

生物质碳/石墨烯复合多孔碳材料制备 及电化学性能研究

杨 尚 梅

(青海民族大学 化学化工学院, 青藏高原资源化学与生态环境保护国家民委重点实验室, 西宁 810007)

摘要: 以柚子皮为碳源, 分别以冰乙酸、硝酸、磷酸、硫酸对前驱体进行水热处理, 再与氧化石墨进行复合, 制备出四种不同的复合材料。采用电化学工作站对所制备材料的超电容性能进行了研究。结果表明: 硝酸具有最强的活化能力, 其活化制备的生物碳复合材料具有较高的比电容, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 GO/NACs 的比电容达到了 $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以其作为电极材料, 表现出良好的电容行为。

关键词: 超级电容器; 生物碳; 活化剂; 复合材料

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1673-8020(2022)02-0187-06

随着人类社会的迅速发展, 能源的过度使用使世界正面临着能源危机和全球变暖等环境问题, 如何提高能源利用和存储、开发和使用新型可再生能源是解决这些问题的关键。因此, 需要一种环保型的储能装置来解决现有的储能技术在安全性和环境友好等方面的缺陷。与此同时, 作为一种新型储能装置, 超级电容器的出现引起了很多学者的研究和关注^[1-9]。

超级电容器(电化学电容器)是一种储能性能兼具传统电容器和普通充电电池各自优点的储能设备^[10-13]。超级电容器相比于传统电容器具有较高的能量密度, 与普通的充电电池相比具有较高的功率密度, 能够快速充放电, 循环稳定性好、寿命长、环境友好等。此外, 超级电容器是一种安全高效的储能装置, 在日常生活、交通、医疗、通讯、航空等领域具有潜在的应用前景^[14-15]。超级电容器技术在电动汽车和混合动力中发挥着重要的作用^[16]。近年来, 大量研究充分显示出超级电容器具有巨大的应用潜力, 超级电容器的理论体系更加完善^[17-18]。电极材料为超级电容器的核心部分和关键因素^[19], 其性能直接影响超级电容器的电容性能。而碳基电极材料由于具有较好的电化学稳定性、较高的比表面积和良好的导电等优点可作为超级电容器的最佳电极材料。在碳材料中由于生物质碳具有来源广泛、易得廉价、

可再生等优点, 可作为超级电容器用优良的碳基电极材料。

目前, 研究人员通过炭化和活化来制备活性炭^[20]。材料中的挥发分通过炭化去除, 使获得的炭材料具有一定的孔隙结构。然而形成的炭材料中会有一些杂质未除干净, 导致堵塞活性炭内部孔道而空隙结构不发达。因此, 后续还需要用活化剂进行活化来扩孔, 通过活化来刻蚀材料中的碳骨架结构。同时去除杂质, 提高比表面积和孔体积来营造发达的孔隙结构。还可通过控制其活化温度、活化剂的比例等因素来获取不同的孔隙率和表面形貌以及电化学性能的碳材料。本论文以柚子皮为碳源, 分别以不同酸(磷酸、硝酸、冰乙酸、硫酸)对前驱体进行水热处理, 再与氧化石墨进行复合, 制备出四种不同的复合材料, 并研究了四种复合材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯(GO)及复合材料的制备

以膨胀石墨粉为原料, 利用 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO)^[1]。将柚子皮黄色外皮去掉, 切碎干燥后用粉碎机粉碎。将 1.5 g 干燥粉碎后的柚子皮粉末、 45 mL 去离子水、 3.5 mL 冰乙酸

收稿日期: 2021-08-08; 修回日期: 2021-11-19

第一作者简介: 杨尚梅(1976—), 女, 青海西宁人, 副教授, 研究方向为电化学及有机化学。E-mail: yangshm528@126.com

形成的混合物倒入水热反应釜内衬中,再把反应釜移至干燥箱里,在120℃下反应6h。反应结束后自然冷却并进行过滤,将胶状物加水超声分散后加入1mL制备好的氧化石墨分散液(GO浓度为 $0.035\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$),继续超声使其完全均匀。由于氧化石墨含有大量含氧官能团,所以会和前驱体相互作用得到均一的混合液。再对所得样品进行干燥(120℃/8h),炭化(850℃,氩气保护)。最终获得复合材料记为冰乙酸处理的生物质碳前驱体/氧化石墨烯(GAA-ACs/GO)。

以上述同样方式,只是将冰乙酸换为硝酸或磷酸或硫酸获得的复合材料分别记为硝酸处理的生物质碳前驱体/氧化石墨烯(NACs/GO)、磷酸处理的生物质碳前驱体/氧化石墨烯(PACs/GO)、硫酸处理的生物质碳前驱体/氧化石墨烯(SACs/GO)。

1.2 工作电极的制备

将上述实验所获得的四种复合材料(GAA-ACs/GO、NACs/GO、PACs/GO、SACs/GO),导电炭黑、粘合剂聚四氟乙烯乳液(PTFE)按8:1:1质量比在玛瑙研钵中研磨,将研磨均匀后的浆料涂覆在泡沫镍集流体上,其覆盖面积在 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 左右,移至40℃下进行干燥,随后用压片机将涂覆有料浆的泡沫镍进行压片,使用压力为10MPa。

1.3 表征与测试

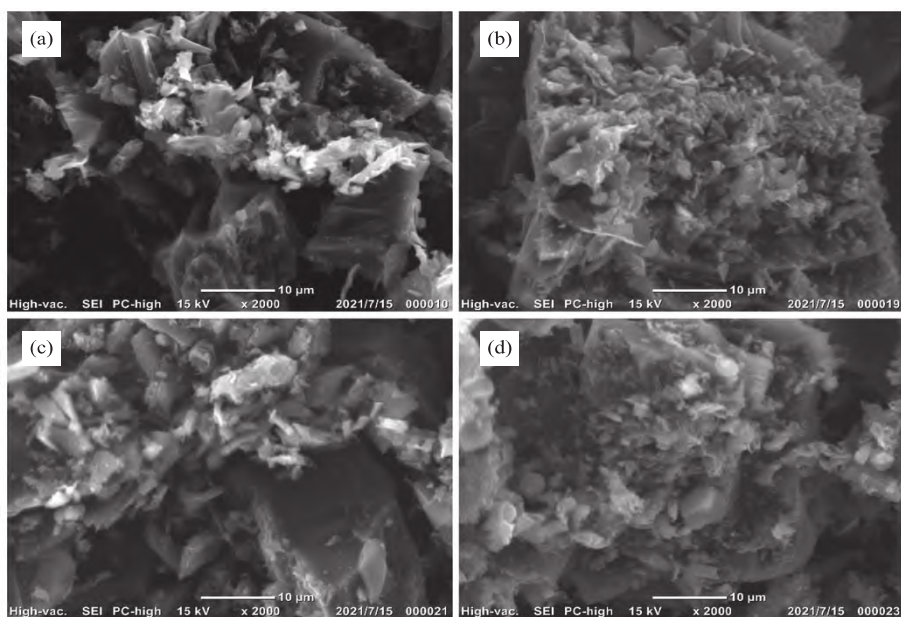
采用三电极体系进行电化学性能测试,参比电极为Hg/HgO电极,对电极为铂网,电解液为 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液。在室温下使用电化学工作站对其进行电化学测试。

本实验采用日本理学公司X-射线衍射仪(XRD,Ultima IV)对材料进行物相分析,采用赛默飞世尔科技显微激光拉曼光谱仪(DXR2xi)对碳材料结构进行分析,以日本电子扫描电镜(JCM-6000)进行形貌分析,以北京华科普天科技有限公司CHI660E电化学工作站进行电化学性能测试。

2 结果与分析

2.1 SEM分析

采用SEM对四种复合材料进行形貌表征,从图1中可观察到四种复合材料表面粗糙且伴有孔洞结构,且具有大量相互连通的孔隙。图1(b)孔壁由薄的石墨烯片堆积而成片状结构,这些孔结构能极大地提高电极材料的比表面积,提供更多的活性储能位点,为离子迁移提供快速通道,加快离子的传输,缩短电解质离子的扩散距离,进而提高电化学性能。



(a) GO/GAA-ACs; (b) GO/NACs; (c) GO/PACs; (d) GO/SACs

图1 四种复合材料的SEM图

Fig. 1 SEM images of four kinds of composites

2.2 XRD 分析

将四种复合材料进行 XRD 分析, 所得谱图如图 2 所示, 在 2θ 为 23° 和 43° 均出现了两个明显的衍射峰, 分别为 (002) 和 (100) 石墨晶面。材料均表现出无定形碳的特点, 表明四种复合材料主要由石墨碳和可能存在的无定形碳组成。

2.3 Raman 光谱分析

拉曼光谱常用于碳材料的结构表征分析中, 图 3 是四种复合材料的 Raman 谱图。从图 3 可以看出, 四种材料均在 1350 cm^{-1} 与 1590 cm^{-1} 附近出现了两个特征峰, 分别是 D 峰(代表混乱和缺陷结构)和 G 峰(代表 sp^2 杂化的平面碳)。另外, D 峰与 G 峰强度比的比值 (I_D/I_G) 可以体现碳材料的石墨化程度, 通过计算, 四种复合材料的 I_D/I_G 的值分别为 $I_D/I_G = 0.92$ $I_D/I_G = 0.85$,

$I_D/I_G = 1$ $I_D/I_G = 1.15$, 其中 GO/NACs 的 I_D/I_G 的比值最小, 说明该复合材料具有相对较高的石墨化程度和导电性, 意味着其具有良好的电容性能。

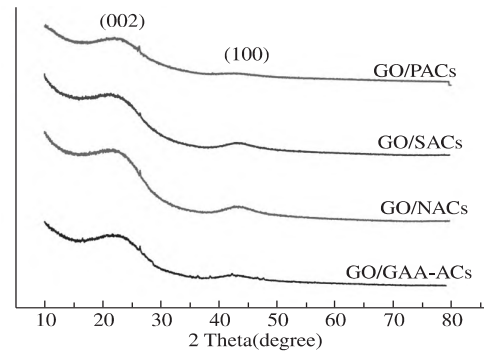


图 2 四种复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of four kinds of composites

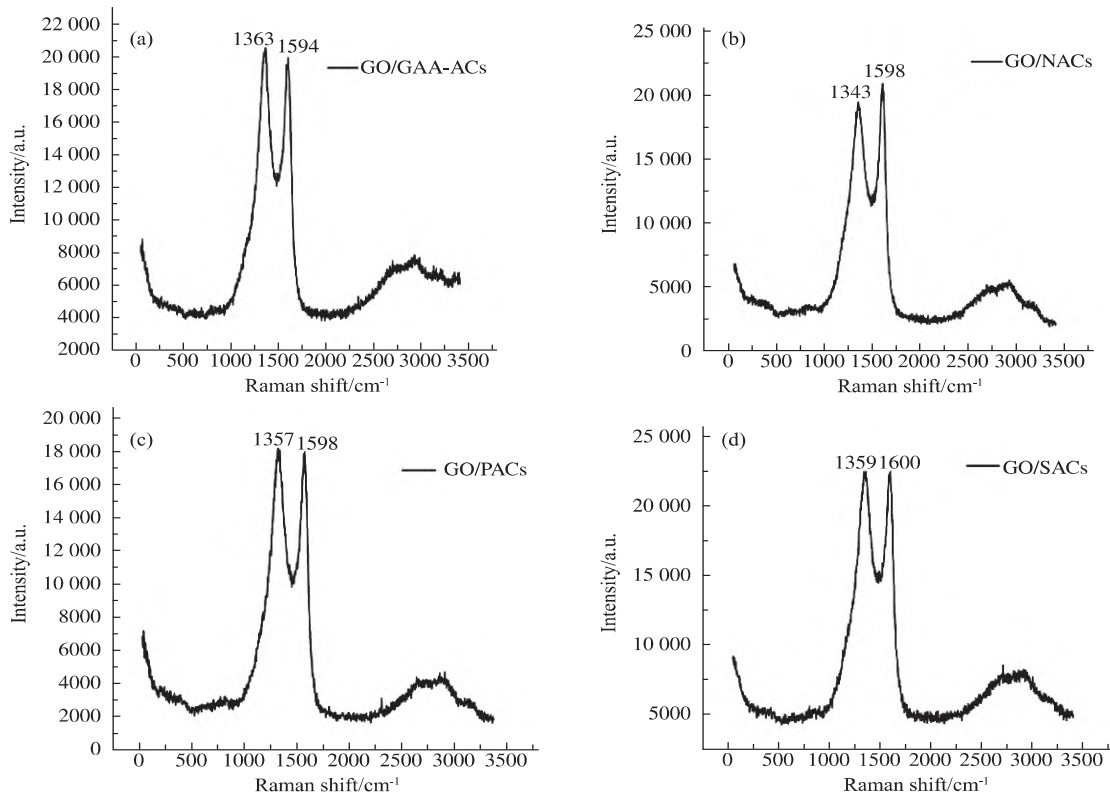


图 3 四种复合材料的 Raman 光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of four kinds of composites

2.4 N_2 - 吸脱附测试曲线分析

通过氮气吸脱附等温线来研究四种复合材料的孔隙结构特征。如图 4 所示, (a) ~ (d) 4 种复

合材料均为典型的氮气吸脱附曲线。根据国际纯粹与应用化学学会 (IUPAC) 分类方法, 所有样品的氮气吸脱附等温线均是具有明显毛细冷凝现象的 IV 型吸/脱附等温线。图 (a) 至 (d) 的等温线中

滞回环为 H4 型,说明四种复合材料中均存在一定的微孔或者介孔存在。在相对压力比 (P/P_0) 很小 (< 0.1) 时,吸附量急剧增加,说明有一定数量的微孔存在。而在相对压力比 (P/P_0) 较大

($0.4 - 1$) 时,吸附量上升并存在回滞环,表面四种复合材料中均存在大量的介孔。此外,所有样品 BET 比表面积,平均孔径和总孔容结果列于表 1。

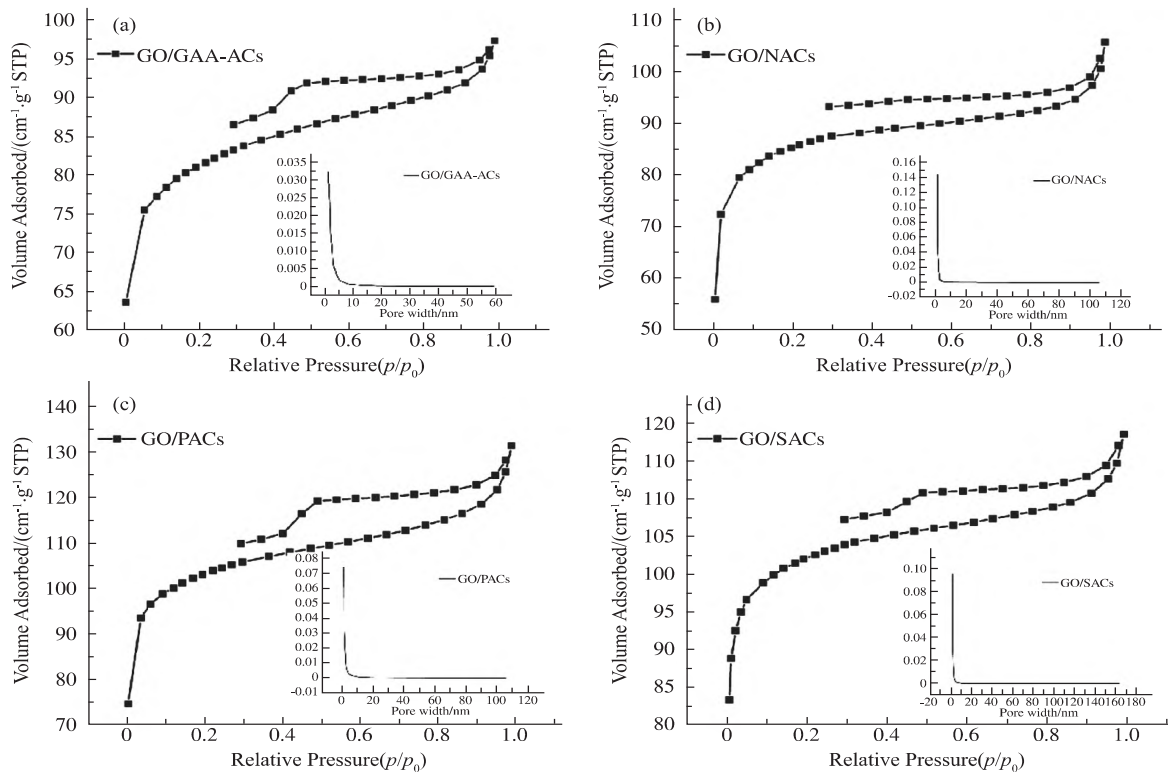


图 4 四种复合材料的 N_2 - 吸脱附测试和孔径分布图

Fig. 4 N_2 sorption isotherms of four kinds of composites

表 1 四种复合材料的比表面积、孔径参数

Tab.1 Specific surface areas and pore size parameters of four kinds of composites

Samples	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total micropore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
GO/GAA - ACs	110.57	0.06	2.27
GO/NACs	228.11	0.10	1.79
GO/PACs	176.82	0.10	2.27
GO/SACs	170.34	0.07	1.84

2.5 四种复合材料的电化学性能分析

为了研究所制备的四种复合材料应用于超级电容器的潜能,首先在三电极体系下对材料进行循环伏安测试和恒电流充放电测试。图 5(a) 是四种样品在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液下,扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电位窗口为 $-1 \sim 0 \text{ V}$ 测试条件下的循环伏安曲线。从图 5(a) 中可以看出,在低扫描速率下,其中 GO/NACs 样品的曲线具有较大的

面积。根据曲线面积和比电容之间具有线性关系,说明 GO/NACs 电极具有高比电容。为了进一步分析样品 GO/NACs 的电化学性能,在不同扫速下 ($10, 20, 40, 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 的循环伏安曲线在 $-1 \sim 0 \text{ V}$ 的电位窗口下测试得图 5(b),从图 5(b) 可看出,随着扫描速率的增大,电流逐渐增大,电极极化增大。图 5(c) 是四种样品在电位窗口为 $-1 \sim 0 \text{ V}$ 电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下测得的恒电流充放电曲线。从图 5(c) 中明显可以看出,GO/NACs 的放电时间明显比其他样品要长,这说明其具有较高的比电容,且比电容大小依次为 GO/NACs ($180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)、GO/GAA - ACs ($88.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)、GO/SACs ($77.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)、GO/PACs ($27 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。为了进一步分析样品 GO/NACs 的电化学性能,将其放在不同电流密度下进行研究得图 5(d)。从图 5(d) 可以看出,当电流密度为 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比电容为 $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明该样品具有较好的电容性能和倍率性能。

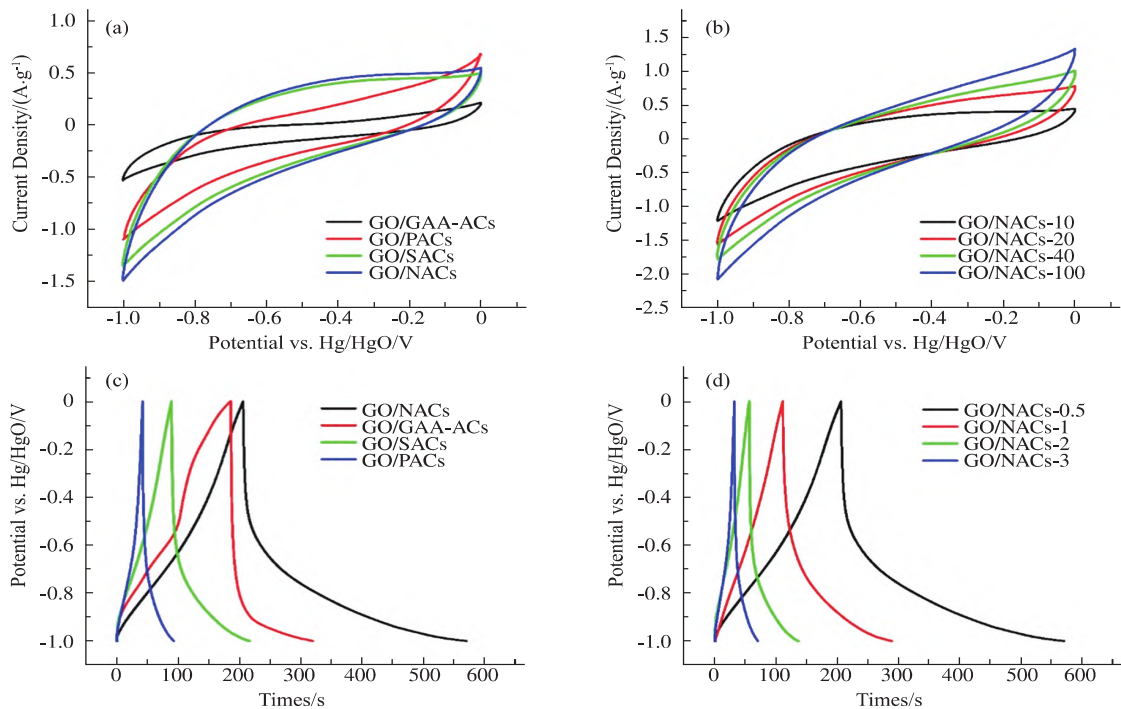


图 5 (a) $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的四种复合材料的循环伏安 (CV) 图; (b) 不同扫速下 GO/NACs 的循环伏安 (CV); (c) 电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 4 种复合材料的恒电流充放电 (GCD) 曲线; (d) 不同电流密度下的 GO/NACs 的恒电流充放电 (GCD) 曲线

Fig. 5 (a) Cyclic voltammetry (CV) curves of different materials between -1 and 0 V (vs. Hg/HgO) in 5 M KOH aqueous solution (scan rate $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); (b) CV curves of GO/NACs at various scan rates from 10 to $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves of different materials (current density $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$); (d) GCD curves of GO/NACs at different current densities

4 结论

本文以柚子皮为碳源,分别以冰乙酸、硝酸、磷酸、硫酸前驱体进行水热处理,再与氧化石墨进行复合,制备出四种不同的复合材料。并通过 XRD、SEM、Raman、BET 等对其进行测试,测试结果表明,当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,GO/NACs 的比电容达到了 $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以其做电极材料,表现出良好的电容行为,且 GO/NACs 具有相对较高的石墨化程度及较少的结构缺陷并均存在大量的介孔和微孔。

参考文献:

- [1] 傅玲. 氧化石墨和聚吡咯/氧化石墨纳米复合材料的制备、表征及应用研究 [D]. 长沙: 湖南大学 2005.
- [2] ARIC A S, BRUCE P, SCROSATIC B. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage

- Devices [J]. Nature Materials 2005 4(5): 366-377.
- [3] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews 2012 41(2): 797-828.
- [4] STEVEN C, ARUN M. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. Nature, 2012, 488 (7411): 294-303.
- [5] 梁克寒. 介孔碳的制备及其在超级电容器中的应用 [D]. 河北: 河北科技大学 2019.
- [6] 张宝芹, 李景怡. 林业生物质能源——缓解能源危机和环境污染的有效选择 [J]. 中国林业, 2008 (17): 36-37.
- [7] 荆汝壹. 超级电容器用碳电极材料的制备及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学 2009.
- [8] 张国雄. 超级电容器用碳电极材料的制备和储电性能的研究 [D]. 上海: 上海大学 2019.
- [9] 刘佳. 超级电容器用活性多孔碳材料的制备及其性能优化 [D]. 湘潭: 湘潭大学 2017.
- [10] 汤成池, 胡长兴, 郭瑞堂, 等. 龙须藻基多孔炭在超级电容器中的应用研究 [J]. 可再生能源, 2020, 38 (05): 591-597.

- [11] 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]. 北京: 中国矿业大学, 2020.
- [12] IKE INNOCENT S, IYUKE SUNNY E, KALU EGWU E. Comparative Studies of Solutions of Homogeneous Electrochemical Capacitors Models [J]. *Journal of Energy Storage* 2021, 35: 102221.
- [13] CHAE S H, MUTHURASU A, KIM T, et al. Templated fabrication of perfectly aligned metal-organic framework-supported iron-doped copper-cobalt selenide nanostructure on hollow carbon nanofibers for an efficient trifunctional electrode material [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2021, 293: 120209.
- [14] 张慧妍. 超级电容器直流储能系统分析与控制技术研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(电工研究所), 2006.
- [15] 《物理化学学报》编辑部. 超级电容器研究展望——范壮军教授专访[J]. *物理化学学报* 2020, 36(2): 7-8.
- [16] KÖTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15): 2483-2498.
- [17] HAN Y, ZHOU J, WANG L, et al. Redox-active nanostructure electrode of Mn/Ni bimetal organic frameworks anchoring on multi-walled carbon nanotubes for advanced supercapacitor [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2021, 882: 114993.
- [18] 樊家辉. 碳基金属氧化物超级电容器电极材料的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [19] 陈鑫. 超级电容器石墨烯/有机化合物复合电极材料的制备及其性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [20] 董宇, 申哲民, 王茜, 等. 生物质活性炭制备的比较研究 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(6): 3444-3448.

Preparation and Electrochemical Properties of Biomass-based Carbon/Graphene Composite Porous Carbon Materials

YANG Shangmei

(Key Laboratory of Resource Chemistry and Eco-environmental Protection in Qinghai-Tibet Plateau of State Ethnic Affairs Commission, College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China)

Abstract: Pomelo peel was used as carbon source, and the precursor was hydrothermal treated with glacial acetic acid, nitric acid, phosphoric acid, and sulfuric acid, respectively, and then composites with graphite oxide to prepare four different composites. The supercapacitive properties of the prepared materials were studied by electrochemical workstation. The results show that nitric acid has the strongest activation ability. The biocarbon composite prepared by its activation has high specific capacitance, and the specific capacitance of GO/NACs reaches $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ current density. As electrode material, it shows good capacitive behavior.

Keywords: supercapacitor; biological carbon; activator; composite materials

(责任编辑 刘军深)