

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2022.05.006

杉木树皮基活性炭的制备、表征及其电化学性能研究



LUO Lu

罗路¹, 罗凌聪¹, 邓剑平¹, 周亚兰¹, 范毡仔^{1,2}, 赵伟刚^{1*}

(1.福建农林大学材料工程学院,福建福州350018;2.英国布鲁内尔大学
土木工程学院,伦敦UB8 3PH,英国)

摘要:以林业废弃物杉木树皮作原料,通过低温炭化和KOH高温活化两步法制备了具有高表面积和孔隙率的杉木树皮基活性炭并应用于超级电容器电极材料。以碱炭比和活化温度为试验因素,以电流密度0.5 A/g下的质量比电容为响应值,进行中心复合设计(CCD)和响应面分析。研究表明:杉木树皮基活性炭的比表面积最高可达1522 m²/g,最大孔隙可达0.84 cm³/g,此时平均孔径为1.12 nm,且同时存在大量的中孔和微孔。碱炭比和活化温度的交互作用对比电容的影响显著,响应面法优化得到杉木树皮基活性炭最佳制备工艺为:碱炭比值为3,活化温度605 ℃,此条件下炭材料的比电容为185.7 F/g。对优化条件下制备的活性炭进行电化学性能测试发现:在0.5 A/g条件下的最大比电容为188 F/g,且具有良好的倍率性能(85.1%)。

关键词:响应面;杉木树皮;活性炭;电化学;比电容

中图分类号:TQ35;TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-2417(2022)05-0037-08

引文格式:罗路,罗凌聪,邓剑平,等.杉木树皮基活性炭的制备、表征及其电化学性能研究[J].林产化学与工业,2022,42(5):37-44.

Preparation, Characteristics and Electrochemical Performance of Chinese Fir Bark-based Activated Carbon

LUO Lu¹, LUO Lingcong¹, DENG Jianping¹, ZHOU Yalan¹, FAN Mizi^{1,2}, ZHAO Weigang¹

(1.College of Material Engineering,Fujian Agriculture and Forestry University,Fuzhou 350018,China;2.College of Engineering,Design and Physical Sciences,Brunel University,London UB8 3PH,United Kingdom)

Abstract: Fir bark-based activated carbon with high surface area and porosity was prepared from by a two-step method of low-temperature carbonization and KOH high-temperature activation using forestry waste fir bark as precursor, and applied as supercapacitor electrode materials. The central composite design(CCD) and response surface analysis were carried out using alkali carbon ratio and activation temperature as the experimental factors, and the mass specific capacitance at a current density of 0.5 A/g as the response value. The results showed that the specific surface area of fir bark-based activated carbon could reach 1522 m²/g, and the maximum pore volume could reach 0.84 cm³/g. At the same time, the average pore size was 1.12 nm, and a large number of mesopores and micropores was coexisted. The interaction between the alkali carbon ratio and the activation temperature had significant impact on the capacitance. The optimal preparation process of Chinese fir bark activated carbon was obtained by response surface methodology:alkali carbon ratio of 3, and activation temperature of 605 ℃. The specific capacitance of the carbon material under this condition was 185.7 F/g. The electrochemical performance test of the activated carbon prepared under the optimized conditions indicated that the maximum specific capacitance could reach 188 F/g at 0.5 A/g, and it had a good rate capability(85.1%).

Key word: response surface;fir bark;activated carbon;electrochemistry;specific capacitance

随着社会经济和科技的发展,化石能源的过度使用已经引起了严重的环境污染、温室效应和能源危机问题。面对这些问题,各国研究人员将目光转向了绿色、可再生的生物质能源领域^[1]。其中,以电力为动

收稿日期:2021-07-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31971593);福建省自然科学基金(高校联合资金)资助项目(2019J01386)

作者简介:罗路(1992—),男,福建大田人,博士生,主要从事生物质能源与材料的研究工作

*通讯作者:赵伟刚,副教授,硕士生导师,研究领域为生物质基复合材料与多孔炭材料;E-mail:weigang-zhao@fafu.edu.cn.

力的新能源领域受到了广泛关注。超级电容器具有充放电速率快、功率密度高、循环寿命长和化学稳定性好等特性,被认为是生物质能源最有前景的应用之一^[2-3]。电能储存和转换系统在高效和低成本地利用可再生能源方面发挥着至关重要的作用^[4]。电极材料是影响超级电容器性能的关键因素,随着研究的不断开展,越来越多的生物质原料被制备成炭材料并应用于超级电容器。Chen 等^[5]以刀豆壳为原料,KOH 为活化剂制备氮掺杂活性炭并用于超级电容器,在 0.5 A/g 条件下得到最大比电容为 211 F/g。韩尊强等^[6]以竹子为原料,采用 KOH 活化剂制备超级电容器用活性炭。Teo 等^[7]以稻壳为原料,KOH 为活化剂制备了高比表面积($>2\ 500\ \text{m}^2/\text{g}$)超级电容器用活性炭。Luo 等^[8]以白千层树皮为原料,采用 KOH 为活化剂制备得到具有高比电容的活性炭。虽然炭基超级电容器具有良好的稳定性和优异的循环使用性能,但也存在比电容和能量密度低的问题,该问题严重限制了炭基超级电容器的推广与使用。因此,开发出具有高比电容的超级电容器用炭材料是非常迫切的。目前以树皮为原料的报道还比较少,而对不同种类生物质原料的研究也显得尤为重要。我国木材资源丰富且种类繁多,杉木是中国特有的树种,是与中国南方环境相适应的重要速生树种,每年都有大量杉木树皮产生,这些树皮会被当作林业废弃物焚烧,浪费资源的同时还会污染环境^[9-10]。利用树皮作为碳源,合成超级电容器电极活性炭材料具有重要意义。因此,本研究以林业废弃物杉木树皮为原料,通过低温炭化和 KOH 高温活化制备了具有高比表面积和大孔容的多孔活性炭;采用响应面法优化活化温度和碱炭比与比电容之间的关系,并获得最优的工艺参数,进一步探讨了最佳工艺条件下杉木树皮基活性炭的电化学特性,以期制备得到高比电容的超级电容器用活性炭材料。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

杉木树皮取自福建某林场,首先对其进行冲洗去除表面污渍,然后于 105 °C 条件下干燥 24 h,最后将杉木树皮研磨并过筛,以获得粒径约 2 mm 的粉末。KOH(85%)、HCl(36%~38%)、N-甲基吡咯烷酮(NMP),均为市售分析纯;聚偏二氟乙烯(PVDF)、泡沫镍、乙炔黑,赛博电化学材料网。

ASAP 2020 HD88 全自动物理吸附仪,美国麦克公司;KDF 80-plus 气氛式马弗炉,日本 KDF 公司;Hitachi S3400 场发射扫描电镜(SEM),日本电子株式会社;JEOL JEM-2100 透射电镜(TEM),日本电子株式会社;Vario EL Cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司;ENNIUM 电化学工作站,德国 Zahner 公司。

1.2 杉木树皮基活性炭的制备

将杉木树皮粉末放在陶瓷坩埚中,置于氮气环境的马弗炉中,在 450 °C 下恒温 1 h,冷却后将所得的碳质前驱体与 KOH 在镍坩埚中按不同比例混合,置于氮气流速为 500 mL/min 的马弗炉中,以 3 °C/min 的升温速率从室温升至 500~700 °C 并保温 2 h。将所得活性炭用 HCl 冲洗 2 次,然后用水洗涤直到水的 pH 值稳定。在 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h,得到杉木树皮基活性炭。将样品命名为 FB x - y ,其中 x 表示碱炭比, y 表示活化温度。

1.3 杉木树皮基活性炭的孔结构和表面形貌分析

采用全自动物理吸附仪测定样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。首先,将样品在 250 °C 条件下脱气 20 h;然后,进行液氮环境(-196 °C)下的氮气吸附-脱附等温线测试;最后,根据 BET 方程计算活性炭的 BET 比表面积(S_{BET}),通过密度泛函理论(DFT)计算活性炭的孔径分布^[11-12]。利用 SEM 和 TEM 分析杉木树皮和杉木树皮基活性炭的表面形貌变化。通过元素分析仪测定炭材料中各元素的组成情况。

1.4 响应面优化试验

以活化温度(X_1)和 KOH 与炭化树皮的质量比(碱炭比, X_2)为试验因素,以电流密度 0.5 A/g 下的质量比电容为响应值,利用 Design-Expert 12 软件进行中心复合设计(CCD)和响应面设计,选用 2 因素 3 阶 $n=13$ 实验,中心点重复次数为 5 次。

1.5 超级电容器电极的制备

将制备得到的杉木树皮基活性炭与乙炔黑、PVDF 按质量比 8:1:1 混合,加入适量分散剂 NMP

研磨均匀,将浆料均匀涂覆在1 cm×2 cm的泡沫镍上,置于85 ℃烘箱干燥6 h,经过10 MPa 辊压机辊压后得到工作电极,每个电极片上的活性物质负载量为2.5~3.0 mg。

1.6 电化学性能测试

采用三电极体系,在6 mol/L KOH 电解液中测试杉木树皮基活性炭材料的电化学性能。以铂片为对电极,汞-氧化汞电极为参比电极,利用ENNIUM 电化学工作站测试杉木树皮基活性炭电极材料的循环伏安(CV)曲线和恒电流充/放电(GCD)曲线。其中CV 测试电势窗口为-1~0 V,扫描速率为2~100 mV/s,GCD 电势窗口为-1~0 V,电流密度为0.5~10 A/g。通过GCD 曲线计算杉木树皮基活性炭材料的质量比电容,计算公式如下^[13]:

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

式中: C_m —电极材料的质量比电容,F/g; I —放电电流,A; Δt —放电时间,s; m —活性物质的负载量,g; ΔV —放电电势窗口,V。

2 结果与讨论

2.1 活性炭结构表征和形貌分析

2.1.1 孔结构分析 杉木树皮基活性炭的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布见图1。从图1(a)可以观察到,在相对压力较低($P/P_0 < 0.4$)时, N_2 吸附量急剧增加, N_2 吸附-脱附等温线重合,说明炭材料内部存在大量微孔,发生单分子层吸附^[14]。当 $P/P_0 > 0.4$ 时,由于毛细凝聚作用,吸附等温线与脱附等温线分离,形成了明显的滞后回环,表明活性炭同时具有发达的中孔。滞后环属H1型,说明活性炭具有宽尺寸分布的中孔并在其中发生毛细凝聚^[15]。从图1(b)可以看到,杉木树皮活性炭的孔径主要分布在0.5~4 nm之间,这也印证了吸附等温线的结果,即活性炭中同时存在大量的微孔和中孔。

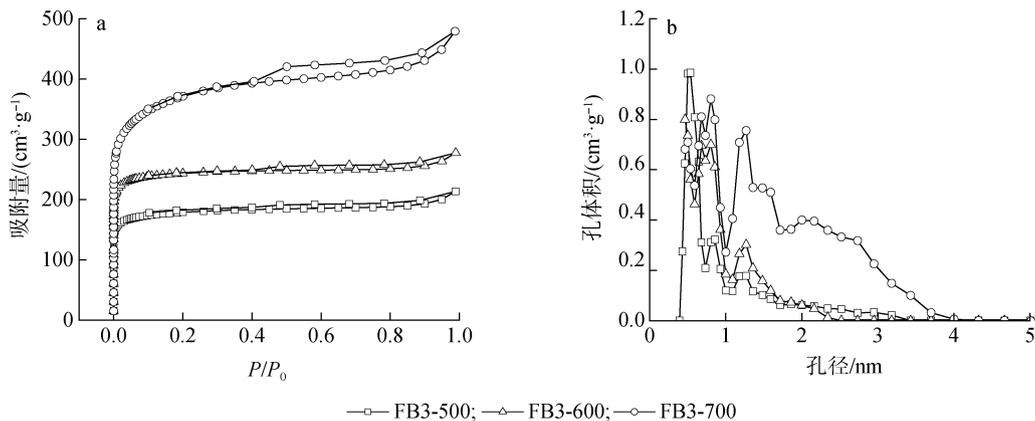


图1 杉木树皮基活性炭的氮气吸附-脱附曲线(a)和孔径分布(b)

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of activated carbon from fir bark

表1列出了所有样品详细的孔结构参数。从表1数据可以看到,当碱炭比值相同时,随着活化温度从500 ℃升高到700 ℃,杉木树皮基活性炭的比表面积急剧增大,最大可达1 522 m²/g,同时总孔容和微孔孔容也表现出相同的增加趋势,最大总孔容为0.84 cm³/g,微孔孔容为0.56 cm³/g。这是因为在KOH活化过程中,新的微孔的形成和原有孔隙的扩孔是孔隙发展的2个途径,而较高的活化温度有利于KOH与炭材料进一步反应,提高比表面积和孔容。当活化温度为500 ℃或者600 ℃时,比表面积和微孔孔容都随着碱炭比的增大而增大,但是总孔容基本保持不变。这可能是由于在此温度范围内,活化温度不是很高,KOH与炭材料反应生成部分新的微孔或将小微孔扩大到更大的微孔,破坏了部分中孔结构,中孔孔容略微减小,从而导致微孔比例升高。而当活化温度升高至700 ℃时,比表面积和孔容随着碱炭比增大而减小,这可能是由于在高温条件下,活化剂在造孔的同时进入炭材料内部,反应过于剧烈,导致炭材料部分孔结构坍塌,比表面积和孔容减小^[16]。同时在活化温度700 ℃下,活化反应剧烈,扩孔作用更显著,微孔扩孔成为中孔,导致微孔比例下降。与相关文献比较发现,本研究制备的活性炭

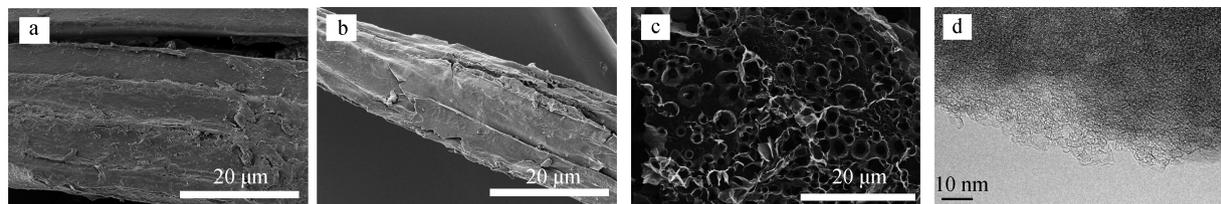
不仅同时存在微孔和介孔结构,而且微孔率极高,最高可达89%。Luo等^[8]以白千层树皮为原料,ZnO为活化剂制备的活性炭以中孔为主,微孔率仅14%。Zhu等^[17]以银杏叶为碳源,以KOH为活化剂,制备的活性炭比表面积仅835.4 m²/g,微孔率仅68%。Zhu等^[18]以泡桐锯末为原料,KOH为活化剂制备得到的活性炭最高微孔率仅57.7%。而炭材料的电化学性能不仅与介孔有关,微孔也起着至关重要的作用。微孔提供了更多的接触面积和活性位点,同时还可以改善电解质对活性物质的润湿性,而介孔则充当“快速通道”,有助于电解质在微孔中的运输,从而提高微孔整体的利用率,二者缺一不可。

表1 杉木树皮基活性炭样品的孔结构参数

Table 1 The pore structure parameters of the activated carbon from fir bark

| 样品 sample | 活化温度/℃ activation temp. | 碱炭比值 alkali carbon ratio | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) S _{BET} | 总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹) total pore volume | 微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹) micropore volume | 中孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹) mesopore volume | 微孔比例 micropore ratio | 平均孔径/nm average pore size |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|---|--|--|---|----------------------------|---------------------------------|
| FB2-500 | 500 | 2 | 507 | 0.31 | 0.21 | 0.10 | 0.68 | 0.88 |
| FB3-500 | 500 | 3 | 698 | 0.33 | 0.27 | 0.06 | 0.82 | 0.60 |
| FB4-500 | 500 | 4 | 724 | 0.33 | 0.29 | 0.04 | 0.88 | 0.59 |
| FB2-600 | 600 | 2 | 846 | 0.42 | 0.34 | 0.08 | 0.81 | 0.62 |
| FB3-600 | 600 | 3 | 969 | 0.43 | 0.37 | 0.06 | 0.86 | 0.59 |
| FB4-600 | 600 | 4 | 974 | 0.43 | 0.38 | 0.05 | 0.89 | 0.62 |
| FB2-700 | 700 | 2 | 1 522 | 0.84 | 0.56 | 0.28 | 0.67 | 1.12 |
| FB3-700 | 700 | 3 | 1 377 | 0.74 | 0.51 | 0.23 | 0.69 | 0.99 |
| FB4-700 | 700 | 4 | 1 242 | 0.57 | 0.47 | 0.10 | 0.83 | 0.80 |

2.1.2 SEM和TEM分析 杉木树皮、炭化杉木树皮和杉木树皮基活性炭的扫描电镜和透射电镜图如图2所示。从图2(a)可以观察到,杉木树皮表面覆盖有一层粗糙物质,没有明显的孔隙结构。由图2(b)可知,杉木树皮经过低温炭化后,表面的粗糙物质被去除,变得更为光滑,同时有部分裂纹和断痕产生,但也没有明显孔隙产生。由图2(c)可知,炭化后的杉木树皮经过进一步高温活化处理后,表面产生了大量尺寸不等的孔隙,形成了具有三维网状结构的活性炭,提高了比表面积和孔容,有利于电解液流通和电解质离子的吸附,有利于提高炭材料的电荷储存能力^[19]。进一步使用透射电镜对杉木树皮基活性炭进行表面结构分析,结果见图2(d)。从图中可以清楚观察到大量分散的蠕虫状斑点,说明炭材料存在纳米级的微孔结构,这与氮气吸附-脱附等温线的分析结果一致。



a. 树皮 bark, SEM; b. 炭化树皮 carbonized bark (450 °C), SEM; c. FB3-600, SEM; d. FB3-600, TEM

图2 杉木树皮及其衍生炭的扫描电镜和透射电镜

Fig. 2 SEM and TEM images of fir bark and its derived carbon

2.2 活性炭表面化学性质分析

杉木树皮、炭化杉木树皮和不同条件下制备杉木树皮基活性炭的元素分析结果见表2。

表2 样品元素分析

Table 2 The elemental analysis of the sample

| 元素 elemental | 树皮 bark | 炭化树皮 carbonized bark | FB3-500 | FB3-600 | FB2-700 | FB3-700 | FB4-700 | % |
|-----------------|------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---|
| N | 5.33 | 3.20 | 1.60 | 1.40 | 1.10 | 1.00 | 1.00 | |
| O | 40.49 | 20.52 | 12.87 | 7.98 | 5.21 | 3.60 | 2.61 | |

从表2可以观察到,在炭化过程中,O从40.49%减少到20.52%,N从5.33%减少到3.20%。经过高温活化后,FB4-700的O和N进一步下降到2.61%和1.0%。活化温度对活性炭表面元素含量有显著的影响,随着活化温度的升高,活性炭会发生更强的脱氢和分子间脱水反应,导致活性炭的O、N元素含量降低。同时,改变碱炭比也会影响活性炭的N和O含量。随着碱炭比增大,活性炭的N和O元素含量不断降低。由于活化是一个脱水、脱氮和脱羧过程,过量的KOH处理不仅破坏了孔结构,而且也去除了更多的杂原子。

2.3 响应面试验分析

2.3.1 响应面试验设计与模型分析 设计2因素3水平的响应面试验,共13组试验,结果见表3。

表3 CCD 试验设计及结果

Table 3 CCD experimental design and results

| 序号 No. | X_1 活化温度/°C activation temp. | X_2 碱炭比值(g:g) alkali carbon ratio | 比电容/(F·g ⁻¹) specific capacitance |
|-----------|--------------------------------------|---|---|
| 1 | 600 | 2 | 150 |
| 2 | 600 | 3 | 182 |
| 3 | 600 | 3 | 181 |
| 4 | 500 | 4 | 154 |
| 5 | 600 | 3 | 182 |
| 6 | 700 | 2 | 161 |
| 7 | 700 | 3 | 159 |
| 8 | 700 | 4 | 134 |
| 9 | 500 | 2 | 125 |
| 10 | 600 | 4 | 163 |
| 11 | 500 | 3 | 160 |
| 12 | 600 | 3 | 181 |
| 13 | 600 | 3 | 180 |

将得到的试验数据进行多项拟合,得到以质量比电容(Y)为目标函数的二次回归方程:

$$Y = -1\,025.551\,72 + 2.867\,76X_1 + 225.637\,93X_2 - 0.140\,00X_1X_2 - 0.002\,019X_1^2 - 23.189\,66X_2^2$$

对所得模型进行方差分析从而确定模型和回归系数的显著性,结果见表4。由表可知,模型的 F 值为27.34, P 值为 $0.000\,2 < 0.001$,表明模型是极显著的,用该模型来拟合数据并预测杉木树皮基活性炭材料的最佳制备条件是可行的。

表4 回归模型的方差分析

Table 4 Analysis of variance of the regression model

| 方差来源 source of variance | 平方和 sum of squares | 自由度 degree of freedom | 均方 mean square | F 值 F value | P 值 P value | 显著性 ¹⁾ significant |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 模型 model | 5 065.78 | 5 | 1 013.16 | 27.34 | 0.000 2 | *** |
| X_1 | 37.50 | 1 | 37.50 | 1.01 | 0.348 0 | |
| X_2 | 37.50 | 1 | 37.50 | 1.01 | 0.348 0 | |
| X_1X_2 | 784.00 | 1 | 784.00 | 21.15 | 0.002 5 | ** |
| X_1^2 | 1 125.81 | 1 | 1 125.81 | 30.37 | 0.000 9 | *** |
| X_2^2 | 1 485.24 | 1 | 1 485.24 | 40.07 | 0.000 4 | *** |
| 残差 residual | 259.45 | 7 | 37.06 | | | |
| 失拟项 lack of fit | 208.25 | 3 | 69.42 | 5.42 | 0.068 0 | |
| 纯误差 pure error | 51.20 | 4 | 12.80 | | | |
| 总变异 total variation | 5 325.23 | 12 | | | | |

从表4还可以看出, X_1^2 和 X_2^2 的 P 值都小于0.001,说明这两项对杉木树皮基活性炭比电容的影响极显著。从交互作用项 X_1X_2 来看, P 值为0.002 5,说明交互作用对比电容的影响显著。失拟项表示所采用模型与实验数据拟合的程度, P 值为0.068 0,失拟性不显著,说明采用的模型拟合度好,能很好地反映实验结果。同时,模型的复相关系数 $R^2 = 0.951\,3$,校正相关系数 $R_{Adj}^2 = 0.916\,5$,也说明了模型与实验数据拟合度好。

等高线图及3D图可以直观地反映出每个试验因素对比电容的影响程度^[20]。等高线越密集,说明交互作用越强;椭圆形说明交互作用较强,圆形说明交互作用较弱。碱炭比值和活化温度的交互影响如图3所示,从图3的等高线可以看出,存在完整的椭圆,表明碱炭比和活化温度的交互作用显著。当活化温度较低且保持不变时,比电容随着碱炭比的增大而增大,这是由于增大碱炭比提高了炭材料的比表

面积和孔容,提供了更多的活性位点,使得比电容增大;当碱炭比进一步增大时,微孔比例增加,中孔孔容减小,进入中孔的电解液受到限制,内部的微孔没有得到充分利用,导致比电容降低。当温度达到 700 °C 时,过大的碱炭比会产生剧烈的反应,导致炭材料的孔结构坍塌,比表面积和孔容减小,使比电容呈下降趋势。当碱炭比不变时,升高温度有利于炭材料的造孔作用和扩孔作用,进而提高比表面积和孔容,提高炭材料的比电容。但在碱炭比较大时,过高的温度会破坏炭材料的孔结构,使比电容减小。

2.3.2 工艺参数优化 利用 Design-Expert 12 软件对杉木树皮基活性炭在 0.5 A/g 电流密度下的比电容值拟合得到的二次多项回归方程进行最大值求解,得到模型预测值的极值点,即最佳的杉木树皮基活性炭制备条件:碱炭比值

3.04,活化温度 605 °C,此时活性炭的比电容响应值为 185 F/g。为了验证模型优化结果的准确性,采用预测的最佳制备条件(为操作方便,碱炭比取整数 3)制备了杉木树皮基活性炭,并测试了电化学性能,3 组平行实验得到的比电容值分别为 186、188、183 F/g,平均值为 185.7 F/g,与模型预测值的误差仅 0.38%,实验值与预测值基本相符,说明该模型的预测结果可靠。与相关的文献进行比较发现,本研究所制备的杉木树皮基活性炭作为超级电容器的电极材料,具有相近、甚至更优的电容性能,比如废报纸基活性炭(180 F/g, 2 mV/s)^[21]、莲花叶基活性炭(156 F/g, 5 mV/s)^[22]、稻壳基活性炭(110 F/g, 0.1 A/g)^[23]、香蒲基活性炭(127 F/g, 0.5 A/g)^[24]、豆壳基活性炭(119 F/g, 0.5 A/g)^[25]。

2.4 活性炭的电化学性能测试

对优化样品的电化学性能进行分析,从图 4(a)的循环伏安(CV)曲线可以观察到,不同扫描速率下得到的 CV 曲线呈现出类矩形的形状,说明炭材料以双电层电容为主。

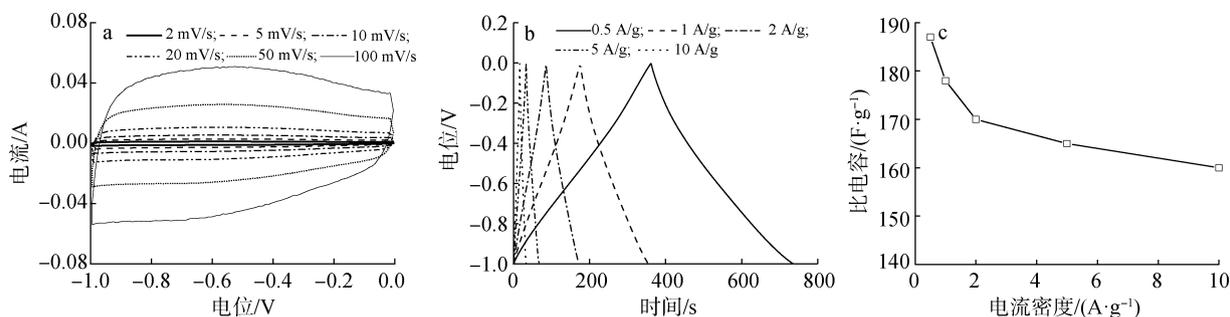


图4 杉木树皮基活性炭的 CV 曲线(a)、GCD 曲线(b)和倍率性能(c)

Fig.4 CV curve(a), GCD curve(b) and charge-discharge rate performance(c) of activated carbon derived from fir bark

虽然在 -0.2 ~ -0.8 V 电位区间存在宽驼峰,但是仅在高扫描速率下才较为明显,这主要归因于杉木树皮基活性炭材料中存在少量的 N 和 O 杂原子^[26-27]。如前所述,生物质原料杉木树皮作为原料,其化学元素组成中,除了 C 元素之外,还存在部分的 N 和 O 元素,从而导致最终制备的活性炭也必然会有部分杂原子残留,但是经过后续的高温炭化和活化工艺后,其杂原子含量逐渐降低。当扫描速率从 2 mV/s 增大到 100 mV/s 时, CV 曲线仍能保持良好的对称性和类矩形形状,表明其具有良好的倍率性能。杉木树皮基活性炭的恒流充/放电(GCD)曲线见图 4(b),从图中可以发现 GCD 曲线呈现线性和对称形状,与等腰三角形的偏差很小,表明双电层电容和赝电容具有良好电化学可逆性。同时可以观察到, GCD 曲线没有明显的电压降,表明炭材料的内电阻较小^[28]。根据 GCD 曲线的放电时间计算材料的比电容,结果见图 4(c)。由图可知,在电流密度为 0.5 A/g 时可以得到最大比电容 188 F/g;随着电流密度的增大,比电容逐渐减小,在 10 A/g 电流密度条件下,材料的比电容仍能保持 160 F/g,表现出优异

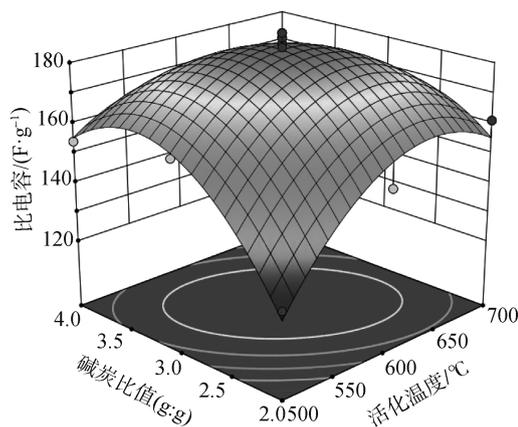


图3 响应面图和相应的等高线

Fig.3 Response surface map and corresponding contour map

的倍率性能(85.1%)。

3 结论

3.1 以林业废弃物杉木树皮为原料,通过低温炭化和 KOH 高温活化制备具有高比表面积和孔隙率的活性炭材料,孔结构和形貌分析结果表明:杉木树皮基活性炭的比表面积最高可达 $1\,522\text{ m}^2/\text{g}$,最大孔隙可达 $0.84\text{ cm}^3/\text{g}$,此时平均孔径为 1.12 nm 。该炭材料中同时存在大量的中孔和微孔,大量孔隙结构的存在有利于电解液的流通和离子吸附,从而提高材料的比电容值。

3.2 通过响应面试验优化了杉木树皮基活性炭的制备工艺条件,结果表明:碱炭比和活化温度的交互作用对活性炭质量比电容的影响显著,优化的工艺条件为碱炭比值 3、活化温度 $605\text{ }^\circ\text{C}$,此条件下材料的质量比电容达到 185.7 F/g 。

3.3 将优化条件下制备的杉木树皮基活性炭作为超级电容器电极材料,电化学性能测试结果表明:在 0.5 A/g 条件下的最大质量比电容为 188 F/g ,同时具有良好的电化学可逆性和倍率性能。杉木树皮基活性炭具有良好的电化学储能特性,为杉木树皮的高值化利用提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] ZHOU Y B, REN J, XIA L, et al. Waste soybean dreg-derived N/O co-doped hierarchical porous carbon for high performance supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 284: 336–345.
- [2] ZHAO Z C, XIE Y B. Electrochemical supercapacitor performance of boron and nitrogen codoped porous carbon nanowires [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400: 264–276.
- [3] LUO L, ZHOU Y L, YAN W, et al. Two-step synthesis of B and N co-doped porous carbon composites by microwave-assisted hydrothermal and pyrolysis process for supercapacitor application [J/OL]. *Electrochimica Acta*, 2020, 360: 137010 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137010>.
- [4] ZHAO W, LUO L, WU X, et al. Facile and low-cost heteroatom-doped activated biocarbons derived from fir bark for electrochemical capacitors [J]. *Wood Science and Technology*, 2019, 53: 227–248.
- [5] CHEN T, ZHOU Y, LUO L, et al. Preparation and characterization of heteroatom self-doped activated biocarbons as hydrogen storage and supercapacitor electrode materials [J/OL]. *Electrochimica Acta*, 2019, 325: 134941 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134941>.
- [6] 韩尊强, 钟伟婷, 王堃. 氮掺杂竹炭基超级电容器电极材料制备与表征 [J]. *林业工程学报*, 2020, 5(5): 76–83.
HAN Z Q, ZHONG W T, WANG K. Preparation and characterization of nitrogen-doped bamboo charcoal supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020, 5(5): 76–83.
- [7] TEO E, 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.
- [8] LUO Q P, HUANG L, GAO X, et al. Activated carbon derived from melaleuca barks for outstanding high-rate supercapacitors [J/OL]. *Nanotechnology*, 2015, 26: 304004 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/30/304004>.
- [9] YU F, YE Z H, CHEN W R, et al. Plane tree bark-derived mesopore-dominant hierarchical carbon for high-voltage supercapacitors [J/OL]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145190 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145190>.
- [10] LUO Q P, HUANG L, GAO X, et al. Activated carbon derived from melaleuca barks for outstanding high-rate supercapacitors [J/OL]. *Nanotechnology*, 2015, 26(30): 304004 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/30/304004>.
- [11] BRUNAUER S, EMMET P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309–319.
- [12] TARAZONA P. Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches [J]. *Surface Science*, 1995, 331: 989–994.
- [13] YU S, JUN M, SATOSHI I, et al. Nitrogen-doped biomass/polymer composite porous carbons for high performance supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 364: 374–382.
- [14] 陈俊英, 冯向应, 史召霞, 等. 响应面法优化混合活化剂制备脱硅稻壳基活性炭 [J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2015, 36(2): 120–124.
CHEN J Y, FENG X Y, SHI Z X, et al. Optimization of activated carbon preparation from desilicon rice husk via compound agents by response surface methodology [J]. *Journal of Zhengzhou University (Engineering Science)*, 2015, 36(2): 120–124.
- [15] 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.

- [16] LUO L, CHEN T, LI Z, et al. Heteroatom self-doped activated biocarbons from fir bark and their excellent performance for carbon dioxide adsorption[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 25: 89–98.
- [17] ZHU X Q, YU S, XU K T, et al. Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 181: 36–45.
- [18] ZHU X L, WANG P Y, PENG C, et al. Activated carbon produced from paulownia sawdust for high-performance CO₂ sorbents[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(6): 929–932.
- [19] WEI H G, WANG H, LI A, et al. Advanced porous hierarchical activated carbon derived from agricultural wastes toward high performance supercapacitors[J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153111 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153111>.
- [20] 何为, 薛卫东, 唐斌. 优化试验设计方法及数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
HE W, XUE W D, TANG B. *Optimized Experimental Design Method and Data Analysis*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [21] KALPANA D, CHO S H, LEE S B, et al. Recycled waste paper: A new source of raw material for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 587–591.
- [22] ZHANG Y, LIU S S, ZHENG X Y, et al. Biomass organs control the porosity of their pyrolyzed carbon[J/OL]. *Advance Function Materials*, 2016, 27(3): 1604687 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604687>.
- [23] ZHANG W L, LIN N, LIU D B, et al. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications[J]. *Energy*, 2017, 128: 618–625.
- [24] YU M, HAN Y Y, LI J, et al. CO₂-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 493–502.
- [25] ZHOU Y L, YAN W, YU X Y, et al. Boron and nitrogen co-doped porous carbon for supercapacitors: A comparison between a microwave-assisted and a conventional hydrothermal process[J/OL]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101706 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101706>.
- [26] MA Y J, ZHANG X G, LIANG Z, et al. B/P/N/O co-doped hierarchical porous carbon nanofiber self-standing film with high volumetric and gravimetric capacitance performances for aqueous supercapacitors[J/OL]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337: 135800 [2021-06-07]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135800>.
- [27] 喻伯鸣, 杜珂, 敖日格勒. 木质素基多孔纳米碳纤维在超级电容器电极材料中的应用[J]. *造纸科学与技术*, 2018, 37(3): 25–32.
YU B M, DU K, AORI G L. Porous carbon nanofibers as an electrodematerials for supercapacitors[J]. *Paper Science and Technology*, 2018, 37(3): 25–32.
- [28] WAN L, XIAO R, LIU J X, et al. A novel strategy to prepare N, S-codoped porous carbons derived from barley with high surface area for supercapacitors[J/OL]. *Applied Surface Science*, 2020, 518: 146265 [2021-05-10]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146265>.