

生物质衍生碳材料在超级电容器中的应用研究

史 鸿 臧灵淇 李可鑫 李金芮

(辽宁理工学院, 辽宁 锦州 121000)

摘要:在现有的储能系统中, 超级电容器以功率密度高、充放电快、寿命长、环保等优点深受青睐。但是, 固有的能量密度低和倍率性能差等缺点大大限制了其大范围应用, 如何解决这些问题成为最近研究的热点。超级电容器性能主要由电极材料所决定, 电极材料的结构及材料内阻对电容器性能具有较大的影响, 其中生物质多孔碳材料及其金属复合物因成本低, 易加工, 导电性好且电容性能优异逐步成为超级电容器领域广泛使用的一种电极材料。基于此, 文章在总结生物质衍生碳材料的制备方法的基础上, 对其在超级电容器中的应用展开积极探索。

关键词:生物衍生碳材料; 超级电容器; 制备方法

一、生物质衍生碳材料的制备方法

生物质可以借助热解和水热碳化的碳化法或物理和化学的活化法将生物碳材料转化为碳, 或两者的结合, 在制备的过程中通过对制备的温度、时间和试剂等参数进行设置, 可以获得不同孔隙率、表面性能、形貌和成本的碳材料。热解和水热炭化 (HTC) 是两种常见的生物质碳化方法。在设定温度下, 热解在惰性或有限的氧气气氛中进行, 而 HTC 指的是一种热化学过程, 将生物质转化为碳质材料。活化是将碳质物质转化为活性炭的过程, 可以采用物理活化和化学活化两种方法。借助物理或化学的方法将含碳材料转化为活性炭的过程称之为活化, 其中, 物理活化是在 1200℃ 的高温下在含有蒸汽或二氧化碳中进行。而化学活化是在 450–900℃ 的温度下使用化学活化试剂进行的, 常用的化学活化试剂包括 KOH、NaOH、ZnCl₂、FeCl₃、H₃PO₄ 和 KZCO₃ 等等。

(一) 碳化法

生物质的多孔碳材料通常是通过热解再活化来增加比表面积和孔隙体积, 研究表明, 没有活化步骤直接热解也可以获得高性能的生物质碳电极材料。Beguin 和同事报告了由废弃海藻在 600–900℃ 的氮气气氛下简单热解制备的高比表面积 SCs 碳电极材料。Biswal 等人以枯叶 (干枯叶粉末) 为原料, 不经活化一步热解合成高比表面积约为 1230 m²/g 的功能性微孔导电碳, 研究其在超级电容器中的应用。在 1M H₂SO₄ 水溶液中, 当电流密度为 0.5 A/g 时, 枯叶碳的比电容为 400 F/g。这些生物质前体都具有相对较高的杂质含量, 如 Na、K、Ca 和 Mg, 虽然没有加入活化剂, 但这些杂质都是较好的致孔剂, 这些杂质在热解过程中都可以作为活化剂。

(二) 水热法

作为一种热化学转化技术, 温度、停留时间、前驱体浓度和催化剂等因素会对制备水热炭产生影响。利用亚临界水将生物质转化为含碳产品, 使前驱体有效水解和脱水, 并使水热炭具有高和可调含量的含氧官能团。其他功能性基团, 例如含氮基团, 也可以通过使用掺杂剂前驱体或添加剂引入到水热炭中。然而, HTC 衍生的水热炭具有较差的孔隙度和较低的比表面积, 因此, 为了改善材料的物理和化学性能, 需要随后的碳化 / 活化处理。

Zhu 等人提出并演示了一种水热辅助热解过程, 制备真菌基衍生碳电极材料。通过 HTC, 在 120℃ 下加热 6 小时制备样品, 展现出小粒径 (50–200nm), 高氧含量 (13.4wt.%) 和低表面积 (14 m²/g) 等结构特点。为了增加孔隙率和提高电导率, 在 700℃ 下进一步热解 3h, 最终得到的碳材料比表面积为 80 m²/g, 氧含量为 5 wt.。尽管热解后比表面积仍然很低, 但在扫描速率为 1 mV/s 时, 材料的比电容为 196 F/g, 与商业 ACs 相当。Wei 等研究表明, 通过在 230–250℃ 加热 2h 进行水热炭化, 接着在 700–800℃ 活化碳化 1h, 氧元素均匀分布的水热炭可以有效转化为具有高比表面积

和连通孔大孔隙的微孔碳。在使用有机电解质的对称双电极 SCs 中, 由木屑制成的碳电极具有 236 F/g 的高电容和快速充放电能力。

(三) 活化法

生物质基衍生碳材料主要是通过化学和物理两种方法制备, 相较于化学方法, 物理活化更简单、更环保, 但通常在更高的温度下进行。而化学活化只需要较短的时间、较低的碳化就能得到高产率的活性炭, 并且其拥有较大的比表面积、发达的孔隙结构, 因此被广泛采用。不可避免地, 化学活化法确实有几个缺点, 如活化后必须经过水清洗, 去除活化过程中产生的所有杂质, 但用来清洗材料的水被污染, 从而对环境造成压力。

1. 物理活化。物理活化一般在气体存在的条件下进行, 主要包括空气、蒸汽或二氧化碳。其中空气活化通常在较低的温度下进行, 最近, Mitlin 和他的同事用鸡蛋壳膜作为前驱体的高性能碳电极材料的制备, 这种材料含氮量高, 具有由交织和聚结的碳纤维形成的连续网络。将热解 / 空气活化方法结合 (先在 800℃ 下碳化 2h, 然后在 300℃ 的空气中活化 2h) 以保持蛋壳膜的连通多孔结构。空气活化使比表面积增加到 221 m²/g, 宏观多孔结构得以保留。在 1M KOH 电解液中, 含有 8 wt% 氮的电极材料的比电容为 297 F/g, 循环 10000 次后的循环效率为 97%。

蒸汽是一种用于生物质材料的现成活化剂, 由于蒸汽活化过程具有低成本和活化过程后无副产物的特点, 一般与热解过程同步进行蒸汽活化能产生丰富的表面含氧基团 (缺陷), 但不可避免地导致产生的碳电导率较差。一些研究者对生物质的蒸汽活化进行了系统的研究, 发现通过延长碳化时间和提高蒸汽流速, 样品的介孔率、循环稳定性和倍率性能都得到了明显提升。

CO₂ 活化是目前最常用的物理活化方法, 利用 CO₂ 气体在高温下控制材料的气化过程。研究表明, 尺寸较小的微孔碳具有较大的电容, 但 CO₂ 分子具有较大的尺寸, 较难进入微孔, CO₂ 活化得到的生物质基衍生碳往往具有较高的介孔孔隙和较大的平均孔径。此外, 研究人员发现, 与 KOH 活化相比, CO₂ 活化可导致更程度的石墨化, 在多孔碳结构中具有明显取向和平行堆积的石墨烯薄片。

2. 化学活化。KOH 是一种最常用的激活生物质衍生碳的化学物质, KOH 的活化可使碳表面粗糙, 从而产生高的比表面积和多孔结构, 有利于电荷存储。一般认为, KOH 活化法得到的活性炭往往具有大比表面积和高孔隙率, 这是金属 K 插层化学活化和碳晶格膨胀等综合作用的结果。相比之下, 两步 KOH 活化法更常用来制备 SCs 的生物质源碳材料, 生物质一般进行水热预处理 HTC 或预碳化 KOH 活化。Si 等通过控制人发 (杂原子添加剂) 的加入量, 经过水热碳化过程和随后的 KOH 活化碳化过程, 成功实现了可调控的 N 掺杂或 N、S 双重掺杂。由于多种杂原子 (N、O、S) 掺杂的协同作用, 生物质基衍生碳在 KOH 电解质中 C_{sp} 高达 264

F/g, 具有出色的电容性能。目前的工作显示了可再生的双杂原子掺杂碳材料具有良好的发展前景, 该人发掺杂的生物基衍生碳材料具有高的表面积、高杂原子含量和出众的电容性能。

Li 等提出了一种两步激活方法。制备过程涉及两种活化剂: H_3PO_4 和 KOH 。该方法可以减少碳化时间、降低碳化温度, 并且减少活化剂的用量。在 1 A/g 时, 样品的 C_{sp} 可达到 366 F/g , 甚至 10 A/g 时仍能保持较高的 C_{sp} (326 F/g)。在 6 M KOH 作为电解质的两电极系统中, 优良的结构赋予材料优异的倍率性能 (当电流密度增加 100 A/g 时, 比电容仅降低 18%) 和良好的循环性能 (5000 次循环后保持 95%), 应用潜力极大。

$ZnCl_2$ 是另一种常用的化学活化剂, 在活化过程中起脱水剂的作用, 在高温下还具有以水的形式除氧和碳热还原的脱氧作用, 将生物质衍生碳转化为多孔活性炭。Sun 及其同事以 MgO 为模板剂, $ZnCl_2$ 为活化剂制备棉花基衍生碳材料, 具有高达 $1990\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。在三电极系统测试中, 电流密度为 1 A/g 时 C_{sp} 为 240 F/g , 并且当电流密度为 20 A/g 时比电容为 173 F/g , 电容保留率为 71% 。 $ZnCl_2$ 在活化过程中具有去基化和脱水功能, 使原料中的氢和氧以水蒸气的形式释放出来, 形成多孔结构。在活化过程中 $ZnCl_2$ 转化为 ZnO , 通过酸洗去除材料中的氧化锌颗粒, 这些残留的空隙可增加材料内部结构的孔隙度, 提高有效比表面积。

除了 KOH 和 $ZnCl_2$ 外, 还有其他几种用于生物质化学活化的试剂, 如 H_3PO_4 和 $KHCO_3$ 。 KOH 、 $ZnCl_2$ 和 H_3PO_4 被经常用来制备活性炭。相比之下, H_3PO_4 活性炭的比表面积通常较低, 低于 $1000\text{ m}^2/\text{g}$, 而 KOH 和 $ZnCl_2$ 活化能够得到更发达孔隙结构的材料。如今的研究更倾向于 KOH 为活化剂制备生物质衍生碳电极材料, 所得到的碳材料能够拥有超过 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 性能能够得到大幅提升。

二、生物质基碳材料的储能应用

生物质衍生碳材料具有绿色环保、来源丰富、生产工艺简单、价格低廉等优点, 在工业生产领域有着极为广阔的发展前景, 目前已经在电化学储能、催化剂、污水处理等领域有了非常广泛的应用。以下将对其在超级电容器中的应用展开论述。

(一) 多维生物质碳材料的应用

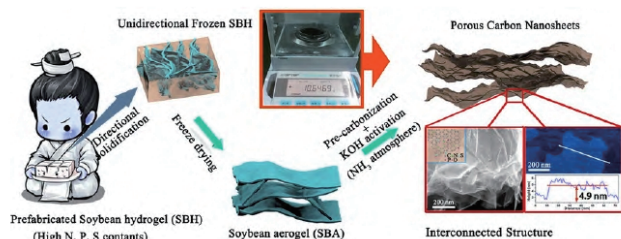


图1 N-S-P 共掺杂碳纳米片合成

生物质衍生碳材料有着多种不同形貌结构, 包括 3D 多孔碳、多孔碳纳米片等, 有研究表明细菌纤维素衍生出来的 N 掺杂碳纤维, 其在柔性超级电容器中的应用, 具有良好的循环稳定性与电容性。还有学者通过碳化、活化以及冷冻技术, 衍生出如图1所示的大豆碳纳米片。在电流密度为 0.5 A/g 的情况下, 大豆碳纳米片的比电容为 427.0 F/g , 对其进行循环稳定性测试, 其电容在经过 10000 次循环后, 仍然保持 97.42% , 充分体现出其高度稳定性。另外有学者利用芋头皮, 制得 3D 多孔碳, 将其应用于超级电容器中, 呈现出有意的电容性能。综上所述, 基于生物质材料原有的形貌结构, 再通过活化技术, 能够制得性能优异、结构丰富的生物质衍生碳材料。

(二) 掺杂型生物衍生碳材料的应用

掺杂杂原子能够使得电子给体性质发生改变, 使得碳材料的导电性与亲水性进一步提升。另外, 在氧化还原反应中, 杂原子的加入能够有效诱导赝电容。 N 、 P 、 S 、 O 、 B 等都是比较具有代表性的杂原子, 将其进行掺杂, 能够表现出更加优异的电化学性能。现阶段常用的掺杂手段主要包括以下两种: 第一, 部分生物质本身有着极为丰富的杂原子, 通过对其进行碳化、活化等处理, 对其所具有的杂原子进行自掺杂。有学者对蚂蚁粉衍生出来的 N 、 O 、 S 进行活化、掺杂, 制得三维分级多孔碳材料。在电流密度为 1.0 A/g 时, 其比电容为 576.0 F/g 。还有学者利用柳絮, 制得 N 掺杂以及 N 、 S 共掺杂的多孔碳纳米片, 然后分别将其应用于超级电容器中, 比电容分别为 281.0 F/g 、 298.0 F/g 。总之, 将生物质衍生碳材料中的杂原子进行掺杂, 能够限制提升碳材料的电容性能, 其中, 多元掺杂的电容性能比单一掺杂的电容性能要更加优越。

(三) 复合型生物质衍生碳材料的应用

常见的赝电容电极材料主要包括过渡金属、导电聚合物两种, 其中过渡金属主要包括硫化物、氢氧化物、氧化物等。受法拉第反应的影响, 赝电容电极材料大多具有使用寿命短、空隙不发达等缺陷。而碳材料具有循环稳定、导电性强等优点。将二者进行复合, 制得复合电极材料, 能够最大化地发挥电极材料的优势, 并将其的缺点最小化。有研究者制得了如图2所示的复合衍生多孔碳纳米片, 通过对其进行电化学测试, 其在循环性、稳定性在电流密度不断增加的情况下都表现出了极高的稳定性。在超级电容器的应用过程中, 其所产生的电流能够有效驱动小风扇和 LED 灯泡。还有研究者对亚麻织物衍生而来的柔性碳纤维进行了研究, 当电流密度为 0.1 A/g 时, 其电比容为 0.8 F/g , 在电流密度为 2.0 A/g 时, 负载 MnO_2 的碳纤维点比容为 683.70 A/g 。总之, 与多维生物质碳材料、掺杂型生物衍生碳材料相比, 复合型生物质衍生碳材料在超级电容器中的应用, 无论在稳定性还是储能性能等方面都更具优势, 但是赝电容电极材料属于非再生资源, 对其的量化生产仍有待深入探索。

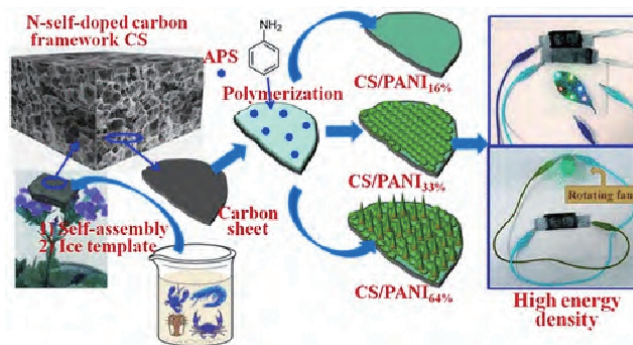


图2 氮自掺杂碳骨架合成

参考文献:

- [1] 张学民, 贺冠宇, 尹绍奇等. 多孔生物质碳材料的制备及其在超级电容器中的应用研究进展[J]. 过程工程学报: 2-12+1[2023-08-24].
- [2] 李新生. 生物质碳材料/MnO₂复合物的制备及其在超级电容器上的应用[D]. 华南理工大学, 2019.
- [3] 谢召瑞, 李晓洁, 盛荣等. 生物质衍生碳材料在超级电容器中的应用[J]. 云南化工, 2019, 46(01): 112-113.
- [4] 张家彰. 生物质基碳材料在超级电容器中的研究及应用[D]. 浙江理工大学, 2019.
- [5] 宋森洋, 张建强, 李丽等. 生物质衍生碳材料在超级电容器中的研究[J]. 甘肃科技, 2018, 34(07): 23-26.