

橘皮基多孔生物炭材料的制备及超级电容器性能研究

孙正丰, 关景如, 陶舒婕, 王戈明, 张义强*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年11月18日; 录用日期: 2022年12月19日; 发布日期: 2022年12月27日

摘要

本研究以废弃林作物橘皮为原材料, 采用热分解法结合化学活化改性技术, 成功制备橘皮基多孔生物炭材料(KC)。本文分析了生物炭材料的微观形貌和孔结构, 利用电化学工作站对材料进行了循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等测试。结果表明: KC具有多维度、多层次、多孔隙的微结构, 比表面积高达 $1630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。KC表现出优异的双层电容特性, 在 1 A/g 的电流密度下, 比电容为 230 F/g 。并且, 当电流密度为 20 A/g 时, 其比电容仍维持在 184 F/g , 表现出优异的倍率性能。

关键词

橘皮, 生物炭, 电化学, 超级电容器

Study on Preparation and Electrochemical Performance of Orange Peel-Based Porous Carbon Material

Zhengfeng Sun, Jingru Guan, Shujie Tao, Geming Wang, Yiqiang Zhang*

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Nov. 18th, 2022; accepted: Dec. 19th, 2022; published: Dec. 27th, 2022

Abstract

In this study, orange peel-based porous carbon material (KC) was successfully prepared by ther-
*通讯作者。

文章引用: 孙正丰, 关景如, 陶舒婕, 王戈明, 张义强. 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): 1309-1315. DOI: [10.12677/ms.2022.1212146](https://doi.org/10.12677/ms.2022.1212146)

mal decomposition combined with chemical activation modification technology using discarded forest crop orange peel as raw material. This study analyzed the surface structure and micro-structure of porous carbon material. Cyclic voltammetry, constant current charge-discharge and AC impedance were measured by the electrochemical workstation. The results reveal that KC has a multi-dimensional, multi-level and porous morphological structure with a specific surface area of up to $1630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. KC exhibits excellent double-layer capacitance characteristics, with a specific capacitance of 230 F/g at a current density of 1 A/g . Moreover, when the current density is 20 A/g , the specific capacitance remains at 184 F/g , showing excellent multiplier performance.

Keywords

Orange Peel, Porous Carbon, Electrochemical, Supercapacitor

Copyright © 2022 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

在目前使用的众多电极材料中,碳基材料因为其具有较高的比表面积、丰富的孔隙结构、低成本以及较高的导电性能等特点,已经成为了目前市场上应用最多超级电容器的电极材料。活性炭、碳纳米管、石墨烯[1][2]等各式各样的碳材料均在超级电容器领域得以运用,然而,部分碳基材料由于制备成本高、制作工艺复杂,导致其难以在实际场景中大规模使用。作为一种绿色可再生的能源,生物炭不仅价格低廉、环境友好和可再生,而且具有丰富的组成功能和独特的微结构(如丰富的孔道结构和表面化学结构)、较高的比表面积、可调控的孔径分布等诸多优势[3][4][5]。已有大量生物炭材料被开发并运用在电化学、吸附等领域,如杉树皮[6]、平菇菌渣[7]、棉花[8]、花生壳[9]和板栗壳[10]等。因此,探索各类新型生物炭材料并用于新能源、新材料领域,变废为宝,是实现农业废弃物资源化利用和生态文明建设的有效途径之一。

柑橘作为世界第一大果品,每年的贸易额位居第二,仅次于大豆。但受人们的饮食习惯与长久以来形成观念的影响,柑橘只有果肉被当作可食用的产品,而往往忽略了橘皮的价值,不仅浪费了资源,还形成了大量的废弃物。据统计,果汁厂每年累计产生几万吨、甚至几十万吨的鲜橘废皮,并未得到任何处理,废弃橘皮氧化后会产生硫化物,会酸化空气污染,如果缺少有效的处理办法,便会造成环境污染的严重问题。因此,如何对废弃林作物橘皮进行回收利用具有重要意义。橘皮生物质由果胶、纤维素和半纤维素等多糖类组成,具有纤维状的多孔丝状生物结构和良好的孔径结构,特别适合加工制备成多孔生物炭材料。基于此,本文以废弃林作物橘皮为原材料,采用热分解法结合化学活化改性制备橘皮基多孔生物炭材料,调控微观结构、比表面积与孔径,探索其在超级电容器电极材料方面的应用,为生物炭材料在新能源、新材料领域的应用奠定一定的工艺基础。

2. 实验部分

2.1. 实验设备及实验试剂

本论文所涉及的实验设备见表1,实验试剂见表2。

Table 1. Experimental facilities**表 1.** 实验设备

仪器及设备名称	规格	生产厂家
普林斯顿电化学工作站	P4000	普林斯顿
CHI 化学分析仪器	CHI760e	上海辰华仪器
玻碳电极	AFETPT	PINE 公司
Ag/AgCl 电极	F0DR-0024	PINE 公司
Pt 丝电极	AFCTR	PINE 公司
超声清洗机	KQ-50E	昆山超声仪器
真空干燥箱	DHG-9146A	上海精宏实验设备
细胞破碎仪	CF-100	宁波新芝生物科技
微量电子天平	MS105DU	梅特勒-托利多

Table 2. Experiment reagents**表 2.** 实验试剂

试剂名称	化学等级	生产厂家
氢氧化钾(KOH)	85%分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸(HCL)	36%分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钾(KNO ₃)	97%分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇(C ₂ H ₄ OH)	99.9%分析纯	国药集团化学试剂有限公司
全氟磺酸溶 5% (Nafion)	-	美国杜邦公司
氧化铝(Al ₂ O ₃)	99.9%分析纯	国药集团化学试剂有限公司
高纯氮气(N ₂)	99.999%	武钢有限责任公司

2.2. 生物炭制备

本文所用橘皮原材料取于当地(湖北省武汉市)水果店。首先,将橘皮用去离子水洗净后,置于 80℃ 烘箱内,经 48 小时烘干后,利用研磨机研磨成粉末后过 50 目筛,记作 OP。然后,在管式炉中, N₂ 气氛下,以 5℃/min 进行升温至 600℃ 热解碳化(保温 3 h),制备橘皮多孔炭,记作 BC。接着,将 BC、KOH 与 KNO₃ 按 1:1:1 的比例置于 100 ml 烧杯中,加入 60 ml 去离子水,在磁力搅拌机中搅拌 4 h 并静置 24 h 后置于 105℃ 烘箱中过夜烘干。随后,将混合粉末置于管式炉中,在 N₂ 气氛下,以 5℃/min 进行升温至 900℃ 活化,保温 3 h,制得活性炭。最后,将活性炭用稀盐酸与去离子水过滤,洗至溶液 pH 为 7 后,置于 105℃ 烘箱中烘干,所得材料即为橘皮基多孔生物炭,记作 KC。

2.3. 电极制备及电化学测试

电极制备过程如下:首先,将玻碳电极(GCE)放入超声波清洗机中清洗 15 min,用洗耳球吹干表面后,先试用 3 μm 的 Al₂O₃ 抛光液对 GCE 表面进行抛光,后使用 50 nm 的 Al₂O₃ 再次抛光,完成后放入超声波清洗机中清洗 15 min,用洗耳球吹干。然后,用微量天平称取 5 mg 橘皮基多孔生物炭,加入 200 ml 去离子水,200 ml 无水乙醇和 40 μL Nafion 溶液混合,使用超声清洗机超声 30 min 后,再用细胞破碎机

超声 1 min, 使整个样品均匀的分散在溶液中。最后, 利用移液枪取 3 μl 待测液体滴至 GCE 表面, 放入真空烘箱中干燥, 电极制备完成。

电化学测试是在普林斯顿(P4000)电化学工作站上进行的。在 0.5 M Na_2SO_4 溶液中, 采用三电极体系进行电化学测试, 其中, 对电极为 Pt 片, 参比电极为 Ag/AgCl, GCE 作为工作电极。

3. 实验结果与分析

3.1. 结构表征

图 1(a)~(c)是所制备样品的显微结构。由图可知, OP 拥有凹凸不平的表面状态且密闭没有气孔; 由热解碳化后, BC 表面结构坍塌并形成大的孔隙, 整体呈现出无规则的褶皱形态; 经由 KOH 和 KNO_3 活化后, KC 表面呈现出不均匀三维的蜂窝状, 表面分布有大量的大孔, 同时也拥有大量的小孔。吸氮/脱氮曲线和孔隙结构图也显示, KC 样品的孔径主要分布在 1~2 nm 之间, 具备拥有大量微孔的特性, 但也存在有一定的介孔。KC 丰富的孔隙结构和高达 $1630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积有利于电容性能的提升。

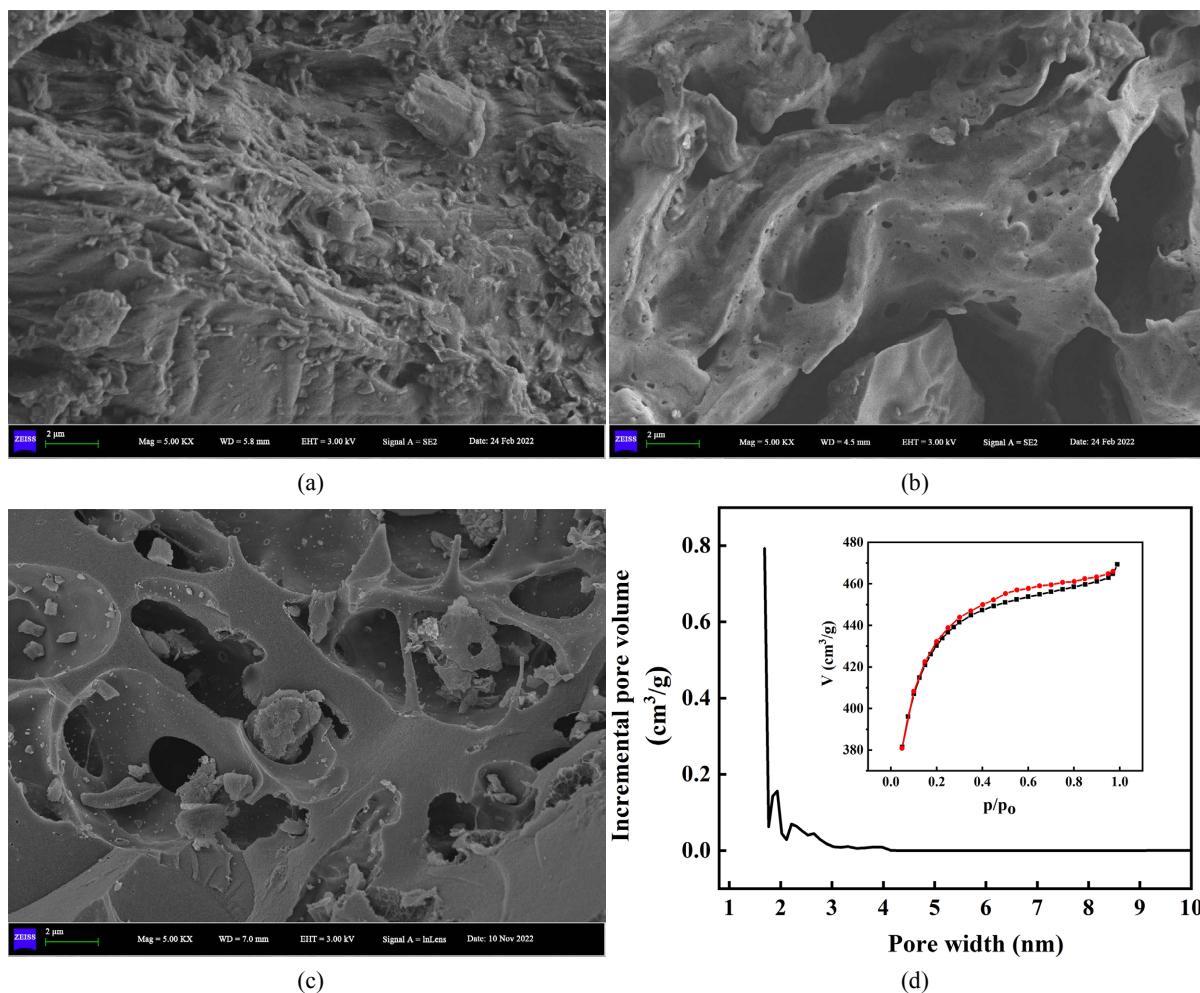


Figure 1. FESEM images of (a) OP; (b) BC; (c) KC; (d) N_2 adsorption/desorption curves and the pore structure diagram of KC

图 1. (a) OP; (b) BC; (c) KC 的 SEM 图像; (d) KC 的吸氮/脱氮曲线和孔隙结构图

3.2. 电化学性能测试

3.2.1. 循环伏安(CV)测试

图 2 为 KC 在各种扫描速度下(10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s)的 CV 曲线, 从图中我们可以看出, KC 样品在不同扫描速度下, CV 曲线在-1 V~0 V 之间均具有理想的、对称性好的类矩形形状。这说明, KC 具有良好的可逆性与双层电容行为。此外, CV 曲线中没有观察到氧化还原峰, 说明由 KC 组装的电极中没有出现赝电容。

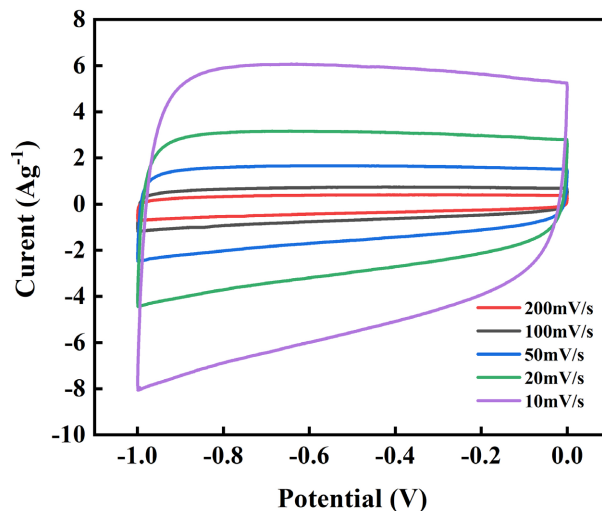


Figure 2. CV curves at different scanning rates
图 2. 不同扫描速度下 KC 的 CV 曲线图

3.2.2. 恒流充放电(GCD)测试

图 3 为 KC 在不同电流密度下(1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g, 20 A/g)的 GCD 曲线。由图可知, 在不同电流密度下, GCD 曲线都为线性等腰三角形, 表明材料的充放电过程是可逆的, 证实 KC 具有良好的双电层电容特性。这与 CV 曲线特性相符合。在 GCD 曲线中, KC 不同电流密度下都存在一个小的电压降, 这是材料与电解质存在一定电阻导致的。KC 的电压降几乎为 0, 这说明样品的电阻很小。根据公式:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

在不同的电流密度(1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g, 20 A/g)下, KC 的比电容分别为 230 F/g, 228 F/g, 225 F/g, 198 F/g, 184 F/g。随着电流密度的增大, KC 的比电容缓慢下降。结合图 1(d)的孔径分布图可知, 小于 1 nm 的大量微孔结构可为 KC 提供优异的电容性能。此外, 介孔孔径的尺寸要比溶剂化的离子的尺寸大得多, 更有利于电解质的传输, 为电解质的输送提供了良好的传送途径。因此, 即使在大电流充放电的情况下, KC 中大量的大于 2 nm 的介孔结构, 使得 KC 也可保持高的比电容和优秀的倍率性能。

3.2.3. 交流阻抗(EIS)测试

电化学阻抗谱(EIS)测量是将样品附在 GCE 表面上, 在 100 kHz~0.01 Hz 的频率范围, 振幅为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下进行测试。实轴的截距(高频率 Zre)与内阻(Rs)有关, 内阻包括 3 部分, 即材料与 GCE 的接触电阻, 材料的固有电阻以及 Na_2SO_4 电解液的电阻。图 4 为 KC 的交流阻抗测试图, 由图可知, 高频区域中的半圆代表电化学控制过程, 其直径代表电解质和电极界面处的电荷转移电阻(Rct)。曲线倾斜部分为扩散阻

抗，交流阻抗谱在低频段的时候图形表现为平行于 y 轴的一条直线，说明 KC 具有良好的超级电容器性能，这个现象与前文 CV 和 GCD 曲线相吻合。

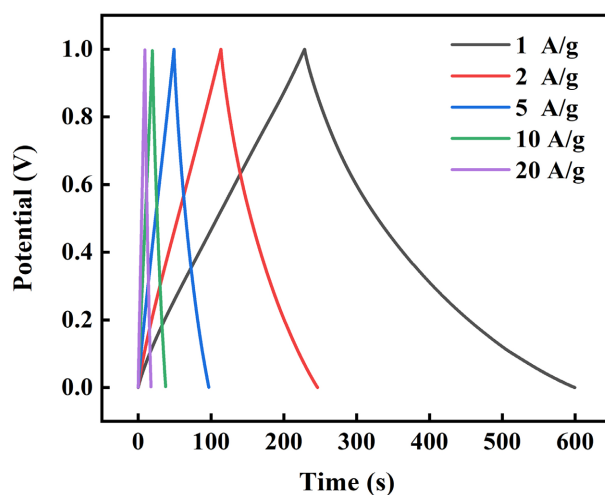


Figure 3. GCD curves at different current densities

图 3. KC 不同电流密度下的 GCD 曲线图

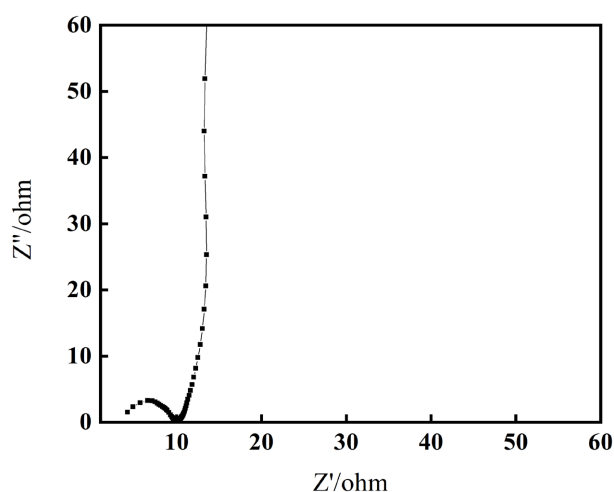


Figure 4. EIS AC impedance diagram of KC

图 4. KC 的 EIS 交流阻抗图

4. 结论

采用热分解法结合化学活化改性技术，本研究以橘皮为原材料，成功制备了橘皮基多孔生物炭材料。所得生物炭材料比表面积高达 $1630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，兼具微孔及介孔结构，有利于电解质的渗透和离子扩散，进而提升电化学性能。生物炭材料表现出优秀的双层电容特性，当电流密度为 1 A/g 时，比电容达到了 230 F/g ，同时也具备优异的倍率性能。橘皮基多孔生物炭材料是一种理想的超级电容器电极用材料，本研究为开发绿色环保可持续发展的新能源材料提供了有益的借鉴。

基金项目

本文受武汉工程大学研究生教育创新基金项目(NO: CX2021188)资助。

参考文献

- [1] Huang, Z.Y., Qi, X. and Zhong, J.X. (Eds.) (2021) 2D Monoelemental Materials (Xenes) and Related Technologies: Beyond Graphene. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781003207122>
- [2] Lu, C., Huang, Y.H., Wu, Y.J., Li, J. and Cheng, J.P. (2018) Camellia Pollen-Derived Carbon for Supercapacitor Electrode Material. *Journal of Power Sources*, **394**, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.032>
- [3] Xiang, Y.J., Yang, X., Xu, Z.Y., *et al.* (2020) Fabrication of Sustainable Manganese Ferrite Modified Biochar from Vinasse for Enhanced Adsorption of Fluoroquinolone Antibiotics: Effects and Mechanisms. *Science of the Total Environment*, **709**, Article ID: 136079. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136079>
- [4] Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., *et al.* (2019) Surface Functional Groups of Carbon-Based Adsorbents and Their Roles in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: A Critical Review. *Chemical Engineering Journal*, **366**, 608-621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>
- [5] Luo, L., Xu, C., Chen, Z.E. and Zhang, S.Z. (2015) Properties of Biomass-Derived Biochars: Combined Effects of Operating Conditions and Biomass Types. *Bioresource Technology*, **192**, 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.054>
- [6] 孙中新. 基于杉树皮的多级孔碳材料的制备及其在超级电容器中的应用[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南农业大学, 2018.
- [7] 汪萍. 几种农业废弃物生物炭的制备及其超级电容器性能研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- [8] 李乐媛. 生物质基制备超级活性炭及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [9] 蒋孝晨. 花生壳活性炭电极材料的制备与改性及其电化学特性[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [10] 王芳平, 马婧, 李小亚, 等. 板栗壳生物炭高性能对称性超级电容器电极材料的制备及性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(8): 4381-4387.