

# 空气氛围下废弃秸秆转化为铁/生物碳复合储能材料的研究

杜鑫航<sup>1</sup>, 胥琳峰<sup>2</sup>, 林志文<sup>1</sup>, 张永奎<sup>1</sup>, 李盼禹<sup>1\*</sup>

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 江南大学生物工程学院未来食品科学中心, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用熔融盐法通过向秸秆材料中掺杂铁元素, 将废弃秸秆转化为铁氧化物/生物碳储能材料(FeBNS)。研究了铁加入量对 FeBNS 储能性能的影响, 并对其进行结构表征和电化学性能测试。结果表明, 碳基材料中的铁氧化物主要以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形式存在, FeBNS 呈现出明显的片状结构, 并且具有丰富的孔道结构。成功制备了具有双电层电容和赝电容性质的超级电容材料, 在电流密度为 2 A/g 时, 电容为 212.2 F/g; 电流密度为 10 A/g 时, 电容为 149.9 F/g, 保留率为 70.6%。

**关键词:** 超级电容; 秸秆再利用; 铁氧化物; 生物碳; 熔融盐法

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0130-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.025

## Research on transforming spent straw into iron/biocomposite energy storage material under air atmosphere

DU Xin-hang<sup>1</sup>, XU Lin-feng<sup>2</sup>, LIN Zhi-wen<sup>1</sup>, ZHANG Yong-kui<sup>1</sup>, LI Pan-yu<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Science Center for Future Foods, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** By doping iron elements into straw materials through molten salt method, spent straw is transformed into iron/biocomposite energy storage material (FeBNS). The effect of the addition amount of iron on the energy storage performance of FeBNS is studied, and the structure characterization and electrochemical performance of FeBNS are tested. The results indicate that the iron oxides in the carbon-based materials mainly exist in the form of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. FeBNS presents a clear sheet structure, and has a rich pore structure. The supercapacitor material with both electric double-layer capacitors and pseudocapacitor properties has been successfully prepared. Its capacitance is 212.2 F·g<sup>-1</sup> at 2 A·g<sup>-1</sup>, and 149.9 F·g<sup>-1</sup> at 10 A·g<sup>-1</sup>, suggesting a retention rate of 70.6%.

**Key words:** super capacitor; straw reutilization; iron oxides; biochar; molten salt method

我国秸秆产量近 10 年来稳定在 8 亿 t/a, 其中大约有 87% 是可收集并再利用。由于秸秆回收再处理成本高、经济效益低, 我国大部分地区的秸秆处理尚未形成规模, 导致大量农作物秸秆未得到有效利用, 常常以焚烧的方式处理秸秆<sup>[1-2]</sup>。秸秆资源的综合利用对我国农村生态环境保护、可持续发展、提升农产品附加值、实现乡村振兴战略具有重要意义。

在众多储能系统中, 超级电容具有充放电速度快、比电容量大、循环寿命长等优点, 填补了传统的电容器和化学电池之间的研究空白<sup>[3]</sup>, 因而受到广泛关注。

目前, 用于双电层电容的碳材料和用于法拉第赝电容器的金属氧化物均可作为超级电容器的电极材料<sup>[4]</sup>。碳材料电容稳定性和导电性好, 但电容量

小、能量密度低<sup>[5]</sup>; 而金属氧化物制造的赝电容量大、能量密度高, 但稳定性和导电性差<sup>[6]</sup>。由于碳材料具有大量可控的孔结构和较高的比表面积, 能让电解液中离子快速传输, 同时提供许多可用的活性位点, 以供金属氧化物附着。这样制备出的金属氧化物/碳复合材料不仅可以克服碳材料本身比电容低、能量密度低的缺点, 还具有单独的金属氧化物缺乏较高的功率密度和良好的循环稳定性<sup>[7]</sup>。因此, 可以将碳材料和金属氧化物结合制备二元或多元复合材料, 使之能够结合二者优点但又规避二者缺点, 提升其储能性能。碳基复合材料是最常见的复合材料<sup>[8]</sup>。秸秆中含有大量的纤维素、木质素和半纤维素等成分, 碳元素丰富<sup>[2]</sup>, 可以作为碳材料制备的前驱体。铁氧化物因其高丰度、低成本、对环境友好、比电容高等一系列优点, 是最被看好的负

收稿日期: 2023-02-15; 修回日期: 2023-10-08

基金项目: 四川省应用基础研究项目(2021YJ0482); 中央高校基本科研业务费专项资金(2021SCU12087)

作者简介: 杜鑫航(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为铁锰材料的合成及应用, 2428828523@qq.com; 李盼禹(1991-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为废弃资源的高效转化及碳基功能材料的开发, 通讯联系人, lipanyu@scu.edu.cn。

极材料之一<sup>[9-10]</sup>。因此,将铁氧化物与秸秆材料结合制备铁/生物碳复合储能材料,既能实现对秸秆资源的综合利用,也能解决当前社会所面临的电能存储问题,同时极大地提高秸秆的附加值<sup>[11]</sup>。

碳基材料的制备方法对结构和性能有着至关重要的影响。秸秆等生物质在空气氛围下易燃烧,铁作为催化剂和氧载体促进秸秆的热解<sup>[12-13]</sup>。传统的转化方法一般用化学方法或物理方法对前驱体进行处理,如使用 KOH、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HCl,而在这些过程中往往会对环境造成影响,或使用大量的保护气使成本增加<sup>[14]</sup>。近些年兴起的熔融盐法制备碳材料具有操作简单、合成温度相对较低及熔融盐均匀地分布在碳颗粒间,有助于形成良好孔隙结构的碳材料<sup>[15-16]</sup>。因此,可以用熔融盐法制备铁/生物碳复合储能材料。通过向秸秆材料中掺杂铁元素,采用熔融盐法将废弃秸秆转化为铁氧化物/生物碳储能材料(FeBNS)。并研究了铁加入量对 FeBNS 储能性能的影响,并对其进行结构表征和电化学性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:聚四氟乙烯分散液,天津艾维信化工科技有限公司生产;其余药品及试剂均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司生产。

仪器:马弗炉(KSL-1200X),合肥科晶材料技术有限公司生产;低速离心机(TD-5M),四川蜀科仪器有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9140),上海森信实验仪器有限公司生产;电化学工作站(CHI660E),上海辰华仪器有限公司生产。利用X射线光电子能谱仪(ESCALAB-250Xi,美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产)表征样品的物相。利用全自动比表面和孔径分布分析仪(Autosorb-iQ 美国康塔仪器公司)分析样品的比表面积和孔径分布。利用电子扫描显微镜(JSM-7500F,日本电子株式会社生产)对样品的表面形貌进行表征。利用X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific Escalab 250Xi,美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产)测试材料表面元素的化学状态。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 铁氧化物/生物碳储能材料的制备

将秸秆干燥粉碎分装备用。称取 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配成溶液,在搅拌下加入 2.4 g 秸秆粉末(铁盐:秸秆粉末的质量比分别为 0:1、1:1、1:3、1:6),然后缓

慢滴加 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液(碳酸氢铵:铁元素的摩尔比为 3:1),混合后总体积为 100 mL,搅拌 12 h 后离心制得前驱体。将干燥后的前驱体与 NaCl/KCl 混合盐(NaCl 与 KCl 摩尔比为 1:1,混合盐的质量为前驱体质量的 7 倍)溶液浸渍 1 h。将浸渍混合物于 80℃ 油浴中在搅拌下烘干,后在其表面覆盖 NaCl/KCl 混合盐(混合盐的质量为前驱体质量的 1 倍)后转移至马弗炉中,在空气中以 10℃/min 的升温速率从室温升到指定温度(700~900℃),保持 1 h,得到铁氧化物/生物碳材料粗产品。将粗产品放入去离子水中搅拌 12 h,过滤,用去离子水和乙醇依次反复洗涤 3 次,将固体部分于 60℃ 下烘干至恒重,即得到铁氧化物/生物碳材料。制得的材料命名为 FeBNS-*x*-*y*,其中 *x* 为秸秆和铁盐的质量比,*y* 为热解温度。

#### 1.2.2 电极材料的制备

将铁碳复合材料作为活性物质,与导电剂(炭黑)和粘结剂(聚四氟乙烯)按 8:1:1 的质量比称取混合后,滴加 95% 乙醇溶液使之均匀混合后涂敷在泡沫镍上。置于 80℃ 真空干燥箱中干燥 24 h 后,以 5 MPa 压力压实。泡沫镍尺寸为宽 1 cm、长 2 cm,活性物质的质量为 5 mg。

#### 1.2.3 电化学性能测试

以 2 mol/L 的 KOH 为电解液,将负载有活性物质的工作电极与 Hg/HgO 参比电极和铂电极构成三电极体系,采用电化学工作站进行材料的循环伏安测试(CV),判断充放电过程中电极表面的电化学行为,初步判断储能机制。电压范围在 -1.2~0 V 之间,在不同的扫描速率(0.005、0.01、0.02、0.03、0.05、0.1、0.2 V/s)下通过循环伏安法测试材料的 CV 曲线。通过恒流充放电测试(GCD)对待测的电容器以恒定的电流进行充放电,记录电极电位随时间变化关系,以探究电容器的电容。在该三电极体系中单电极的比电容 *C*(F/g) 计算式为:

$$C = I \times \Delta t / (\Delta V \times m)$$

式中:*I* 为电流, A;  $\Delta t$  为放电时间, s;  $\Delta V$  为放电的电压差, V; *m* 为电极片上活性物质的质量, g。

通过电化学交流阻抗测试(EIS)对铁氧化物/生物碳储能材料的阻抗性能进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的产率

在热解温度 700℃ 下制得 4 组铁盐添加量不同的材料 FeBNS-0-700、FeBNS-1-700、FeBNS-3-

700、FeBNS-6-700。产物的产率如表 1 所示。

表 1 产物收集及产率计算

样品编号	产量/g	产率/%
FeBNS-0-700	0.6242	26.0
FeBNS-1-700	0.9620	40.1
FeBNS-3-700	0.6121	25.5
FeBNS-6-700	0.4522	18.8

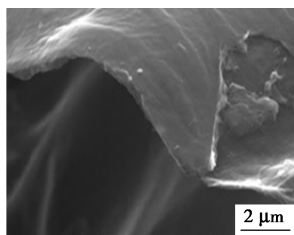
从表 1 中可以看出,不同铁盐添加量下的材料产率有一定的差异。在制备铁氧化物/生物碳材料过程中,虽然使用了熔融盐法以保护秸秆粉末在热解过程中被完全分解,但在整个热解过程中,马弗炉内仍存在空气,且高温下混合盐会熔化,在秸秆材料中造孔时会溶解其中的一些杂质,熔化的混合盐在坩埚内沿秸秆往下流动,会导致部分秸秆暴露在空气中被灼烧,所以最终收集得到的不含铁的纯碳材料 FeBNS-0-700 产率不高,只有 26.0%。由于铁盐对秸秆材料或碳材料具有一定的侵蚀作用,所以添加了铁盐的材料 FeBNS-3-700 和 FeBNS-6-700 的产率相比于纯碳材料有所降低;但是由于铁成功掺杂在碳材料中,铁氧化物/生物碳材料中铁氧化物的存在导致材料质量增加,且铁盐的添加量越大,增加的质量越大,所以铁添加量更高的 FeBNS-3-700 的质量更大,已经接近纯碳材料;而铁盐用量最大的 FeBNS-1-700 的密度最大,相对于秸秆原料的产率甚至达到了 40.1%。

## 2.2 材料结构表征

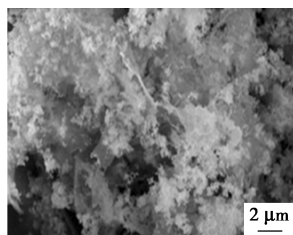
利用扫描电子显微镜 (SEM)、比表面积测试 (BET)、X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的形貌、碳骨架晶格间距以及铁氧化物的类型、晶型、比表面积、晶粒尺寸进行分析;利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对铁氧化物/生物碳储能材料的元素组成和价态进行分析。

### 2.2.1 材料 SEM 表征分析

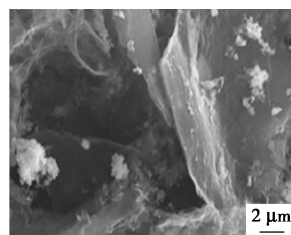
熔融盐法制备得到的各组材料的 SEM 照片如图 1 所示。



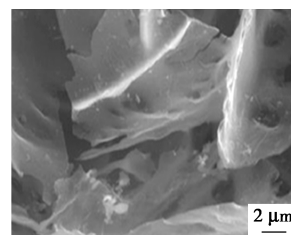
(a) FeBNS-0-700 的 SEM 图



(b) FeBNS-1-700 的 SEM 图



(c) FeBNS-3-700 的 SEM 图



(d) FeBNS-6-700 的 SEM 图

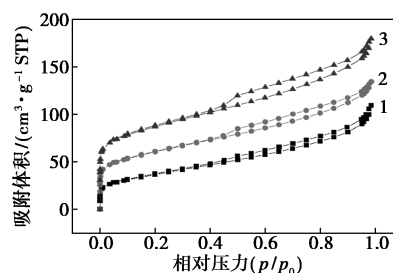
图 1 各组材料的扫描电镜图

从图 1 中可以看出,纯碳材料 FeBNS-0-700 形貌呈现出明显的多层二维片状结构,厚度约几十 nm 不等,材料表面光滑且没有杂质,说明在热解过程中混合盐成功溶解并带走了秸秆中的大部分杂质。

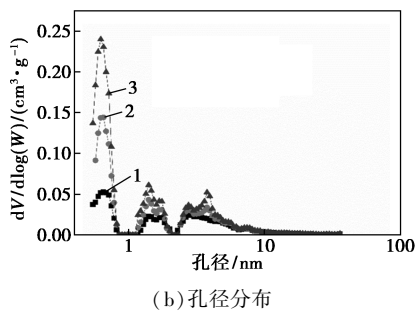
而添加了铁盐的材料 FeBNS-1-700、FeBNS-3-700、FeBNS-6-700 中可以明显地看到附着在碳薄片表面的铁氧化物晶体颗粒,直径大小约为几十到几百 nm,说明成功地将铁氧化物负载到了碳材料表面制备出了氧化物/生物碳储能材料。尤其是在 FeBNS-1-700 中,铁氧化物晶体十分密集,几乎覆盖了碳层表面,所以该组材料的铁氧化物含量应该最高,并且电容性质应该以赝电容为主,该组材料的电容最大、能量密度最高,而稳定性是 6 组材料中最差的。除此之外,掺杂有铁氧化物的材料中可以看到碳层变得更薄更破碎,表面也不再平滑规整,出现大量孔洞结构,这些便于电解液离子传输,能够提升材料的电容性能<sup>[7]</sup>。

### 2.2.2 材料 N<sub>2</sub> 吸附/解吸表征分析

各组材料的 N<sub>2</sub> 吸附等温线及孔径分布如图 2 所示,其孔结构参数如表 2 所示。从图 2、表 2 中可以看出,秸秆在 700℃ 下用熔融盐法热解后,各组材料有分级多孔结构,含有丰富的介孔和微孔,这种分级孔结构有利于离子/电荷的传输<sup>[15]</sup>。从结构可以看出,铁盐添加量减少,其比表面积、介孔容积和微孔容积增大,表明铁盐的添加量对铁氧化物/生物碳储能的孔结构有一定影响。碳材料中铁盐的加入对碳材料产生了一定刻蚀作用,会破坏孔结构,造成孔道的坍塌。同时,热解时生成铁氧化物,铁盐附着在



(a) N<sub>2</sub> 吸附等温线



1—FeBNS-1-700;2—FeBNS-3-700;3—FeBNS-6-700

图2 各组材料的 BET 分析及孔径分布

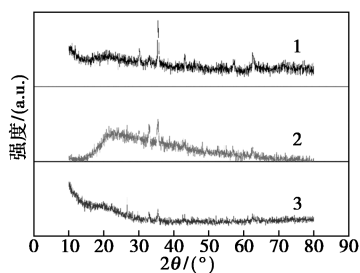
表2 各组材料的结构特性

样品编号	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	介孔容积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔容积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
FeBNS-1-700	131.11	0.14	0.029
FeBNS-3-700	212.88	0.18	0.059
FeBNS-6-700	309.73	0.24	0.091

碳材料表面或内表面的活性位点,占据了孔容,也会导致材料比表面积的降低。

### 2.2.3 材料 XRD 表征分析

各组材料的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,所制备的复合材料中,掺杂在碳材料中的铁主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  存在。在热解过程中,铁盐腐蚀碳材料与秸秆中的成分反应产生  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。生物碳具有还原性可以将部分高价态的铁还原产生  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。铁元素得到电子和释放电子引起价态变化,能在碳材料的双电层电容基础上附加赝电容的性能,是铁氧化物/生物碳储能材料工作的关键<sup>[11]</sup>。



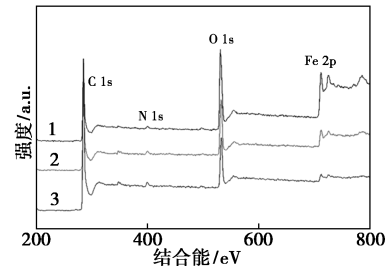
1—FeBNS-1-700;2—FeBNS-3-700;3—FeBNS-6-700

图3 各组材料的 XRD 谱图

### 2.2.4 材料的 XPS 表征分析

各组材料的 XPS 谱图如图 4 所示,其元素分析结果如表 3 所示。从图 4、表 3 中可以看出,铁/生物碳复合储能材料制备过程中铁盐对复合材料中的氮元素质量分数几乎无影响。FeBNS-1-700、FeBNS-3-700、FeBNS-6-700 的铁元素和氧元素质

量分数依次减小,表明 3 组材料中的铁氧化物质量分数依次减小,表明铁盐用量的增大会明显地增大铁氧化物的掺杂量。除此之外,铁盐用量对磷元素也有一定影响,铁盐用量增大会保留碳材料中更多的磷元素。



1—FeBNS-1-700;2—FeBNS-3-700;3—FeBNS-6-700

图4 各组材料的 XPS 谱图

表3 各组材料的 XPS 分析结果

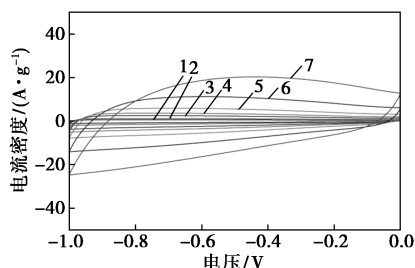
样品编号	w(C)/ %	w(Fe)/ %	w(O)/ %	w(N)/ %	w(P)/ %
FeBNS-1-700	57.81	8.07	29.53	2.78	1.81
FeBNS-3-700	69.38	3.22	23.02	3.03	1.36
FeBNS-6-700	79.02	1.24	15.92	2.96	0.86

## 2.3 电化学性能表征

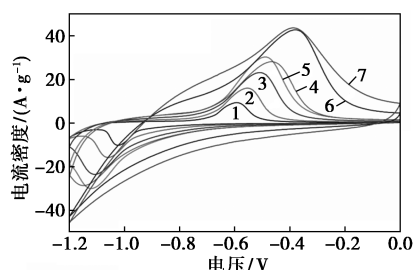
### 2.3.1 CV 分析

为了考察铁氧化物/生物碳材料的电化学储能性能,在三电极体系下测试了材料的电化学特性。6 组材料在不同扫描速率下(0.05~0.2 V/s)的 CV 曲线如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,材料 FeBNS-0-700 的 CV 曲线在不同扫描速率下都大致保持着近似矩形的形状,这是纯碳材料作为超级电容电极材料时展现出的典型的双电层电容行为<sup>[15,17]</sup>。而从图 5(b)~图 5(d)中可以看出,在不同扫描速度下,FeBNS-1-700、FeBNS-3-700、FeBNS-6-700 材料也都在-1.2 V 时发生了明显的析氢现象,并出现明显的氧化还原峰,铁氧化物含量越高曲线围成的面积越大。这是由于铁氧化物在电场作用下发生氧化还原反应,证明这 5 组材料制成的电容具有赝电容行为。因此制备的铁氧化物/生物碳储能材料同时具备了双电层电容和赝电容的特性。而根据图 5 还可以发现,随着扫描速度的不断增大,铁氧化物产生的氧化峰向正方向偏移,还原峰则向负方向偏移,造成氧化还原峰之间的间距变大,这是由于扫描速率增大引起的电极极化和强烈的界面电荷转移引发,此时材料中的外电路电子的快速转移与铁氧化

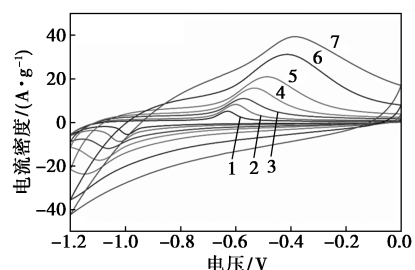
物内部的电荷传输并不同步,使得电子累积在电极表面,造成了充放电电势的偏移<sup>[7]</sup>。



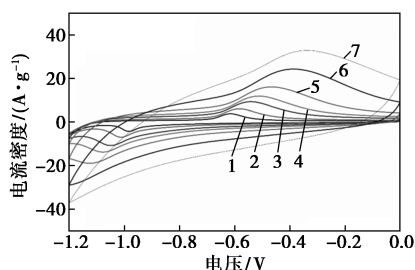
(a) FeBNS-0-700 的 CV 曲线



(b) FeBNS-1-700 的 CV 曲线



(c) FeBNS-3-700 的 CV 曲线



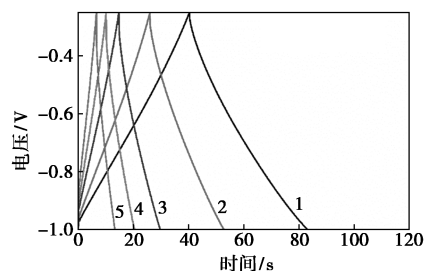
(d) FeBNS-6-700 的 CV 曲线

1—0.005 V/s; 2—0.01 V/s; 3—0.02 V/s; 4—0.03 V/s;  
5—0.05 V/s; 6—0.1 V/s; 7—0.2 V/s

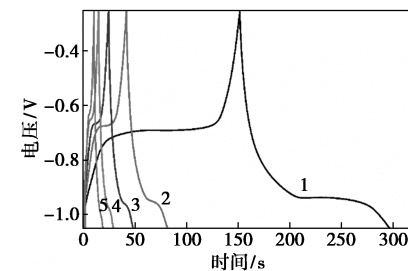
图 5 各组材料的 CV 曲线

### 2.3.2 GCD 分析

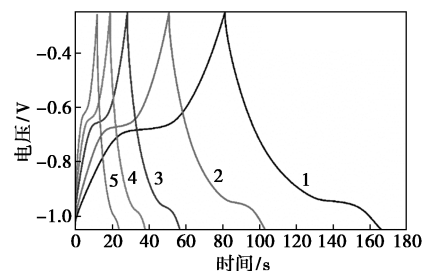
各组材料的充放电曲线如图 6 所示。从图 6 (a)中可以看出,纯碳材料的 GCD 曲线呈现出一个近似的三角形曲线,这是因为该材料的电容是典型的双电层电容,储存电荷时主要是将电荷储存在电极和电极液二者交界面上形成的双电层中,储存电荷的过程是一个纯物理过程,没有充放电平台。



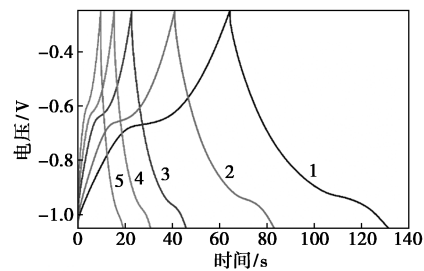
(a) FeBNS-0-700 的充放电曲线



(b) FeBNS-1-700 的充放电曲线



(c) FeBNS-3-700 的充放电曲线



(d) FeBNS-6-700 的充放电曲线

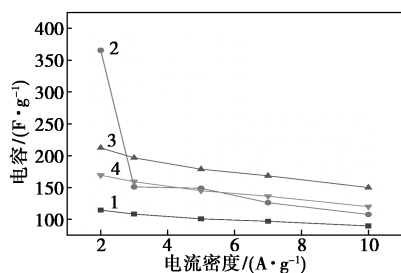
1—电流密度为 2 A/g; 2—电流密度为 3 A/g; 3—电流密度为 5 A/g; 4—电流密度为 7 A/g; 5—电流密度为 10 A/g

图 6 各组材料的充放电曲线

从图 6(b)~图 6(d)中可以看出,含有铁氧化物的材料 FeBNS-1-700、FeBNS-3-700、FeBNS-6-700 的 GCD 曲线都有明显的充放电平台<sup>[15,17]</sup>,表明材料中的铁氧化物发生了氧化还原反应,证明铁氧化物/生物碳材料拥有赝电容的性质。

4 组材料的电容性能比较见图 7 和表 4。从图 7 中可以看出,在电流密度为 2 A/g 时,电容分别为 114.4 F/g (FeBNS-0-700)、365.5 F/g (FeBNS-1-700)、212.2 F/g (FeBNS-3-700)、169.2 F/g (FeBNS-6-700)。材料 FeBNS-1-700 的电容最高,

FeBNS-0-700 的电容最低。从图 7 中还可以看出,在 2 A/g 时 FeBNS-1-700 电容明显大于其他材料,但随着电流密度增大,各组材料电容都开始不同程度地减小。FeBNS-1-700 的电容性能降低得最快,当电流密度达到 3 A/g 时,其比电容就小于其他铁氧化物/生物碳材料,仅有 150.9 F/g,此时其保留率仅为 41.3%;当电流密度达到 10 A/g 时,FeBNS-1-700 的电容已小于其他含铁氧化物材料的电容,只有 107.6 F/g,保留率仅有 29.4%。这是因为 FeBNS-1-700 铁氧化物质量分数最高,赝电容性质表现突出,虽然其在低电流密度时比电容相对高,但充放电电流增大时,其电极材料出现严重的不可逆的损耗,导致电容减小,稳定性最差。



1—FeBNS-0-700; 2—FeBNS-1-700; 3—FeBNS-3-700;  
4—FeBNS-6-700

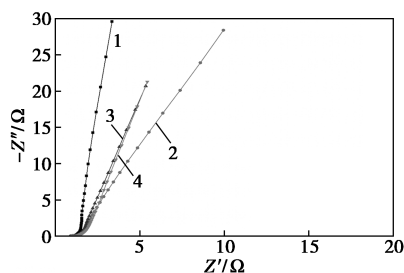
图 7 不同材料的倍率性能

表 4 各组材料电容性能比较

样品编号	2 A·g <sup>-1</sup> 时电容/ (F·g <sup>-1</sup> )	10 A·g <sup>-1</sup> 时电容/ (F·g <sup>-1</sup> )	保留率/ %
FeBNS-0-700	114.4	89.6	78.3
FeBNS-1-700	365.5	107.6	29.4
FeBNS-3-700	212.2	149.9	70.6
FeBNS-6-700	169.2	119.9	70.9

### 2.3.3 阻抗图谱分析

热解温度为 700℃ 的 4 组材料的交流阻抗图如图 8 所示。图谱由低频区的直线和高频区的半圆组



1—FeBNS-0-700; 2—FeBNS-1-700; 3—FeBNS-3-700;  
4—FeBNS-6-700

图 8 各组材料的阻抗图谱

成,高频区的半圆反映了材料的电荷转移电阻,低频区的直线斜率反映了材料的扩散阻抗即离子传质性能<sup>[17]</sup>。从图 8 中可以看出,相比其他含铁氧化物材料,FeBNS-3-700 的电荷转移电阻及扩散阻抗更小、性能最优。而 FeBNS-1-700 的性能最差,原因是铁氧化物质量分数过高,铁离子对电解液离子的传输有阻碍。

## 3 结论

以废弃秸秆为原料,向秸秆碳材料中掺杂铁氧化物,通过熔融盐法成功制备了铁/生物碳复合储能材料,并对该材料进行了形貌表征和电化学性能测试,探究了铁/生物碳复合储能材料制备过程中的一些对材料结构性能的影响因素,主要结论如下。

(1) 铁盐对碳材料具有一定的蚀刻作用,所以在铁盐添加量不高时,制备得到的铁/生物碳复合储能材料产率比相同条件下的纯碳材料更低,当铁盐添加量较高时,最终的铁氧化物/生物碳材料中负载的铁氧化物的质量显著增大,材料产率升高。

(2) 碳基材料中的铁氧化物主要以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形式存在,制备的铁氧/生物碳复合储能材料呈现出明显的片状结构,并且具有丰富的孔道结构,提高了材料的比表面积,有利于电解液离子传输,还为铁氧化物提供了大量可附着的活性位点,提高了材料的电容性能。

(3) 应用熔融盐法,以 NaCl/KCl 混合盐作封闭剂,以保护碳在高温碳化过程中不受 O<sub>2</sub> 的影响,避免了使用成本较高的惰性气体保护,使得可在空气氛围下制成活性多孔生物碳。

(4) 测试了各组材料的 CV 曲线、充放电曲线,并与空白纯碳材料作对比,结果表明,所制备的材料作电容时具有赝电容行为,所以铁/生物碳复合储能材料成功具备了双电层电容和赝电容的性质。FeBNS-3-700 综合性能最好,电流密度为 2 A/g 时电容为 212.2 F/g; 10 A/g 时电容为 149.9 F/g,保留率为 70.6%。

## 参考文献

- [1] 于秋竹,孙国徽.我国农作物秸秆资源量变化的研究[J].现代化农业,2018,(9):13-15.
- [2] 李瑞春,季春丽,苏胜,等.作物秸秆水解条件优化及其对小球藻培养的影响[J].应用生态学报,2023,34(4):1123-1129.
- [3] 邹星宇,赵文霞,刘勇,等.炭化叶脉网络生长 MOFs 材料制备透明超级电容器[J].化工进展,2022,41(1):350-358.

(下转第 141 页)

- cuprous oxide micro-nano cubes and its application as a non-enzymatic glucose sensor [ J ]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2022, 211:112317.
- [ 6 ] Eslami R, Azizi N, Ghaffarian S R, *et al.* Highly sensitive and selective non-enzymatic measurement of glucose using arraying of two separate sweat sensors at physiological pH [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2022, 404:139749.
- [ 7 ] Zhang T, Gan Z, Zhen S, *et al.* Monitoring of glutathione using ratio-metric fluorescent sensor based on MnO<sub>2</sub> nanosheets simultaneously tuning the fluorescence of Rhodamine 6G and thiamine hydrochloride [ J ]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2022, 271:120942.
- [ 8 ] Yao T, Liu A, Liu Y, *et al.* Ratiometric fluorescence sensor for organophosphorus pesticide detection based on opposite responses of two fluorescence reagents to MnO<sub>2</sub> nanosheets [ J ]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 145:111705.
- [ 9 ] Liao J, Song Y, Wang R, *et al.* A synergistic promotion strategy for selective trapping and sensing of lead( II ) by oxygen-vacancy and surface modulation of MnO<sub>2</sub> nanoflowers [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 345:345.
- [ 10 ] Liu X, Yang W, Chen L, *et al.* Three-dimensional copper foam supported CuO nanowire arrays: An efficient non-enzymatic glucose sensor [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235:519–526.
- [ 11 ] Guo J, Liang Y, Liu L, *et al.* Core-shell structure of sulphur vacancies-CdS @ CuS: Enhanced photocatalytic hydrogen generation activity based on photoinduced interfacial charge transfer [ J ]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 600:138–149.
- [ 12 ] Long L, Liu X, Chen L, *et al.* MOF-derived 3D leaf-like CuCo oxide arrays as an efficient catalyst for highly sensitive glucose detection [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2019, 308:243–252.
- [ 13 ] Yang T, Tian L, Zhou E, *et al.* Design of double-shelled cus nanocages to optimize electrocatalytic dynamic for sensitive detection of ascorbic acid [ J ]. *Nanoscale Res Lett*, 2020, 15( 1 ): 44.
- [ 14 ] Song C, Wang X, Zhang J, *et al.* Enhanced performance of direct Z-scheme CuS-WO<sub>3</sub> system towards photocatalytic decomposition of organic pollutants under visible light [ J ]. *Applied Surface Science*, 2017, 425:788–795.
- [ 15 ] Deng X, Li K, Cai X, *et al.* A Hollow-structured CuS@ Cu( 2 ) S@ Au nanohybrid: Synergistically enhanced photothermal efficiency and photoswitchable targeting effect for cancer theranostics [ J ]. *Adv Mater*, 2017, 29( 36 ): 1701266.
- [ 16 ] Huang M, Zhao X L, Li F, *et al.* Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>@ MnO<sub>2</sub> core-shell nanostructures for high-performance supercapacitors [ J ]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3( 24 ): 12852–12857.
- [ 17 ] Li K, Li S, Huang F, *et al.* Hierarchical core-shell structures of P-Ni( OH )<sub>2</sub> rods@ MnO<sub>2</sub> nanosheets as high-performance cathode materials for asymmetric supercapacitors [ J ]. *Nanoscale*, 2018, 10( 5 ): 2524–2532.
- [ 18 ] Su Y, Luo B, Zhang J Z. Controllable cobalt oxide/au hierarchically nanostructured electrode for nonenzymatic glucose sensing [ J ]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88( 3 ): 1617–1624.
- [ 19 ] An C, Ni Y, Wang Z, *et al.* Facile fabrication of CuS microflower as a highly durable sodium-ion battery anode [ J ]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5( 5 ): 1045–1052.
- [ 20 ] Yang T, Tian L, Zhou E, *et al.* Design of Ni( OH )<sub>2</sub> nanocages@ MnO<sub>2</sub> nanosheets core-shell architecture to jointly facilitate electrocatalytic dynamic for highly sensitive detection of dopamine [ J ]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 143:111634. ■
- Materials Chemistry and Physics, 2016, 183:571–579.
- [ 12 ] Mendiara T, Abad A, De Diego L F, *et al.* Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier [ J ]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19:322–330.
- [ 13 ] Setlmachowski P, Kopacz A, Legutko P, *et al.* The role of crystallite size of iron oxide catalyst for soot combustion [ J ]. *Catalysis Today*, 2015, 257:111–116.
- [ 14 ] Zheng X, Cao X, Li X, *et al.* Biomass lysine-derived nitrogen-doped carbon hollow cubes via a NaCl crystal template: An efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [ J ]. *Nanoscale*, 2017, 9( 3 ): 1059–1067.
- [ 15 ] Li P, Xie H, Liu Y, *et al.* Molten salt and air induced nitrogen-containing graphitic hierarchical porous biocarbon nanosheets derived from kitchen waste hydrolysis residue for energy storage [ J ]. *Journal of Power Sources*, 2019, 439:227096.
- [ 16 ] Wang Q, Nie Y F, Chen X Y, *et al.* Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200:247–258.
- [ 17 ] 欧阳田. 碳材料的盐辅助制备及其超级电容性能研究 [ D ]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018. ■
- ( 上接第 135 页 )
- [ 4 ] 高奇, 项洪中, 倪良萌, 等. 超级电容器用生物质基活性炭电极材料研究进展 [ J ]. *化工新型材料*, 2022, 50( 3 ): 12–17.
- [ 5 ] 肖谧, 宿玉鹏, 杜伯学. 超级电容器研究进展 [ J ]. *电子元件与材料*, 2019, 38( 9 ): 1–12.
- [ 6 ] Du M, Xu C, Sun J, *et al.* One step synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nitrogen-doped graphene composite as anode materials for lithium ion batteries [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80:302–307.
- [ 7 ] Fang K, Chen J, Zhou X, *et al.* Decorating biomass-derived porous carbon with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrathin film for high-performance supercapacitors [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261:198–205.
- [ 8 ] 田园, 张燕丽, 付起凤, 等. 超级电容器用碳基电极材料的研究进展 [ J ]. *化学与黏合*, 2021, 43( 2 ): 143–145, 152.
- [ 9 ] 朱元元, 程爽, 刘美林. 长循环寿命超级电容器阳极  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO 复合材料的构造和性能研究 [ C ]. 第 18 届全国固态离子学学术会议暨国际电化学储能技术论坛, 中国广西桂林, F, 2016.
- [ 10 ] 李德龙, 刘聪, 姜岚, 等. 铁基层状双金属氢氧化物超级电容器电化学性能的研究 [ J ]. *化学与黏合*, 2016, 38( 3 ): 183–185, 206.
- [ 11 ] Sinan N, Unur E. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive & magnetic properties for supercapacitor applications [ J ].