

[补充信息]

一步法构筑石墨化多级孔碳材料及其超级电容储能性能研究

周柯, 王晓明[✉], 金庆忍, 常彬彬[✉]

广西电网有限责任公司电力科学研究院, 南宁 530023

[Supplementary Information]

One-step Synthesis of Graphitized Hierarchical Porous Carbons and Its Supercapacitive Energy Storage Performance Study

ZHOU Ke, WANG Xiaoming[✉], JIN Qingren, CHANG Binbin[✉]

Electric Power Research Institute of Guangxi Power Grid Co., Ltd., Nanning 530023, China

材料与试剂

高铁酸钾(K_2FeO_4 , 上海阿拉丁试剂有限公司), 氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 上海阿拉丁试剂有限公司), 氢氧化钾(KOH, 天津科密欧试剂有限公司), 聚四氟乙烯乳液(日本大金 PTFE 乳液, 60wt%, 苏州四氟新材料有限公司), 碳黑(天津艾维信化工科技有限公司), 废弃杨树木材(取自本地)。

石墨化分级多孔碳电极材料的制备

收集的废弃杨树木材经无水乙醇浸泡过夜, 去除表面附着的杂质, 然后放入 60 °C 烘箱干燥过夜。称取约 10 g 干燥的废弃木材, 置于方舟中, 随后放入管式炉 (MX-1100 型, 合肥科晶有限公司) 中, 在 N_2 下 (气流量 30 mL min^{-1}), 以 5 °C min^{-1} 的升温速率加热至 400 °C, 恒温煅烧 2 h 后, 自然冷却至室温。最后, 将所得到的黑色粉末作为生物质碳前驱体。

准确称取 3.0 g 上述预碳化得到的前驱体材料, 分散于 60 mL 的 K_2FeO_4 (0.1 M) 的水溶液中, 持续搅拌混合 8 h 后, 经旋转蒸发去除水溶剂, 放入 60 °C 真空烘箱中烘干过夜。随后, 将干燥的混合物放置于方舟中, 在 N_2 下 (气流量 30 mL min^{-1}), 以 5 °C min^{-1} 的升温速率加热至 900 °C, 恒温煅烧 2 h, 自然冷却至

室温。取出产物后, 用 2 M 盐酸溶液浸泡过夜, 然后用去离子水反复洗涤至中性, 置于 70 °C 干燥箱内干燥 8 h, 得到石墨化分级多孔碳材料, 命名为 GPC。

作为对比材料, 称取 3.0 g 预碳化前躯体材料, 分别分散于 60 mL 的 KOH (0.2 M) 和 FeCl₃·6H₂O (0.1 M) 的水溶液中, 持续搅拌混合 8 h, 其它制备步骤同 GPC 制备步骤一致, 分别得到多孔碳和石墨化碳材料, 分别命名为 PC 和 GC。

电化学测试

将步骤上述制备得到的电极材料与超导碳黑、PTFE 乳液按照 8:1:1 的质量比混合, 用乙醇作为溶剂, 搅拌过夜使其混合均匀。然后, 将混合均匀的泥浆均匀地涂覆在泡沫镍 (1cm×1cm) 或者碳纸 (1cm×1cm) 上, 放入真空干燥箱内 80 °C 烘干。在辊压机 10 MPa 压力下按压 60 s, 得到工作电极。每个工作电极上的活性物质的质量约为 2~3 mg。所有的电化学测试, 包括循环伏安曲线 (CV)、恒流充放电曲线 (GCD) 和电化学阻抗 (EIS) 测试, 都在电化学工作站 (CHI760E, 上海辰华仪器有限公司) 上完成。阻抗测试的频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 开路电压, 交流信号振幅为 5 mV。

三电极测试体系, 根据公式 (1) 由 GCD 曲线计算电极的质量比电容 (C_{sp} , F g⁻¹)。

$$C_{sp} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中, C_{sp} 为单电极的比电容, F g⁻¹; I 是放电电流, A; t 代表放电时间, s; m 指工作电极上的活性材料的质量; V 指放电电压。

两电极测试体系, 根据公式 (2) 由 GCD 曲线计算电极的质量比电容。

$$C_{sp} = \frac{4I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

根据公式 (3) 和 (4) 分别计算电极材料的能量密度 (E , Wh kg⁻¹) 和功率密度 (P , W kg⁻¹)。

$$E = \frac{1}{8} C_{sp} V^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (4)$$

材料表征

采用场发射扫描电子显微镜（美国 FEI 公司 Quanta 250 FEG）、透射电子显微镜（美国 FEI 公司 Tecnai G2 20）对材料的微观形貌进行表征。采用 X 射线粉末衍射仪（德国 Bruker D8）测定样品的晶体结构。采用共聚焦显微拉曼光谱仪（Raman, LabRam HREvolution）对样品进行表征。采用傅里叶红外光谱仪（美国 Thermo scientific Nicolet IS5）分析材料表面的元素及官能团组成。采用 ASAP 2020HD88 型（美国麦克公司）全自动物理化学吸附仪分析材料的比表面积和孔径分布。

三电极测试性能比较图

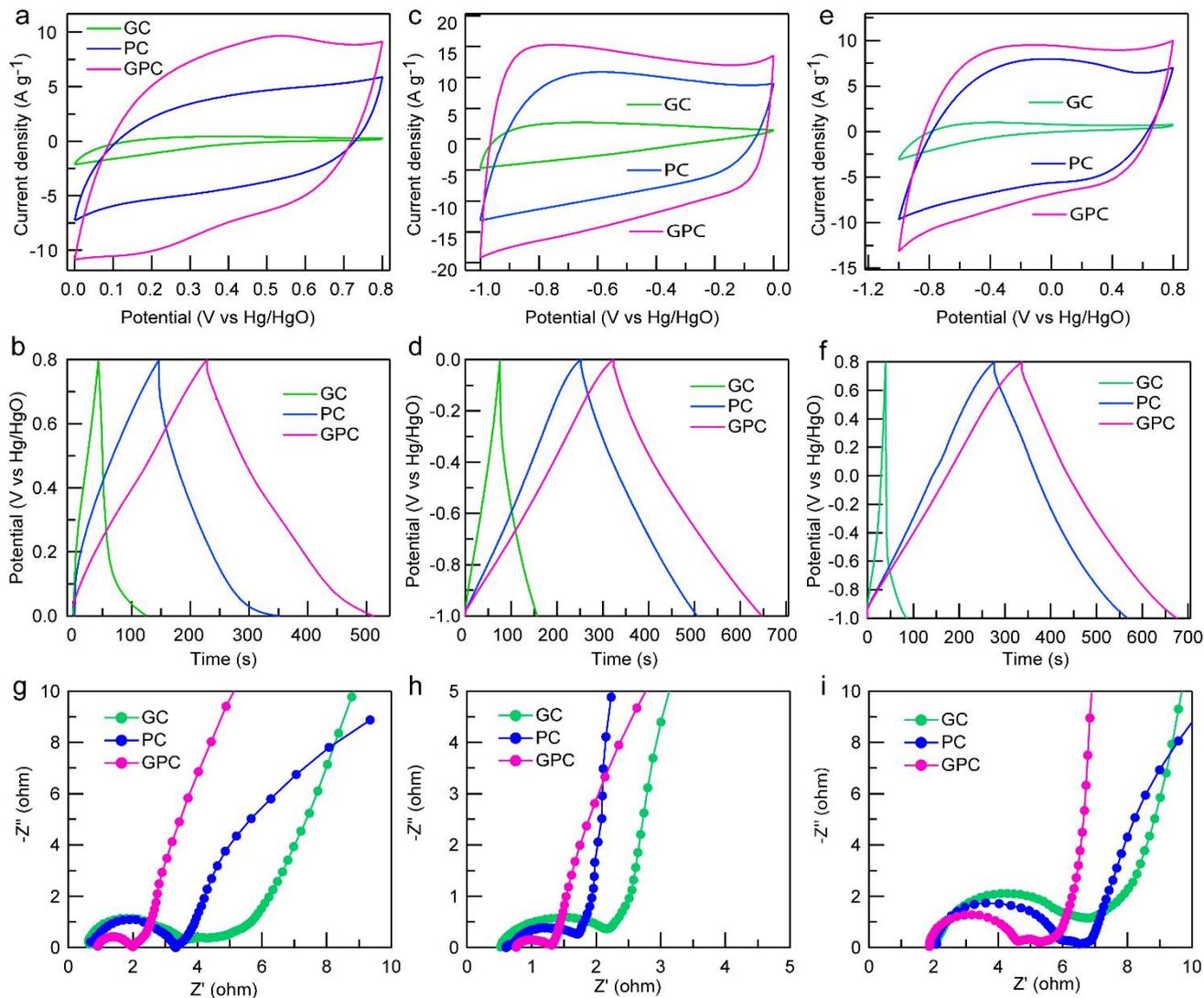


图 S1 三电极测试系统测试的 GC, PC 和 GPC 样品在不同电解液中的电化学电容性能(a)和(b)分别是 1 M H₂SO₄ 电解液中的 CV 和 GCD 曲线, (c)和(d)分别为 6 M KOH 电解液中的 CV 和 GCD 曲线, (e)和(f)分别为 0.5 M Na₂SO₄ 电解液中的 CV 和 GCD 曲线, (g-i)分别为在 1 M H₂SO₄, 6 M KOH 和 0.5 M Na₂SO₄ 电解液中的电化学阻抗图谱

Fig. S1 Electrochemical capacitive behaviors of GC, PC and GPC samples in different electrolytes using a three-electrode system: (a) CV curves at 50 mV s⁻¹ in 1 M H₂SO₄; (b) GCD profiles at 1 A g⁻¹ in 1 M H₂SO₄; (c) CV curves at 50 mV s⁻¹ in 6 M KOH; (d) GCD profiles at 1 A g⁻¹ in 6 M KOH; (e) CV curves at 50 mV s⁻¹ in 0.5 M Na₂SO₄; (f) GCD curves at 1 A g⁻¹ in 0.5 M Na₂SO₄; electrochemical impedance spectra in in different aqueous electrolytes: (g) in 1 M H₂SO₄ electrolyte, (h) in 6 M KOH electrolyte, (i) in 0.5 M Na₂SO₄ electrolyte.

不同多孔碳基电极材料电化学性能比较

表 S1 不同生物质衍生的多孔碳材料电化学电容性能比较

Table S1 The comparison of electrochemical capacitive performance of various biomass-derived porous carbons

| 生物质 | 电容量 (F g ⁻¹) | 电流密度 | 电解液 | E (Wh kg ⁻¹) | P (W kg ⁻¹) | 电解液 |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 木屑 ^[S1] | 169.4 | 0.5 A g ⁻¹ | 1 M H ₂ SO ₄ | 10.6 | 224.8 | 1 M H ₂ SO ₄ |
| 稻秆 ^[S2] | 156 | 0.5 A g ⁻¹ | 1 M H ₂ SO ₄ | 7.8 | 150.2 | 1 M H ₂ SO ₄ |
| 高粱秆 ^[S3] | 216.5 | 0.5 A g ⁻¹ | 2M KOH | 9.77 | 225.3 | 0.5 M Na ₂ SO ₄ |
| 玉米棒芯 ^[S4] | 120 | 1 A g ⁻¹ | 6 M KOH | 5.3 | 8276 | 6 M KOH |
| 豆浆渣 ^[S5] | 240.7 | 1 A g ⁻¹ | 6 M KOH | 10.2 | 351 | KOH/PVA |
| 椰子壳 ^[S6] | 271 | 1 A g ⁻¹ | 6 M KOH | 13.5 | 360.1 | 0.5 M Na ₂ SO ₄ |
| 豌豆壳 ^[S7] | 202 | 0.5 A g ⁻¹ | 6 M KOH | - | - | - |
| 杨絮 ^[S8] | 280 | 1 A g ⁻¹ | 6 M KOH | 13.3 | 720 | 6 M KOH |
| 玉米秸秆 ^[S9] | 230 | 0.5A g ⁻¹ | 6 M KOH | 16 | 450.4 | 0.5 M Na ₂ SO ₄ |
| 棉花 ^[S10] | 221.7 | 0.3 A g ⁻¹ | 3 M KOH | - | - | - |
| | 354.8 | | 1 M H ₂ SO ₄ | - | - | - |
| 杨树木材 | 323.9 | 1 A g ⁻¹ | 6 M KOH | 19.6 | 298.8 | 0.5 M Na ₂ SO ₄ |
| | 188.7 | | 0.5 M Na ₂ SO ₄ | | | |

参考文献

S1 Lin G F, Wang Q, Yang X, et al. *RSC Advances*, 2010, 10, 17768.

S2 Sudhan N, Subramani K, Karnan M, et al. *Energy & Fuels*, 2017, 31, 977.

- S3 Ma G, Hua F, Sun K et al. *RSC Advances*, 2016, 6, 103508.
- S4 Qu W H, Xu Y Y, Lu A H, et al. *Bioresource Technology*, 2015, 189, 285.
- S5 Cheng M F, Yu D, Zheng X Z, et al. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21, 105.
- S6 Xuan H Q, Lin G X, Wang F, et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21, 2241.
- S7 Xu G Y, Han J P, Ding B, et al. *Green chemistry*, 2015, 17, 1668.
- S8 Luo X D, Li S L, Xu H Y, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582, 940.
- S9 Zheng X Z, Chen M F, Ma Y S, et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21, 3449.
- S10 Liu Y, Shi Z J, Gao Y F, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8, 28283.