



Preparation of hierarchical porous carbon and its application in supercapacitors

Ying CUI^{1,2}, Wei LIU^{1,2}, Saijun XIAO^{1,2*}

1. School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243000, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243000, China

Abstract: The rapid development of the global economy inevitably caused the rapid consumption of fossil resources and serious environmental pollution problems. Thus, the clean production and effective storage of sustainable energy have become one of the urgent problems to be solved. Among the new developed energy sources, solar energy, wind energy, and water energy are considered to be the most promising green energy sources, but the storage and conversion technologies of these energy sources limit their larger-scale applications. In recent years, supercapacitors have attracted great attention in electrochemical energy storage devices due to their outstanding characteristics such as high power density, ultra-fast charge and discharge characteristic and high stability. The energy storage performance of supercapacitors is mainly dependent on the electrode materials. Among the current developed electrode materials, porous carbon materials received more attention because of their excellent electrical conductivity, well-developed pore characteristics, and adjustable morphology structures. Traditional carbon materials are always developed into microporous materials to have a large specific surface area, but this kind of porous carbon also have some unavoidable deficiencies, such as low pores utilization, clogged pores, and large resistance. In order to avoid the defects of single-pore carbon materials in the application process, many researchers are working on the development of hierarchical porous carbon materials with micropores, mesopores and macropores. In this review, the several advanced synthetic strategies of hierarchical porous carbon materials were present in detail through analyzing relevant domestic and foreign literatures. The corresponding formation mechanisms, advantages, challenges and prospects of each method were briefly introduced, and the methods for improving capacitance performance of hierarchical porous carbon material were also summarized. This provides fundamental insight and offers important guidelines for the future design of hierarchical porous carbon and its application in energy storage.

Key learning points:

- (1) The existing preparation methods of hierarchical porous carbon were summarized.
- (2) The effect of the pore structure of hierarchical porous carbon materials on the electrochemical performance was discussed.
- (3) The existing problems of industrial intermediates and hierarchical porous carbon materials at the present stage were pointed out, and the future development was prospected.

Key words: supercapacitor; hierarchical porous structure; carbon materials

收稿: 2020-06-15, 修回: 2020-09-04, 网络发表: 2020-09-16; Received: 2020-06-15, Revised: 2020-09-04, Published online: 2020-09-16

基金项目: 安徽省留学回国人员创新创业扶持计划[2016]

作者简介: 崔颖(1993-), 女, 江苏省盐城市人, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: cuixiaocai1993@163.com; 肖赛君, 通讯联系人, E-mail: jxddroc@126.com.

引用格式: 崔颖, 刘威, 肖赛君. 分级多孔碳的制备及其在超级电容器中的应用. 过程工程学报, 2021, 21(8): 895-904.

Cui Y, Liu W, Xiao S J. Preparation of hierarchical porous carbon and its application in supercapacitors (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(8): 895-904, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220187.

分级多孔碳的制备及其在超级电容器中的应用

崔颖^{1,2}, 刘威^{1,2}, 肖赛君^{1,2*}

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243000

2. 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243000

摘要: 超级电容器因其高功率密度、超高速充放电、高稳定性等突出特点在电化学储能装置中引起人们极大关注。在当前开发的电极材料中, 碳材料因其良好的导电性、孔隙率及形貌可调等特点备受青睐。传统的单一微孔碳材料具有较大的比表面积, 但存在利用率低、孔道堵塞、电阻较大等问题。针对上述问题, 研究人员对分级结构多孔碳材料开展了广泛的研究。本工作通过分析调研国内外相关文献, 详细评述了现有分级多孔碳材料制备方法, 简要介绍了各方法的原理和优缺点, 同时对分级多孔碳应用于超级电容器时的性能改进方法进行了总结, 并展望了其未来发展方向, 为将来分级多孔碳的进一步研究提供参考。

要点:

- (1) 综述了现有分级多孔碳的制备方法。
- (2) 讨论了分级多孔碳材料的孔隙结构对电化学性能的影响。
- (3) 指出了现阶段工业中分级多孔碳材料所存在问题, 并对未来发展进行了展望。

关键词: 超级电容器; 分级多孔结构; 碳材料

中图分类号: TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2021)08-0895-10

1 前言

随着世界工业化进程加快, 人类对化石燃料(如石油、煤炭、天然气等)的需求不断增加。据统计, 全球石油储备能够供应能源和化学品的时间不超过40年^[1]。此外, 化石燃料燃烧产生的温室气体排放也造成了严重的环境问题。因此, 发展绿色、可再生、高效的能源转换方法和新的储能技术已迫在眉睫。

目前, 太阳能、风能和水电被认为是很有发展前途的绿色能源, 但电力的高效传输和存储一直是亟待解决的问题^[2,3]。在各种储能装置中, 超级电容器具有高功率密度、超高速充放电、长寿命、高稳定性和安全性等特点, 在电子产品、备用电源和混合动力汽车等领域展现出巨大的应用潜力, 因而成为当下的研究热点^[4-6]。超级电容器的所有组件中, 电极材料是其能量转换的关键, 也是当下急需解决的一大难点。碳材料因其良好的导电性、可调节的孔隙率和形貌及良好的稳定性等特点, 在电极材料应用方面具有巨大优势, 引起人们的广泛关注。

碳材料的孔结构(孔隙率和孔径分布)对其电化学性能有重要影响。在电化学应用中, 同时含微孔(<2 nm)、介孔或大孔(>50 nm)的分级孔结构的碳材料能有效提高超级电容器的电化学性能。近年来, 世界各国为提高

超级电容器的重量能量密度和降低超级电容器的制造成本而进行了大量的研究工作, 在不牺牲导电性的前提下, 通过发展分级多孔结构来提高碳材料的比表面积, 优化碳材料的孔径和孔径分布。本工作首先介绍了分级多孔碳材料的几种合成方法, 并对其形成机理和发展前景进行了讨论, 详细讨论了分级多孔碳材料的孔隙结构对电化学性能的影响, 为进一步合理设计超级电容器电极用碳材料提供指导。

2 分级多孔碳材料制备方法

分级多孔碳材料(Hierarchical Porous Carbon, HPC)中微孔提供高比表面积, 增加活性位点以增强电容, 而中孔和大孔则是碳电极中离子迁移通道和电解质存储空间^[7]。多级孔径碳材料弥补了单一孔径多孔碳利用率低、孔道堵塞、电阻较大等问题, 被认为是最具潜力的电极材料之一。碳材料的制备属于热化学过程, 涉及在高温缺氧条件下的系列反应。为了对生成碳材料的物理结构和表面化学进行必要的控制, 研究人员提出了活化法、水热碳化法、模板法、电解精炼法和熔盐碳化法等多种方法制备多孔碳材料(见表1)。

2.1 活化法

活化法是提高碳材料表面积和调节孔径比例最有

表1 各分级多孔碳材料制备方法比较
Table 1 Comparison of the preparation methods about hierarchical porous carbon materials

Method	Advantage	Disadvantage
Physical activation	The degree of graphitization is high, the process is environmental friendly and simple	The effect of activation is not good, the surface area and pore volume are relatively low and the conductivity is not good
Chemical activation	The effect of activation is high, the specific surface area is high and the time of activation is short	The degree of graphitization is low, the morphology of initial carbon material may be destroyed because of the high process temperature, and most of the activators are harmful, which may produce harmful by-products and pollute the environment
Hydrothermal-carbonization	Low cost, environmental friendly, and low experimental temperature	The content of carbon is low, the specific surface area and conductivity are low, and the porous structure is poor, so it should be used in combined with other methods
Template method	Adjustable morphology and large specific surface area	The process is complicated and expensive, and this method is not be industrialized currently, the HF, HCl and other acid may be used in the experimental process, which may cause pollution
Molten salt-carbonization	The process of material preparation is highly effective, the carbon materials can be separated easily and the yield of carbon materials is high	The obtained carbon material need to be further modified, which is hard to be used on a large scale
Molten salts-electrorefining	The process of material preparation is highly effective and environmental friendly	This process is not applied in industry currently

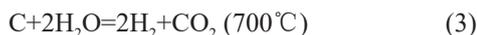
效的方法之一。根据活化机理,活化法可分为物理活化和化学活化两大类。

物理活化包含两个过程,首先在适当的温度(<800℃)下使含碳前驱体碳化,然后用活化剂(如空气、CO₂和水蒸气)在较高的温度下活化保留的碳。物理活化法制备的多孔碳通常具有较高的产率,但由于碳蚀刻程度较低,其表面积和孔隙体积相对较低,导致用作储能装置电极材料时储能效果较差,因此当前常用的是化学活化法。

化学活化法将物理活化法中的两步过程合并成一步,即将化学活化介质与有机碳源进行混合,在高温下同时进行碳化和活化,最常用的活化剂为KOH和ZnCl₂。

2.1.1 KOH活化法

KOH活化的机理可以概括为(1) KOH通过氧化还原作用刻蚀碳基体产生丰富的微/介孔;(2) 活化过程中产生的水蒸气促进了碳的气化,使孔隙率进一步增大;(3) 中间产物(金属K)可以插入碳骨架中,使碳晶格膨胀,形成丰富的多孔结构^[8,9],其在升温过程中的主要反应过程见式(1)~(5)。



Zheng等^[10]通过KOH对富勒烯-C₇₀微管进行活化以制备多级孔径碳材料。结果表明,KOH活化使富勒烯-C₇₀微管产生部分大孔和微孔,促进了富勒烯分子的石墨化,丰富碳材料的孔隙分布的同时提高了材料的导电性。在电流密度为0.1 A/g时,比电容高达362 F/g,而

未活化的富勒烯-C₇₀微管电容仅为3.7 F/g。用作超级电容器的电极材料时比未活化的富勒烯样品展现出更优的存储性能。然而该材料微孔较多且多为窄孔隙大小分布(约0.47 nm),所以比表面积较大(1249 m²/g),而大孔孔径高达几微米。孔径尺寸分布不均,在一定程度上限制了其电容性能。Guo等^[11]通过增加KOH含量实现介孔比例的提高,当KOH与氢碳比例为3时,介孔体积达到最高,为0.1 cm³/g,此时微孔体积为0.66 cm³/g。比表面积高达1660 m²/g,在电流密度为0.5 A/g时,比电容却只有232 F/g。其原因是微孔占比较多,介孔和大孔较少,易发生“堵塞”现象,不利于电解质的有效扩散,降低了材料的孔隙使用率,进而影响到电极的电容性能。总的来说,KOH活化法制备的碳材料能够提供较大的比表面积,但需要注意的是,此方法需要使用过量的活化剂过度活化碳材料以提高介孔或者大孔的孔隙率,成本较高,且会产生强腐蚀性的副产物和污染物,工业生产中增加了后处理的成本。因此该方法的使用或许需进行重新设计,以合理的成本和最小的环境污染代价开发分级多孔碳。

2.1.2 ZnCl₂活化法

另一种常用的活化剂ZnCl₂,具有脱羟基和脱水的功能,使原料中的氢和氧在高温过程中以水蒸气的形式释放出来,形成多孔结构,同时增加了物料的无序性^[12]。

Li等^[13]以ZnCl₂为活化剂通过一步碳化/活化法处理柚子皮,发现活化后所得碳材料的比表面积(1582 m²/g)远高于直接碳化所得碳材料的比表面积(6.67 m²/g)。表征发现,直接碳化后样品主要表现为原始纤维结构,仅部分为孔隙且主要为微孔,严重堵塞了离子传输,而活化后样品主要呈微孔/介孔状,为其提供较大的比表面积。然而高比表面积对应的比电容在0.5 A/g时,仅为

180 F/g。对其孔径分布进行分析,发现孔径分布多为微孔和大小为2~4.5 nm的介孔,大量的微孔和小尺寸的介孔不利于电解质的扩散,导致电极的比电容值较低。

Meng等^[14]对传统活化法进行改进,通过对苜蓿花碳化、酸洗预处理后,将所得碳材料与KOH混合再进行活化,这一系列过程实现了富含微孔及介孔的分级多孔碳的制备。其中,介孔体积占比为36.8%,比表面积高达1590.9 m²/g。由于介孔的增多,电解液扩散效率提高,孔隙利用率提升,电极的比电容值显著提高,在电流密度为0.5 A/g时,比电容值高达350.1 F/g。Yu等^[15]通过预碳化后再活化也得到了类似的结果。本文作者分析认为,生物质在400℃的预碳化过程中已产生部分孔隙,后续与活化剂活化时,预碳化的碳与活化剂在高温下充分接触并再次进行活化反应,对碳进行更为有效地刻蚀从而增大材料孔隙。同时,活化过程中,随温度升高碳材料的孔隙将进一步发生坍塌,进而促进了分级碳材料的形成。

2.1.3 其他类型活化剂

传统的化学活化法活化温度较低、产率较高,KOH及ZnCl₂为主的活化剂所得碳材料的比表面积高从而被广泛使用^[16,17]。但不足的是孔径分布多为微孔及“小中孔”,导致其电容性能受到限制,且该方法易产生有害副产品,污染环境,后处理繁杂且危险。因此在不牺牲电学性能的前提下寻找可替代的无毒无害活化剂及实验方案的优化也是当前的一项重要研究任务。在当前的研究中,FeCl₃^[18], CaCl₂^[19], KHCO₃^[20]等因更环保、安全等特点而被广泛研究。

Qiu等^[18]以FeCl₃为活化剂和模板剂,硼酸作为硼源和致孔剂,成功制备出分级孔结构碳材料。反应过程中产生的气体有利于孔隙的形成,在后期样品制备的过程中,铁颗粒作为模板被酸溶液去除,从而产生许多介孔。由于FeCl₃的活化和模板效应及硼酸的致孔作用,介孔占比明显增加,高达82%,比表面积为807 m²/g。在0.5 A/g时,电容高达393 F/g。Liu等^[19]以CaCl₂为活化剂直接热解麦秸,将麦秸转化为分层多孔碳。在800℃时活化比600℃时更彻底,产生大量的微孔和介孔,比表面积达892 m²/g。Wang等^[20]对牛骨先预碳化后再以KHCO₃进行活化,亦成功制备出比表面积高达2143 m²/g的分级结构多孔碳。

通过对活化法方案的合理设计(如寻找合适的活化剂,其他制备方法辅助调节等)可有效提高介孔量,是多级孔径碳材料制备的有效手段之一。

2.2 水热碳化法

水热碳化(Hydrothermal Carbonization, HTC)是指在

一个密闭的体系中,以碳水化合物或木质纤维素为原料,水为反应媒介,在一定的温度及自产生的压力下,经过一系列复杂反应而转化成碳材料的过程。主要通过三个重要步骤进行:(1)将碳水化合物脱水成(羟甲基)糠醛;(2)聚合成聚呋喃;(3)通过进一步的分子间脱水而碳化。

在HTC过程中,碳水化合物前驱体经过聚合-缩聚形成小核,这些小核将会根据LaMer模型随时间延长而生长,直到所有的羟甲基糠醛被消耗,小核生长达到一个粒子大小,因此水热处理后的前驱体在微观形态多以小球形式存在^[21]。然而单纯的水热处理后碳球的孔隙度及比表面积相对较低^[22,23],且水热处理后的颗粒尺寸较大且不均匀,因此该方法通常与活化法联合使用以进一步扩大制备碳材料的比表面积,并调整其微观结构。

Falco等^[24]研究发现HTC温度为180及240℃时所得碳材料经KOH活化后,介孔比例高于280℃的HTC碳。研究发现反应温度较高时,产生的HTC碳具有更高的有序性,其化学稳定性和结构秩序有所增强,不利于活化反应孔隙的产生,孔隙度较低。

Xu等^[25]分别选取稻壳和纤维素进行水热处理,比较不同前驱体对HTC碳结构的影响。经过KOH活化后,两者均为分级多孔结构碳材料。由于稻壳中存在无机物和木质素,其衍生的致密化碳结构不利于介孔的形成。因此稻壳衍生碳中介孔比例较纤维素衍生碳低。

Li等^[26]认为,不同的水热反应时间对HTC碳结构也有一定的影响。当水热反应4~5 h可生成粒径分布较窄的碳球,反应时间为7 h时,会导致聚合过度,形成具有类似“花生”形状的不规则颗粒,不利于后期活化过程中的孔隙形成。

通过KOH活化HTC碳可成功制备出分级孔结构碳材料,然而活化剂具有腐蚀性,实验存在一定的风险性,仍需对实验方案进行进一步优化。

Kubo等^[27]在水热碳化过程(HTC)中引入嵌段共聚物(即聚合物)介导的PSL模板,成功制备了纳米结构碳材料。在HTC过程中,具有温度依赖性嵌段共聚物的加入使PSL不稳定并紧密堆积,通过软模板效果在成型碳壁中引入额外的有序多孔结构。高温时,嵌段共聚物模板的去除及HTC碳基质的分解导致微孔的产生,PSL模板去除及嵌段共聚物模板去除时诱导的相关大孔连通性导致大孔的产生。最终所制备碳材料具有较高的表面积(>800 m²/g)、大的孔隙体积和高度分层的孔隙度。模板诱导的辅助水热碳化法为分级多孔碳的制备开辟了新道路,使材料的制备更具针对性,实现了分级孔结构碳材料的制备。与传统低温水热碳化法相比,比表面

积得到显著提高。然而孔径分布不均,主要为<2 nm 的微孔,50~60 nm 的大孔,同时还出现了超大孔,孔径高达 2~5 μm 。由于模板法的局限性,孔径大小和模板剂的选择密切相关,仍需进一步探索和完善寻找优化方案实现孔径的调控。

传统水热碳化法致力于克服碳水化合物衍生的碳域的聚集,然而比表面积仍然较低,孔隙结构调控难度大。通过模板的辅助及活化剂等的使用,水热法制备的分级碳材料在一定程度上增加了比表面积,但制备过程复杂程度有所增加,且目前还难以实现对孔隙结构进行

精确的控制。另外,该方法使用的生物质成分较复杂,某些组分有可能参与反应,也有可能水解成副产物,甚至还有可能不参与任何反应而保留下来,这些均加大了研究的难度。因此,该工艺的发展以及使用仍需进一步探索和完善。

2.3 模板法

模板法包括硬模板和软模板。模板法合成碳的基本原理是:将碳前驱体填充到模板材料的孔道内,使碳源在模板的孔道内聚合,然后碳化、再去除模板,最后得到模板碳,如图 1 所示。

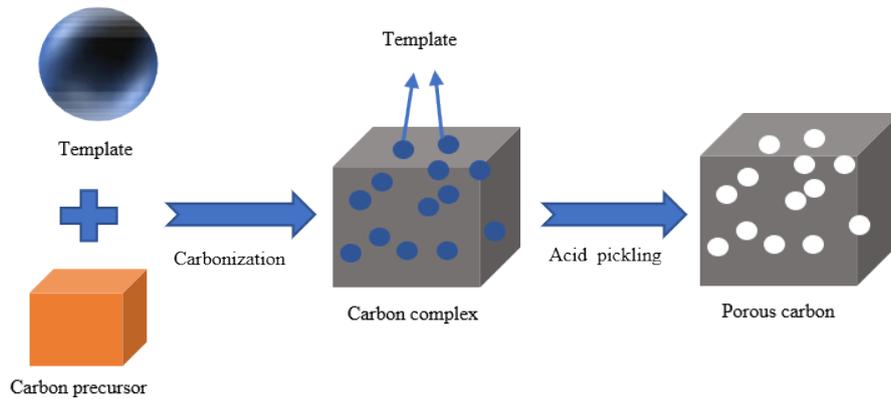


图1 模板法流程图

Fig.1 Flow chart of template method

范峰等^[28]以 CaCO_3 为模板,通过调节模板的聚集状态来制备含有微孔-介孔-大孔的多级孔结构碳材料,其中介孔含量较高。有单一 CaCO_3 颗粒作为模板、8~16 个 CaCO_3 颗粒紧密聚集形成的组合模板及 250~500 个 CaCO_3 颗粒紧密聚集形成的组合大模板三种形态。这三种模板被盐酸溶解去除后,可在碳材料内部留下三种不同尺度的孔道。总比表面积随着模板剂用量的增加呈先增加后减少趋势,最大高达 $818 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该方法制备的材料一般与预期一致,成本低且热分解产生的气体具有内部致孔效应,能够显著提高材料的比表面积。但不足的是该方法需要特定的模板材料,制备过程一般也较为复杂,模板去除亦会造成浪费以及环境污染,若要实现大规模使用,则仍需从材料成本、工艺复杂度以及环保方面考虑,并进行进一步探究。

柠檬酸镁在碳化过程中可作为双模板,生成的 MgO 及气体分别为硬模板和软模板。Chen 等^[29]通过调节前驱体(脲醛树脂)与柠檬酸镁的质量比对所制备碳材料的性能加以调整。当质量比为 1:3 时表现出最佳的电容性,孔径呈现分级孔结构,在 6 mol/L KOH 电解质中,电流密度为 0.5 A/g 时,其比电容为 239.7 F/g ,比表面积达到 $1059 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该模板碳化法,特别是以柠檬酸镁为双模

板,有望用于制备其他类型的多孔碳作为优良双电层电容器的电极材料。

Estevez 等^[30]基于双重模板策略首次将冰模板与硬模板和物理激活相结合,用于合成具有可调孔隙率的 HPC。将 SiO_2 和冰模板与物理活化相结合,在葡萄糖衍生碳材料中产生了相互连接的三级多孔结构。合成比表面积高达 $2096 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 HPC,可有效用于双电层电容器电极。该技术在孔隙度的大小和范围方面都能严格控制并且可调,原料廉价,具有高度的可扩展性。

硬模板法具有较强的普适性,可以合成软模板法难以合成的材料。但制备过程繁琐,且后期去除模板时有毒试剂(如 HF , HCl 等)的使用对环境有一定影响。而软模板法虽然合成过程简单且容易控制,但使用过程中需利用有害的化学物质(如苯酚、甲醛)作为碳源,导致其进一步发展受到限制。因此,开发使用无毒碳源是保证软模板法大规模应用的前提。冯妙娜等^[31]尝试以壳聚糖作为碳源通过软模板法成功制备了以介孔为主的分级多孔碳。近年来,Wang 等^[32]尝试无毒无害的果糖作为碳源开发了一种自我转化策略,即通过在 HTC 过程中引入不溶性三聚氰胺硫酸盐来控制 HTC/软模板,无需硬模板后的形态控制、与三聚氰胺硫酸盐的相互作用和共

聚以促进中尺度组装和结合官能团。所得的碳材料为多级孔径碳材料,且具有较大的比表面积,被证明是具有极大潜力的双电层超级电容器电极材料。

模板法是形成可控形貌和多孔性的强大工具。模板剂的选择和碳前驱体的类型对最终的结构有很大影响,所制备材料中介孔占比较高。但通过模板法制备多级孔径分布碳材料往往需要加入多孔模板材料,制备过程相对复杂且成本较高,且如何选取简易模板以缩短模板合成周期是当前亟待解决的问题。因此目前这种方法大都还局限在实验室研发阶段,离规模化生产还有很长的路要走。

2.4 熔盐法

2.4.1 熔盐碳化法

熔融盐具有较高的热导率和热容,可以有效吸收、储存并分配热解过程所释放的能量,是一个利用热解过程热量的自热过程,不仅可以充当传热和传质的介质,而且还有助于塑造碳的多孔结构。在碳化时,气体产物离开并进入熔融盐之后,会形成空隙,随后会被液态熔融盐占据,这些空隙会溶解或与生物质的无机成分发生反应,从而产生孔隙。

Chen 等^[33]通过熔盐法分别对 NaCl/KCl 混合盐、单一 NaCl 盐及 KCl 盐处理发现混合盐更有利于分层多孔结构碳材料的形成。所制备碳材料具有微孔、介孔和大孔结构,且微孔和介孔分布较单一盐更多。在碳化过程中,形成的熔融盐混合物液滴浸入碳材料前驱体内,高温下可作为流体模板,在盐混合物被去除后可形成大量孔隙,比表面积(1478 m²/g)远高于 NaCl 盐(740 m²/g)和 KCl 盐(692 m²/g)。

熔融盐作为溶剂、热载体、活化剂,能够同时达到碳化和活化的作用,有利于对碳材料前驱体的刻蚀造孔,能够更好地调控材料的结构和理化性能。此外,在熔融盐中加入 KNO₃, KOH 等其他高效造孔剂,有助于分级碳制品的孔径调节。

Liu 等^[34]将葡萄糖一水合物与 KNO₃ 和 LiCl/KCl 以 1:1:10 的质量比混合,通过熔盐碳化法成功获取高比表面积(1912 m²/g)的分级多孔结构碳材料。其中硝酸钾对碳的中间产物反应产生孔隙,同时分解产生的气体进一步刻蚀碳材料进而增加孔隙度。

熔盐碳化法更方便且是一种高效、绿色的生物质碳材料制备方法,在应用过程中活化剂可以以熔融态与前驱体充分接触,使前驱体充分反应,制备出同时含微孔、介孔及大孔结构的碳材料。另外,该方法是当前可以尝试连续化生产的重要方法之一。然而,目前该方法制备产物和盐难以有效分离,通常需通过酸洗等后处理方式

除盐,导致碳材料表面残留盐无法循环利用。未来实验方案设计或可从熔体的选择、以及碳材料后续处理方法改进方面考虑,改进盐碳分离以及盐的回收工艺,使该方法更加绿色环保。

2.4.2 熔盐电解精炼法

碳化物衍生碳(Carbide-Derived Carbons, CDC)是一种新型的碳纳米材料,具有巨大的比表面积和规则的孔径结构,但该类型碳材料往往因为孔径过小,而导致孔径难以得到全面利用。多级孔径 CDC 则有效避免了这一问题,是更具潜力的双电层电容器电极材料。然而,常规使用的高温氯化制备法的苛刻制备条件(高温下通入氯气)及制备碳材料孔径单一等缺点严重限制了该方法的使用。熔盐电解法的出现弥补了常规氯气腐蚀方法安全性方面的不足。该方法是利用电能加热并转换为化学能,将某些金属的盐类熔融并作为电解质进行电解,以提取和提纯金属的冶金过程。

熔盐电解精炼法制备 CDC 是通过以金属碳化物为阳极,施加外加电压,选择性地从碳化物中去除金属或非金属原子而得到的。其具体反映过程示意图(图 2)和反应式如下:

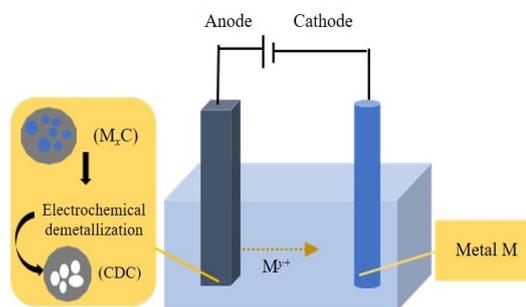
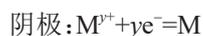


图 2 熔盐电解制备分级多孔碳材料示意图
Fig.2 Flow chart of hierarchical porous carbon materials prepared by molten salt electrolysis



在外加电压的作用下,作为阳极的金属碳化物(M_xC)中金属原子 M 失去电子变成 M^{y+} , M^{y+} 析出进入熔盐。在电场作用下, M^{y+} 到达阴极得到的沉积成纯金属。待阳极金属碳化物(M_xC)中金属原子全部转换,剩下的即为 CDC。

Wang 等^[35]以碳化硅粉末烧结而成的碳化硅块体为阳极,以熔融氯化钙为电解质,施加电压成功制备了具有微孔和介孔结构的 SiC-CDC 样品。结果表明,900℃ 时的孔隙体积和微孔隙的比例最高,高比例的微孔有助

于提高双层电容^[36],因此,在电解温度为900℃时样品表现出最大的比表面积(1137 m²/g)和最高的比电容,即在0.5 mol/L Na₂SO₄电解质中,电流密度为0.3 A/g时,比电容达到161.3 F/g。

Liu等^[37]改进了上述方法,采用废料高碳锰铁为原料,污染性和腐蚀性更小的NaCl-KCl为原料,通过熔盐电解方式获得了CDC单体和低碳锰铁。且这种具有微孔、介孔和大孔的分级多孔碳具有良好的石墨结构。此方法原料便宜,工艺简单,可制备高度石墨化同时含微孔、介孔及大孔的分级CDC。但这种方法制备碳材料比表面积相对较低。可能是因为电解过程锰和铁同时析出,导致多数小孔结构的坍塌,因此多孔碳更多以介孔或大孔的形式存在,而微孔较少。另外,该工艺使用原料是工业级高碳锰铁,在使用中可能含少量杂质,金属和碳分布不均,同样可能导致孔径分布不均而出现较大的孔径。

郑凯^[38]进一步改进了熔盐电解法制备CDC的工艺。选择以球型SiC为原料,无水CaCl₂为电解质,900℃时通过电解处理,制备得到微-介孔结构的SiC-CDC。制备得到的多孔碳材料仍保持前驱体的球型结构,这与碳化物衍生碳的特性相一致,说明利用高温熔融盐电解制备得到的碳化物衍生碳与氯化法制备得到的产物在其结构保持性上是一致的。随电解电压提高,产物的比表面积也随之增大,3.2 V时达到881 m²/g。

熔盐电解法是公认的绿色冶金制备方法,如能直接通过熔盐电化学刻蚀制备同时含大孔、介孔、微孔等结构的碳材料用于双电层超级电容器电极材料,将大大提高制备过程的安全性、及材料制备效率,同时实现绿色化生产。熔盐电解制备法目前研究尚处于初期,但其刻蚀机理及控制机制与传统的熔盐电解精炼法相似,在当下我国乃至全世界提倡的绿色可持续生产材料的大背景下,将来或可实现大规模应用。

3 双电层超级电容器电极材料的应用及结构调整方法

根据储能机理,超级电容器可分为电化学双层电容器(Electrochemical Double-Layer Capacitors, EDLCs)和赝电容(Pseudocapacitors, PCs)。EDLCs由于正、负离子在固体电极和电解液之间的表面上分别吸附,造成两固体电极之间的电势差,从而实现能量的存储。而PCs是基于发生在电极表面的氧化还原反应。与EDLCs相比,PCs具有更高的电荷存储水平,但速率能力和周期稳定性较差,且电极材料成本较高。因此本节主要讨论分级多孔碳材料在双电层超级电容器中的应用。不同孔径

结构用作电极材料时具有不同的功能,要实现电极材料储能效果的最大化应用,有时需对其孔隙结构以及表面状态进行调整。通过对目前研究中最常用的孔径调控方面讨论了对材料性能的影响。

超级电容器的电容值一般随比表面积的增大而增大,但二者之间并非呈线性关系。孔隙结构(孔隙率和孔径分布)对超级电容器碳材料的电化学性能也至关重要。如与均匀孔结构的多孔碳材料相比,具有分层孔结构的多孔碳材料具有更高的电容和更小的电阻^[39]。

Biswal等^[40]发现直径小于2 nm的微孔对于电荷存储至关重要,孔径达到0.5 nm时适用于水性(1 mol/L H₂SO₄)基电化学超级电容器。电流密度为0.5 A/g时,比电容值高达400 F/g。Gong等^[41]通过控制分级多孔碳中的介孔孔容以提高电容值,发现当介孔孔容与总孔容之比达63.9%时,其比电容值最大(6 mol/L KOH电解质中,电流密度为10 A/g时,比电容为140 F/g)。

从上述结果可以看出,设计并制备具有一定比例的分级孔径可提高其电容值。当前孔径调控主要通过以下手段进行:(1) 调控温度;(2) 控制反应时间;(3) 前驱体的选择。

3.1 调控温度

多孔碳的制备过程实际上是一种化学反应过程,化学反应过程的前后顺序及剧烈程度均受热力学过程影响。调控化学反应温度是一种控制化学反应的先后顺序及剧烈程度的方法。

李昊远^[42]通过控制活化温度来优化N掺杂多孔碳材料电容性能。电流密度为0.5 A/g,表征发现在500和600℃时,该材料活化不完全,自发进行造孔反应相对较难,且低温下动力学较慢,因而产生的孔隙不够发达,比电容值分别达到180, 257 F/g。相反,700℃时活化较为彻底,介孔、微孔等分布均匀,既有利于电荷存储,又便于电荷转移,因此,测试得到的比电容值最高,为315 F/g。而在温度升至800℃时,活化反应过于剧烈,导致孔隙易于坍塌,因此,高温下多孔结构多以孔径较大的介孔或大孔为主,比表面积较小,比电容值较低,降为188 F/g。通常低温时活化反应不完全,孔隙结构欠发达,而温度过高易导致孔隙坍塌形成介孔和大孔从而影响碳材料的导电性能,但同时高温也会导致C=N键等官能团的断裂,在一定程度上影响其比电容值,因此温度调控对材料性能的影响需综合考虑孔隙及官能团两方面因素。

3.2 调控活化时间

Cuong等^[43]发现不同的活化时间影响最终HPC材料中的多孔结构。当活化时间为0.5, 1 h时,表面积分别

为 1520, 1608 m^2/g ; 活化时间为 2 h 时, 具有最大的孔体积 ($1.21 \text{ cm}^3/\text{g}$), 表面积也最大, 高达 1839 m^2/g ; 然而当活化为 3 h 时, 由于活化时间较长, 部分前期形成的微孔坍塌, 导致孔隙率降低, 比表面积降为 1702 m^2/g 。活化 2 h 样品具有最大的孔体积和 58% 的介孔与总孔体积比, 所制备电极具有出色的电化学性能, 在 5 mV/s 时具有 120.5 F/g 的高比电容。

3.3 调控前驱体种类

许多研究已经证明, 生物质前驱体的某些特殊结构在制备过程中是可以保持的^[44-46]。Xie 等^[47]报道了由数十个或数百个相互连接成束的微管组成的丝瓜络海绵, 这种三维微管结构中有许多官能团, 提供了丰富的活性表面位点, 有利于复合材料的制备, 且其微管束的独特结构在碳化后得以保留, 是碳材料制备很有前景的前驱体。

Li 等^[48]选取了含有丰富的薄壁组织和维管束结构的同属四种植物材料, 探讨了初始结构对其性能的影响。发现富含薄壁组织和维管束的植物适合制备具有良好电化学性能的分级多孔碳, 制备的多孔碳样品具有相似优良的分级孔结构和电化学性能。所制备的多孔碳具有较大的比表面积 ($>2342 \text{ m}^2/\text{g}$)、较高的微孔率 ($>57\%$) 和较高的孔体积。所有样品均表现出双电层电容特性, 在电流密度为 0.1 A/g 时, 比电容最高可达 568 F/g。在 5000 次循环后, 所有样品均显示出较高的电容保持率 (高达 97%), 开辟了一条基于植物结构的高性能分层多孔碳制备途径。

Zhang 等^[49]研究表明植物器官的生理功能对所形成的碳纳米材料的微观结构和孔隙率的重要性。由于茎中含有较高的金属离子含量, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时热解碳的比表面积为 1610 m^2/g , 比叶中的碳材料比表面积高约 55%。通常认为, 生物质中天然包含的碱可以在碳化过程中非常有效地活化生物质, 并在所得碳中产生孔隙。作为超级电容器的电极, 在 500 mV/s 的高扫描速率下具有 72% 的电容保持率, 并且在 10000 次循环中具有良好的稳定性。需要注意的是, 金属离子在前驱体中的分布情况目前尚未能完全掌握。金属离子含量具体范围与孔结构的影响还有待进一步研究讨论。金属离子在前驱体中均匀分布时能形成相互连接的多孔结构, 可以缩短离子输运距离, 改善离子输运动力学, 提高了表面积的利用率。但是否会存在分布不均现象或金属离子含量过多时刻蚀前驱体从而影响孔隙结构的问题, 相关机理仍需进行深入研究。

此外还有许多生物质如大米^[50]、木屑^[51]等生物质衍生碳材料均获得较好的性能被广泛研究。生物质具有

独特的生物结构, 且来源广泛, 是碳材料的有利前驱体。在分子水平上对多孔碳的设计, 对活化剂及碳前驱体的选择和碳材料合成方案的设计优化, 将是未来超级电容器高效利用碳的关键。

4 总结与展望

随着工业化的快速发展, 能源问题日益突出。超级电容器作为新型储能装置因其高功率密度、超高速充电、高稳定性等突出特点在电化学储能装置中备受欢迎。而碳材料以其优异的导电性能, 成为当下电极材料研究的热点。

分级多孔碳材料由于其良好的电子导电性和孔径结构, 弥补了单一孔径多孔碳利用率低, 孔道堵塞、电阻较大等问题, 在双电层电容器的能量存储相关领域有着巨大的应用潜力, 因此成为当下的研究热点。

目前为止, 分级多孔碳材料的主流研究方法包括: 直接活化法、水热碳化法、模板法、熔盐法等。虽然当下分级多孔碳材料在超级电容器领域应用已经展现出良好前景, 但是仍然有关键性问题亟待改进, 具体如下:

(1) 目前的研究大多依赖于额外的化学剂来获得独特的结构, 这导致了低碳产率, 如何在提高性能的同时增加碳产率或可作为将来的研究方向。

(2) 当前的分级多孔碳材料制备仍然以利用 KOH 或者 ZnCl_2 等活化剂对其的活化处理为主, 若是通过该方法制备分级多孔碳材料, 则 KOH 或者 ZnCl_2 对于环境的污染是人们必须面对的难题之一。

(3) 虽然目前分级多孔碳材料应用于超级电容器的研究很多, 且通过调控实验参数实现分级孔径要求, 而通过杂原子掺杂可改变材料表面化学状态, 上述两种方法均能够一定程度实现超级电容器性能的提升, 但分级多孔碳的孔径分布比例的调控及元素掺杂量目前尚不能完全控制, 仍然需对各项参数进行调控探究。

(4) 自然界中生物质来源广泛, 是碳材料的潜在前驱体, 并且由于生物质自身结构的特殊性, 是合成有价值碳材料的良好生物模板。因此, 寻找合适的生物质前驱体, 利用和优化其自然结构, 是未来具有优异性能和低成本的多孔碳材料的发展方向。同时已有研究表明, 纳米颗粒可以在植物生长的过程中进入植物体内, 后续可以对含纳米颗粒的植物作为碳源进行处理得到分级多孔碳材料进行深入研究。

(5) 所报道的大部分具有优良电容性能的分级多孔碳材料都是在实验室规模上制备的, 通过一系列优化方法已经取得了一些很好的结果, 但在理论和实际工业应用中仍然存在挑战, 因此, 有必要进行大规模的研究, 以

制定工艺规程,进一步发展该技术。

参考文献

- [1] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38): 7164–7183.
- [2] Dhibar S, Bhattacharya P, Hatui G, et al. Transition metal-doped polyaniline/single-walled carbon nano-tubes nanocomposites: efficient electrode material for high performance supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(5): 1114–1127.
- [3] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845–854.
- [4] Cao Z Y, Wei B Q. A perspective: carbon nanotube macro-films for energy storage [J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6(11): 3183–3201.
- [5] Zhao M Q, Zhang Q, Huang J Q, et al. Towards high purity graphene/single-walled carbon nanotube hybrids with improved electrochemical capacitive performance [J]. *Carbon*, 2013, 54: 403–411.
- [6] Niu H, Zhou D, Yang X, et al. Towards three-dimensional hierarchical ZnO nanofiber@Ni(OH)₂ nanoflake core-shell heterostructures for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(36): 18413–18421.
- [7] Yin J, Zhang W L, Alhebshi N A, et al. Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications [J]. *Small Methods*, 2020, 4(3): 1900853.
- [8] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Supercapacitors: recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(4): 1–43.
- [9] Wang J C, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23710–23725.
- [10] Zheng S S, Ju H, Lu X. A high-performance supercapacitor based on KOH activated 1D C₇₀ microstructures [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(22): 1–9.
- [11] Guo N N, Li M, Sun X K, et al. Enzymatic hydrolysis lignin derived hierarchical porous carbon for supercapacitors in ionic liquids with high power and energy densities [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(11): 2595–2602.
- [12] Chen H J, Wei H M, Fu N, et al. Nitrogen-doped porous carbon using ZnCl₂ as activating agent for high-performance supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(4): 2669–2684.
- [13] Li J, Luo F L, Lin T, et al. Pomelo peel-based N, O-codoped hierarchical porous carbon material for supercapacitor application [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 753: 137597.
- [14] Meng S J, Mo Z L, Li Z L, et al. Oxygen-rich porous carbons derived from alfalfa flowers for high performance supercapacitors [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 246: 122830.
- [15] Yu D, Ma Y S, Chen M F, et al. KOH activation of wax gourd-derived carbon materials with high porosity and heteroatom content for aqueous or all-solid-state supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: 569–578.
- [16] Wang J C, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23710–23725.
- [17] Sevilla M, Fuertes A B, Mokaya R. High density hydrogen storage in super activated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials [J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(4): 1400–1410.
- [18] Qiu S T, Chen Z H, Zhuo H, et al. Using FeCl₃ as a solvent, template, and activator to prepare B, N co-doping porous carbon with excellent supercapacitance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 15983–15994.
- [19] Liu W, Mei J, Liu G L, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon from wheat straws for supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11595–11605.
- [20] Wang H Y, Wei D, Gang H Y, et al. Hierarchical porous carbon from the synergistic “pore-on-pore” strategy for efficient capacitive deionization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8(2): 1129–1136.
- [21] Liang M, Wang J, Zhao M, et al. Borax-assisted hydrothermal carbonization to fabricate monodisperse carbon spheres with high thermostability [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(6): 065615.
- [22] Johnson S, Faradilla R F, Venditti R A, et al. Hydrothermal carbonization of nanofibrillated cellulose: a pioneering model study demonstrating the effect of size on final material qualities [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(4): 1823–1830.
- [23] Romero-Anaya A J, Ouzzine M, Lillo-Ródenas M A, et al. Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes [J]. *Carbon*, 2014, 68: 296–307.
- [24] Falco C, Marco-Lozar J P, Salinas-Torres D, et al. Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature [J]. *Carbon*, 2013, 62: 346–355.
- [25] Xu Z X, Deng X Q, Zhang S, et al. Benign-by-design n-doped carbonaceous materials obtained from the hydrothermal carbonization of sewage sludge for supercapacitor applications [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(12): 3885–3895.
- [26] Li M, Li W, Liu S X. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose [J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(8): 999–1004.
- [27] Kubo S, White R J, Tauer K, et al. Flexible coral-like carbon nanoarchitectures via a dual block copolymer-latex templating approach [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(23): 4781–4790.
- [28] 范峰, 凌凤香, 张会成, 等. 多级孔碳材料的制备与表征 [J]. *石油化工*, 2019, 48(8): 776–781.
Fan F, Ling F X, Zhang H C, et al. Preparation and characterization of hierarchical carbon [J]. *Petrochemical Technology*, 2019, 48(8): 776–781.
- [29] Chen X Y, Chen C, Zhang Z J, et al. Nitrogen-doped porous carbon prepared from urea formaldehyde resins by template carbonization method for supercapacitors [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(30): 10181–10188.
- [30] Estevez L, Dua R, Bhandari N, et al. A facile approach for the synthesis of monolithic hierarchical porous carbons—high performance materials for amine based CO₂ capture and supercapacitor electrode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1785–1790.
- [31] 冯妙娜, 盖健楠, 赵国英, 等. 软模板法用壳聚糖制备富氮多孔碳材料 [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(3): 536–540.
Feng M N, Gai J N, Zhao G Y, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon material with chitosan by soft template method [J].

- The Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(3): 536–540.
- [32] Wang S P, Han C L, Wang J, et al. Controlled synthesis of ordered mesoporous carbohydrate-derived carbons with flower-like structure and N-doping by self-transformation [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(23): 6872–6877.
- [33] Chen Y M, Ji S, Wang H, et al. Synthesis of porous nitrogen and sulfur co-doped carbon beehive in a high-melting-point molten salt medium for improved catalytic activity toward oxygen reduction reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 5124–5132.
- [34] Liu X, Antonietti M. Molten salt activation for synthesis of porous carbon nanostructures and carbon sheets [J]. Carbon, 2014, 69: 460–466.
- [35] Wang S, Shao G. Silicon carbide-derived carbon prepared by fused salt electrolysis and electrochemical performance [J]. Journal of Nanomaterials, 2016, 2016: 1–6.
- [36] Janes A, Thomberg T, Lust E, et al. Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide [J]. Carbon, 2007, 45(14): 2717–2722.
- [37] Liu W, Liu G, Kou Q, et al. Novel process for producing hierarchical carbide derived carbon monolith and low carbon ferromanganese from high carbon ferromanganese [J]. RSC Advances, 2017, 7(54): 33875–33882.
- [38] 郑凯. 熔盐电解—刻蚀制备碳基材料新技术 [D]. 上海: 上海大学, 2018: 56–68.
- Zheng K. A New process for preparing and etching of carbon-based materials in molten salt [D]. Shanghai: Shanghai University, 2018: 56–68.
- [39] Aizenberg J, Weaver J C, Thanawala M S, et al. Skeleton of *euplectella* sp: structural hierarchy from the nanoscale to the macroscale [J]. Science, 2005, 309(5732): 275–278.
- [40] Biswal M, Banerjee A, Deo M, et al. From dead leaves to high energy density supercapacitors [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(4): 1249–1259.
- [41] Gong Y T, Wei Z Z, Wang J, et al. Design and fabrication of hierarchically porous carbon with a template-free method [J]. Scientific Reports, 2015, 4(1): 6349.
- [42] 李昊远. 多级孔碳材料的制备及其电容性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017: 33–35.
- Li H Y. Synthesis of hierarchically porous N-doped carbon and application as supercapacitor electrode [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017: 33–35.
- [43] Cuong D V, Wu P C, Liu N L, et al. Hierarchical porous carbon derived from activated biochar as an eco-friendly electrode for the electrosorption of inorganic ions [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116813.
- [44] Cheng P, Li T, Yu H, et al. Biomass-derived carbon fiber aerogel as a binder-free electrode for high-rate supercapacitors [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(4): 2079–2086.
- [45] Zhang Q, Han K H, Li S J, et al. Synthesis of garlic skin-derived 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors [J]. Nanoscale, 2018, 10(5): 2427–2437.
- [46] Liu B, Liu Y J, Chen H B, et al. Oxygen and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets derived from *Perilla frutescens* for high volumetric performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341(15): 309–317.
- [47] Xie D, Xia X H, Tang W J, et al. Novel carbon channels from loofah sponge for construction of metal sulfide/carbon composites with robust electrochemical energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(16): 7578–7585.
- [48] Li J X, Gao Y, Han K, et al. High performance hierarchical porous carbon derived from distinctive plant tissue for supercapacitor [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1–11.
- [49] Zhang Y, Liu S S, Zheng X Y, et al. Biomass organs control the porosity of their pyrolyzed carbon [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(3): 1604687.
- [50] Zhong Y, Xia X H, Deng S J, et al. Popcorn inspired porous macrocellular carbon: rapid puffing fabrication from rice and its applications in lithium–sulfur batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(1): 1701110.1–1701110.8.
- [51] Lin G F, Wang Q, Yang X, et al. Preparation of phosphorus-doped porous carbon for high performance supercapacitors by one-step carbonization [J]. RSC Advances, 2020, 10(30): 17768–17776.