

稻壳基三维分级多孔碳/二氧化锰复合材料的 制备及电化学性能研究

付兴平 杨为森 赵升云 胡家朋 刘瑞来

(武夷学院生态与资源工程学院,福建省生态产业绿色技术重点实验室,
福建省竹材工程技术研究中心,南平 354300)

摘 要 采用原位化学沉淀法合成稻壳基三维分级多孔碳/二氧化锰(RHC/MnO₂)复合材料,通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、自动物理吸附仪等对复合材料的表面官能团结构、微观形貌和氮气吸附-脱附等温线及孔径分布进行分析。结果表明:MnO₂ 均匀地分布在稻壳基三维分级多孔碳(RHC)表面,其中 RHC 呈无规则蜂窝状孔洞结构,比表面积高达 1024.5 m²/g,含有丰富的大孔、介孔和微孔。高度多孔和导电的碳骨架可以有效地增强纳米 MnO₂ 的电化学性能。在电流密度 0.5 A/g 条件下,RHC/MnO₂ 复合材料的比电容达到 212.0 F/g,为 RHC 比电容的 1.5 倍;电流密度为 5 A/g 时,循环 3000 次后复合材料比电容保持率保持在 85.0%,表现出良好的倍率性能和循环性能。利用稻壳基 RHC 微观结构中相互连接的分层孔隙,将 RHC 与 MnO₂ 结合实现了纤维素资源的有效利用。

关键词 稻壳,二氧化锰,水热合成法,三维分级多孔碳,电化学性能

Preparation and electrochemical performance of 3D hierarchical RHC/MnO₂ composite

Fu Xingping Yang Weisen Zhao Shengyun Hu Jiapeng Liu Ruilai

(College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Fujian Key Laboratory of
Eco-Industrial Green Technology, Fujian Provincial Bamboo Engineering Technology
Research Center, Nanping 354300)

Abstract Three-dimensional (3D) hierarchical rice husk-derived porous carbon/MnO₂ (RHC/MnO₂) composites were synthesized by in-situ chemical precipitation. The surface functional group structure, micro-morphology, nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of the composite were analyzed by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and automatic physical adsorption instrument. The results shown that MnO₂ was uniformly distributed on the surface of RHC, textural properties of RHC showed a random honeycomb structure with maximum BET surface area of 1024.5 m²/g, which composed of macropores, mesopores and micropores. The highly porous and conductive matrix can effectively enhance the electrochemical performance of nanostructured MnO₂. The RHC/MnO₂ electrode materials exhibited high specific capacitance of 212.0 F/g at the current density of 0.5 A/g, which was 1.5 times than the RHC under the same conditions. At the same time, it exhibited great rate capability and superior cyclability after 3000 charge/discharge cycles (85.0% capacitance retention at the current density of 5 A/g). The results demonstrated great potential of combining rice husk-derived porous carbon with MnO₂, it took advantage of the interconnected hierarchical pores that existed in porous carbon microstructure, which realized a more direct, environmentally friendly and efficient utilization way of cellulose resources.

Key words rice husk, MnO₂, hydrothermal method, 3D hierarchical porous carbon, electrochemical performance

近年来,随着便携式电子设备和电动车的快速
增长,开发高能量存储系统以满足各种设备的要求

变得越来越迫切和重要。在新型能量存储系统中,
超级电容器因具有功率大、可靠性好、工作温度范围

基金项目:福建省自然科学基金项目(2019J01829);福建省中青年教育科研项目(JT180552, JT180553);大学生创新创业训练项目
(201910397038);福建省自然科学基金项目(2019J01830);重点实验室开放基金项目(WYKF2018-13)

作者简介:付兴平(1987-),男,讲师,硕士,主要从事新能源材料研究工作。

宽和环境友好等特性而备受关注^[1]。基于电荷存储机制,超级电容器包括双电层电容器(EDLC)和赝电容器电极材料的储能模式可分为 2 个不同的系统。EDLC 的储能基于电极/电解质界面上带电离子的吸附/解吸,其电极材料主要是碳材料^[2-3]。EDLC 具有高比功率和长循环寿命,由于其电极的电荷存储有限,因此比能量相对较低。与 EDLC 不同,赝电容器的能量是通过高度可逆的表面氧化还原反应实现的。与双电层电容相比,赝电容具有更高的能量和功率密度,因此赝电容器平衡了功率和能量之间的矛盾^[4]。近年来,研究人员致力于研究具有合适工作电位和高比电容的赝电容器电极材料,这些材料包括过渡金属氧化物(如二氧化钨、氧化钴和 MnO_2 等)^[5-7]、导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等)^[8-10]和硫化物(如四硫化二钴合镍、硫化镍和二硫化钼等)^[11-13]。其中, MnO_2 因具有来源丰富、成本低、高氧化还原可逆性、高理论电容和环境相容性等优点引起研究者极大的兴趣,其电荷存储机制主要是 Mn(IV) 和 Mn(III) 之间的氧化还原反应而产生的法拉第反应^[14],因此是最有前途的赝电容器电极材料之一。但 MnO_2 电导率相对较低,倍率性能差,离子传输速度慢,充放电过程中体积变化大,这些缺点严重影响了 MnO_2 电极材料的电化学性能^[15],因此,提高 MnO_2 性能的核心问题是设计具有增强导电性的框架结构材料。目前,已引入具有高电子传导性的碳质材料,如石墨烯、碳纳米管和多孔碳等^[16-18]来改善 MnO_2 的电导率,提高其电化学性能。

生物质的主要成分是纤维素,纤维素具有良好的柔韧性,丰富的孔隙,且纤维素在高温下易转化为导电碳材料,因此纤维素产品有望作为电极材料应用于环境友好型储能装置^[19]。而大多数生物质资源以农业废弃物为主,这些废弃物通常直接燃烧,加剧了空气污染。生物质独特的结构使其成为多孔碳的理想前驱体。近年来,咖啡皮、花生壳、大豆秸秆和稻谷秸秆等生物质资源已作为碳源应用于电化学储能装置^[20-23]。稻壳是一种可再生资源,产量大、来源丰富,其主要成分是有机物(纤维素、半纤维素、木质素),还含有一定量的 SiO_2 和其他矿物成分,稻壳中独特的孔洞结构和 SiO_2 分布可以为有机物转化到多孔碳提供模板骨架^[24]。

本研究以稻壳为前驱体,在碱性条件下通过水热处理和炭化协同作用将其转化为稻壳基三维分级多孔碳(RHC),然后将 RHC 在空气环境中进行高

温热处理使得材料表面产生羟基和羧基的官能团,得到氧掺杂多孔碳(RHC-O)。以表面改性的 RHC-O 作为基本骨架,加入硫酸锰(MnSO_4)和高锰酸钾(KMnO_4)溶液,由于 Mn^{2+} 和 MnO_4^- 以及 C 和 MnO_4^- 之间的氧化还原反应,使得 MnO_2 薄膜均匀沉积在 RHC 表面,得到 RHC/ MnO_2 复合材料。结合骨架多孔碳材料良好的导电性和 MnO_2 提供额外的赝电容,RHC/ MnO_2 复合材料表现出高比电容、高倍率性能和优异的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

稻壳、氢氧化钾(KOH)、盐酸、丙醇、 KMnO_4 、 MnSO_4 。

扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA3 SBH 型),捷克 TESCAN 有限公司;自动物理吸附仪(GEMIN V II 239 型),美国麦克仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Avatar330 型),德国布鲁克光谱仪器公司;电化学工作站(RST5200D 型),苏州瑞思特仪器有限公司。

1.2 RHC 的制备

将 5.0g 清洗干燥后的稻壳浸入 2.0mol/L KOH 溶液(100mL)中,常温超声搅拌 1h,然后将混合物加入聚四氟乙烯反应釜,于 180℃ 反应 4h,冷却、过滤后置于 120℃ 干燥箱中干燥 12h。干燥后的样品置于管式炉于 950℃ 炭化 4h(以 10℃/min 升温至 500℃;再以 5℃/min 升温至 950℃,用 N_2 作为惰性气体),自然冷却后,用质量分数 10% 的盐酸中和炭化产物,然后用去离子水洗涤至中性,过滤、干燥得到 RHC。

1.3 RHC/ MnO_2 复合材料的制备

将 RHC 在空气环境中于 320℃ 热处理 3h,得到 RHC-O。在超声振动下将 0.8g RHC-O、0.2g MnSO_4 加入 200mL 丙醇中搅拌 1h,然后把混合液加入蒸馏烧瓶中,于 80℃ 回流并搅拌 20min。将 0.4g KMnO_4 加入上述混合物中,在搅拌状态下反应 1h,自然冷却至室温,经过滤、蒸馏水充分洗涤、干燥后,得到 RHC/ MnO_2 复合材料。

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜分析复合材料的微观结构;采用自动物理吸附仪测量复合材料的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,测量之前,将复合材料样品于 160℃ 脱气 12h,在温度 77K 下测定样品的氮气吸附-脱附等温线。采用 BET 法计算比表面积,采

用 HK 和 BJH 法测定孔径分布。采用傅里叶变换红外光谱仪分析复合材料的表面官能团结构。

1.5 电化学性能测试

将质量分数 80% 的活性材料、质量分数 10% 的乙炔黑和质量分数 10% 的聚偏氟乙烯混合,用研钵研磨并分散在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,然后将混合物涂在不锈钢网基材上,于 60℃ 干燥 10h,得到工作电极。使用石墨片作为对电极,饱和汞/氧化汞电极作为参比电极(SCE)。电化学性能测试采用三电极体系,在 6mol/L KOH 电解液中进行。

在 -1~0V 电位条件下,采用循环伏安法(CV)和恒流充放电法测试 RHC/MnO₂ 复合材料的电化学性能。根据 CV 曲线图和恒流充放电曲线图分别计算比电容,比电容计算方法见式(1)和式(2):

$$C_{sp} = \frac{1}{2m\nu\Delta V} \int i dV \quad (1)$$

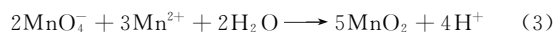
$$C_{sp} = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

式中, C_{sp} 为比电容, F/g; m 为活性材料的质量, g; ν 为扫描速率, V/s; i 为电流强度, A; dV 为瞬时电位, V; Δt 为放电时间, s; ΔV 为电位窗口, V。

2 结果与讨论

2.1 RHC/MnO₂ 复合材料的制备工艺

首先通过水热合成法在碱性条件下得到稻壳碳前驱体,然后在氮气保护下,将稻壳碳前驱体热解成导电 RHC;将 RHC 在空气环境中于 320℃ 热处理 3h 得到 RHC-O,将 RHC-O 与 Mn²⁺ 混合,然后加入强氧化性 KMnO₄ 溶液中, RHC 与 Mn²⁺ 离子、KMnO₄ 之间发生氧化还原反应,使得 MnO₂ 沉积速率较低,从而在 RHC 表面生长 MnO₂,得到 RHC/MnO₂ 复合材料。反应方程式见式(3)、式(4)^[25-26]:



2.2 SEM 分析

RHC 和 RHC/MnO₂ 复合材料的 SEM 图见图 1。由图可以看出, RHC 表面呈蜂窝状结构,含有深通道的多孔,孔径大小为数十纳米到几百纳米,表面粗糙[图 1(a)],这是有机物热解、KOH 活化和 SiO₂ 协同作用的结果。表面粗糙度较高可以增加 RHC 与 MnO₄⁻ 之间的接触和反应区域,有助于获得高负载 MnO₂ 和良好的界面结合。从图 1(b)看出, RHC/MnO₂ 复合材料基本保留了 RHC 的原始微观结构, RHC 丰富的孔洞可以改善电解质离子的

传输,并在高功率条件下发挥重要作用。

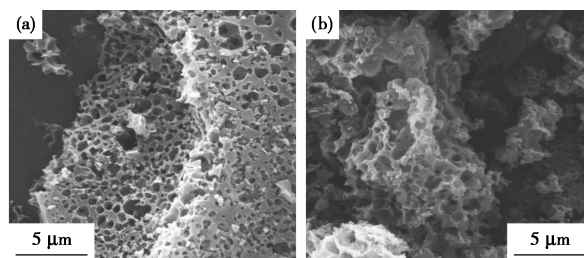


图1 RHC(a)和 RHC/MnO₂ 复合材料(b)的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

RHC、RHC-O 和 RHC/MnO₂ 复合材料的 FT-IR 谱图见图 2。从 RHC 的 FT-IR 谱图看出,红外吸收峰较少,说明 RHC 中官能团很少。从 RHC-O 的 FT-IR 谱图看出: 3140cm⁻¹ 和 3420cm⁻¹ 处分别为 -OH 的伸缩振动吸收峰和 C-O 的伸缩振动吸收峰; 1100cm⁻¹ 附近为 C-O 的伸缩振动吸收峰; 1580cm⁻¹ 和 1400cm⁻¹ 附近的吸收峰为不对称和对称的 -COO⁻ 拉伸振动,说明经过 320℃ 的高温处理,在 RHC 表面产生了大量的羟基和羧基。从 RHC/MnO₂ 复合材料的 FT-IR 谱图中可以观察到与 RHC-O 相似的红外吸收峰,其中 580cm⁻¹ 处出现的吸收峰,表明复合材料中含有 MnO₂^[27]。

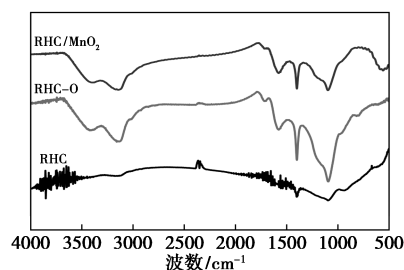


图2 RHC、RHC-O 和 RHC/MnO₂ 复合材料的 FT-IR 谱图

2.4 N₂ 吸附-脱附等温线测定及孔径分布

图 3 为 RHC 和 RHC/MnO₂ 复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温线图及孔径分布曲线图。从图 3(a)可以看出: RHC 和 RHC/MnO₂ 复合材料的吸附-脱附等温线均表现出 I / IV 型特征,说明 2 种材料在低相对压力下具有一定的 N₂ 吸附能力;相对压力 p/p_0 为 0.45~0.9 时,2 种材料的吸附-脱附等温线均出现明显的滞后环;相对压力 p/p_0 为 0.9~1.0 时,吸附-脱附等温线明显上升,表明微孔、中孔和大孔共存于 RHC 和 RHC/MnO₂ 复合材料中。但 RHC/MnO₂ 复合材料的 N₂ 吸附量明显低于 RHC,原因主要是 MnO₂ 沉积在 RHC 表面,堵塞了 RHC 中的部分孔洞。采用 BET 法计算得到 RHC/

MnO_2 的比表面积为 $551.7\text{m}^2/\text{g}$, 明显小于 RHC 的比表面积($1024.5\text{m}^2/\text{g}$)。基于非局部密度泛函理论(NLDFT)模型得到的 RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的孔径分布曲线图见图 3(b)。从图 3(b)可以看出: RHC 和 RHC/ MnO_2 孔径分布相似, 表明 MnO_2 负载于 RHC 未对 RHC 碳骨架结构造成破坏, 这对于 RHC/ MnO_2 复合材料的电化学电容性能至关重要。此外, 具有良好导电性的 RHC 骨架有助于电荷收集, 并为电子转移提供快速路径。

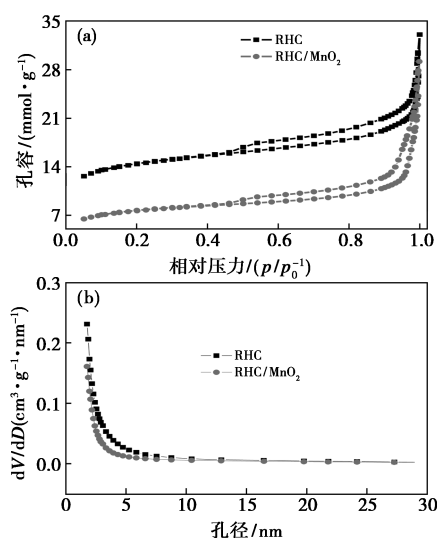


图 3 RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线图(a)及孔径分布曲线图(b)

2.5 电化学性能研究

2.5.1 CV 测试

以浓度 6mol/L 的 KOH 溶液作为电解液, 在电位 $-1\sim 0\text{V}$ 、扫描速率为 5mV/s 条件下进行 CV 测试, RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的 CV 曲线图见图 4。由图看出: RHC 的 CV 曲线呈准矩形形状, 这是电化学双层电容的典型特征; 从 RHC/ MnO_2 复合材料的 CV 曲线可以观察到弱而宽的氧化还原峰, 这是 Mn(III) 与 Mn(IV) 发生氧化还原反应导致的^[25] 且 RHC/ MnO_2 表现出比 RHC 更高的电流响应, 表明电化学双层电容和赝电容都参与了电荷存储过程。

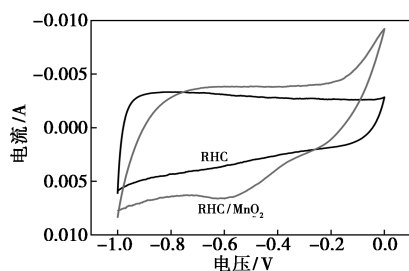


图 4 RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的 CV 曲线图

2.5.2 倍率性能研究

在扫描速率不同条件下进一步研究 RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的倍率性能, 2 种材料比电容随扫描速率变化的曲线图见图 5。由图看出, 随着扫描速率的提高, RHC 和 RHC/ MnO_2 的比电容减小, 虽然 RHC 的比电容比 RHC/ MnO_2 下降得慢, 表现出良好的倍率性能, 但其比电容总体较低。扫描速率为 5mV/s 时, RHC/ MnO_2 的比电容为 181.4F/g , 为 RHC 比电容(125.6F/g)的 1.4 倍; 扫描速率为 50mV/s 时, RHC/ MnO_2 也显示出优异的赝电容性能, 这归因于 RHC/ MnO_2 中 RHC 的多孔结构确保了电极中电子的快速传输和离子的扩散, RHC 改善了电荷分布且 MnO_2 提供了额外的赝电容。

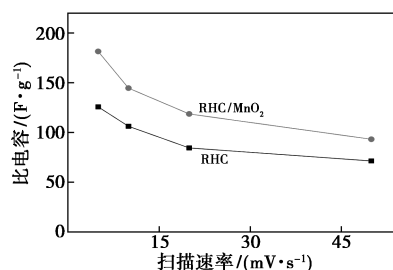


图 5 RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料比电容随扫描速率变化的曲线图

2.5.3 恒流充放电测试

在电位 $-1\sim 0\text{V}$ 、电流密度为 0.5A/g 条件下进行恒流充放电测试, RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的恒流充放电曲线图见图 6。由图看出, RHC 呈典型的三角形和高度对称的特征, 显示出较好的可逆性。与 RHC 相比, RHC/ MnO_2 的电位随时间延长呈非线性变化, 这是由氧化还原反应引起的, 且 RHC/ MnO_2 具有更长的充/放电时间和更高的比电容, 电流密度为 0.5A/g 时, 其比电容达到 212.0F/g , 为 RHC 比电容(138.5F/g)的 1.5 倍, 该结果与 CV 测试结果一致, 进一步证明了 RHC 和 MnO_2 的协同作用有助于改善 RHC/ MnO_2 复合材料的电荷存储能力。

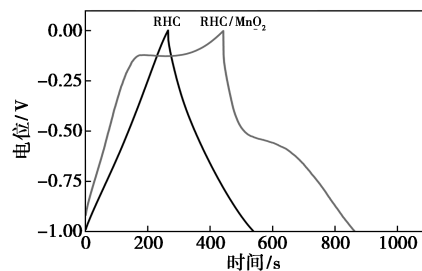


图 6 电流密度为 0.5A/g 时 RHC 和 RHC/ MnO_2 复合材料的恒流充放电曲线图

2.5.4 循环性能研究

循环稳定性是评价电极材料的一个重要参数。为考察 RHC/MnO₂ 复合材料的循环稳定性,在电流密度 5A/g 条件下进行恒流充放电循环测试,复合材料电容保持率随循环次数变化的趋势图见图 7。由图可知,从循环初始至循环 120 次,RHC/MnO₂ 复合材料的比电容明显衰减,原因可能是 RHC 表面的部分 MnO₂ 逐渐剥落或溶解于电解质中。循环 120 次后复合材料的比电容变化趋于稳定;循环 3000 次后复合材料的电容保持率仍保持在 85.0%,表现出优异的循环稳定性。

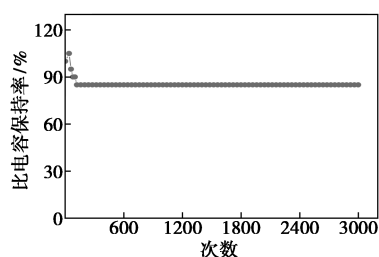


图7 RHC/MnO₂ 复合材料电容保持率随循环次数变化的趋势图

3 结论

以废弃稻壳为原料,采用水热活化和高温炭化制备 RHC,通过化学反应将 MnO₂ 沉积在 RHC 表面,RHC 和 MnO₂ 的协同作用改善了 RHC/MnO₂ 复合材料的电荷存储能力。一方面 MnO₂ 与 RHC 之间良好的界面连接有利于电子转移;另一方面 MnO₂ 提供了额外的赝电容,RHC 的多孔结构确保了离子的扩散。电化学性能测试表明:电流密度为 0.5A/g 时,RHC/MnO₂ 复合材料的比电容达 212.0F/g,远高于 RHC 的比电容(138.5F/g);电流密度为 5A/g 时,循环 3000 次后复合材料比电容保持率达 85.0%,表现出优异的循环稳定性和良好的倍率性能。该合成方法实现了纤维素资源的绿色利用,为实现高效、低成本的能量储存提供了思路。

参考文献

[1] Sheberla D, Bachman J C, Elias J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 220.
[2] Hwang J Y, Li M, El-Kady M F, et al. Next-generation activated carbon supercapacitors: a simple step in electrode processing leads to remarkable gains in energy density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(15): 1605745.
[3] Pan L, Wang K X, Zhu X D, et al. Hierarchical assembly of

SnO₂ nanowires on MnO₂ nanosheets: a novel 1/2D hybrid architecture for high-capacity, reversible lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(12): 6477-6483.
[4] Owusu K A, Qu L, Li J, et al. Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14264.
[5] Ma H, Kong D, Xu Y, et al. Disassembly-reassembly approach to RuO₂/graphene composites for ultrahigh volumetric capacitance supercapacitor[J]. *Small*, 2017, 13(30): 1701026.
[6] Bao L, Li T, Chen S, et al. 3D graphene frameworks/Co₃O₄ composites electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. *Small*, 2017, 13(5): 1602077.
[7] Liu T, Jiang C, You W, et al. Hierarchical porous C/MnO₂ composite hollow microspheres with enhanced supercapacitor performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8635-8643.
[8] Ge D, Yang L, Fan L, et al. Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 568-578.
[9] Huang Y, Li H, Wang Z, et al. Cheminform abstract: nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor[J]. *Cheminform*, 2016, 47(38): 422-438.
[10] Alabadi A, Razzaque S, Dong Z, et al. Graphene oxide-polythiophene derivative hybrid nanosheet for enhancing performance of supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 241-247.
[11] Kim D, Ghodake G S, Maile N C, et al. Chemical synthesis of hierarchical NiCo₂S₄ nanosheets like nanostructure on flexible foil for a high performance supercapacitor[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 9764.
[12] Qi J, Chang Y, Sui Y, et al. Facile construction of 3D reduced graphene oxide wrapped Ni₃S₂ nanoparticles on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitor electrodes[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2017, 34(12): 1700196.
[13] Zhou R, Han C, Wang X. Hierarchical MoS₂-coated three-dimensional graphene network for enhanced supercapacitor performances[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 352: 99-110.
[14] Zeng Z, Zhang W, Liu Y, et al. Uniformly electrodeposited α -MnO₂ film on super-aligned electrospun carbon nanofibers for a bifunctional catalyst design in oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 256: 232-240.
[15] Jian X, Liu S, Gao Y, et al. Facile synthesis of three-dimensional sandwiched MnO₂@GCs@MnO₂ hybrid nanostructured electrode for electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18872-18882.
[16] Yang Y, Zeng B, Liu J, et al. Graphene/MnO₂ composite prepared by a simple method for high performance supercapacitor[J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 20(2): 92-98.

(下转第 256 页)