

胡萝卜基多孔炭的制备及其电化学电容行为

仲佳亮 郭凤娇 米红宇*

(新疆大学石油天然气精细化工教育部重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以冷冻干燥获得的多孔胡萝卜为炭源, 经过 600 °C 氮气氛围下炭化和 KOH 活化, 获得了多孔结构的炭材料。采用红外光谱、X-射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜、循环伏安、恒流充放电和交流阻抗对多孔炭进行了微结构和电容性能研究。结果表明, 通过活化处理, 多孔炭的比表面积从 $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 大幅提高到 $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而且, 活化后的多孔炭产生了 $414 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的最大比电容, 且电流增至 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的电容保持率为 74.5%。而未活化的多孔炭最大电容为 $253 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电容保持率仅为 45.1%。此外, 活化后的多孔炭还具有优异的电化学稳定性。在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下循环 8 000 圈后, 其电容保持率高达 94%。活化后的多孔炭在电容性能方面的极大改善与其比表面积的大幅提高及介孔的增多有密切关系。

关键词: 多孔胡萝卜; 多孔炭; KOH 活化; 电容性能

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)11-2128-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.299

Preparation and Electrochemical Capacitance Profile of Carrot-Based Porous Carbon

ZHONG Jia-Liang GUO Feng-Jiao MI Hong-Yu*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Porous carbon materials were prepared from freeze-dried porous carrots as carbon sources through carbonization at 600 °C in nitrogen atmosphere, followed by KOH activation. The microstructures and capacitive properties of carbon materials were examined by FTIR, XRD, SEM, TEM, CV, CD and EIS. Electrochemical results indicated that, after being activated, porous carbon showed a significant improvement in specific surface area (from $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Moreover, activated carbon displayed a maximum specific capacitance of $414 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Even when the current increased to $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, its capacitance retention reached 74.5%. While non-activated carbon had only $253 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and 45.1% retention. Additionally, activated carbon exhibited high electrochemical stability with 94% retention after 8 000 cycles. The remarkable improvement in capacitive performance was strongly related to the significant improvement of specific surface area and the increase of mesopore.

Key words: porous carrots; porous carbon; KOH activation; capacitive properties

0 引言

电化学电容器也称超级电容器, 是区别于传统物理电容器的一种新型储能元件。电化学电容器的出现弥补了传统电容器和电池之间的不足, 与传统电容器相比它的比容量高出几个数量级, 与电池相

比它拥有更高的功率密度和更长的循环寿命^[1]。电化学电容器根据储能方式的不同可以分为依靠电极材料孔结构在电解液和电极材料界面形成双电层来储存电荷的双电层电容器和依靠电极活性材料在充放电过程中发生法拉第氧化还原过程来储存能量的法拉第赝电容器。为了获得更高的比电容, 人们研究

收稿日期: 2015-04-17。收修改稿日期: 2015-09-14。

新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(No.2014211A015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mmihongyu@163.com

了炭材料、金属氧化物、导电聚合物及其复合物。炭材料作为双电层电容器主要的电极材料由于其具有较大的比表面积、高电导率、孔结构可控、来源广泛、价廉易得、物理化学性质稳定等优点被广泛使用^[2-5]。

大比表面积和可调控的孔结构是多孔炭作为双电层电容器电极材料的一大优势。大的比表面积可以提供更多的材料/电解液界面,进而可以储存更多的电荷。多孔的结构和孔径分布亦对材料的性能有着重要的影响,一般认为微孔(<2 nm)可以提供更大的比电容^[6];介孔(2~50 nm)有利于电解液离子的快速扩散,使材料拥有良好的倍率性能^[7];大孔(>50 nm)有利于电解液的渗透,因此丰富的孔结构使材料显示出更加优异的电容性能^[8]。通过使用不同的模板^[9]和物理以及化学活化方法制备性能优异的超大比表面积的活性炭材料是目前的研究热点。Chen 等^[10]以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为硬模板,通过优化热解温度,获得了最大比表面积为 $1\,538\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的多孔炭。该材料在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度及 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的比电容达到 $517.4\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将其组装成两电极体系,在有机电解液中的获得的最大比功率密度和比能量密度分别达到 $60.4\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $20\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,采用 KOH、 ZnCl_2 等的化学活化法也是提高材料比表面积、进而促进电容性能的常用且有效的方法。

目前,生物质作为双电层电容器用炭材料前驱体具有明显的优势^[11-14]:(1)来源丰富,价格低廉、可再生性;(2)生物质特有的细胞结构和水分分为干燥和炭化过程中形成多级的孔道结构提供了可能性。且含有 N、P、S 等元素的化合物可以作为杂原子掺杂的来源;(3)与通过硬模板方法相比,基于生物质炭化获得多孔炭的方法因避免了炭化后硬模板的去除过程而变得简便,有利于多孔炭的规模化生产。Selvan 等^[15]以水葫芦为炭源,通梯度热解和 ZnCl_2 活化后,得到比表面积为 $580\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的多孔炭。基于该材料的对称电容器在 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 混合电解液中,获得了 $912\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容和 $19.04\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的比能量密度,且经过 4 000 圈的重复充放电后显示出极好的电化学稳定性。Wang 等^[16]以莴笋叶为炭源经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 炭化和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ KOH 活化后制备出大比表面积的多孔炭。活化后炭材料比表面积从 $4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $3\,404\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比电容为 $421\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,甚至在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下比电容仍然保持在 $262\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$;在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电

流密度下经过 2 000 圈循环后比电容衰减仅为 6.9%,表现出了良好的电化学稳定性。考虑到胡萝卜中干物质主要为糖类、蛋白质、淀粉等含碳有机物,其产炭率较高,且胡萝卜价廉易得。因此,本文首次以胡萝卜为炭源,通过冷冻干燥-炭化-活化,充分利用胡萝卜水分在冷冻干燥过程中的“冰模板功能”和胡萝卜在炭化过程中非碳元素的逃逸,获得了多级孔结构的炭材料。比较了活化前后炭材料的微结构和电容性能。并从微结构方面分析了活化后炭材料性能大幅促进的原因。这一研究拓展了生物质多孔炭在电化学电容器中的应用。

1 实验部分

1.1 材料的制备

实验所用胡萝卜为市面常见的胡萝卜、浓盐酸(HCl)、浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钾(KOH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)均为分析纯,溶剂为去离子水。

将胡萝卜洗净、去芯后,切成约 0.5 cm^2 的碎丁。之后将其放入冷冻干燥机干燥 48 h 得到干样品。将干样品置于管式炉 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 炭化 3 h(N_2)。炭化后的样品用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 浸泡,以除去铁等微量元素杂质,并用去离子水洗至滤液为中性。最后, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h,得到炭材料,记为 L1。接着,对样品 L1 进行了 KOH 活化。活化条件为: $800\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h, 升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 碱炭比 4:1(质量比)。将高温处理的含碱样品用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液浸泡、用去离子水洗至滤液为中性后, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h, 得到活化后的炭材料,记为 L2。

1.2 电极制备

活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比 8:1:1 混合均匀后压成薄膜状,真空干燥 24 h 后裁成质量为 1.5 mg 的电极片(面积约为 0.5 cm^2),并将裁好的电极片压在石墨纸集流体上制成工作电极。电化学测试采用三电极体系,其中,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液。

1.3 样品的表征

红外光谱测试采用德国布鲁克 VERTEX70 型红外光谱仪(FTIR),X-射线衍射测试采用德国布鲁克 D8 型 X-射线衍射仪(XRD),实验条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$),扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。样品形貌观测分别在日本日立 SU4800 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 Hitachi-600 型透射电子显微镜

(TEM)上进行。比表面积(BET)和孔结构分析采用比表面及孔径分析仪 SSA-4200(彼奥德)。电化学测试使用上海辰华 CHI660 电化学工作站,循环寿命测试使用武汉蓝电 CT2001A 电池测试系统。

2 结果与讨论

2.1 材料的 FTIR 分析

图 1 是样品 L1 和 L2 的 FTIR 图。从图中的吸收峰可以判断样品表面的官能团比较复杂,2 个样品在 $3\,419\text{ cm}^{-1}$ 附近均出现 1 个较弱的峰,对应于材料表面 O-H 基团的伸缩振动特征峰,说明材料表面还存在少量羟基或羧基官能团^[17];在 $1\,548\text{ cm}^{-1}$ 附近 L1 出现了 1 个小峰。而活化后的样品 L2 峰位置向高波数移动,在 $1\,596\text{ cm}^{-1}$ 附近有 1 个非常弱的小峰,它对应于 C=O(羰基,醌环等)的伸缩振动特征峰。这种现象也出现在其它文献中^[18];在 $1\,130\text{ cm}^{-1}$ 附近 2 个样品均出现了 1 个较强的吸收峰,对应于酚、醇、酸、酯和醚类化合物的 C-O 基团的伸缩振动峰。活化后样品 L2 与未活化样品 L1 相比,含氧官能团的吸收峰明显变弱,表明高温活化处理使材料表面的含氧官能团数目减少。

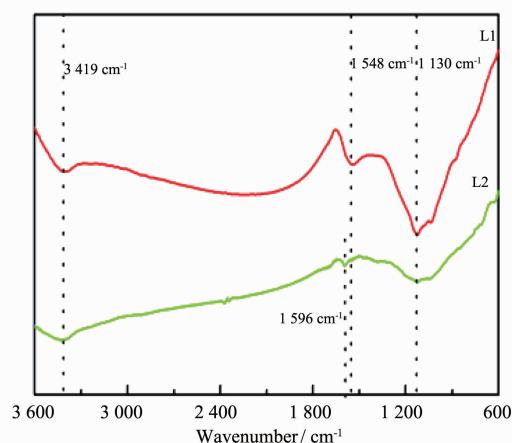


图 1 L1 和 L2 的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of L1 and L2

2.2 材料的 XRD 分析

图 2 为样品 L1 和 L2 的 XRD 图。从图中可以观察到 L1 在 $2\theta=23.5^\circ$ 和 $2\theta=43.6^\circ$ 附近有 2 个衍射峰,它们对应于石墨的(002)面和(100)面^[19]。从这些弱而宽的衍射峰可以得知该炭材料主要以无定形结构存在。跟 L1 相比,活化后的样品 L2 在低角度的衍射峰几乎消失,只在 $2\theta=43.6^\circ$ 附近出现了 1 个衍射峰。这是活化后炭材料孔结构增加所致^[20-21]。从嵌图中可以看出活化后炭材料在 43.6° 附近的峰比未活

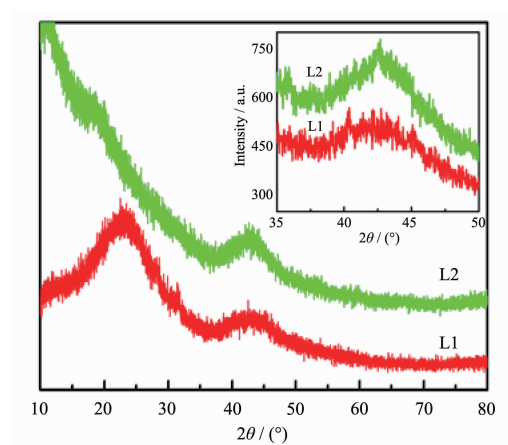


图 2 L1 和 L2 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of L1 and L2

化的样品在此处的峰略微尖锐些,这说明活化处理有利于材料有序性的增加^[22]。

2.3 材料的微观形貌分析

图 3 为样品 L1 和 L2 的扫描电镜图、透射电镜图和能谱图。从图 3a 和 3c 能够发现经冷冻干燥和炭化后得到的炭材料为多孔的层状块体,片层致密且较厚,意味着该炭材料可能有较小的比表面积。经过 KOH 活化后,炭材料为疏松多孔的片状结构(图 3b 和 3d),其片层厚度明显变薄,且孔结构更加丰富,表明活化处理能够改变材料的孔结构及提高比表面积。从图 3e 和 3f 可以看出 2 个样品主要含有 C 和 O 两种元素,活化前材料中 C 和 O 含量分别为 93.5%和 6%,另外活化前的炭材料还含有少量的 Cl 元素(0.5%),这是由于后期处理使用的 HCl 难以完全去除所致。经过活化后材料中 C 和 O 含量分别为 97.2%和 2.8%。

2.4 材料的 N_2 吸脱附测试

图 4a 为样品 L1 和 L2 在 77 K 下的 N_2 吸脱附等温线。从图中可以看出吸附等温线为典型的 IV 型曲线,较低压力下的大量吸附意味着所制备的材料同时存在微孔、介孔和大孔^[23]。在较低的相对压力(0~0.2)时吸附体积的增加对应材料中微孔的存在;相对压力在中间值(0.2~0.9)时曲线存在着明显的脱附滞后现象,对应于材料中存在的介孔;相对压力接近 1(>0.9)时曲线中吸附体积的快速增加对应于材料中存在一定数量的大孔^[24]。通过比表面积测试,L1 和 L2 的比表面积分别为 $7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $147\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,说明 KOH 活化能够大大提高材料的比表面积。图 4b 为采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型所得的样品 L1 和 L2 的(脱附)孔径-孔体积分布图。两条曲线

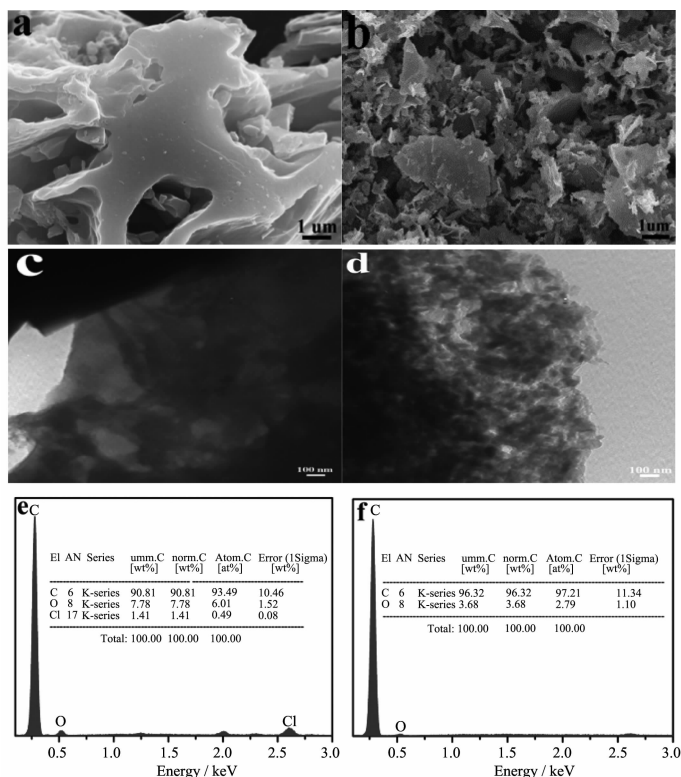


图 3 L1 (a,c)和 L2 (b,d)的扫描电镜图和透射电镜图;(e) L1 和(f) L2 的能谱图
Fig.3 SEM and TEM images of L1 (a, c) and L2 (b, d); EDS spectra of L1 (e) and L2 (f)

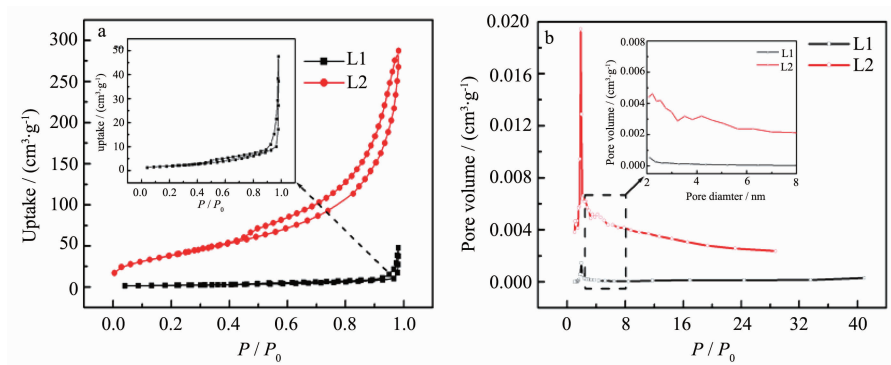


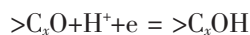
图 4 (a) 77 K 下 L1 和 L2 的 N₂ 吸附脱附曲线; (b) L1 和 L2 的脱附孔径分布图
Fig.4 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K; (b) pore diameter vs pore volume desorbed of L1 and L2

的峰值对应的孔径分别为 1.93 nm (L1) 和 1.85 nm (L2), 意味着材料中以微孔为主, 同时也可以发现经过活化后的样品 L2 的介孔分布明显增加 (如图 4b 中的插图)。L2 样品的总孔容为 $0.445 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 L1 样品的总孔容远远小于 L1 样品的孔容值 ($0.062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。这一结果更加直观地说明活化处理促进了萝卜基多孔炭比表面积和介孔孔容的提高。

2.5 材料的循环伏安测试

图 5a 为 L1 和 L2 电极在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的

循环伏安(CV)曲线, 电位区间为 $0 \sim 0.8 \text{ V}$ 。由图 5a 可见, 两条 CV 曲线并不是典型的矩形形状而是类似矩形的形状, 在 $0.3 \sim 0.5 \text{ V}$ 之间均有一对较弱的氧化还原峰的存在, 这可能归因于材料表面的羟基、羧基等含氧官能团发生了氧化还原反应^[25]:



其中 $>\text{C}_x\text{O}$ 表示炭材料表面的含氧官能团, $>\text{C}_x\text{OH}$ 表示氢醌类型的结构, e^- 表示一个电子。这说明两个电极主要是遵循双电层电容储能机理, 但也

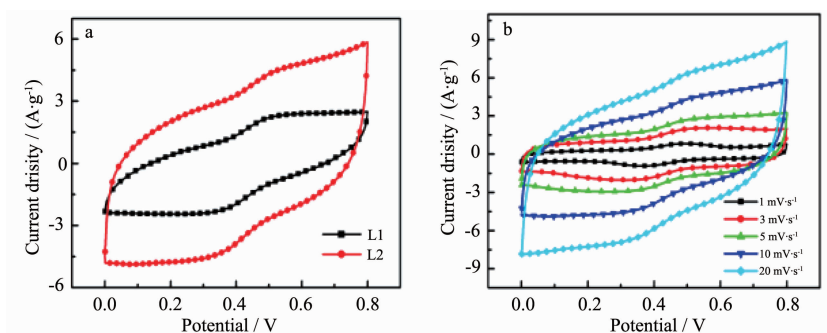


图 5 (a) L1 和 L2 电极在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线; (b) L2 电极在不同扫速 ($1, 3, 5, 10, 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 下的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of (a) L1 and L2 electrodes at a sweep rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Cyclic voltammograms of L2 electrode at sweep rates of $1, 3, 5, 10$ and $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

存在由含氧官能团提供的额外的法拉第赝电容。另外,活化前后样品的 CV 形状没有明显变化,说明材料在活化处理后,其电容行为没有改变。然而,在同一扫速下,活化后样品 L2 的 CV 面积明显大于活化前的样品 L1。这是由于 KOH 活化使得材料的比表面积大大增加,从而增加了多孔炭的比电容。图 5b 为 L2 电极在 $1, 3, 5, 10, 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安图。从图中看出,随着扫速的提高,其矩形性状基本未变化,说明该材料具有良好的倍率特性和电化学可逆性。

2.6 材料的充放电测试

图 6a 为 L1 和 L2 电极在同一电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的恒流充放电曲线。从图中可以看出两条充放电曲线并不是双电层电容那样的等腰三角形形状,这是由于电极表面的含氧官能团在电化学过程中发生氧化还原反应所致,与之前循环伏安分析结果一致。对比发现:活化后的 L2 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的放电时间明显长于 L1 的时间。利用公式(1)可以算出它们的比电容(C_m):

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \cdot t}{\Delta V \cdot m} \quad (1)$$

式中: C_m 是质量比电容, $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; C 是电容, F ; I 是放电电流, A ; t 是放电时间, s ; m 是活性物质质量, g ; ΔV 是电位区间 (0.8 V), V 。计算可得在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下 L1 和 L2 的比电容分别为 253 和 $414 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。最近, Biswal 等^[26]以树叶为炭源,通过炭化-活化一步法制备的多孔炭材料在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中最高比电容为 $400 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$); Zhou 等^[27]用 KOH 活化法制备的含氮多孔炭材料最大比电容为 $363 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)。通过对比,可以得出:活化后的胡萝卜基多孔炭具有较高的比

电容,作为双电容电容器电极材料具有潜在的应用前景。活化后样品比电容大幅增加的原因主要是活化处理提高了材料的比表面积和形成了介孔更加丰富的多级孔道的结构。这样的材料在充放电过程中有利于电解液的充分渗入和电解质离子的快速迁移,因此可以使材料拥有更大的比电容。

图 6b 为 L2 电极在不同电流密度 $1, 2, 3$ 和 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流充放电曲线。随着电流密度的增大,电极的放电时间随之变短与此同时曲线的对称性和形状没有发生明显的变化。由公式(1)可知该电极在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下的比电容最大,为 $414 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 6c 的比电容随电流密度变化的柱状图可以清楚地看到:L2 电极在 $1, 2, 3$ 和 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的比电容分别为 $414, 382, 347$ 和 $312 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 L1 电极对应的值分别为 $253, 186, 135$ 和 $107 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见,在不同电流密度下 L2 电极的电容都是远高于 L1 电极的电容。图 6d 为 L1 和 L2 电极在不同电流密度下的倍率特性曲线。由图可知,电流密度从 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, L1 电极的比电容保持率为 41.5% , 而 L2 的保持率明显高于 L1, 为 75.4% 。以上结果说明,活化后的材料不论是比电容还是倍率特性均优于活化前的材料。

图 7a 为 L2 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环寿命图和库伦效率图,对应的嵌图为电极在第 1 圈和第 8 000 圈的充放电曲线。从图中可以看出,经过 8 000 圈的充放循环后, L2 电极的比电容从第 1 圈的 $240.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到第 8 000 圈的 $225 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅仅衰减了大约 6% 。它的库伦效率基本保持在 100% 附近。另外,从图 7a 的嵌图中可以发现,循环前后两曲线形状基本没有变化。不仅具有良好的对称性,而且它们的放电时间相差

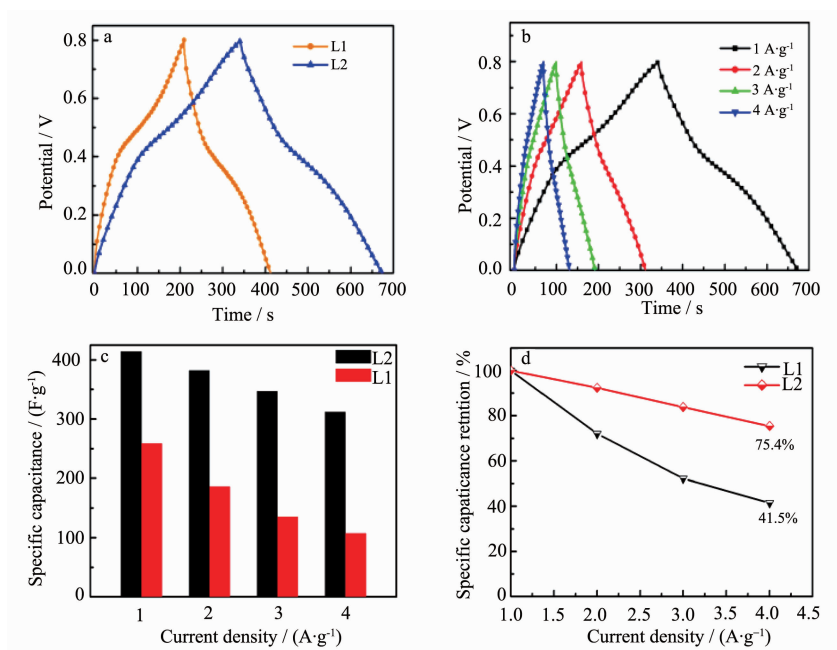


图 6 (a) L1 和 L2 电极在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒流充放电曲线;(b) L2 电极在不同电流密度(1, 2, 3, 和 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)下的恒流充放电曲线;(c) L1 和 L2 电极在不同电流密度下的比电容柱状图;(d) L1 和 L2 电极在不同电流密度下的电容保持率曲线

Fig.6 (a) Galvanostatic charge/discharge curves of L1 and L2 electrodes at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (b) Galvanostatic charge/discharge curves of L2 electrode at current densities of 1, 2, 3 and $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) Bar graph of specific capacitances for L1 and L2 electrodes at different current densities; (d) The capacitance retention for L1 and L2 electrodes

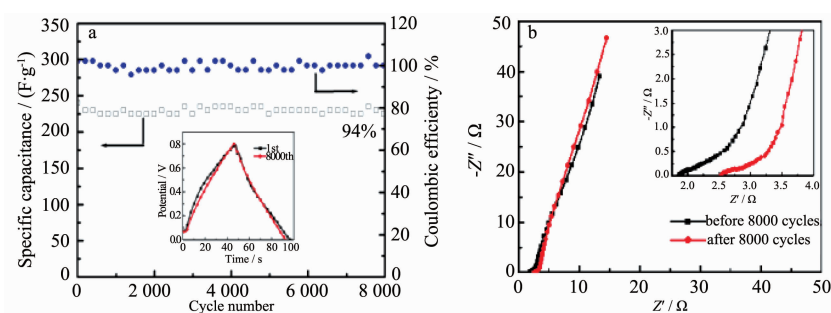


图 7 (a) L2 电极在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环寿命图和库伦效率图,嵌图为第 1 圈和第 8 000 圈的充放电曲线;(b) L2 电极循环 8 000 圈前后的交流阻抗图,嵌图为 L2 电极循环前后交流阻抗图的高频区曲线

Fig.7 Cycle performance and the coulombic efficiency of L2 electrode measured at a current density of $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the inset shows the charge/discharge curves of the first and 8 000th cycles; (b) Nyquist plots of L2 electrode before and after 8 000 cycles, the inset shows the Nyquist plots in high frequency region

也不大。这表明所制备的多孔炭具有高的电容保持率和优异的电化学稳定性。图 7b 为 L2 电极在循环 8 000 圈前后开路电压下的交流阻抗图,振幅为 5 mV,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。图中高频区曲线和实轴的交点表示材料内阻的大小。从图中发现循环后的电极内阻较循环前稍有增加,循环前为 1.85Ω ,循环后为 2.52Ω ,这可能是由于在长时间的充放电过程中材料自身结构轻微改变所致。在中频

区,这两条曲线显示了很小的一段弧,表明它们的传荷电阻很小,约为 1.2Ω 。在低频区,循环前后的电极都接近垂直于实轴,表明该炭材料即使经过 8 000 圈的充放电,仍然具有良好的电容行为^[28]。以上说明该材料具有良好的循环稳定性。

3 结 论

以冷冻干燥的多孔胡萝卜为前驱体,经过炭化

和化学活化后,得到了介孔更加丰富的多级孔道结构的炭材料。正是由于活化处理导致材料比表面积大幅提高($7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到了 $147\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和多级孔道结构的形成,该炭材料显示出 $414\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容,良好的倍率特性和优异的电化学稳定性(在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下经过 8 000 圈的充放电循环后,电容保持率高达 94%)。综上所述,基于简单的操作、低的成本和环境友好特点以及其出色的电化学性能,使胡萝卜基多孔炭作为电极材料有望在超级电容器中得到应用。

参考文献:

- [1] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**(42): 4828-4850
- [2] Li Q Q, Liu F, Zhang L, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**207**: 199-204
- [3] CHEN Chong(陈崇), CHEN Xiang-Ying(陈祥迎), XIE Dong-Hua(谢东华). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(1):102-110
- [4] LI Zhao-Hui(李朝辉), LI Shi-Jiao(李仕蛟), ZHOU Jin(周晋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**,**31**(4): 676-684
- [5] HE Yi-Tao(何一涛), WANG Lu-Xiang(王鲁香), JIA Dian-Zen(贾殿赠), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2015**,**36**(1):157-164
- [6] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. *Science*, **2006**,**313** (5794):1760-1763
- [7] Shi Q, Zhang R, Lv Y, et al. *Carbon*, **2015**,**84**:335-346
- [8] ZHANG Chuan-Xiang(张传祥), HANG Rui(张睿), XING Bao-Lin(邢宝林), et al. *New Carbon Mater.* (新型炭材料), **2010**,**25**(2):129-133
- [9] HONG Xiao-Ting(洪孝挺), WU Xiao-Hui(吴小辉), MO Ming-Yue(莫名月), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(2):298-304
- [10] Chen X Y, Zhang L, Cheng L X, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**142**:84-91
- [11] Abuadala A, Dincer I. *Int. J. Energy Res.*, **2012**,**36**(4):415-455
- [12] Hu B, Wang K, Wu L, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**(7):813-828
- [13] Luo W, Wang B, Heron C G, et al. *Nano Lett.*, **2014**,**14**(4): 2225-2229
- [14] MA Yan-Wen(马延文), XIONG Chuan-Yin(熊传银), HUANG Wen(黄雯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(3):546-550
- [15] Senthilkumar S, Selvan R K, Lee Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(4):1086-1095
- [16] Wang R, Wang P, Yan X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(11):5800-5806
- [17] ZHANG Jing-Xian(张静娴), YI Guan-Gui(易观贵), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(12):2565-2572
- [18] Senthilkumar S, Senthilkumar B, Balaji S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**(3):413-419
- [19] ZHENG Ming-Tao(郑明涛), XIAO Yong(肖勇), ZHANG Hao-Ran(张浩然), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(7):1391-1399
- [20] Peng C, Yan X B, Wang R T, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**87**:401-408
- [21] Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al. *Science*, **2011**,**332** (6037):1537-1541
- [22] Su F, Poh C K, Chen J S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(3):717-724
- [23] Madhu R, Sankar K V, Chen S M, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4** (3):1225-1233
- [24] SI Wei-Jiang(司维江), SUN Feng-Jiang(孙丰江), YUAN Xun(袁勋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(10):1844-1850
- [25] Hsieh C T, Teng H. *Carbon*, **2002**,**40**(5):667-674
- [26] Biswal M, Banerjee A, Deo M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(4):1249-1259
- [27] Zhou M, Pu F, Wang Z, et al. *Carbon*, **2014**,**68**:185-194
- [28] Zhang W F, Huang Z H, Cao G P, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**204**:230-235