NiO/ 龙舌兰衍生多孔碳复合材料的制备及电化学性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.03.006

邹 毓 1,2 周跃云 2

- 湖南工业大学 醴陵陶瓷学院 湖南 株洲 412007
- 湖南工业大学 城市与环境学院 湖南 株洲 412007

摘 要: 先采用水热法再经过煅烧处理,将氧化镍均匀负载到龙舌兰多孔碳上。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外辐射检测等,对 NiO/龙舌兰衍生多孔碳复合材料(NiO/C)的结构和形貌进行表征,并通过循环伏安和充放电测试对 NiO/C 的电化学性能进行研究。结果表明: NiO/C-2 具有优秀的能量密度与循环稳定性,在 5 A/g 的电流密度下,能量密度可达 22 W·h/kg;循环 10 000 次后,容量保持率高达 91%。此外,当电流密度为 1 A/g 时,NiO/C-2 的比电容为 312 F/g;当电流密度增大到 20 A/g 时,比电容仍高达 155 F/g。因此,基于龙舌兰多孔碳的结构稳定性,适量的 NiO 负载可以提升材料的比电容和循环稳定性。

关键词: 龙舌兰; 氧化镍; 超级电容器; 生物质衍生碳

中图分类号: TB332 文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)03-0045-07

引文格式: 邹 毓, 周跃云. NiO/ 龙舌兰衍生多孔碳复合材料的制备及电化

学性能 [J]. 包装学报, 2024, 16(3): 45-51.

1 研究背景

全球能源危机和严重的环境污染,加快了安全高效储能设备的发展^[1-2]。超级电容器作为一种新型储能装置,以其优异的可逆性、超高的功率密度、简单的元件组成和优异的循环性能,吸引了工业界和学术界的广泛关注^[3-4]。超级电容器在当前新兴领域中具有广阔应用前景,如混合动力汽车、便携式电子产品、柔性穿戴电子产品和其他可再生能源设备等^[5-9]。高活性碳是制作超级电容器电极的主要材料。与其他材料相比,碳材料的成本较高,占整个超级电容器总成本的 30% 左右,这也是超级电容器整体成本较高的原因。因此,高昂的制作成本所带来的高昂价格,

是导致超级电容器市场推广困难的一个重要原因。

自然界可再生天然生物质含碳量高、资源丰富,为碳材料的获取提供了强有力的保障。生物质内部的通道结构,可以为离子和水分的吸收与传输提供巨大的便利^[10-13]。将生物质高温煅烧制成生物质活性炭,能较好地应用于超级电容器。

过渡金属化合物具有优异的结构稳定性,其赝电容电荷允许离子和电子嵌入金属化合物的晶格中获得较高的能量密度。因此,金属氧化物不仅能够为超级电容器提供比常规碳材料更高的能量密度,还能够提供比聚合物材料更好的电化学稳定性。例如, Fe_2O_3 、 MnO_2 、ZnO、NiCo/LDH(lactate dehydrogenase)、CoAl/LDH、 Co_3O_4 以及它们的复合材料已经被广泛

收稿日期: 2023-10-18

作者简介: 邹 毓(1977-), 男, 湖南祁东人, 湖南工业大学讲师, 主要研究方向为新能源材料,

E-mail: 858811984@qq.com

通信作者:周跃云(1961-),男,湖南益阳人,湖南工业大学教授,主要从事低碳及农牧废弃物资源化利用研究

E-mail: zyenn@sina.com

研究 $^{[14-16]}$ 。其中,镍基化合物的导电性能优异,有着良好的电化学活性,可发生高度可逆的化学反应,是具有研究前景的材料之一。 Feng J. S. 等 $^{[17]}$ 以平顶绒毛为原料制备的生物质多孔碳(biomass porous carbon,BPC),具有发达的中 – 大孔结构和良好的电化学性能(1 A/g 时比电容为 175 F/g)。然后采用两步水热法制备了 NiCo₂S₄/BPC,并将其作为超级电容器电极材料。在三电极装置中,NiCo₂S₄/BPC 电极比纯 NiCo₂S₄ 电极表现出更好的比电容。此外,NiCo₂S₄/BPC||BPC 的混合超级电容器(hybrid super capacitor,HSC),在 0~1.6 V 的宽电压范围内、738.1 W/kg 处,表现出 38.5 W·h/kg 的高能量密度。这一系列结果表明,过渡金属与碳的复合材料可发挥更优异的性能,碳源的选取也会对产品性能产生重大影响。

龙舌兰是一种在中国广泛种植的草本植物,价格低廉。它富含硫和磷,可以作为杂原子掺杂活性炭的前体。这样一方面能够引入缺陷,改变多孔碳材料电子云分布,形成新的活性位点;另一方面能够提高碳材料与电解质溶液的浸润性,并产生赝电容,从而有效提高碳材料的电化学性能。

本文通过简单的炭化方法,成功制备了一种具有大比表面积和杂原子含量的龙舌兰衍生多孔碳。然后将其通过水热反应制备 NiO/ 龙舌兰衍生多孔碳复合材料。NiO 有助于提高碳材料的比容量,而龙舌兰衍生碳的多孔结构能够缓解 NiO 的体积变化,二者的协同作用使得 NiO/ 龙舌兰衍生多孔碳复合材料拥有良好的电化学性能。

2 实验部分

2.1 材料和仪器

- 1)主要材料: 龙舌兰,购自桂林叠彩花卉基地。 异丙醇(AR)、六水合硝酸镍(Ni(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O)、 氢 氧 化 钾(AR)、N, N- 二 甲 基 甲 酰 胺(N, N-dimethyl-formamide, DMF)和尿素(AR),均购 于西陇科学股份有限公司。聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)和乙炔黑(电池级),均购于太原 力源锂电科技股份有限公司。实验用水为实验室自制 去离子水。
- 2) 主要仪器: 电化学工作站, CHI760E型, 上海辰华仪器有限公司。场发射扫描电子显微镜, HITACHI S-4800, 日本日立公司。X 射线衍射仪, X'

Pert PRO, 荷兰帕纳科公司。

2.2 样品制备

2.2.1 龙舌兰多孔碳的制备

将龙舌兰用去离子水冲洗 5~8 次,放入烘箱于80~100 ℃条件下干燥 24~48 h。随后将龙舌兰粉碎至细颗粒,放置于鼓风干燥箱中90 ℃下干燥。取 4 g 上述龙舌兰粉样品、8 g 氢氧化钾与 4 g 尿素混合均匀(其中尿素为活化剂,氢氧化钾为造孔剂),并加入80 mL 去离子水在25 ℃条件下搅拌24 h,再置于鼓风干燥箱中,以80 ℃将溶剂完全蒸发,得到碳前驱体。然后将所得到的碳前驱体置于管式炉中,在氩气保护下,800 ℃热处理2 h,升温速率为5 ℃/min,自然冷却至室温。最后用大量去离子水清洗,以除去残余的氢氧化钾和尿素等成分,经真空干燥后,得到龙舌兰衍生多孔碳。

2.2.2 NiO/C 复合材料的制备

将 0.12 g 龙舌兰多孔碳分散于 50 mL 异丙醇中, 形成溶液 A; 再将 0.435 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 50 mL 去离子水中,形成溶液 B。将溶液 A、B 混合超 声 1 h, 得到溶液 C。然后将 0.074 g NH₄F 和 0.3 g 尿 素加入到 25 mL 去离子水中,得到溶液 D。将溶液 D滴加到溶液 C中, 搅拌 1h, 置于内衬为聚四氟乙 烯的不锈钢高压釜中,在180℃下热处理8h,升温 速率为5 ℃ min⁻¹。自然冷却至室温后,将所得材料 用去离子水洗涤,并置于鼓风干燥箱中,60℃下干 燥 12 h。然后将干燥后的材料置于管式炉中, 在氩 气气氛下加热到 900 ℃, 升温速率为 5 ℃/min, 保 温 2 h, 以确保多孔碳完全炭化。降至室温后, 最后 在空气气氛中加热到 250 ℃, 保温 6 h, 以确保镍完 全氧化成 NiO。样品烧结完成后再将其自然冷却至室 温,随后取出过筛,得到 NiO/C 复合材料。实验中, Ni(NO₃),6H₂O用量分别为0,0.291,0.582,1.164 g(0,1, 2,4 mmol),所制备的复合材料分别命名为NiO/C-0、 NiO/C-1、NiO/C-2、NiO/C-4。经过计算,各种NiO/ C 复合材料中生物质炭的得率范围为 3%~5%。

2.3 形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜,观察材料的形貌和元素分布情况;采用 X 射线衍射仪测试材料的晶体结构, Cu-Ka 射线为辐射源,扫描区间为0°~80°;采用ASAP 2460比表面积及孔径分析仪,Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型和 Density Function Theory(DFT)模型,计算和分析样品的

Ni 0/ 龙舌兰衍生多孔碳复合材料的制备及电化学性能

比表面积及孔径分布。

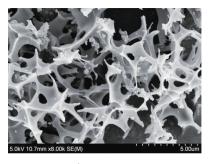
2.4 电化学性能测试

- 1)将制得的各种 NiO/C 复合材料(活性物质)、 乙炔黑、PVDF 按 7:2:1 的质量比放入研钵中研磨, 加入 DMF 混合均匀并涂覆于钢网,再放置于真空干燥箱中 100 ℃真空干燥 12 h,得到电极材料。
- 2)采用 NiO/C 复合材料的电极片为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂片为对电极的三电极测试体系,以 6 mol/L 的 KOH 溶液为电解液,在电化学工作站对制备的 NiO/C 复合材料样品进行循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)及恒定电流充放电(galvanostatic-charge/discharge, GCD)测试。
- 3)在蓝电系统中,对组装成的纽扣电池进行循环稳定性测试,测试条件为:电流密度为5A/g,循环稳定次数为10000。

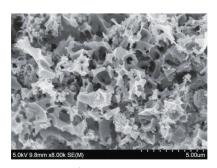
3 结果与讨论

3.1 NiO/C 复合材料的形貌与结构

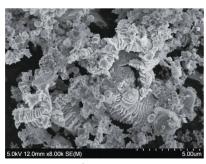
对 NiO/C 复合材料样品进行形貌表征,结果如图 1 所示。由图 1a 与 1b 形貌的可知,NiO 均生长在多孔碳表面,且随着 NiO 浓度的升高,包覆在多孔碳表面的 NiO 增多,电化学反应的活性位点增多,从而提高材料的电化学性能。这是因为 NiO 作为过渡金属氧化物,可提供变价元素,允许离子和电子嵌入金属化合物的晶格中,从而提供活性点位产生赝电容。但继续增加 Ni 含量得到的 NiO/C-4(见图 1c),其表面 NiO 很多,且紧密排列于多孔碳的表面,将多孔碳的部分多孔结构掩埋,使内部孔道被堵塞,不利于电解液渗入,不利于内部反应活性位点参与反应,从而导致材料的电化学性能下降。



a) NiO/C-1



b) NiO/C-2



c) NiO/C-4

图 1 NiO/C 的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of NiO/C

NiO/C-2样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图可知,在 44.51°、51.85°和 76.37°处出现了明显的衍射峰,与 NiO 的标准卡片(JCPDS No.47-1049)相符合,分别对应于 NiO 的(200)、(220)和(311)晶面,表明成功合成了 NiO/C 复合材料。此外, 无杂峰出现,

表明样品的纯度较高。

3.2 NiO/C 复合材料的孔隙结构

NiO/C-2 样品的 N_2 吸脱附曲线如图 3 所示。由图可知,NiO/C-2 的吸脱附曲线表现为 IV 型等温线,这表明其具有微孔和介孔共存的分级孔结构。

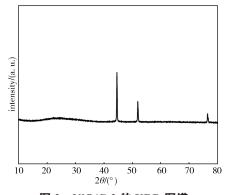


图 2 NiO/C-2 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of NiO/C-2

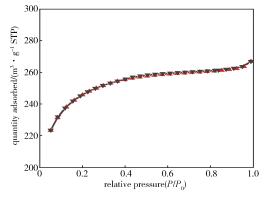


图 3 NiO/C-2 的 N, 吸附 / 脱附曲线

Fig. 3 N, adsorption/desorption isotherms of NiO/C-2

NiO/C-2 样品的孔径分布曲线如图 4 所示。由图 可知, NiO/C-2 以介孔结构为主。丰富的介孔结构有 利于缩短离子传输路径及电解质的转移。

经检测得知, NiO/C-2 样品的比表面积为 762.35 m^2/g , 平均孔径为 2.26 nm, 这有利于离子的快速扩散。

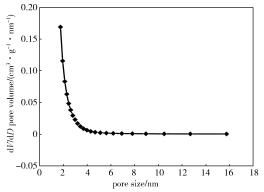


Fig. 4 Pore size distribution of NiO/C-2

图 4 NiO/C-2 的孔径分布

3.3 NiO/C 复合材料的电化学性能

3.3.1 循环伏安测试

NiO/C 复合材料样品在不同的扫描速率下的循环 伏安曲线,如图5所示。

由图 5a~c 可知, 所有样品在不同的扫描速率下 的 CV 曲线都呈现为类矩形的形状,并未发生极化现 象,表明 NiO/C 电极材料具有良好电容行为。从曲 线图还可以看出,随着扫描速率的提高,该复合材料 电极的 CV 曲线始终保持类长方形的形状, 未发生极 化现象, CV 曲线包围的面积也逐渐增大, 表明 NiO/ C电极材料具有良好的快速充放电性能。

由图 5d 可知,与其他样品相比,NiO/C-2 的 CV 曲线面积最大。这说明适量的 NiO 能够增加复合材 料的比容量;但NiO的量过大,会导致比容量降低, 复合材料的电化学性能下降。

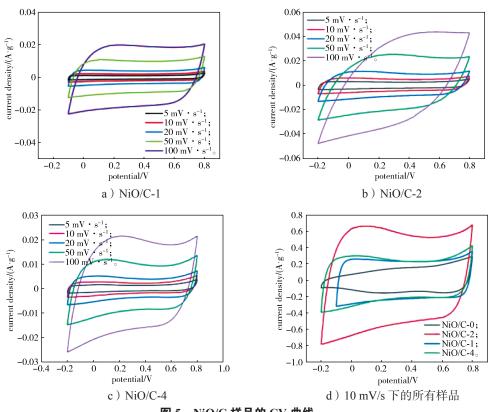


图 5 NiO/C 样品的 CV 曲线 Fig. 5 CV curves of NiO/C samples

3.3.2 恒电流充放电测试

NiO/C 复合材料样品在不同电流密度下的充放电 曲线,如图6所示。

由图 6a~d 可知,不同电流密度下的 GCD 曲线

形状没有发生明显变化,均保持类似三角形形状,材 料的电化学特征与 CV 曲线吻合; GCD 曲线均为近 似对称的等腰三角形, 表明材料具有良好的电化学性 能和可逆的氧化还原过程, 其库仑效率较高。经计 算,不同电流密度下,NiO/C-0的比电容分别为30.0,26.0,23.0,21.0,20.0 F/g;NiO/C-1的比电容分别为125.0,100.0,87.5,75.0,50.0 F/g;NiO/C-2的比电容分

别为 312.0, 224.0, 204.0, 177.0, 155.0 F/g; NiO/C-4 的比电容分别为 178.0, 150.0, 133.5, 128.8, 88.8 F/g。这表明,相同电流密度下, NiO/C-2 样品的比电容最大。

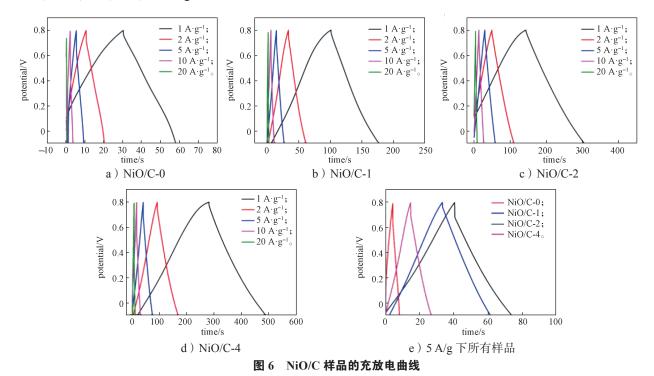


Fig. 6 Charge and discharge curve of NiO/C samples

由图 6e 可知,与其他 3 组复合材料样品相比,NiO/C-0 的充放电时间最短,比电容最小为 23.0 F/g,说明 NiO 能有效提高碳材料的比容量。NiO/C-2 的充放电时间最长、比电容最大,其次是 NiO/C-4,这是由于 NiO 过多会导致复合材料电化学性能下降。

GCD 曲线与 CV 曲线反映的规律相同,都证明了适量的 NiO 能大大改善碳材料的电化学性能。而且与其它材料相比,NiO/C 复合材料具有较优的电化学性能。NiO/C 复合材料与炭/金属氧化物复合材料(DWCM) [18] 和炭材料/二氧化锰复合材料(MnO₂@C) [19] 的电化学性能比较,如表 1 所示。

表 1 NiO/C 与 DWCM、MnO₂@C 的电化学性能比较 Table 1 Comparison of electrochemical properties in NiO/C and DWCM、MnO₂@C samples

材料	比电容 /(F·g ⁻¹)
NiO/C-0	23.0
NiO/C-1	87.5
NiO/C-2	204.0
NiO/C-4	133.5
DWCM	108.6
$MnO_2@C$	41.1

3.3.3 循环寿命测试及应用情况

将 NiO/C-2 作为电极材料组装成对称型超级电容器,并进行相关测试。NiO/C-2 在不同电流密度下的充放电曲线图 7 所示,在 5 A/g 电流密度下连续充放电 10 000 次的循环曲线如图 8 所示,NiO/C-2、DWCM、MnO₂@C 的 Ragone 图如图 9 所示。

由图 7 可知, 充放电曲线呈近似三角形形状, 且曲线近乎对称。经计算得 1, 2, 5, 10 A/g 电流密度下的比电容分别为 34.7, 31.6, 27.5, 22.0 F/g。

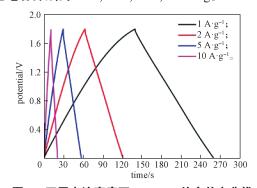


图 7 不同电流密度下 NiO/C-2 的充放电曲线 Fig. 7 Charge and discharge curve NiO/C-2 at different current densities

由图 8 可知,经过 10 000 次长循环,NiO/C-2 容量保持率仍高达 91%,表现出优异的循环稳定性,这主要得益于碳基体的稳定多孔结构。

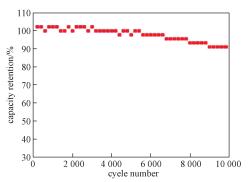


图 8 10 000 次循环下 NiO/C-2 的循环性能 Fig. 8 Cyclic performance of NiO/C-2 after 10 000 cycles

由图 9 可知,在功率密度为 300 W/kg 时,NiO/C-2 可输出的能量密为度 22 W·h/kg,但明显不如DWCM、MnO₂@C 的^[18-19]。

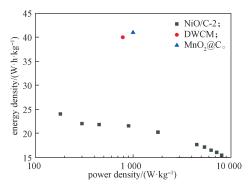


图 9 NiO/C-2、DWCM、MnO₂@C 的 Ragone 图 Fig. 9 Ragone plots of NiO/C-2, DWCM, MnO₂@C

4 结语

本研究利用低成本的龙舌兰作为多孔碳前驱体, 与 NiO 进行复合,得到 NiO/龙舌兰衍生多孔碳复合 材料,并通过组装超级电容器器件全面测试了其在水 系有机体系中的电化学性能,可得如下结论。

- 1)NiO/C-2在5A/g的电流密度循环10000次后,容量保持率高达91%,这展现出超高的循环稳定性;并且可以在300W/kg的功率密度下,输出22W·h/kg的能量密度。
- 2) 当电流密度为 1 A/g 时, NiO/C-2 有着出色的 比电容,为 312 F/g;当电流密度为 20 A/g 时,比电 容仍高达 155 F/g,远高于 NiO/C-0 的比电容。

NiO/C-2 这种优异的电化学性能,得益于龙舌兰

衍生多孔碳与 NiO 的协同作用。NiO 有助于提高碳材料的比电容,而龙舌兰衍生碳的多孔结构能够缓解 NiO 的体积变化,从而提高了复合材料的比电容、倍率性能和循环寿命。龙舌兰作为生物质炭的来源,具有价格低廉、来源广泛的优点,并且提高了生物质附加值,拓宽了电极材料选择。其缺点也很明显,龙舌兰作为生物质,组分复杂,有焦油等副产物;且电化学性能有待提升。

参考文献:

- [1] WILBERFORCE T, OLABI A G, SAYED E T, et al. Progress in Carbon Capture Technologies[J]. Science of the Total Environment, 2021, 761: 143203.
- [2] RAM M, OSORIO-ARAVENA J C, AGHAHOSSEINI A, et al. Job Creation During a Climate Compliant Global Energy Transition across the Power, Heat, Transport, and Desalination Sectors by 2050[J]. Energy, 2022, 238: 121690.
- [3] WANG Y, SHI Z Q, HUANG Y, et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13103–13107.
- [4] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene [J]. Science, 2011, 332(6037): 1537–1541.
- [5] MIAO L, ZHU D Z, LIU M X, et al. Cooking Carbon with Protic Salt: Nitrogen and Sulfur Self-Doped Porous Carbon Nanosheets for Supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 233–242.
- [6] ZHOU X, WANG P L, ZHANG Y G, et al. Biomass Based Nitrogen-Doped Structure-Tunable Versatile Porous Carbon Materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(25): 12958–12968.
- [7] ŞAHIN M E, BLAABJERG F. A Hybrid PV-Battery/ Supercapacitor System and a Basic Active Power Control Proposal in MATLAB/Simulink[J]. Electronics, 2020, 9(1): 129.
- [8] LIU S, WEI L, WANG H. Review on Reliability of Supercapacitors in Energy Storage Applications[J]. Applied Energy, 2020, 278: 115436.
- [9] SHARMA P, KUMAR V. Current Technology of Supercapacitors: A Review[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(6): 3520-3532.
- [10] HUANG Z H, YANG Z Y, KANG F Y, et al. Carbon Electrodes for Capacitive Deionization[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(2): 470–496.

- [11] LÜ Y K, GAN L H, LIU M X, et al. A Self-Template Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Foams Based on Banana Peel for Supercapacitor Electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 209: 152–157.
- [12] DUTTA S, BHAUMIK A, WU K C W. Hierarchically Porous Carbon Derived from Polymers and Biomass: Effect of Interconnected Pores on Energy Applications[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(11): 3574–3592.
- [13] 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.
- [14] JING C, LIU X D, LI K L, et al. The Pseudocapacitance Mechanism of Graphene/CoAl LDH and Its Derivatives: Are all the Modifications Beneficial?[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 52: 218–227.
- [15] WANG S Q, JU P W, ZHU Z Q, et al. Co₃O₄/RGO/Co₃O₄ Pseudocomposite Grown in situ on a Co Foil for High-Performance Supercapacitors[J]. RSC Advances,

- 2016, 6(102): 99640-99647.
- [16] HUANG Z H, SONG Y, FENG D Y, et al. High Mass Loading MnO₂ with Hierarchical Nanostructures for Supercapacitors[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3557– 3567.
- [17] FENG J S, ZHANG X T, LU Q F, et al. Fabrication of a High-Performance Hybrid Supercapacitor Based on NiCo₂S₄ Nanoneedles/Biomass Porous Carbon[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(10): 5424–5432.
- [18] LI L S, QIN L, FAN X, et al. Chestnut Shell-Like N-Doped Carbon Coated NiCoP Hollow Microspheres for Hybrid Supercapacitors with Excellent Electrochemical Performance[J]. Frontiers of Materials Science, 2022, 16(1): 220588.
- [19] LI L S, PANG S H, FAN X, et al. High-Performance 2.5 V Aqueous Asymmetric Supercapacitor Based on MnO₂ Nanowire/Hierarchical Porous Carbon Composite[J]. Materials Technology, 2022, 37(8): 780-788.

(责任编辑:邓光辉)

Preparation of NiO/ Agave-Derived Porous Carbon Composites and Their Electrochemical Properties

ZOU Yu^{1, 2}, ZHOU Yueyun²

(1. Liling Ceramic College, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. College of Urban and Environmental, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The nickel oxide was uniformly loaded onto the agave porous carbon by hydrothermal method and then by calcination treatment. The structure and morphology of the nickel oxide/agave-derived porous carbon composites were characterized by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope and Infrared Radiation. Furthermore, electrochemical properties of the nickel oxide/agave porous carbon composites were investigated by cyclic voltammetry test and charge-discharge test. The results show that NiO/C-2 has excellent property in energy density and cycling stability, exhibiting energy density of 22 W·h/kg and capacity retention of 91% after 10 000 cycles at a current density of 5 A/g. The specific capacitance of NiO/C-2 is 312 F/g at a current density of 1 A/g, and the capacity is still as high as 155 F/g when the current density is increased to 20 A/g. Therefore, based on the structural stability of agave porous carbon, the appropriate amount of NiO loading can enhance the capacity and cycling stability of the material.

Keywords: agave; nickel oxide; supercapacitor; biomass-derived carbon