一步炭化制备氮氧共掺杂柚子皮纤维基活性炭及其电容性能研究*

唐远谋 李 婧** 杨珺杰 陈俊霖 冯 静 石小琴

(成都大学药学与生物工程学院,四川 成都 610106)

摘要:本研究以粉碎后的柚子皮为原料,采用一步炭化制备柚子皮纤维基活性炭,利用多种分析仪器对其分别进行元素分析、结构表征和电化学性能测试. 结果表明:实验所得柚子皮纤维基活性炭含有较为丰富的氮(N)和氧(O)元素,其质量分数分别为 9.04% 和 3.28% ;其比表面积为 6.67 m^2/g,含有少量孔径为 2.5 ~ 10.0 nm 的介孔;当电流密度为0.5 A/g 时,比电容可达 122.0 F/g;在 5.0 A/g 的电流密度下,持续进行 5 000 圈的恒电流充放电循环后,电容值保持在最高值的 93.2% ,且该过程中电极的库伦效率几乎始终维持在 100% .

关键词:柚子皮;氮氧共掺杂;活性炭;电容性能

中图分类号:TQ153 **DOI**:10. 19789/j. 1004-9398. 2020. 05. 008

0 引 言

不可再生资源的不断消耗,导致资源短缺和环境污染形势日益凸显,清洁、高效和可再生新能源的开发备受关注. 电化学电容器是一种新型的储能器件,与传统电容器相比,拥有更高的比容量和比功率密度,且具有循环寿命长、充放电效率高和环境友好等特点[1].

目前,影响电化学电容器电容性能的关键在于电极材料. 依据储能原理,电化学电容器的电极材料,主要包含通过双电层原理储能的碳基材料以及通过法拉第赝电容原理储能的金属氢氧化物/氧化物和导电聚合物这 2 类[2-4]. 作为碳基双电层电容器材料的典型代表之一,活性炭具有价廉、易得和电化学性能稳定等优点,被广泛用作电化学电容器的电极材料. 由生物质制作的活性炭材料具有原料可再生、来源广和价格低廉等优势. 目前,以生物质基活性炭用于电化学电容器的电极材料取得了一定进展. Song 等[5] 以绿豆壳为原料,氢氧化钾(KOH)为活化剂,制备得到系列绿豆壳基多孔碳材料,该材料在电流密度为 1.0 A/g 时,比电容最高可达到 390.0 F/g;Wan 等[6] 以氯化锌($ZnCl_2$)和氯化铁($FeCl_3$)作为混合致孔剂,直接碳化活化废弃纸板得到氮(N)、硫(S)共掺杂的分级多孔碳材料,在电流密度为 1.0 A/g 时,比电容最高可达到 361.6 F/g;Wu 等[7] 以合欢花为原料,KOH 为活化剂,一步热解活化制备棒状多孔碳材料,在电流密度0.5 A/g 时,比电容可达 406.0 F/g;此外,还有以柳絮[8]、紫苏叶[9]、米糠[10] 和大蒜皮[11] 等为生物质原料成功制备得到各种活性炭电极材料. 综上可知,以生物质为原料制备活性炭材料,多采用 KOH 和 $ZnCl_2$ 等化学致孔剂,该类碳基材料虽然比容量较高,但材料制备中涉及大量化学试剂的使用,过程复杂,同时将造成一定程度的环境污染.

为了简化活性炭制备方法,提高其应用价值. 本研究以柚子皮纤维为前驱体,不经活化而直接炭化制备得到柚子皮纤维基活性炭材料,并采用多种仪器分析手段对其进行性能表征.

1 实验部分

1.1 实验试剂

分析纯乙炔黑购自河南焦作市鑫达化工有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF)购自厦门中物投进出口有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP)购自天津市光复精细化工研究所;分析纯 KOH 购自天津美琳工贸有限公司;分析纯氢氧化钠(NaOH)购自成都科龙

收稿日期:2019-12-25

* 肉类加工四川省重点实验室 2018 年度开放基金项目(18-R-1)

** 通信作者:lijing@ cdu. edu. cn

化工试剂厂;厚 1.6 mm,(350 ± 25) g/m^2 的泡沫镍(Ni)购自长沙力元新材料责任有限公司. 本实验所用水(H_2O)均为三次蒸馏水.

1.2　实验仪器

使用上海精宏实验设备有限公司生产的 DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱进行样品烘干;使用英国迪克爱姆实业有限公司监制的 SB200 克型多功能粉碎机进行样品粉碎;使用南京南大仪器厂生产的 OTL1200 型管式炉进行样品炭化;使用上海精宏实验设备有限公司生产的 DZF-6050 型真空干燥箱进行电极干燥;使用丹东通达仪器有限公司生产的 TD-3500 型 X 射线衍射仪,美国利曼-徕伯斯公司生产的 Euro EA 3000 型元素分析仪,法国 Horiba 公司生产的 LabRAM HR 型激光拉曼光谱仪,英国 Thermo 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱分析仪,日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射电子显微镜和美国 Quanta Chrome 仪器公司生产的 Quadrasorb Nava 4000 型比表面积与孔径分析仪进行材料表征;使用荷兰 Eco Chemie B. V. 公司生产的 Autolab PGSTAT128 N 型电化学工作站进行电极电化学性能测试.

1.3　柚子皮纤维基活性炭的制备

所用新鲜柚子皮取自沙田柚. 称取一定量新鲜柚子皮,去表皮后剪碎,用 H_2O 浸泡除去表面杂质,置于 60℃烘箱中烘干至恒质量后,粉碎机粉碎,得到淡黄色柚子皮纤维粉(PPF). 称取 10 g PPF 放入管式炉中,在纯度为 99.99% 氩气(Ar)保护下,以 5 ℃/min 的升温速率,升温至800 ℃,保温 2 h,使样品完全炭化,待自然冷却至室温后取出,得到柚子皮纤维基活性炭(PPC),置于干燥器中保存备用.

1.4　材料表征

X 射线衍射(XRD)进行物相分析,测试条件:使用 Cu 靶(λ = 0.154 18 nm),工作电压 30.0 kV,工作电流为 20.0 mA,扫描角度 10° ~ 80°,步长 0.03°/min;扫描电子显微镜(SEM)表征样品的表面形貌;透射电子显微镜(TEM)用于分析样品原子排列和微观形态,工作电压 200 kV. X 射线能谱(XPS)测试条件:使用 Mg-Ka X 射线(1 253.6 eV)激发源,工作电压 15.0 kV,用于表征材料表面的元素形态;拉曼(Raman)光谱分析评价碳材料的无序度;比表面积与孔径分析仪分析材料的比表面积及孔径分布.

1.5　电化学性能测试

工作电极制备采用传统涂膜法. 将 PPC、乙炔黑和 PVDF 按照 80∶15∶5的质量百分比混合,称取的质量分别为 16、3 和 1 mg,置于研钵进行研磨,待研磨均匀后,加入 1 mL NMP 调成糊状,得到黑色糊状混合物. 将糊状混合物均匀涂抹于泡沫 Ni 上,涂覆面积为 1.0 cm × 1.0 cm. 将电极材料依次置于烘箱中 80 ℃干燥 80 min,10 Mpa 压力下压制30 s,真空干燥箱中 60 ℃干燥 12 h,即得到 PPC 修饰电极.

采用传统的 3 电极体系进行电化学性能测试. 分别以 PPC 电极为工作电极、Hg/HgO 电极[Hg/HgO,25 ℃,1.0 mol/L NaOH,0.098 V vs. 标准氢电极(SHE)]为参比电极和2.0 cm × 2.0 cm 石墨片为对电极,6.0 mol/L KOH 溶液为电解液. 通过循环伏安法(CV)和恒电流充放电(CP)测试材料的电容性能. 为避免泡沫 Ni 基底的赝电容贡献,CV 及 CP 测试中,均采用的是 -1.0 ~ 0 V(vs. Hg/HgO)的电位窗口. 其中,比电容的计算方式有 2 种,计算公式分别为

$$C = \frac{(Q_a + Q_c)}{2m\Delta V}, \tag{1}$$

式中 C 为比电容值,单位为 F/g; Q_a 和 Q_c 分别为 CV 曲线中阴极和阳极的积分扫描电量,单位为 C; m 为电活性物质的质量,单位为 g; $\Delta V = V_a - V_c$ 为电位窗口,单位为 V.

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}, \tag{2}$$

式中 C 主要是根据 CP 测试中的放电曲线来计算; I 为放电电流,单位为 A; Δt 为放电时间,单位为 s; m 为工作电极上装载的活性物质的质量,单位为 g; ΔV 为放电电位窗口,单位为 V.

2　结　果

2.1　元素分析

PPF 和 PPC 中的元素分析结果列于表 1. X 射线能谱(EDS)结果表明,PPF 中含有碳(C)、氧(O)以及较为丰富的钙(Ca)和钾(K)元素,其中 Ca 和 K 的质量分数分别是 1.09% 和 1.76%. 元素分析结果表明,PPC 中含有 C、氢(H)、氮(N)和 O 元素. 与 PPF 相比,炭化后的 PPC 中含有较为丰富的 O 及 N 元素,对应质量分数分别达到 3.28% 和 9.04%.

表 1 样品中元素组分的质量分数(%)

样品	C	H	N	O	K	Ca
PPF	52.87	0	0	44.28	1.76	1.09
PPC	81.69	5.99	3.28	9.04[a]	0	0

注:PPF 为柚子皮纤维粉;PPC 为柚子皮纤维基活性炭;[a] 通过差额计算得到.

2.2 XRD 分析

将 PPC 进行 XRD 分析,所得谱图如图 1 所示. 在 2θ 为 23.3°和 42.9°附近均存在衍射峰,分别对应石墨碳材料的(002)与(100)平面衍射峰(JCPDS #25-0284)[11].

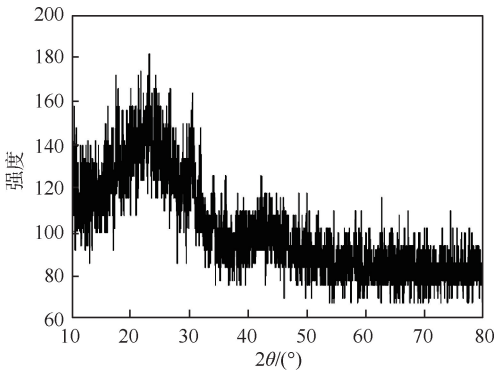


图 1 PPC 的 X 射线衍射图谱

2.3 微观结构表征

将所得样品进行 SEM 和 TEM 表征,其微观结构如图 2 所示. 对比 PPF 和 PPC 的 SEM 图可知,炭化虽然导致材料出现了一定程度的“萎缩”和“塌陷”,但在该过程中,也打通了材料本身带有的孔道,甚至还能产生一些新的孔隙,如图 2(d)所示. 对 TEM 图 2(e)中的白色方框部分进行傅立叶转换(FFT),得到如内插图所示衍射图样. PPC 的 TEM 图表明该样品中确实存在一定量的孔隙,且内插图显示 TEM 图谱中出现了许多朝向各异的晶格条纹,如图 2(f)所示.

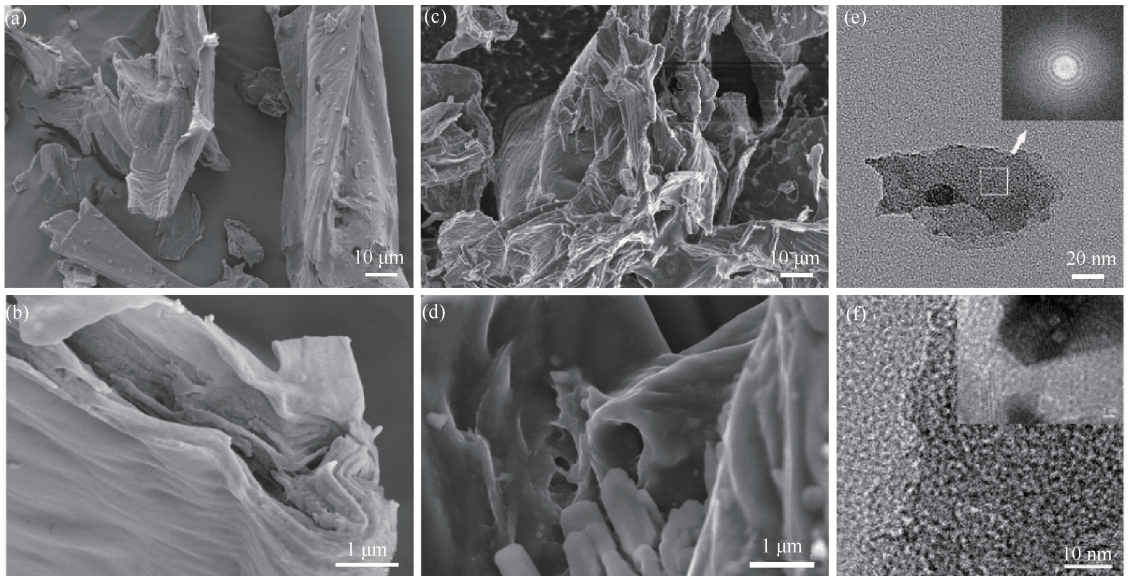


图 2 样品的微观结构

(a)~(b)为 PPF 的扫描电子显微镜图;(c)~(d)为 PPC 的扫描电子显微镜图;(e)~(f)为 PPC 的透射电子显微镜图

注:内插图为对应白色方框的傅立叶转换.

2.4 比表面积及孔径测定

PPC 的吸附脱吸附曲线和孔径分布曲线如图 3 所示. 由 N_2 吸附脱附等温线计算可得,PPC 的比表面积为 6.67 m^2/g;由孔径分布曲线可知 PPC 中含有 2.5~10.0 nm 的介孔.

2.5 XPS 分析

PPC 的 XPS 图谱如图 4 所示,PPC 的 N1s 谱图结合能分别为 398.2、400.1 和 400.6 eV 3 个峰;O1s 谱图结合能分别是 531.3 和 532.8 eV 2 个峰.

2.6 拉曼光谱分析

PPC 的拉曼光谱结果显示(图 5),在 1 350 cm^{-1} 附近出现了一个 D(defect)带,而在约 1 590 cm^{-1} 处出现了一个稍弱的 G(graphitic)带,且 D 带和 G 带的强度比值为 1.03.

2.7 电化学性能

在扫描速度为 10~100 mV/s 时,对 PPC 修饰电极进行循环伏安测试,其电容性能结果如图 6 所示. 图中无氧化还原峰的出现. 在 -1.0~0 V(vs. Hg/

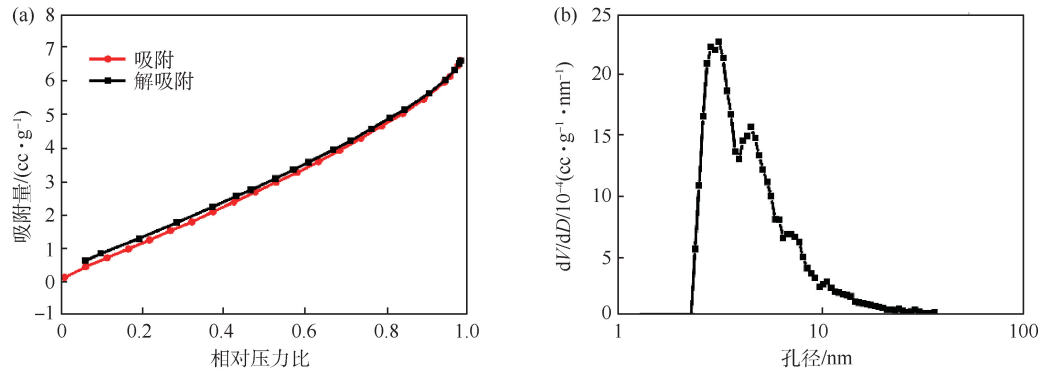


图 3　PPC 的吸附脱吸附曲线

(a)吸附脱吸附等温线;(b)孔径分布曲线

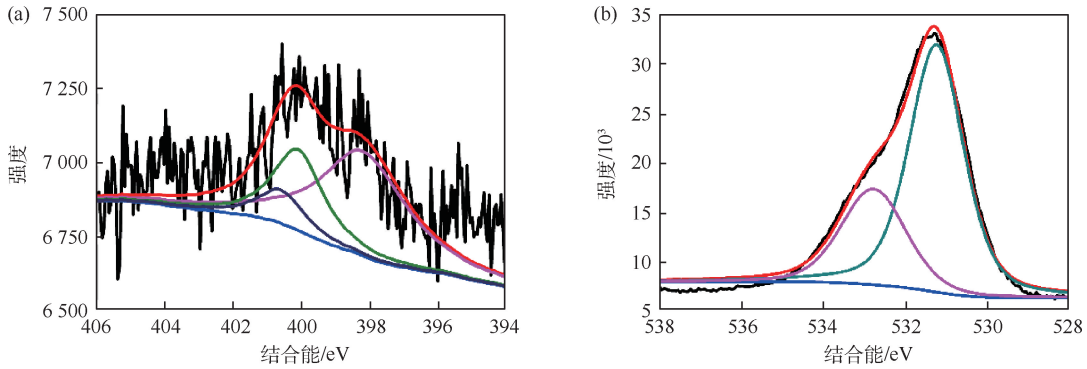


图 4　PPC 的 X 射线能谱

(a)N1s;(b)O1s

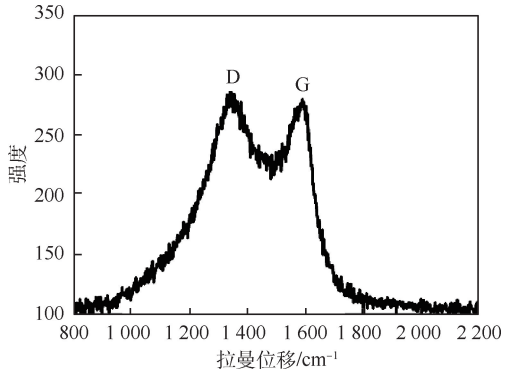


图 5　PPC 的拉曼光谱

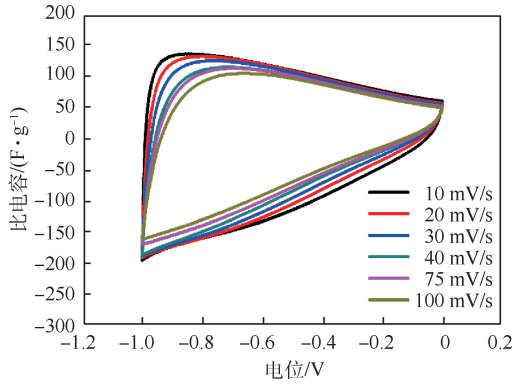


图 6　不同扫描速度时 PPC 修饰电极的循环伏安图谱

HgO)的电位窗口内,所有 CV 图谱的图型一致,呈近似于矩形,且没有因为扫描速度的增加出现太大变化.

PPC 修饰电极的恒电流充放电测试结果如图 7 所示. 由图 7(a)所示 PPC 修饰电极在不同电流密度下的充放电曲线可知,充放电曲线较对称,并且具有较小的电压降(IR). 计算不同电流密度下的比电容值,并绘制成曲线[图 7(b)],结果显示 PPC 修饰电极在电流密度为 0.5 A/g 时,比电容可达 122.0 F/g;当电流密度增加到 10.0 A/g 时,其比电容仍可达 82.0 F/g,即电流密度增加到 20 倍时,其容量保持率为 67.4%.

在电流密度为 5.0 A/g 时,连续对 PPC 修饰电极进行 5 000 圈的恒电流充放电实验,其电极的循环稳定性结果如图 8 所示. 随着循环的进行,电极材料不断被活化,结果显示,当循环到 70 圈时,比电容值达到最大,为 95.5 F/g;当循环 5 000 圈结束后,比电容值为 89.0 F/g,其保持在最高值的

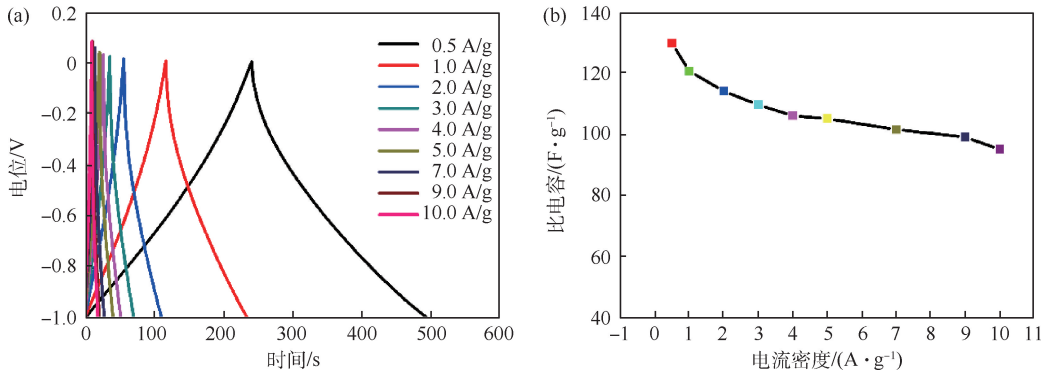


图 7　不同电流密度下 PPC 修饰电极的恒电流充放电测试结果

(a)充放电曲线;(b)比电容曲线

93.2%,并且在该过程中电极的库伦效率几乎始终维持在 100%.

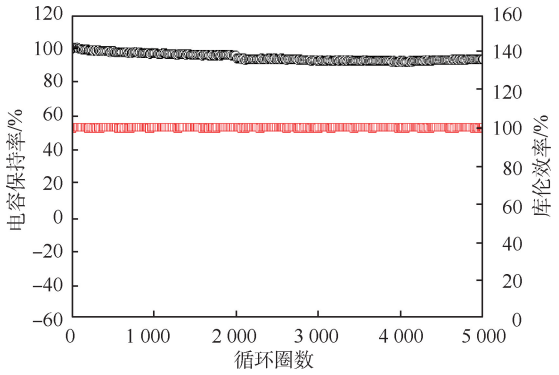


图 8　PPC 修饰电极的循环稳定性和库伦效率

3　讨　论

元素分析表明,PPC 中含有较为丰富的 N 和 O 元素.其中,N 元素主要以吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)和季氮(N-Q)的形式存在[12-13];O 元素的存在形式可能为 C═O 中的醌型组(C—I)、C—O—H 中的酚型组或者 C—O—C 的酯型组(O—Ⅱ)[14-15].PPC 是一种 N、O 共掺杂的石墨化程度较高的无定形的活性炭材料,其中含 O 及含 N 官能团不仅能提高材料浸润性,增加表面利用率,还可以通过发生法拉第氧化还原反应,提供赝电容,进而增加电容性能[15-17].分析 XRD 图谱,PPC 表现为无定形态,石墨层间距(d_{002})为 0.382 nm,高于石墨的理论晶面间距(0.335 nm)[18],说明 PPC 的石墨化程度较高.由于 PPC 对激光电子束比较敏感,进而导致 FFT 图中的环状组成的多晶图样的出现[19].拉曼光谱中,样品在约 1 350 cm^{-1}附近出现了一个 D 带,而在约 1 590 cm^{-1}处出现了一个稍弱的 G 带.其中 D 带源于 A_{1g}对称的 k 点声子振动模;而 G 带则源于 2D 六方晶格中 sp^2 C 原子的 E_{2g}声子振动模[20].通常认为 D 带的出现,意味着结构中的部分 sp^2 杂化态的 C 原子转化成 sp^3 杂化结构,即部分 C═C 双键被破坏,导致材料中出现悬空键、空穴以及拓扑缺陷[21].D 带与 G 带的强度比常用于衡量材料的无序度以及 sp^2 范围的平均尺寸[22-23],本研究结果表明 PPC 结构中存在无序排列[24],因而 TEM 图中出现许多朝向各异的晶格条纹.

文献研究显示,Wu 等[25]在制备柚子皮活性炭的过程中使用 KOH 作为活化剂,所获材料的比表面积高达 1 813 m^2/g.与之相比,而本研究通过一步法制备得到的 PPC 比表面积仅有 6.67 m^2/g.元素分析结果表明,PPF 中含有一定含量的 Ca 与 K,其均可以在制备活性炭的过程中起到致孔作用[26].但与添加 KOH 活化剂的实验相比,本研究所得的 PPC 比表面积较小,推测原因与 PPF 自身含有的矿物质盐含量较少,导致致孔效果不理想有关.

电化学测试结果表明,PPC 修饰电极具有明显的双电层电容特性[27],不同的扫描速度下的图型呈近似于矩形,这与理想矩形存在较大差异,推测材料中存在不可逆电容,可能与该材料的孔隙不发达有关.PPC 修饰电极在电流密度由 0.5 A/g 增加到 10.0 A/g 时,对应比电容由 122.0 F/g 降至 82.0 F/g,即当电流密度增加 20 倍时,其容量保持率为 67.4%,说明该材料具有较好的倍率性能.在 5.0 A/g 电流密度下连续进行 5 000 圈的充放电测试后,比电容值仍保持在最高比电容值的 93.2%,充放电的库伦效率可达到 100%,表明该材料具有较长的循环寿命,也证明在 PPC 表面产生赝电容的含 N、O 官能团非常稳定[28].

4　结束语

本研究以价格低廉的柚子皮为原料,采用绿色环保、工艺简单的一步炭化法,制备了 N、O 共掺杂的柚子皮纤维基活性炭.将其制备成电化学电容器电极后,进行电化学性能测试,结果表明:PPC 修饰电极具有明显的双电层电容特性及具有较长的循环寿命.一步炭化法所得的 PPC 材料存在比表面积较小和致孔效果不理想等问题,推测原因与其结构中 K、Ca 等矿物质盐含量不丰富有关.下一步的研究将探索该材料对水环境中重金属及色素等污染物的清除作用.

参 考 文 献

[1] LI J, LUO F L, ZHAO Q, et al. Lowtemperature coprecipitation synthesis of amorphous nickel cobalt sulfde nanoparticles for highperformance supercapacitors[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 14538 – 14546.

[2] KÖTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2483 – 2498.

[3] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7: 845 – 854.

[4] ZHANG L L, ZHAO X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 2520 – 2531.

[5] SONG M, ZHOU Y, REN X, et al. Biowaste-based porous carbon for supercapacitor: the influence of preparation processes on structure and performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 535: 276 – 286.

[6] WAN L, WEI W, XIE M, et al. Nitrogen, sulfur co-doped hierarchically porous carbon from rape pollen as high-performance supercapacitor electrode[J]. Electrochimica Acta, 2019, 311: 72 – 82.

[7] WU F, GAO J, ZHAI X, et al. Hierarchical porous carbon microrods derived from albizia flowers for high performance supercapacitors[J]. Carbon, 2019, 147: 242 – 251.

[8] LI Y, WANG G, WEI T, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors[J]. Nano Energy, 2016, 19: 165 – 175.

[9] LIU B, LIU Y, CHEN H, et al. Oxygen and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets derived from Perilla frutescens for high volumetric performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 309 – 317.

[10] DONG S, HE X, ZHANG H, et al. Surface modification of biomass-derived hard carbon by grafting porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(33): 15954 – 15960.

[11] ZHANG Q, HAN K, LI S, et al. Synthesis of garlic skin-derived 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. Nanoscale, 2018, 10(5): 2427 – 2437.

[12] LU Z, WANG J, HUANG S, et al. N, B-codoped defect-rich graphitic carbon nanocages as high performance multifunctional electrocatalysts[J]. Nano Energy, 2017, 42: 334 – 340.

[13] HUANG S, LI Z, WANG B, et al. N-Doping and defective nanographitic domain coupled hard carbon nanoshells for high performance lithium/sodium storage[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(10): 1706294.

[14] QIE L, CHEN W, XU H, et al. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon forhigh-performance supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2497 – 2504.

[15] HULICOVA-JURCAKOVA D, SEREDYCH M, LU G Q, et al. Combined effect of nitrogen-and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(3): 438 – 447.

[16] LI Z, XU Z, TAN X, et al. Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 871 – 878.

[17] ZHANG C, LONG D, XING B, et al. The superior electrochemical performance of oxygen-rich activated carbons prepared from bituminous coal[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(11): 1809 – 1811.

[18] WANG J, YANG T, ZENG Z, et al. Facilely prepared, N,O-codoped nanosheet derived from pre-functionalized polymer as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Physics, 2018, 506: 17 – 25.

[19] MONTHIOUX M, SMITH B W, BURTEAUX B, et al. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation[J]. Carbon, 2001, 39(8): 1251 – 1272.

[20] KIM H, CHO J, JANG S Y, et al. Deformation-immunized optical deposition of graphene for ultrafast pulsed lasers[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(2): 021104.

[21] HWANG Y J, JEONG S K, NAHM K S, et al. Pyrolytic carbon derived from coffee shells as anode materials for lithium batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(2): 182 – 188.

[22] PAN D, WANG S, ZHAO B, et al. Li storage properties of disordered graphene nanosheets[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(14): 3136 – 3142.

[23] TUINSTRA F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126 – 1130.

[24] SHIMODAIRA N, MASUI A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(2): 902 – 909.

[25] WU Z Y, FAN L, TAO Y R, et al. Pomelo peel derived hierarchical porous carbon as electrode materials for high-performance supercapacitor[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2018,34(7):1249 – 1260.

[26] BISWAL M, BANERJEE A, DEO M, et al. From dead leaves to high energy density supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(4): 1249 – 1259.

[27] WU X L, WEN T, GUO H L, et al. Biomass-derived sponge-like carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 3589 – 3597.

[28] LI Q, JIANG R, DOU Y, et al. Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor[J]. Carbon, 2011, 49(4): 1248 – 1257.

Study on the One-step Carbonization and Capacitance Properties of N,O Co-doped Pomelo Peel Fiber-based Activated Carbon

TANG Yuanmou LI Jing YANG Junjie CHEN Junlin FENG Jing SHI Xiaoqin

(College of Pharmacy and Biological Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan 610106)

Abstract: In this study, the pulverized pomelo skin fiber was used as raw material to prepare pomelo skin fiber activated carbon (PPC) by one-step carbonization. The elemental analysis, structural characterization and electrochemical performance were performed by using various analytical instruments. The results showed that the PPC was rich in O and N, with the contents of 9.04% and 3.24% respectively. Its specific surface area was 6.67 m^2/g, and it contained a small number of mesoporous pores with an aperture of 2.5 – 10.0 nm. The specific capacitance of PPC modified electrode was 122.0 F/g at a current density of 0.5 A/g. Furthermore, the material exhibits remarkable cyclability with the specific capacitance remained 93.2% of the highest specific capacitance, and the coulombic efficiency of the electrode was almost always maintained at 100% at a high density of 5.0 A/g for 5 000 cycles.

Keywords: pomelo peel; N,O co-doped; activated carbon; capacitance performance