对应的弛豫时间为 4.76 s。这表明材料高的电子迁移的速率和响应速度。

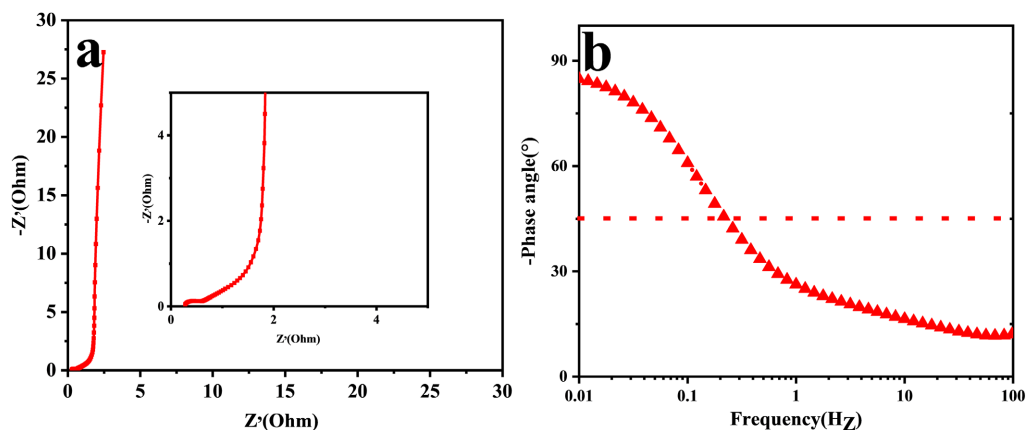


Figure 3. Electrochemical performance of S-K-800 at three electrodes. (a) AC impedance curve. (b) Bode diagram
图 3. S-K-800 在三电极中的电化学性能。(a) 交流阻抗曲线；(b) Bode 图

为了全面了解 S-K-800 材料电化学性能，本工作组组装了对称性超级电容器。在图 4 中观察到由 S-K-800

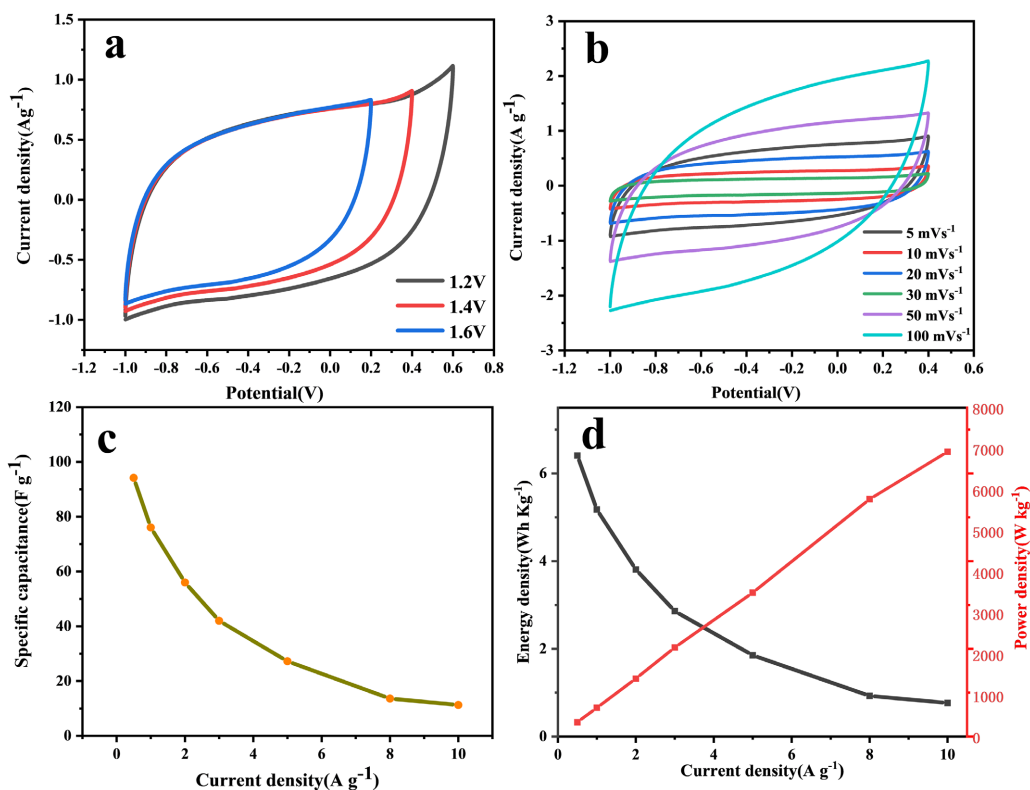


Figure 4. Electrochemical properties of S-K-800 at two electrodes. (a) CV curves of different potential Windows at 30 mV s^{-1} scanning rates; (b) CV curves at different scanning rates; (c) Power curve under different current densities; (d) Power density and energy density change with current density curve

图 4. S-K-800 在二电极中的电化学性能。(a) 30 mV 扫描速率下不同电势窗口 CV 曲线；(b) 不同扫描速率下 CV 曲线；(c) 不同电流密度下倍率曲线；(d) 功率密度和能量密度随电流密度变化曲线图

组装的两电极, 在 30 mV 循环伏安曲线测试时可以发现, 当电势窗选择为 1.2 V 和 1.4 V, CV 曲线形状仍接近于矩形, 说明了该器件拥有良好的可逆过程, 然而当电势窗增大为 1.6 V 时, 曲线尾部发生明显极化, 表明测试电压选择过大, 此时电解液发生解离。基于此, 本工作选择二电极的测试电压范围为-1~0.4 V, 将其作为本实验的电势窗口。当进行不同扫描速率下的 CV 测试时, 发现所有曲线都显示出近似的矩形形状, 即使在高扫描速率下形状也未发生明显改变, 这进一步说明材料在电化学测试中的优异性。恒流充放电测试中在 0.5 A/g 电流密度下具有 94 F/g 的比电容和 6.408 Wh/Kg 的能量密度, 同时拥有接近 7000 W/Kg 的功率密度(10 A/g)。

4. 结论

本工作以杉树皮为碳前驱体, 通过酸预处理结合化学活化技术, 成功制备出具有赝电容性质的多孔高性能超级电容器。在 6 M KOH 电解液中比容量可以达到 312 F/g (0.5 A/g); 在组装对称超级电容器时, 6 M KOH 水系电解液中具有 6.4 Wh/Kg 的能量密度, 同时拥有接近 7000 W/Kg 的功率密度(10 A/g)。杉树皮衍生多孔碳材料是一种理想的电极材料, 为制备高性能的碳电极材料提供新的思路。

参考文献

- [1] Massimiliano, P., Damiano, L., Matteo, R., *et al.* (2017) Advantages of Using Supercapacitors and Silicon Carbide on Hybrid Vehicle Series Architecture. *Energies*, **10**, Article No. 920. <https://doi.org/10.3390/en10070920>
- [2] 张熊, 孙现众, 马衍伟. 高比能超级电容器的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(7):
- [3] Liu, Y., Li, J., Lai, Y., *et al.* (2007) Preparation and Properties of Pitch Carbon Based Supercapacitor. *Journal of Central South University of Technology*, **5**, 601-606. <https://doi.org/10.1007/s11771-007-0115-z>
- [4] Chen, X., Paul, R., Dai, L., (2017) Carbon-Based Supercapacitors for Efficient Energy Storage. *National Science Review*, **4**, 453-489. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>
- [5] Gopalakrishnan, A. and Badhulika, S. (2020) Effect of Self-Doped Heteroatoms on the Performance of Biomass-Derived Carbon for Supercapacitor Applications. *Journal of Power Sources*, **480**, Article ID: 228830. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228830>
- [6] 孙正丰, 关景如, 陶舒婕, 等. 橘皮基多孔生物炭材料的制备及超级电容器性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(12): 7.
- [7] Yadav, N., Singh, M.K., Yadav, N., *et al.* (2018) High Performance Quasi-Solid-State Supercapacitors with Peanut-Shell-Derived Porous Carbon. *Journal of Power Sources*, **402**, 133-146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.032>
- [8] Xu, X., Gao, J., Tian, Q., *et al.* (2017) Walnut Shell Derived Porous Carbon for a Symmetric All-Solid-State Supercapacitor. *Applied Surface Science*, **411**, 170-176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.124>
- [9] Sivagurunathan, P., Kumar, G., Kobayashi, T., *et al.* (2017) Effects of Various Dilute Acid Pretreatments on the Biochemical Hydrogen Production Potential of Marine Macroalgal Biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 27600-27606. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.106>
- [10] Chen, W., Gong, M., Li, K., *et al.* (2020) Insight into KOH Activation Mechanism during Biomass Pyrolysis: Chemical Reactions between O-Containing Groups and KOH. *Applied Energy*, **278**, Article ID: 115730. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115730>
- [11] Zhou, S., Cai, Y., Cui, J., *et al.* (2021) An Understanding for Improved Biomass Pyrolysis: Toward a Systematic Comparison of Different Acid Pretreatments. *Chemical Engineering Journal*, **1**, Article ID: 128513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128513>