

核桃壳基活性炭的制备及其在超级电容器中的应用

张静雪, 梁晓恽*, 贾倩

(华东理工大学化工学院, 上海 200030)

摘要:以核桃壳为原料,在不同活化时间下水蒸气活化法制备了3种具有不同比表面积的活性炭。利用SEM、FT-IR、XRD和康塔吸附仪探究活化时间对材料的表面形貌、物相结构和孔径分布的影响。并通过恒电流充放电法、循环伏安法等测试其电化学性能。3个样品均表现出优异的大倍率性能(最大电流密度为20.0 A/g)。结果表明,随着活化时间增加,样品的比表面积增大,比电容增大,但稳定性下降。活化时间为120 min时活性炭样品比表面积为1 644 m²/g,孔径分布合理;在有机电解液体系中最大比电容为83.8 F/g,最大能量密度为18.2 Wh/kg,该样品具有良好的稳定性和可逆性,最适合长期应用。

关键词:核桃壳;活性炭;活化时间;超级电容器;电化学性能

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0180-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.038

Preparation of walnut shell-based activated carbon and its application in supercapacitor

ZHANG Jing-xue, LIANG Xiao-yi*, JIA Qian

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China)

Abstract: Three kinds of activated carbon samples with different specific surface areas are prepared from walnut shell by using the steam activation method under different activation time. The influences of activation time on morphology, physical characters and pore structure parameters of the samples are studied by means of scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption/desorption method. Electrochemical performances of the samples are evaluated through galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and so on. It is found that all three samples exhibit extraordinary rate performance under high current density (up to 20 A·g⁻¹). As the activation time prolongs, specific surface area and capacitance as well as energy density of the samples increase, however their stability decrease. The sample (AC120) prepared over an activation time of 120 minutes has a reasonable pore size distribution and a surface area of 1 644 m²·g⁻¹. In an organic electrolyte system, AC120 sample's maximum specific capacitance and maximum energy density is 83.8 F·g⁻¹ and 18.2 Wh·kg⁻¹, respectively. AC120 also shows better performance in reversibility and stability, thus making it most suitable in long-term utilization.

Key words: walnut shell; activated carbon; activation time; supercapacitor; electrochemical performance

超级电容器具有寿命长、充放电速度快、能量密度高^[1]。近年来,有各种纳米材料如大表面积纳米炭材料、纳米尺寸的金属氧化物和导电多聚物等作为电极材料的报道^[2-4]。但由于生产成本和工业应用的限制,上述材料并不适合作为超级电容器电极材料进行大规模生产。

活性炭具有成本低、表面积大和导电性高等优点,是超级电容器电极中使用最广泛的材料^[5]。活性炭是一种可由木质、煤炭等富炭原料生产的炭质材料。通常活性炭的制备需要2步:首先原料在相对较低的温度下进行炭化;随后在高温下进行活化^[6]。多种农业废料如椰壳、稻壳、核桃壳、油棕空果枝等均可作为活性炭的原料,降低成本的同时起

到保护环境的作用。

核桃壳是一种常见的农业废料,在盛产核桃的地区极为常见。过去核桃多作为干果销售,因此核桃壳难以集中收集和利用。随着核桃深加工产品的不断开发,大量核桃壳集中产生却难以处理,只能丢弃填埋或焚烧,造成环境污染和严重的资源浪费。核桃壳中木质素、纤维素和半纤维素的总含量可达95%左右^[7],适合作为活性炭的原料。笔者以核桃壳为原料,在不同活化时间下制备了3种不同比表面积的活性炭样品,并采用电化学方法评价不同样品作为有机电解液体系下超级电容器电极材料的性能,考察了活性炭的孔道结构对其电化学性能的影响。

收稿日期:2019-03-20;修回日期:2019-11-5

作者简介:张静雪(1995-),女,硕士研究生,主要从事生物质基活性炭的研究,JXZhang24680@163.com;梁晓恽(1973-),男,博士,教授,主要从事炭材料的研究,通讯联系人,liangxyecust@sina.com。

1 实验

1.1 实验材料和设备

本研究中所用的核桃壳产自中国云南省,其他药品和材料如表1所示。炭化炉和活化炉均为上海意丰电炉公司生产的管式电阻炉。

表1 实验药品和材料

药品及材料名称	规格	生产厂家
盐酸(HCl)	AR	上海泰坦科技股份有限公司
聚偏氟乙烯(PVDF)	AR	阿克玛化学有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	AR	上海泰坦科技股份有限公司
导电炭黑(Super C)	99%试剂级	三菱化学有限公司
电解液	1.0 mol/L Et_4NBF_4 @PC ^①	多多化学试剂有限公司
纤维素隔膜	TF4030	日本 NKK 株式会社
氮气(N_2)	99.99%	上海思灵气体有限公司

注:①全称为四氟硼酸四乙基铵的碳酸丙烯酯溶液。

1.2 活性炭的制备

核桃壳洗净后在120℃下烘干12 h,随后粉碎过筛,选取100~400 μm颗粒作为原料。原料先在450℃、氮气保护下炭化1 h得到炭化料。炭化料用1+4盐酸在70℃洗涤24 h,再用超纯水洗至pH>5并烘干。酸洗后的炭化料在850℃、氮气保护下进行水蒸气活化,初始水流量为0.08 mL/min。活化时间分别为105、120 min和135 min,得到的活性炭依次记为AC105、AC120、AC135。酸洗后的炭化料经850℃、氮气保护炭化1 h,记为WSC850。

1.3 活性炭的表征

利用日本日立公司生产的S-3400N扫描电子显微镜(SEM)观察炭化料和活性炭样品的外貌形态。利用日本生产的18KW/D/max2550VB/PC型X射线衍射仪,并采用XRD广角衍射法对活性炭样品的微晶结构进行表征;利用美国尼高力公司生产的6700型傅里叶变换红外光谱仪测定炭化料及活性炭样品的表面官能团;利用美国QUANTA生产的NOVA-2000型全自动物理化学吸附仪测定样品的吸附曲线,液氮温度下以高纯氮为吸附介质;通过BET法计算样品的比表面积,采用DFT法作样品的孔径分布图。

1.4 活性炭电极的制备及其电化学性能测试

将活性物质、导电剂(Super C)、粘结剂(PVDF)

以质量比8:1:1的比例溶解在适量NMP溶剂中,搅拌8 h使其混合均匀。利用上海现代环境工程技术有限公司生产的AFA-II型自动涂膜机将浆液以一定厚度均匀涂膜在附碳铝箔上,并于80℃烘箱中干燥12 h以初步去除NMP溶剂。将干燥好的涂膜在手动冲片器上裁剪成直径为8 mm的圆形电极片,用油压机将电极片压实,再置于110℃烘箱中真空干燥12 h。扣式电容器的组装在米开罗那(中国)有限公司生产的充满氩气的Super 1220/750型手套箱中进行。组装使用2025型扣式电池外壳及其配套的垫片和弹片。

组装完毕的扣式电容器静置24 h,利用美国Arbin公司生产的BT-2000电化学工作站对电容器进行充电化学性能测试。具体测试项目包括在0~2.5 V下对电容器进行恒电流充放电测试和循环伏安测试,并在电流密度为1 A/g下进行5 000次反复充放电测试样品的电化学稳定性。

2 结果与讨论

2.1 物理表征

2.1.1 表面形貌

炭化料和不同活性炭样品的SEM图如图1所示。

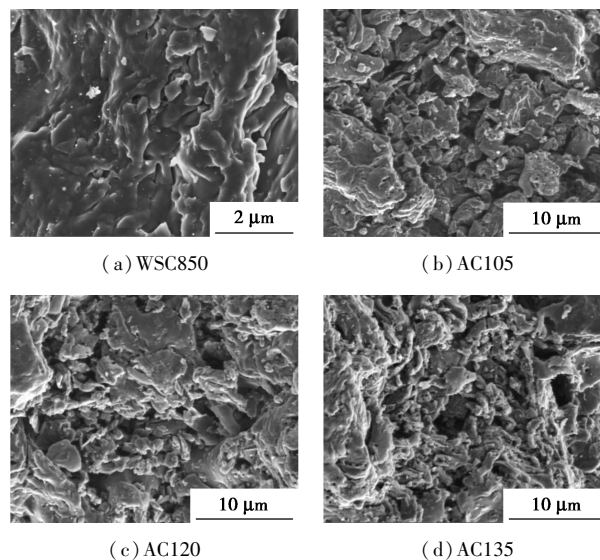
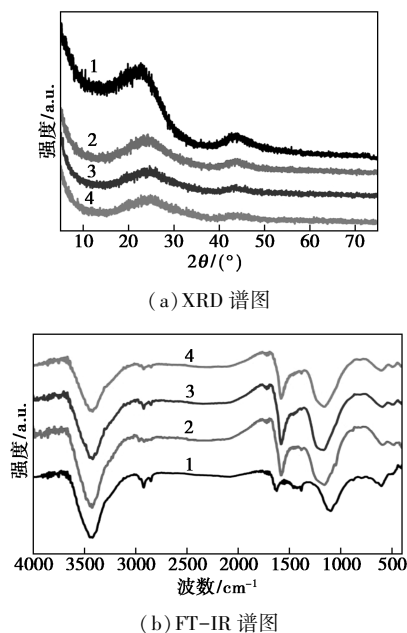


图1 炭化料及活性炭样品电镜图像

由图1可以看出,活化前,炭化料样品表面较为平整,表面有少量极微小的孔隙,为后续活化时水蒸气进入提供了通道。活化后,活性炭样品表面均可观察到明显的孔道,随着活化时间的增长,孔壁烧蚀,表面孔隙变大。说明水蒸气活化可在炭化料表面形成有效的孔隙结构。

2.1.2 物理表征

炭化料及活性炭样品的 XRD 谱图及 FT-IR 谱图如图 2 所示。



1—WSC850; 2—AC105; 3—AC120; 4—AC135

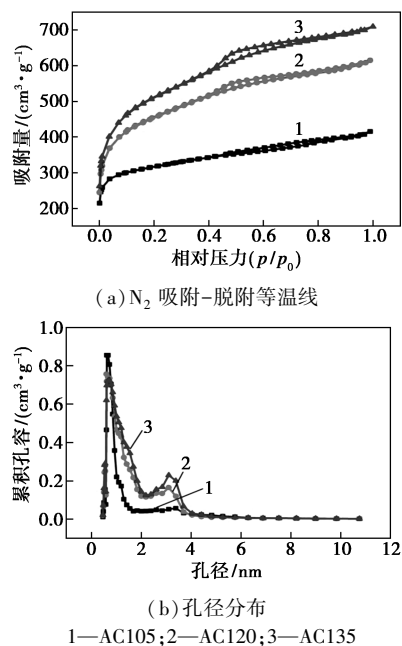
图 2 炭化料及活性炭样品的 XRD 谱图及 FT-IR 谱图

由图 2(a)可以看出, 23°和 43°附近的 2 个宽峰分别对应无定型硬碳, 即石墨结构的(002)和(100)峰^[8]。与炭化样品相比, 活性炭的(002)峰强度明显降低。随着活化时间的延长, 样品的(002)峰变化不明显, (100)峰强度显著降低, 表明活性炭中的规整片层结构随活化时间增长受到破坏的程度越来越严重, 这一结果与电镜图像一致。由图 2(b)可以看出, 活化后炭化料表面—CH₃、—CH₂—(分别在 2 950、2 850 cm⁻¹附近)及 C—OH(600 cm⁻¹附近)峰强度均有不同程度的减弱, C=O 峰(1 600~1 700 cm⁻¹附近)明显增强, 说明活化过程中炭表面还原性基团减少, 含量的氧化性基团增多。活性炭的表面官能团对超级电容器电化学性能的影响体现在两个方面: 一是可以改善活性炭表面的湿润性, 有效降低电解液离子在活性炭孔隙内的扩散阻力, 提高活性炭的表面积利用率; 二是可以产生附加赝电容。但与此同时, 表面含氧官能团含量过多会加剧超级电容器的自放电现象, 增大漏电流, 降低电容器的稳定性^[9]。

2.1.3 孔径结构

活性炭的孔径结构对其电化学性能有着决定性的作用。3 个活性炭样品的 N₂ 吸附-脱附等温线如

图 3(a)所示。由图 3(a)可以看出, 随着活化时间增加, 活性炭的吸附量逐渐变大, 且脱附滞后现象越来越明显, 说明在总孔容增加的同时, 中大孔数量不断增多。不同活性炭样品的孔径分布图如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出, 3 个样品的主要孔径分布范围基本一致, 在 0.6~4 nm 之间。其中 AC105 的孔径分布在 1~4 nm 区间内最均匀。而随着活化时间延长, AC120 和 AC135 在 1~2 nm 间孔道数量增加的同时, 3~4 nm 的中孔数量较 AC105 也有了明显的增加。



1—AC105; 2—AC120; 3—AC135

图 3 活性炭样品的氮气等温吸附脱附曲线及孔径分布

3 种活性炭样品的孔道结构参数如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着活化时间的延长, 收率不断降低。活性炭样品的比表面积和孔容(包括总孔容、微孔孔容和中孔孔容)逐渐增大, 但是微孔率却随之减小。

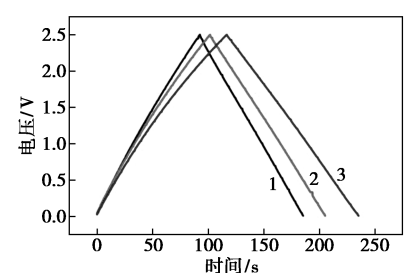
表 2 活性炭样品孔道结构参数和收率

样品名称	AC105	AC120	AC135
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1199	1644	1847
总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.585	0.877	1.013
微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.435	0.615	0.680
中孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.150	0.262	0.333
微孔率/%	74.4	70.1	67.1
收率/%	51.2	43.0	35.3

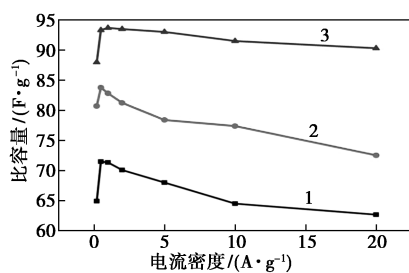
2.2 电化学性能

为计算不同样品所制电容器的容量和适用范围, 分别在电流密度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、

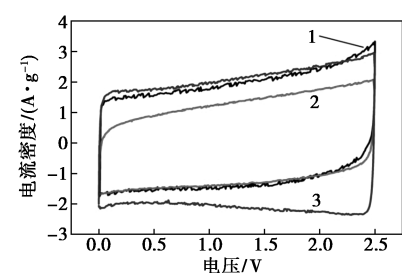
10.0、20.0 A/g 下进行恒流充放电测试。电流密度为 1.0 A/g 时,3 个样品的一次充放电曲线如图 4(a) 所示。由图 4(a) 可以看出,3 条曲线都没有明显的电压降,曲线近似为等腰三角形。充放电曲线对称性良好体现了电极可逆性高,进一步说明电容器的电容量主要由双电层提供。即使在高电压下,曲线也没有明显弯曲或变形,说明在该体系中高电势对电解液中的离子运输的影响可忽略不计。随着活化时间延长,完成一次充放电所需时间更长,也意味着电容器的容量更大,表明电容器的容量与电极活性物质的比表面积大小有直接关系,但并非简单



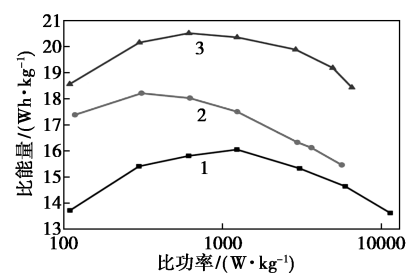
(a) 充放电曲线



(b) 比容量图



(c) 循环伏安曲线



(d) Ragone 图

1—AC105;2—AC120;3—AC135

图4 活性炭样品的电化学性能测试结果

的正比关系。根据不同电流密度下的恒流充放电曲线计算的电容器比容量如图 4(b) 所示。

由图 4(b) 可以看出,电容器的比容量随电流密度的增高呈现先增加后逐渐降低的趋势。AC135 在电流密度为 1.0 A/g 下有最大容量 93.7 F/g, AC120 和 AC105 均在电流密度为 0.5 A/g 时有最大容量,分别为 83.8 F/g 和 71.5 F/g。在有机体系中,当电流密度增加到 20.0 A/g 时,电容器依然有较高的容量保持率,最大为 AC135,保持率为 96%。水系电解液中,比表面积为 2 000 m²/g 的活性炭电极容量可达 200 F/g 及以上,但工作电压却难以超过 1.0 V,因此水系电容器的应用限制较大^[10]。本研究中选择 Et₄NBF₄@PC 为电解液,3 个样品在这一有机体系中均表现出良好的大电流充放电性能。原因是 3 个样品均含有一定的中孔,中孔为电解液离子快速进出孔道提供了通道。事实上,大多数活性炭材料的孔径大小分布并非最理想,由于活化过程中难以控制孔径的大小,限制了形成双电层过程中对材料表面积的最大化利用^[11]。若在制备活性炭电极的过程中为了提高容量而控制活化条件避免出现中孔,则会增大离子在微孔中进出的阻力,严重影响电容器的大电流充放电性能。而保留一定比例的中孔,虽然牺牲了部分容量,却能够获得更好的大电流充放电性能,进一步扩大电容器的使用条件范围。

扫描速率 50 mV/s 下,不同活性炭样品的循环伏安(CV)曲线如图 4(c) 所示。由图 4(c) 可以看出,理想的双电层电容器 CV 曲线为矩形,3 个样品的 CV 曲线均为类四边形,说明 3 个样品的充放电性能较好。曲线没有明显的氧化还原峰,说明所制备的活性炭电容器的容量主要来自于双电层,这一结论与恒流充放电曲线的高对称性一致。高电压下,3 个样品的循环伏安曲线都有不同程度的扭曲,其中 AC135 的扭曲程度最大,说明相对来说该样品的可逆性较差。

通常来说,电容器的容量越大,同样扫描速率下的响应电流越大。但图中 AC120 的响应电流却明显较小,原因是该样品的内阻较大。双层电容器的电阻可简化为电阻(与电解液有关的阻抗,包括集流体阻抗)和电容(与电极/电解液界面的电荷累积有关)的串联^[12],但在实际应用中,真实电极的行为更为复杂,活性炭电极本身的导电性也对电容器等效串联内阻的大小有一定程度的影响。本研究中使用同一种集流体和电解液,因此不同样品的电阻差异来自两个方面:一是电解液离子进出活性炭孔道

的阻力;二是电极活性物质本身的电阻。由对活性炭样品大电流充放电性能的讨论可知,所制样品的电极电阻主要来自于第 2 种。与 AC105 相比,AC120 的容量增大不足以弥补其导电性降低带来的影响,因此响应电流变小。

电容器的能量密度和功率密度由恒电流充放电法计算出的容量和放电时间来计算。从图 4(d)中可以看出,3 个样品在最适电流密度下的最大能量密度分别为 15.8、18.2 Wh/kg 和 20.5 Wh/kg。与样品的能量密度变化趋势一致。从图中还能看出,AC105 的样品放电速度更快,因此能达到更大的功率密度。这与样品的导电性较好有关,与循环伏安曲线中响应电流偏大的结论一致。制得的活性炭样品的与其他以生物质为原料制得的活性炭的电化学性能对比如表 3 所示。通常以木质基活性炭作为电极活性物质,使用水系电解液体系的超级电容器的最大比电容可超过 100 F/g 甚至达到 200 F/g 以上,但受到工作电压的限制,最大能量密度在 5 Wh/kg 左右。目前商用超级电容器多为有机电解液体系,本研究中以 Et_4NBF_4 @PC 为电解液,最大能量密度可超过 20.0 Wh/kg。

表 3 以不同生物质为前驱体制备的活性炭比较

生物质前驱体	核桃壳	稻壳	竹子	油棕空果串
活化方法	水蒸气	KOH	KOH	KOH+CO ₂
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	1847	2696	>3000	1704
比容量/(F·g ⁻¹)	93.7	147	258	149
能量密度/(Wh·kg ⁻¹)	20.5	5.1	3.2	4.3
电解液	Et_4NBF_4 @PC	6 M KOH	6 M KOH	1 M H ₂ O ₄
参考文献	本文	[13]	[14]	[15]

为评估样品在长期循环下实际应用的情况,对其稳定性分别进行了测试。5 000 次循环后,AC105、AC120 和 AC135 的最终容量保持率分别为 86%、81% 和 61%。电容器的容量损失通常由持续循环充放电过程中活性炭微孔堵塞引起。此外,随着中孔率的增加,电极材料本身的导电性会有所下降,这一点对循环稳定不利。AC135 的中孔率超过 30%。结构上的差异导致其循环稳定性较差。AC135 初始容量最大,但下降最多,容量保持率低。综合 3 个样品的初始容量和容量保持率,AC120 经过 5 000 次循环后容量最大,最适合长期应用。

3 结论

以核桃壳为原料,通过水蒸气活化法在不同活

化时间下制得活性炭材料,并测试了样品作为超级电容器电极材料的电化学性能。结果表明,在涉及的时间范围内(105~135 min),活性炭的比表面积及比容量和能量密度随活化时间的增长而增大。但从综合性能的角度考量,活化时间为 120 min 下制得的活性炭样品具有较高的比表面积和合理的孔径分布,且循环性能最佳。在 Et_4NBF_4 @PC 电解液体系中,AC120 的最大容量为 83.8 F/g,最大能量密度为 18.2 Wh/kg。电化学测试结果表明,核桃壳基活性炭可适用于超级电容器电极,此外,核桃壳来源广、成本低,以其为原料生产高品质活性炭并将其运用在超级电容器电极材料意义重大,且可以带来巨大的经济效益。

参考文献

- [1] Zhang S, Pan N. Supercapacitors performance evaluation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(6): 1401401.
- [2] Li K, Zhang J. Recent advances in flexible supercapacitors based on carbon nanotubes and graphene [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(2): 210-232.
- [3] Zheng M, Xiao X, Li L, et al. Hierarchically nanostructured transition metal oxides for supercapacitors [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(2): 185-209.
- [4] 周晓,孙敏强,王庚超. 石墨烯负载新型 π -共轭聚合物纳米复合电极材料的合成及其超级电容特性 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32(4): 975-982.
- [5] Béguin F, Presser V, Balducci A, et al. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(14): 2219-2251.
- [6] Okman I, Karagöz S, Tay T, et al. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 293: 138-142.
- [7] 王景晴. 核桃壳的综合利用 [J]. *农产品加工*, 2008, 1: 22-25.
- [8] Zhang S, Li Y, Li M. Porous hard carbon derived from walnut shell as an anode material for sodium-ion batteries [J]. *JOM*, 2018, 70(8): 1387-1391.
- [9] 邢宝林. 超级电容器活性炭电极材料制备及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 55.
- [10] Ruiz V, Santamaría R, Granda M, et al. Long-term cycling of carbon-based supercapacitors in aqueous media [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(19): 4481-4486.
- [11] 速高清编, 张治安等译. 超级电容器: 材料, 系统及应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013: 111.
- [12] 速高清编, 张治安等译. 超级电容器: 材料, 系统及应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013: 100-101.
- [13] Teo E Y L, Muniandy L, Ng E P, et al. High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 110-119.
- [14] Yang C S, Jang Y S, Jeong H K. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications [J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(12): 1616-1620.
- [15] Farma R, Deraman M, Awitrus A, et al. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors [J]. *Biore-source Technology*, 2013, 132: 254-261. ■