

# 用于高性能超级电容器电极的栓皮栎基多孔活性炭的制备

许伟佳, 邱大平, 刘诗强, 李敏, 杨儒

(北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 本研究以空腔细胞组成的栓皮栎为原料, KOH 为活化剂制备了具有多孔结构的栓皮栎软木基多孔活性炭。以此方法制得的活性炭呈薄片状外形, 最大比表面积达到  $2312 \text{ m}^2/\text{g}$ , 具有特殊的微孔-介孔结构。在呈碱性的 KOH 三电极体系中,  $0.1 \text{ A/g}$  电流密度时比电容达  $296 \text{ F/g}$ ; 两电极体系中,  $5 \text{ A/g}$  时的比电容达到  $201 \text{ F/g}$ , 循环 5000 次后电容保持率达 99.5%。在呈中性的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  两电极体系中, 电流密度  $0.5 \text{ A/g}$  ( $174 \text{ F/g}$ ) 至  $50 \text{ A/g}$  ( $140 \text{ F/g}$ ) 时电容保持率达 80.5%, 倍率性能良好, 能量密度高达  $19.62 \text{ Wh/kg}$ 。

**关键词:** 软木; 活性炭; 互联孔结构; 超级电容器

中图分类号: O613 文献标识码: A

## Preparation of Cork-derived Porous Activated Carbon for High Performance Supercapacitors

XU Wei-Jia, QIU Da-Ping, LIU Shi-Qiang, LI Min, YANG Ru

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, The State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The quercus variabilis cork made up of cavity cells is used as raw material. Herein, the cork-derived activated carbon with the various pores was successfully prepared by the facile carbonization of cork followed by chemical activation. The as-prepared activated carbon sheets possess large specific surface area ( $2312 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and unique interconnected pores. As a result, it shows excellent electrochemical performance as electrode material for supercapacitors. In three electrode system of KOH, it exhibits a high specific capacitance of  $296 \text{ F/g}$  at a current density of  $0.1 \text{ A/g}$ . The assembled symmetric supercapacitor shows a high specific capacitance of  $201 \text{ F/g}$  at  $5 \text{ A/g}$ , with a good cycling stability of 99.5 % capacitance retention after 5000 cycles. In two electrode system of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , the symmetric supercapacitor displays a good rate performance of 80.5% retention from  $0.5 \text{ A/g}$  ( $174 \text{ F/g}$ ) to  $50 \text{ A/g}$  ( $140 \text{ F/g}$ ) and a high energy density of  $19.62 \text{ Wh/kg}$ .

**Key words:** cork; activated carbon; interconnected pores; supercapacitor

生物质材料是一类广泛存在于自然界的优质可再生材料, 结构精细、功能各异, 难以被人工合成材料取代。这些结构各异的生物质材料不仅可以为人类提供丰富的, 具有特殊结构的原料, 还可以为人类开发设计具有精致结构、特殊功能的新材料提供无限的灵感。近年来, 能源匮乏和环境污染等问题

日益严峻, 来源广泛、储量大、可再生、低污染的生物质材料受到了越来越多的关注<sup>[1-2]</sup>。

生物质活性炭是由各种富含碳元素的生物质材料在惰性气氛保护下高温煅烧形成的具有特定结构的炭材料。生物质活性炭不仅具有传统活性炭良好的化学惰性、耐热性、高导电性、高导热性等物理

收稿日期: 2018-09-13; 收到修改稿日期: 2018-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(51372012, 51432003) National Natural Science Foundation of China (51372012, 51432003)

作者简介: 许伟佳(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: 946556446@qq.com

通讯作者: 李敏, 副教授. E-mail: limin9936@163.com; 杨儒, 教授. E-mail: ruyang@mail.buct.edu.cn

化学性质,而且还具有传统活性炭所不具有的天然孔道结构与丰富的表面官能团<sup>[3-4]</sup>。如今,随着科研工作者对生物质活性炭研究的日渐深入,生物质活性炭的应用范围已扩大至电池、超级电容器、电催化、环境保护等各个领域<sup>[5-6]</sup>。对生物质衍生的炭材料进行了大量研究,例如棉秆<sup>[7]</sup>,玉米秆<sup>[8]</sup>和竹子<sup>[9]</sup>等。Chen 等<sup>[10]</sup>开创性地以天然木料为原料,在保留天然木料互联孔道结构的基础上制备出的全木活性炭超级电容器电极材料性能优异,远优于传统活性炭。Yang 等<sup>[11]</sup>以大麻茎为原料经原位炭化制备的 C/FeS/Fe 复合材料在工业除铬上表现优异。Hao 等<sup>[2]</sup>以低成本的天然生物质棉花作为炭源制得氮掺杂多孔炭材料,为应用在超级电容器提供了可能。Yu 等<sup>[12]</sup>利用生物质 D-葡萄糖和富氮三聚氰胺制备的 N 掺杂多孔炭对 H<sub>2</sub>S 的去除表现出优异的吸附催化性能,在污染控制中有广阔的应用前景。

栓皮栎是取自于栓皮栎树根、茎部位的生物质材料,它由紧密排列的空腔细胞组成,相邻的细胞间被生物胶质紧密连接,形成排列紧密的蜂窝状结构<sup>[13-15]</sup>。此外,对栓皮栎的成分研究表明,它由高含量的木质素、纤维素、软木脂等构成,是一种理想的生物质活性炭原料<sup>[16-17]</sup>。然而,迄今为止,栓皮栎软木多数情况下只是被用于制作瓶塞,其出色的结构并未被充分利用,甚至使用后还会被作为废料焚烧,对环境造成污染。

本研究以充分利用栓皮栎软木为目的,使用薄壁组织组成的栓皮栎软木为前驱体,在保留其原有孔道结构的前提下,经清洗、破碎、预炭化、KOH 高温活化等步骤,控制实验条件,制得了系列高比

表面积栓皮栎基活性炭,并对其结构、形貌、表面化学组成以及电化学性能进行了全面的研究。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

栓皮栎软木(取自于陕西,清洗后烘干备用); KOH (分析纯,北京化工厂); HCl (分析纯,北京化工厂); Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (分析纯,北京通广精细化工)。

### 1.2 栓皮栎软木基多孔活性炭片的制备

软木经植物粉碎机粉碎,取 60~80 μm 样品放入管式炉,升温速率为 5 °C/min,在 N<sub>2</sub> 气氛下 600 °C 炭化 2 h,得栓皮栎软木炭;以 KOH/栓皮栎软木炭质量比 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 分别称量栓皮栎软木炭 1.5 g, 对应 KOH 5.25, 6.00, 6.75, 7.50 g 置于烧杯中,加入 150 mL 去离子水,加热搅拌至水蒸干,放入干燥箱中干燥至恒重。将干燥产物置于管式炉中,升温速率为 5 °C/min,在 N<sub>2</sub> 气氛下 800 °C 活化 3 h。冷却后取出样品,以盐酸中和剩余 KOH,随后用去离子水洗涤、抽滤至中性,将样品置于干燥箱中干燥至恒重。干燥后的产物标记为 COAC-*n* (*n*=3.5, 4.0, 4.5, 5.0), *n* 代表碱炭比。将未经 KOH 活化的样品标记为 CC, 详细流程见图 1。

### 1.3 样品表征

热重分析(TG)采用德国耐驰公司的 TG 209 F3 型热重分析仪在氮气气氛下进行测试;扫描电子显微镜(SEM)测试采用日立 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜;高分辨透射电子显微镜(TEM)采用日本 JEOL JEM-3010 型透射电子显微镜;采用美国

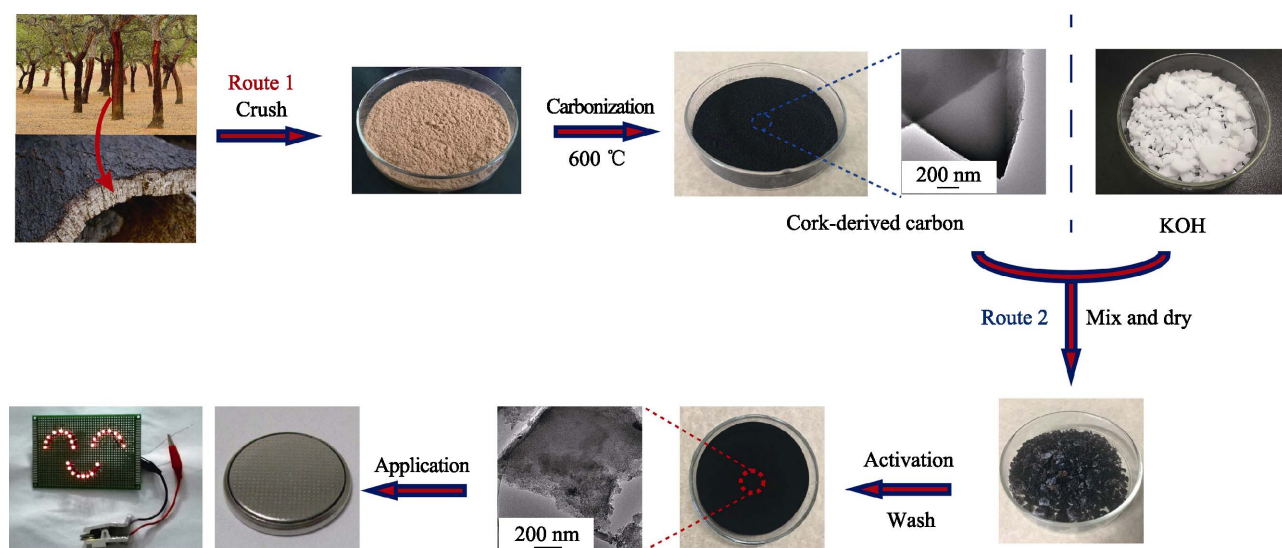


图 1 软木基多孔活性炭片制备流程及超级电容器应用

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process for cork-derived porous activated carbon sheets and application of supercapacitor

Micromeritics ASAP2020 型表面积和孔隙率分析仪对样品进行低温(77 K)  $N_2$  吸附脱附测试; 采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)分析样品孔径分布; 采用 BET 方法得到样品的比表面积; X 射线衍射(XRD)测试采用浩元仪器 DX-2500 型 X 射线衍射仪对样品进行分析,  $CuK\alpha$  ( $\lambda=0.1542$  nm)作为射线源; X 射线光电子能谱(XPS)采用 Thermo Scientific 公司 Escalab250 型 X 射线光电子能谱仪测试, 采用单色  $MgK\alpha$  (1253.6 eV)作为射线源。

#### 1.4 电极制作及电容器组装

循环伏安(CV)、恒电流充放电与交流阻抗等电化学性能测试在电化学工作站(上海辰华 CHI 760E)与蓝电电池测试系统(LAND CT2001A)上进行。将活性物质、乙炔黑与聚四氟乙烯(PTFE)按照 8:1:1 的质量比充分混合, 辊压制成直径 12 mm 的炭膜, 80 °C 干燥 12 h, 称重。用直径 14 mm 的泡沫镍作为集流器, 将炭膜在 15 MPa 压力下压在泡沫镍上形成工作电极。然后, 以 6 mol/L KOH 作为电解液, 汞/氧化汞电极作为参比电极, 铂片作为对电极, 与上述制得的工作电极组装成三电极体系, 进行测试。阻抗测试的频率范围为 0.01 Hz 到 100 kHz。质量比电容通过以下公式计算:

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

其中,  $I$  (A)为放电电流,  $\Delta t$  (s)为放电时间,  $m$  (g)为活性物质质量,  $\Delta V$  (V) 为放电过程中除去电阻压降后的电压变化。

为了进一步探究样品在实际应用中的价值, 组装了两电极体系的对称型超级电容器。将上述制得的质量相近的炭膜与经过超声处理的泡沫镍压在一起(在 15 MPa 的压力下), 得到一组工作电极。把压好的工作电极分别置于 1 mol/L  $Na_2SO_4$  和 6 mol/L KOH 电解液中静置 3 h。分别以 1 mol/L  $Na_2SO_4$ 、6 mol/L KOH 为电解液, 聚丙烯膜为隔膜, 按照一定顺序将其装入圆形不锈钢纽扣式电池壳(CR 2032 型)中, 得到纽扣式超级电容器。单个电极的质量比电容计算公式如下:

$$C_s = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

对称型超级电容器的能量密度  $E$  (Wh/kg)与功率密度  $P$  (W/kg)计算公式如下:

$$E = \frac{C_s(\Delta V)^2}{2 \times 4 \times 3.6} \quad (3)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 栓皮栎软木原料的 TG/DTG 分析

栓皮栎软木是由不同组分复合而成的天然聚合物, 其主要化学组成为: 软木脂约 40wt%, 木质素约 23wt%, 多糖约 20wt%, 提取物约 14wt%, 灰分约 1wt%<sup>[16]</sup>。图 2 是栓皮栎软木原料在  $N_2$  气氛下的热解过程, 对于栓皮栎软木, 其热解主要发生在 200~500 °C 间, 200 °C 以下基本无质量损失, 表明栓皮栎软木基本不含水分<sup>[18]</sup>。栓皮栎软木在 200~500 °C 间的热解主要涉及以下几个不同的热解反应: 在 200~330 °C 发生半纤维素的分解; 在 330~400 °C 发生纤维素的分解<sup>[19]</sup>; 在 400~450 °C 与 330~500 °C 分别发生木质素与软木脂的分解, 该阶段软木脂分解超过 80%<sup>[20-21]</sup>。以上总失重量共约占软木初始质量的 76%。根据 TG/DTG 表征结果, 确定适宜的预炭化温度为 600 °C。

### 2.2 栓皮栎软木基多孔炭表面形貌分析

图 3(a)~(c)是栓皮栎软木经 600 °C 炭化后的样品 CC 的 SEM 与 TEM 照片, 由图 3(a)可以看出, 样品 CC 为薄片状颗粒, 厚度 200~300 nm。图 3(b)是其 TEM 照片, 从图中可以看出样品 CC 表面光滑、密实。同时, 从样品 CC 的 TEM 照片中(图 3(c))可以看到大量石墨片层的无序晶格条纹, 表明炭化后的样品 CC 为密实的无定形炭材料。图 3(d)~(f)是样品 CC 经 800 °C 活化后制得的样品 COAC-4.5 的 SEM 与 TEM 照片, 从图 3(d)中可以看出活化后的样品 COAC-4.5 保持了炭化样品 CC 原有的薄片状形貌, 但对比样品 COAC-4.5(图 3(e))和样品 CC(图 3(b))的 TEM 照片, 可以看出经 KOH 活化后, 样品 COAC-4.5 表面更为粗糙, 形成大量刻蚀孔, 而未经活化的样品 CC 表面十分光滑, 表明 KOH 对其起到活化造孔作用, 这些孔结构可以为电荷的储存提供

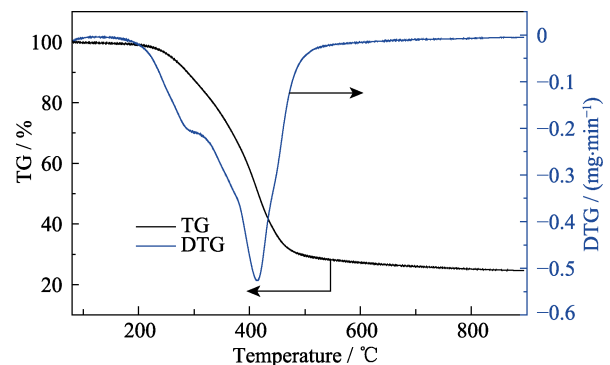


图2 软木原料的 TG/DTG 曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of raw cork in a flow of nitrogen gas



更多活性位点。由样品 COAC-4.5(图 3(f))和样品 CC(图 3(c))的 TEM 照片, 还可看出 KOH 的活化作用使得样品 CC 的无定形晶体结构变得更加混乱, 这主要归因于 KOH 活化对其炭骨架的刻蚀作用, 形成了大量的孔结构。

### 2.3 N<sub>2</sub> 吸附孔结构分析

图 4(a)是不同碱炭比下制得样品 COAC-*n* 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线, 均为 I-型。样品对氮气的吸附量在相对压力( $p/p_0$ )较低时均呈现快速上升, 表明材料具有丰富的微孔; 相对压力进一步升高时, 吸附量增速明显减缓, 出现一个近似水平的平台, 表明材料的孔结构以微孔为主。从图中曲线还可看出, 样品在低相对压力时的吸附量随着碱炭比(KOH/C) 的升高而增大, 在碱炭比(KOH/C) 为 4.5 时制得的样品 COAC-4.5 具有最大吸附量, 表明增加 KOH 用量,

加强了活化作用, 使得孔结构进一步发育, 增加了样品中的微孔。但是, 当 KOH/C 比值升至 5.0 时, 样品 COAC-5.0 在低相对压力处的吸附量略有下降, 表明 KOH 用量过多导致过度活化, 炭骨架坍塌, 孔结构被破坏, 微孔数量减少。

图 4(b)是通过 DFT 法得到的孔径分布曲线, 结合表 S1 中的孔结构参数可知, 碱炭比为 3.5 时, 样品 COAC-3.5 的孔结构以 0.5~1.0 nm 的超微孔为主, 含有少量 1~2 nm 的微孔, 基本不含介孔。随碱炭比的升高, 可以明显看到样品孔径分布快速拓宽, 其中 1~2 nm 的微孔快速增多, 且出现大量 2~4 nm 的介孔。1~2 nm 的微孔及 2~4 nm 的介孔的引入有利于离子在炭材料内部的扩散, 为离子提供更短的快速扩散通道, 从而有利于样品倍率性能的提高, 而 0.5~1.0 nm 的超微孔则为电荷的堆积提供更多的活

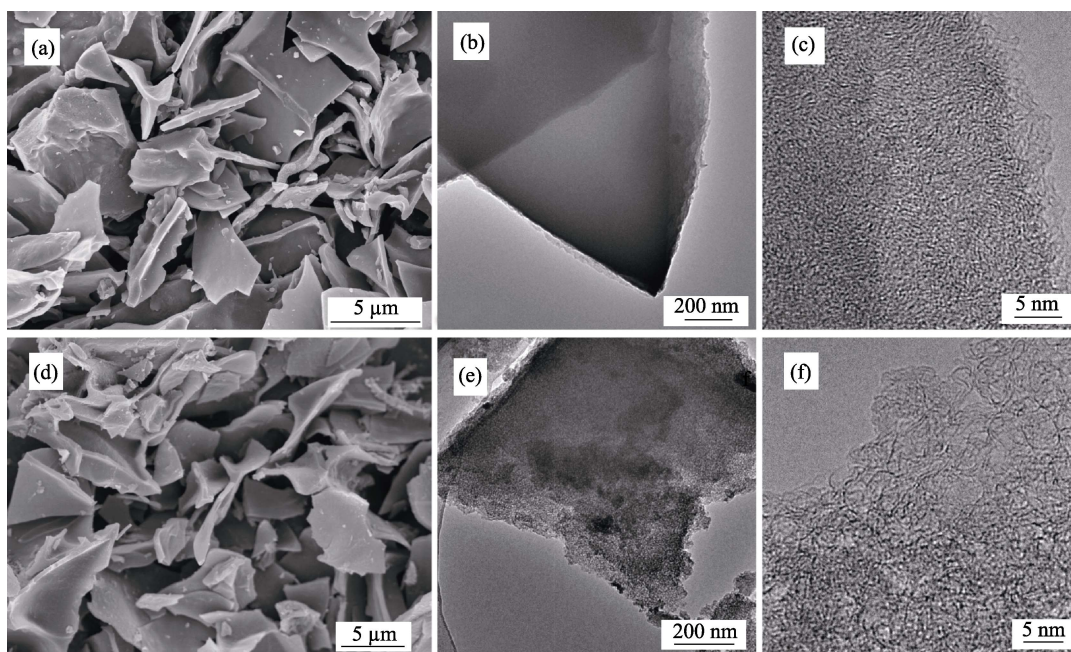


图 3 (a)~(c)样品 CC 和(d)~(f)样品 COAC-4.5 的(a, d) SEM 和(b, c, e, f)TEM 照片

Fig. 3 (a, d) SEM and (b, c, e, f) TEM images of (a-c) CC and (d-f) COAC-4.5

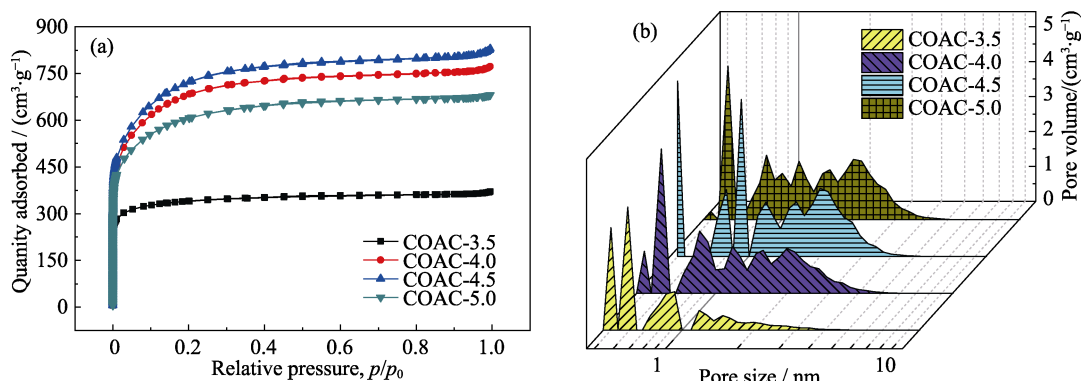


图 4 样品 COAC-*n* 的(a)N<sub>2</sub> (77K)吸脱附等温线和(b)孔径分布曲线

Fig. 4 (a) N<sub>2</sub> (77 K) adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of COAC-*n* samples

性位点。由表 S1 中的样品 COAC-*n* 的孔结构参数可知, 在碱炭比为 4.5 时制得的样品 COAC-4.5 具有最大的比表面积和总孔容, 分别为 2312 m<sup>2</sup>/g 和 1.28 cm<sup>3</sup>/g, 其超高的比表面积有利于堆积更多的电解液离子, 从而提高栓皮栎软木基多孔活性炭片的电容量。

## 2.4 栓皮栎软木基多孔炭 XRD 分析

图 5 是不同碱炭比下制得样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 四个样品的衍射曲线在约  $2\theta = 23^\circ$  和  $43.8^\circ$  处均有两个宽衍射峰, 分别对应于石墨炭的(002)晶面和(101)晶面<sup>[22]</sup>。相比样品 COAC-4.0、COAC-4.5 和 COAC-5.0, 样品 COAC-3.5 的这两个特征峰更加尖锐, 表明具有相对较高的石墨化程度。

随着碱炭比增至 4.0、4.5 和 5.0 时, 活化后样品的衍射峰明显减弱, 表明由于 KOH 用量的升高, 活化刻蚀强度增强, 整齐的石墨层随碱炭比升高而遭到破坏, 炭结构的有序度降低, 缺陷增多, 石墨化程度减弱。

## 2.5 栓皮栎软木基多孔炭的 XPS 分析

图 6(a)是不同碱炭比制得样品的 XPS 图谱, 在 284.6 与 533 eV 处出现两个明显的峰, 分别对应 C 1s 与 O 1s 峰, 在 401 eV 处较弱的峰对应 N 1s 峰。样品的 C、N、O 元素的具体含量见表 S2, 样品 COAC-4.5 的 N、O 元素含量分别为 1.34at%、12.54at%。图 6(b)为样品 COAC-4.5 的 C 1s 分峰图谱, 284.6、285.6、286.7 和 289.2 eV 处的峰对应 C 元素不同的化学态 sp<sup>2</sup>-C、sp<sup>3</sup>-C、C-O、C=O<sup>[23-24]</sup>。图 6(c)是样品 COAC-4.5 的 O 1s 分峰图谱, O 原子的化学状态可以分为三类, O-I: 531.7 eV 处-C=O 基团; O-II: 533 eV 处-C-OH/C-O-C 基团; O-III: 534.5 eV 处化学吸附水或氧<sup>[25]</sup>。这些丰富的含氧基团可以增强样品的亲水性, 从而扩大活性表面面积, 并能产生额外的赝电容, 提高材料的整体电容量<sup>[26-27]</sup>。

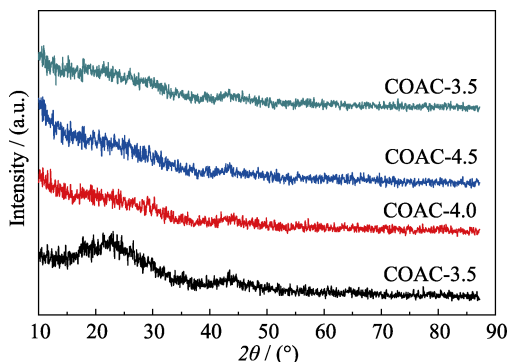


图 5 样品 COAC-*n* 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the COAC-*n* samples

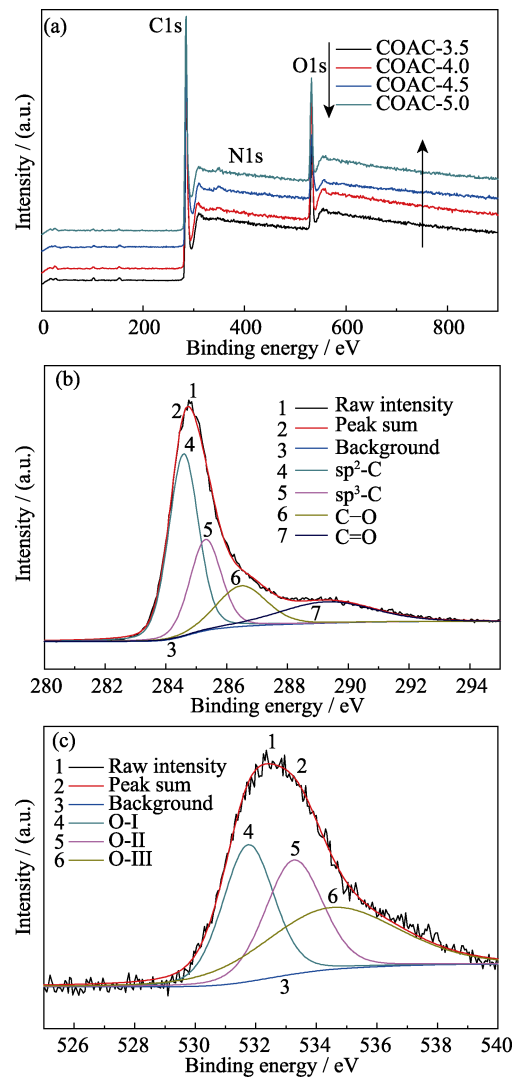
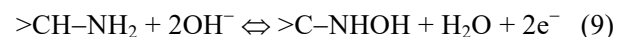
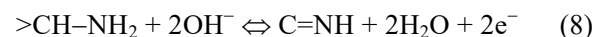


图 6 (a)样品 COAC-*n* 的 XPS 图谱, 样品 COAC-4.5 的 (b)C1s 图谱和(c)O1s 图谱

Fig. 6 (a) XPS spectra of COAC-*n*, (b) C1s and (c) O1s XPS spectra of COAC-4.5

## 2.6 三电极电化学性能分析

图 7 是样品 COAC-*n* 在 KOH 三电极体系中的电化学性能。图 7(a)和(b)是扫描速率为 1 和 200 mV/s 时样品的 CV 曲线, 电势窗口为 -1.0 V~0。从图中可以看出, CV 曲线为典型的类矩形曲线, 表明样品的电容性能为典型的双电层电容; 在 -1~-0.5 V 范围内存在较宽的氧化还原峰, 表明样品还含有赝电容, 这归因于样品表面丰富的杂原子可以进行快速氧化还原反应<sup>[28-29]</sup>, 反应机理如式(5)~(9)所示:



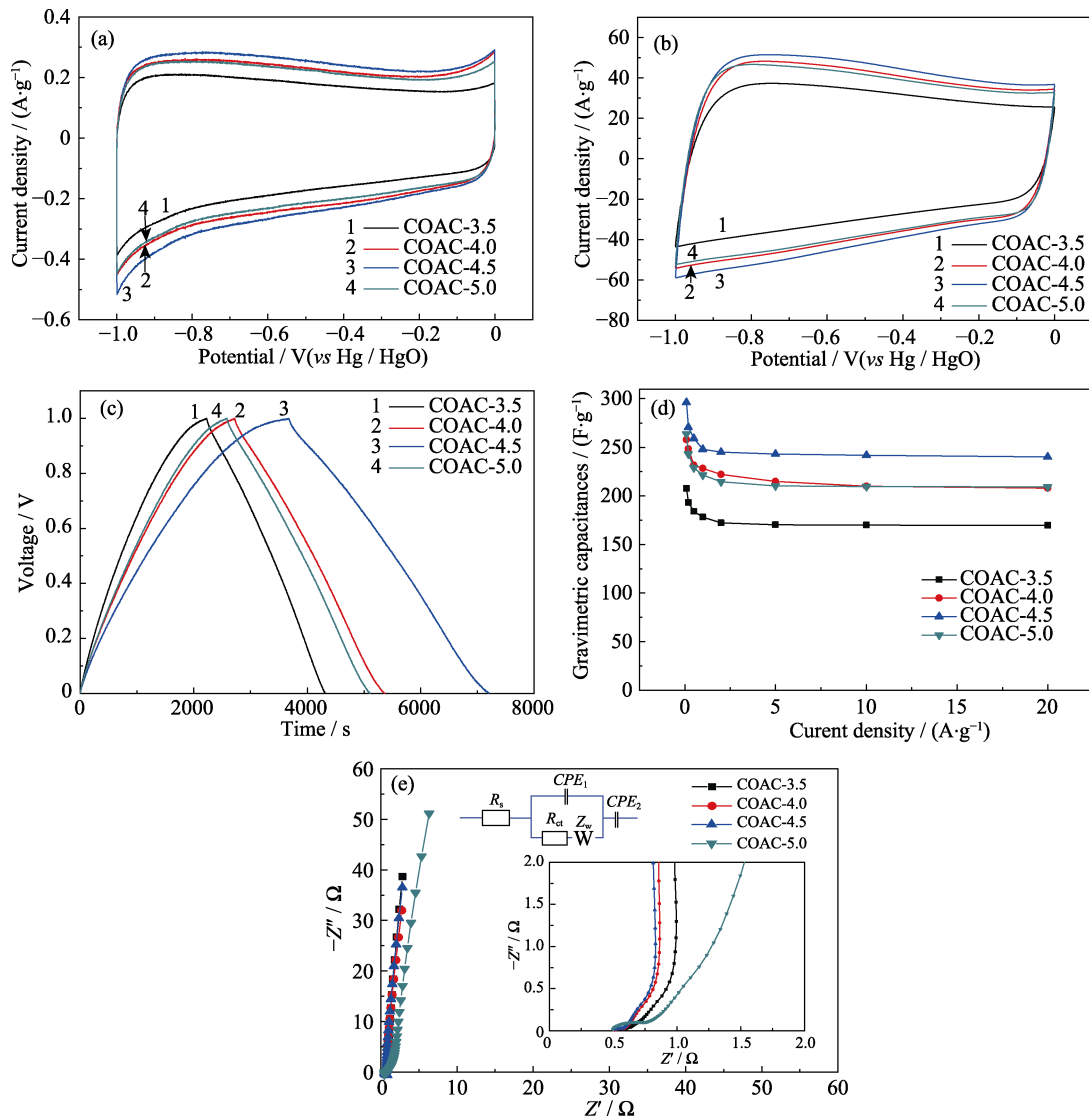


图 7 样品 COAC- $n$  在 6 mol/L KOH 三电极体系的电化学性能: 在扫描速率(a) 1 和 200 mV/s(b)下的循环伏安曲线;

(c)在电流密度 0.1 A/g 下的恒电流充放电曲线; (d) 比电容与电流密度函数关系曲线; (e) Nyquist 图谱

Fig. 7 Electrochemical performance characteristics of COAC- $n$  measured in a three-electrode system in the 6 mol/L KOH electrolyte: CV curves at (a) 1 mV/s and (b) 200 mV/s; (c) Galvanostatic charge/discharge curves at a current density of 0.1 A/g; (d) Specific capacitances at different current densities; (e) Nyquist plots in the frequency range from 10 kHz to 10 mHz with inset showing magnified figure of arc part

在扫描速率为 200 mV/s 时, 样品仍保持非常好的近矩形形状, 表明样品具有良好的倍率特性。样品 COAC-4.5 的 CV 曲线的环绕面积最大, 表明其具有最高的电容量, 主要归因于其最高的比表面积 (2312  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 为电解液离子的堆积提供了更多的活性位点。图 7(c)是所有样品在 0.1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线, 曲线为有轻微扭曲的对称三角形, 表明电容以双电层电容为主。但其放电曲线稍有扭曲, 表明还存在赝电容, 这与 CV 曲线结果一致。图 7(d)是各样品在 0.1~20 A/g 电流密度下的比电容曲线, 从图中可以看出, 在不同电流密度下样品 COAC-4.5 的比电容均大于其他样品, 在 0.1 A/g 时比电容高达 296 F/g, 且在电流密度增至 20 A/g 时, 仍保持

240 F/g, 电容保持率达到 81.1%, 表现出极佳的倍率性能, 这主要归因于其炭颗粒薄片状结构(厚度 200~300 nm)以及引入大量微孔、介孔(1~4 nm)为离子扩散提供了快速通道。

图 7(e)是各样品在 0.01 Hz 到 10 kHz 频率范围内的 Nyquist 曲线。如图 7(e)所示, 低频部分接近垂直的曲线代表电极材料内较小的电解液离子扩散电阻和极好的电容性能。样品 COAC-3.5、COAC-4.0、COAC-4.5 和 COAC-5.0 的 Nyquist 曲线在低频区与实轴近乎垂直, 均具有极好的电容性能, 内部孔道结构疏通。高频区  $Z'$  轴的截距代表等效串联电阻( $R_s$ ), 包括电解液电阻、活性物质固有电阻以及集流器与活性物质之间连接电阻的总和。从图 7(e)中可见样



品 COAC-3.5、COAC-4.0、COAC-4.5 和 COAC-5.0 的  $R_s$  值均较小, 约为  $0.5 \Omega$ , 表明各样品均具有较好的导电性。半圆区代表了电解液与活性物质连接界面的电荷转移过程, 较小的半圆表明电荷转移阻抗较小; 中频区域的 Warburg-型曲线(斜率  $45^\circ$ )代表离子由电解液扩散至电极材料表面的阻抗; 从图中可以看出样品 COAC-4.5 具有最小的电荷转移阻抗和最快的离子扩散速率, 该结果与上述测试结果一致。

## 2.7 两电极电化学性能分析

以  $6 \text{ mol/L KOH}$  为电解液, 组装两电极超级电容器, 评价样品 COAC-4.5 作为超级电容器电极材料的实际应用价值。图 S1(a)和(b)非常近似矩形的循环伏安曲线表明基于样品 COAC-4.5 的超级电容器具有极好的双电层电容特性。图 S1(c)为恒电流充放电曲线, COAC-4.5//COAC-4.5 超级电容器在电流密度大于  $10 \text{ A/g}$  时仍保持非常好的对称三角形形状, 表明了其极佳的倍率性能; 在电流密度为  $20 \text{ A/g}$  时欧姆降仅为  $53 \text{ mV}$ , 表明组装的超级电容器整体内阻较小。图 S1(d)是不同电流密度下的 COAC-4.5//COAC-4.5 超级电容器的单电极比电容曲线, 当电流密度由  $1 \text{ A/g}$  ( $212 \text{ F/g}$ )增至  $50 \text{ A/g}$  ( $160 \text{ F/g}$ )时, 得到的电容保持率达到  $75.5\%$ , 表明电解质离子可以在高电流密度下高效、快速地到达样品 COAC-4.5 的电化学活性界面。图 S1(e)是  $6 \text{ mol/L KOH}$  电解液两电极体系下的能量比较图, 从图中可以看出能量密度随功率密度增加而降低。在功率密度为  $25 \text{ W/kg}$  时能量密度达到最大,  $8.57 \text{ Wh/kg}$ , 且在功率密度为  $4748 \text{ W/kg}$  时能量密度仍能保持  $5.42 \text{ Wh/kg}$ , 表明随着功率密度的增加能量损失较小。图 S1(f)是 COAC-4.5//COAC-4.5 超级电容器在电流密度  $5 \text{ A/g}$  下循环 5000 次的比电容变化, 在循环 5000 次后电容保持率高达  $99.5\%$ , 表现出极好的循环稳定性。根据能量公式  $E=1/2CV^2$  可知, 所组装的对称型超级电容器的能量容量与其工作电压窗口成正比, 即工作电压窗口越大其能够储存的能量越多。已知  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液具有比  $\text{KOH}$  电解液更高的工作电压窗口<sup>[30]</sup>, 可以进一步提高基于样品 COAC-4.5 超级电容器的能量密度。以  $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  为电解液, 组装对称型超级电容器, 进一步评价 COAC-4.5 电极的超级电容性能。图 S2(a)是在扫描速率  $50 \text{ mV/s}$  下、不同电势窗口的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 当工作电压窗口增至  $1.8 \text{ V}$  时所得循环伏安曲线仍保持矩形, 在阳极电流下无明显变形, 这表明电解液没有分解, 主要是由于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  较少, 使样品 COAC-4.5 表面氢离子的堆积低

于水分解的热力学电势<sup>[31]</sup>。图 S2(b)~(d)展现出样品具有以下三点特性: (1)理想的电容性, 电解液离子可以快速扩散至电极材料表面, 且欧姆降较小表明其具有较小的整体内阻; (2)极佳的倍率性能; (3)较高的能量密度, 可以同时点亮 25 个  $3 \text{ V}$  红色 LED 灯(图 1 所示)。这一结果优于最近报道的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液体系下的炭基对称型超级电容器<sup>[32-34]</sup>。综上所述, 以  $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  为电解液组装的 COAC-4.5//COAC-4.5 超级电容器具有极佳的电化学性能, 这主要归因于以下三方面因素: 首先, 样品 COAC-4.5 具有最大的比表面积, 为电荷的储存提供了大量活性位点; 其次, 样品 COAC-4.5 的孔尺寸大于电解液离子尺寸( $\text{Na}^+$  约  $0.095 \text{ nm}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  约  $0.29 \text{ nm}$ )<sup>[35]</sup>, 避免了离子堵塞现象, 有利于离子在材料内部的扩散; 最后, 样品 COAC-4.5 薄片状的结构(厚度  $200\sim 300 \text{ nm}$ )、大量微孔及介孔( $1\sim 4 \text{ nm}$ )的引入为离子的扩散提供了更短的快速通道。因此, 在碱炭比为 4.5 时所制备的样品 COAC-4.5 是一种良好的电极材料, 适用于制作高能量、高功率、低成本的超级电容器。

## 3 结论

以栓皮栎软木为原料, 经  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  预炭化后, 以  $\text{KOH}$  为活化剂在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  活化制得栓皮栎软木基多孔活性炭。样品呈薄片状(厚度  $200\sim 300 \text{ nm}$ ), 丰富的超微孔以及大量的微孔及介孔( $1\sim 4 \text{ nm}$ ), 其 BET 比表面积最大可达  $2312 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在  $\text{KOH}$  三电极体系中, 样品在  $0.1 \text{ A/g}$  电流密度下比电容可达  $296 \text{ F/g}$ ; 在  $20 \text{ A/g}$  电流密度下依然保持  $240 \text{ F/g}$  的比电容, 倍率性能良好。在  $\text{KOH}$  两电极体系中, 样品的单电极比电容达  $247 \text{ F/g}$ , 循环 5000 次, 电容保持率达  $99.5\%$ , 表现出极好的循环稳定性。以  $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  为电解液, 组装的对称型超级电容器能量密度达  $19.62 \text{ Wh/kg}$ ; 在  $50 \text{ A/g}$  时, 电容保持率可达  $80.5\%$ , 表现出优异的倍率性能。所制得的软木基多孔活性炭片有望用于制备高能量、高功率的超级电容器, 在超级电容器领域具有良好的应用前景。

## 参考文献:

- [1] DE WIT M, FAALJ A. European biomass resource potential and costs. *Biomass and Bioenergy*, 2010, **34**(2): 188–202.
- [2] HAO Y X, QIAN M, XU J J, *et al.* Synthesis, microstructure and superconductivity of cotton-based porous carbon materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(1): 93–99.
- [3] SEVILLA M, MOKAYA R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy &*

- Environmental Science*, 2014, **7(4)**: 1250–1280.
- [4] WICKRAMARATNE N P, XU J, WANG M, *et al.* Nitrogen enriched porous carbon spheres: attractive materials for supercapacitor electrodes and CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(9)**: 2820–2828.
- [5] ZHAI Y, DOU Y, ZHAO D, *et al.* Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Advanced Materials*, 2011, **23(42)**: 4828–4850.
- [6] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38(9)**: 2520–2531.
- [7] TIAN X, MA H, LI Z, *et al.* Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2017, **35(9)**: 88–96.
- [8] YU K, ZHU H, QI H, *et al.* High surface area carbon materials derived from corn stalk core as electrode for supercapacitor. *Diamond and Related Materials*, 2018, **88**: 18–22.
- [9] YANG C S, JANG Y S, JEONG H K. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications. *Curr. Appl. Phys.*, 2014, **14(12)**: 1616–1620.
- [10] CHEN C, ZHANG Y, LI Y, *et al.* All-wood, low tortuosity, aqueous, biodegradable supercapacitors with ultra-high capacitance. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10(2)**: 538–545.
- [11] YANG R, WANG Y, LI M, *et al.* A new carbon/ferrous sulfide/iron composite prepared by an *in situ* carbonization reduction method from hemp (*Cannabis sativa* L.) stems and its Cr (VI) removal ability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2(5)**: 1270–1279.
- [12] YU Z F, WANG X Z, HOU Y N, *et al.* Preparation of nitrogen-doped porous carbon by molten salt method and its catalytic desulfurization performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(7)**: 770–776.
- [13] ATANES E, NIETO-MÁRQUEZ A, CAMBRA A, *et al.* Adsorption of SO<sub>2</sub> onto waste cork powder-derived activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **211(22)**: 60–67.
- [14] JAIN A, BALASUBRAMANIAN R, SRINIVASAN M P. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **273**: 622–629.
- [15] KIM M J, JUNG M J, KIM M I, *et al.* Adsorption characteristics of toluene gas using fluorinated phenol-based activated carbons. *Applied Chemistry for Engineering*, 2015, **26(5)**: 587–592.
- [16] ROSAS J M, RUIZ-ROSAS R, RODRÍGUEZ-MIRASOL J, *et al.* Kinetic study of SO<sub>2</sub> removal over lignin-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **307**: 707–721.
- [17] LULAI E C, CORSINI D L. Differential deposition of suberin phenolic and aliphatic domains and their roles in resistance to infection during potato tuber (*Solanum tuberosum* L.) wound-healing. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 1998, **53(4)**: 209–222.
- [18] PILAO R, RAMALHO E, PINHO C. Overall characterization of cork dust explosion. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **133(1)**: 183–195.
- [19] YANG H P, YAN R, CHEN H P, *et al.* Characteristics of hemi-cellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, **86(12)**: 1781–1788.
- [20] CORDEIRO N, BELGACEM N M, GANDINI A, *et al.* Cork suberin as a new source of chemicals: 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Bioresource Technology*, 1998, **63(2)**: 153–158.
- [21] JIANG G, NOWAKOWSKI D J, BRIDGWATER A V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. *Thermochimica Acta*, 2010, **498(1)**: 61–66.
- [22] JOHN M J, THOMAS S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2008, **71(3)**: 343–364.
- [23] RAYMUNDO-PIÑERO E, LEROUX F, BÉGUIN F. A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. *Advanced Materials*, 2006, **18(14)**: 1877–1882.
- [24] LI Y, ZHAO Y, CHENG H, *et al.* Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **134(1)**: 15–18.
- [25] BINIAK S, SZYMAŃSKI G, SIEDLEWSKI J, *et al.* The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 1997, **35(12)**: 1799–1810.
- [26] ZHAO Y F, RAN W, HE J, *et al.* Oxygen-rich hierarchical porous carbon derived from artemia cyst shells with superior electrochemical performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(2)**: 1132–1139.
- [27] ZHU H, WANG X L, YANG F, *et al.* Promising carbons for supercapacitors derived from fungi. *Advanced Materials*, 2011, **23(24)**: 2745–2748.
- [28] JIANG L, SHENG L, LONG C, *et al.* Functional pillared graphene frameworks for ultrahigh volumetric performance supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(15)**: 1500771–1–9.
- [29] XU B, HOU S, CAO G, *et al.* Sustainable nitrogen-doped porous carbon with high surface areas prepared from gelatin for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(36)**: 19088–19093.
- [30] ZHONG C, DENG Y D, HU W B, *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44(21)**: 7484–7539.
- [31] YU A, CHABOT V, ZHANG J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications. *CRC Press*, 2013.
- [32] WANG Q, YAN J, WANG Y B, *et al.* Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 2014, **67(2)**: 119–127.
- [33] SUN G L, LI B, RAN J B, *et al.* Three-dimensional hierarchical porous carbon/graphene composites derived from graphene oxide-chitosan hydrogels for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, **171**: 13–22.
- [34] LONG C L, CHEN X, JIANG L L, *et al.* Porous layer-stacking carbon derived from in-built template in biomass for high volumetric performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2015, **12**: 141–151.
- [35] YAN, J, WANG, Q, WEI T, FAN Z J. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4(4)**: 1300816–1–43.



补充材料:

## 用于高性能超级电容器电极的栓皮栎基多孔活性炭的制备

许伟佳, 邱大平, 刘诗强, 李敏, 杨儒

(北京化工大学 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

表 S1 样品 COAC-*n* 的孔结构参数Table S1 Porosity parameters of the COAC-*n* samples

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$^a D_{\text{ave}}/\text{nm}$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	DFT Method					
				$S_{<1 \text{ nm}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{1-2 \text{ nm}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{2-4 \text{ nm}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{<1 \text{ nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{1-2 \text{ nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{2-4 \text{ nm}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
COAC-3.5	1044	2.19	0.57	1097	115	29	0.34	0.08	0.04
COAC-4.0	2169	2.20	1.19	975	554	221	0.33	0.37	0.26
COAC-4.5	2312	2.22	1.28	1191	485	247	0.40	0.35	0.29
COAC-5.0	1929	2.18	1.05	1087	423	172	0.36	0.29	0.21

Note: Average pore size  $D_{\text{ave}}$  is calculated by BET method.  $D_{\text{ave}}=4 V/A$ .  $V$  represents total pore volume  $V_t$  of single point adsorption.  $A$  represents specific surface area of BET.

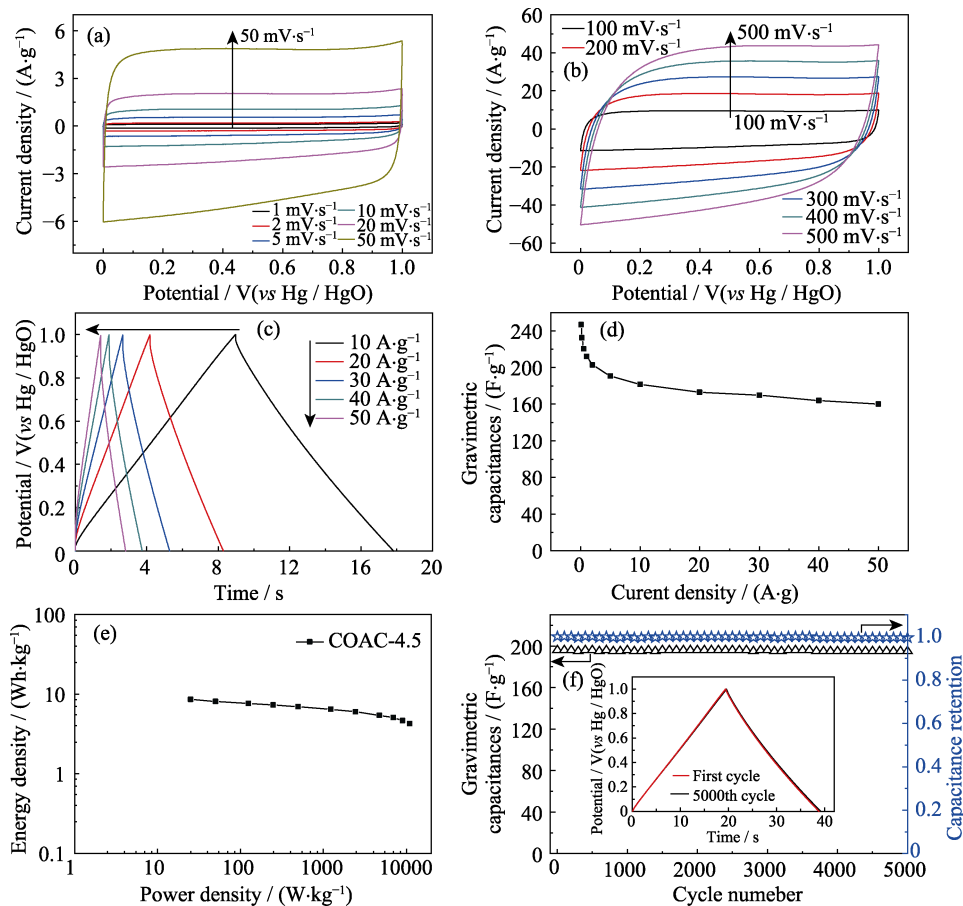


图 S1 样品 COAC-4.5 在 6 mol/L KOH 两电极体系的电化学性能: (a)在扫描速率 1~50 mV/s 下的循环伏安曲线; (b)在扫描速率 100~500 mV/s 下的循环伏安曲线; (c)在电流密度 10~50 A/g 下的恒电流充放电曲线; (d)比电容与电流密度函数关系曲线; (e)能量密度与功率密度关系曲线; (f) 在电流密度 5 A/g 下循环 5000 次的长循环曲线 (插图为第 1 次与第 5000 次循环恒电流充放电曲线)

Fig. S1 Electrochemical performance of COAC-4.5 measured in two electrode system with 6 mol/L KOH electrolyte: (a), (b) CV curves at different scan rates; (c) Galvanostatic charge-discharge curves at different current densities; (d) Specific capacitances for a single electrode at different current densities; (e) Ragone plot of the symmetrical system; (f) Cycling stability at a current density of 5 A/g and inset is the charge-discharge curves of first cycle and 5000th cycle

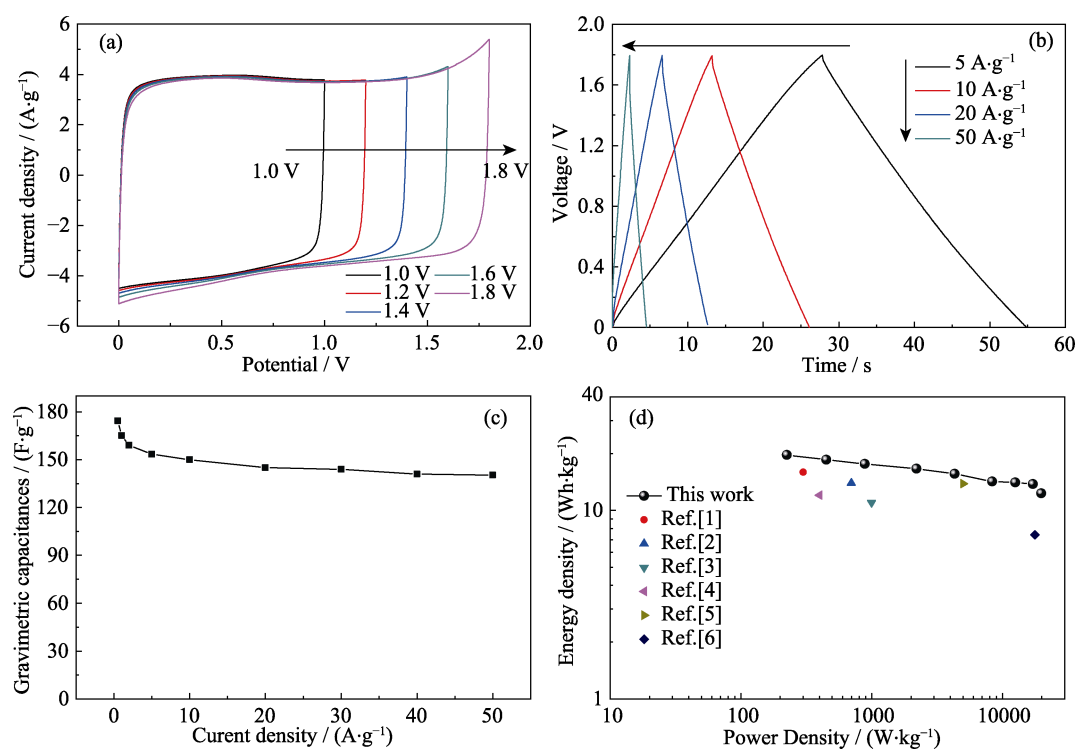


图 S2 样品 COAC-4.5 在 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 两电极体系的电化学性能: (a)在不同电势窗口、扫描速率 50 mV/s 下的循环伏安曲线; (b)在电流密度 5-50 A/g 下的恒电流充放电曲线; (c)比电容与电流密度函数关系曲线; (d)能量密度与功率密度关系曲线

Fig. S2 Electrochemical performance of COAC-4.5 measured in two electrode system with 1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte: (a) CV curves of the cell operated in different voltage windows at a scan rate of 50 mV/s; (b) Galvanostatic charge/discharge curves of the cell at various current densities; (c) Specific capacitances for a single electrode at different current densities; (d) Ragone plot of COAC-4.5 and other carbon-based symmetrical supercapacitors

表 S2 XPS 分析样品 COAC-*n* 的 C, O 和 N 元素含量

Table S2 C, O and N contents of COAC-*n* samples from XPS analysis

Samples	N/at%	C/at%	O/at%	O-I/at%	O-II/at%	O-III/at%
COAC-3.5	—	86.65	13.35	5.85	4.58	2.92
COAC-4.0	1.42	81.51	17.07	7.87	5.78	3.42
COAC-4.5	1.34	86.12	12.54	4.04	3.77	4.73
COAC-5.0	1.37	82.79	15.84	7.78	5.24	2.82

## 参考文献:

- [1] WANG Q, YAN J, WANG Y B, *et al.* Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 2014, **67**(2): 119–127.
- [2] SUN G L, LI B, RAN J B, *et al.* Three-dimensional hierarchical porous carbon/graphene composites derived from graphene oxide-chitosan hydrogels for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, **171**: 13–22.
- [3] LONG C L, CHEN X, JIANG L L, *et al.* Porous layer-stacking carbon derived from in-built template in biomass for high volumetric performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2015, **12**: 141–151.
- [4] BELLO A, BARZEGAR F, MOMODU D, *et al.* Symmetric supercapacitors based on porous 3D interconnected carbon framework. *Electrochimica Acta*, 2015, **151**: 386–392.
- [5] BELLO A, MANYALA N, BARZEGAR F, *et al.* Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *RSC Advances*, 2016, **6**(3): 1800–1809.
- [6] SHAN D, YANG J, LIU W, *et al.* Biomass-derived three-dimensional honeycomb-like hierarchical structured carbon for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(35): 13589–13602.