复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

生物质炭@MnO_2基超级电容器电极材料研究进展

张亚林 陈兴刚 王梦倩 任梦雅 蔡艳青 许莹

Research progress of biomass carbon@MnO_2-based electrode materials for supercapacitors

ZHANG Yalin, CHEN Xinggang, WANG Mengqian, REN Mengya, CAI Yanqing, XU Ying

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221109.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超级电容器用CeO_2-MnO/3D石墨烯复合材料的制备

Synthesis of CeO_2-MnO/3D graphene composite for supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(2): 423-429 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160420.001

碳化氧化石墨烯/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征

Preparation of carbonized graphene oxide/chitosan composites and their application as electrode composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(3): 661-667 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.004

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/$Ni_xMn_{1-x/2}O_2$复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/$Ni_xMn_{1-x/2}O_2$ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260-1268 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001

NiS_2/三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS_2/3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422-431 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001

石墨烯及其衍生物掺配水泥基材料研究进展

Research progress of cement-based materials blended with graphene and its derivatives

复合材料学报. 2021, 38(2): 339-360 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.001

生物质炭/ZnO复合材料的制备及其吸附-光催化性能

Preparation and adsorption-photocatalysis properties of biochar/ZnO composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2187-2195 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190109.004

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 7 期 7 月 2023 年
Vol. 40 No. 7 Jul 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20221109.001

生物质炭@MnO_2 基超级电容器电极材料研究进展

分享本文

张亚林，陈兴刚，王梦倩，任梦雅，蔡艳青*，许莹
（华北理工大学 材料科学与工程学院，河北省无机非金属材料重点实验室，唐山 063021）

摘 要：基于能源危机、环境污染等问题，开发新型的高性能储能装置至关重要，超级电容器因具有高比能量、稳定性好等优异性能而受到研究者青睐。生物质炭是由生物质材料经过预碳化和活化处理后获得的，具有发达的孔径、较高的活性比表面积，且资源廉价丰富，作为超级电容器材料具有较好的应用前景。为了满足超级电容器高比容量和高循环稳定性，目前有效的方法是将生物炭材料与赝电容材料相结合。过渡金属氧化物 MnO_2 具有高的理论比电容、宽的电位窗口、低成本、环境友好性而成为最有应用前途的赝电容材料。研究表明：由生物炭与过渡金属氧化物复合材料制备的超级电容器，其比电容和能量密度有了明显提高。本文主要介绍了生物质炭的来源、特点及制备方法，并介绍了生物质炭与 MnO_2 的复合制备方法及生物质炭@MnO_2 复合材料用于超级电容器的研究现状，最后展望了生物质炭@MnO_2 基超级电容器的发展趋势。

关键词：生物质炭；MnO_2；超级电容器；比电容；赝电容材料
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2023)07-3812-12

Research progress of biomass carbon@MnO_2-based electrode materials for supercapacitors

ZHANG Yalin , CHEN Xinggang , WANG Mengqian , REN Mengya , CAI Yanqing* , XU Ying
(Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Based on the problems of energy crisis and environmental pollution, it is very important to develop new high-performance energy storage devices. Supercapacitors are favored by researchers because of their high specific energy and good stability. Biomass carbon is obtained by pre-carbonization and activation of biomass materials, with developed pore size, high active specific surface area, and rich resources, which has good application prospects as a supercapacitor material. In order to meet the high specific capacity and high cycle stability of supercapacitors, the current effective method is to combine biomass carbon materials with pseudo capacitor materials. Transition metal oxide MnO_2 has become the most promising pseudocapacitor material due to its high theoretical specific capacitance, wide potential window, low cost and environmental friendliness. The research shows that the specific capacitance and energy density of the supercapacitor made of the composite material of biomass carbon and transition metal oxide are significantly improved. This paper mainly introduces the source, characteristics and preparation methods of biomass carbon, also introduces the composite methods of biomass carbon and MnO_2 and the research progress of biomass carbon@MnO_2 composite materials, and finally looks forward to the development trend of biomass carbon@MnO_2 based supercapacitors.

Keywords: biomass carbon; MnO_2; supercapacitors; specific capacitance; pseudo capacitor materials

收稿日期：2022-09-20; **修回日期**：2022-10-25 ; **录用日期**：2022-10-29 ; **网络首发时间**：2022-11-10 15:28:59
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221109.001
基金项目：河北省省属高校基本科研业务费研究项目 (JST2022005); 华北理工大学大学生创新创业训练项目 (T2022047)
Basic Research Funds of Hebei Provincial Universities (JST2022005); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students of North China University of Science and Technology (T2022047)
通信作者：蔡艳青, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为储能材料、熔盐电化学、医用生物材料等 E-mail: caiyanqing126@126.com
引用格式：张亚林, 陈兴刚, 王梦倩, 等. 生物质炭@MnO_2 基超级电容器电极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 3812-3823.
ZHANG Yalin, CHEN Xinggang, WANG Mengqian, et al. Research progress of biomass carbon@MnO_2-based electrode materials for supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 3812-3823(in Chinese).

目前，随着人们对能源需求的增加及便携式电子设备、新能源汽车等发展，高性能储能材料的开发及应用已成为研究者争相研究的热点[1]。超级电容器是介于传统电容器和电池之间的一种新型储能器件，具有高比能量、稳定性好和高功率密度等优点[2-3]。与锂离子电池相比，超级电容器具有更高的安全性能、循环性能长、电能转换速度快、污染低等优点。目前，广泛使用的超级电容器电极材料包括碳材料[4-7](活性炭、碳纳米管和石墨烯等)、导电聚合物[8-9](聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等) 和过渡金属氧化物[10-12](MnO_2、Co_3O_4和 RuO_2 等) 等。其中碳材料是应用较多的电极材料。随着化石能源等不可再生资源的日益开放，传统活性炭普遍采用的煤炭、石油焦等不可再生资源日益短缺。而以石墨烯、碳纳米管为代表的新型碳材料制备工艺繁琐，成本高昂。生物质炭(玉米秸秆、花生壳粉和竹粉等) 具有来源广泛、成本低等优点，且自身的多孔结构提供了较多的活性位点，所制备的超级电容器充放电稳定性较高，进行 10 000 次充放电后比电容仍能达到 99%以上[13]，具有电池无法比拟的优越性。此外，生物炭材料的再利用可以避免处理生物质造成的环境污染，助力实现“碳达峰、碳中和”愿景。然而，以生物质炭为原料虽然可以提高超级电容器的循环稳定性，但受生物质炭材料的微孔结构影响，生物质基超级电容器的充放电性能较慢，能量密度较低[14]。改善生物质衍生碳材料电容性能的两种有效方法是合理的微观结构设计和活性材料的加入[15-16]。微结构设计主要关注使用改进的预处理和碳化工艺[16]构建碳材料的分级孔结构，而活性材料的加入目前使用较广泛的是引入赝电容材料。过渡金属氧化物 MnO_2 以其高的理论比电容 (1 370 $F\cdot g^{-1}$)、宽的电位窗口、低成本、储量丰富和环境安全友好而成为最有应用前途的赝电容材料[17]。近年来，将生物质炭作为赝电容器活性物质 MnO_2 的有效支撑材料受到广泛关注。本文首先简单介绍了生物炭材料及其制备方法，其次对生物质炭@MnO_2 复合材料改性技术应用于超级电容器的研究进展进行了综述，对将来进一步提高生物炭材料@MnO_2 电极的性能研究提供参考。

1 生物质炭电极材料研究进展

1.1 生物质炭材料简介

碳材料是电化学领域中应用范围最广、成本最低、发展前景最大的电极材料。近几年来，随着技术的不断进步及“双碳”政策的提出，碳材料作为一种良好的导电材料[18]，奠定了其在超级电容器中举足轻重的地位。相较于煤炭、石油焦等不可再生资源日益短缺，生物质炭材料具有来源广、成本低和绿色环保等优点，其前驱体主要来源一般为植物 (木材、香蕉皮、茶叶、稻壳、柚皮等)、动物粪便、微生物细菌等天然产物，经高温热解碳化得到衍生碳材料。生物质炭材料形成的多级孔道结构稳定性好，比表面积、孔道结构和表面的官能团会对电化学性能产生重要影响，在超级电容器中具有很大的优势和前景[19]。Shan 等[20]研究发现木材的不同部位比表面积和孔道结构存在差异，电化学性能也不尽相同。此外，树木[21]、香蕉皮[22]、茶叶[23]、稻壳[24]、柚皮[25]、塔松[26]、水稻秸秆[27]等生物质炭材料作超级电容器的电极材料，都表现出较好的孔道结构和优异的电化学性能，如表 1 所示[28]。

1.2 生物质炭材料的制备方法

目前，生物质多孔碳的制备方法主要有活化法、模板法和水热法[29]，其中活化法工艺简单，应用最为广泛，主要分为物理活化法和化学活化法，其中化学活化法较常用。

化学活化法中活化剂的选择是主要影响到生物质炭电化学的因素。此外，活化温度、活化剂添加量、活化时间等参数也是影响多孔碳的重要因素。常使用的活化剂有碱、氯化锌和磷酸。

(1) 碱活化

常见的碱性活化剂为 KOH，使用 KOH 为活化剂制备的多孔碳比表面积大且孔径分布均匀，是目前使用最多的方法。Wang 等[30]研究发现：当温度在 400~600℃ 间，KOH 与碳源发生氧化还原反应，该过程中产生微孔；当温度到 600℃，KOH 反应完成，生成的 K_2CO_3 将分解成 CO_2，生成的 CO_2 将对碳源进行物理活化；当温度超过 700℃，碳将 K_2CO_3、K_2O 还原为钾蒸汽并插入在碳层间，如图 1 所示[31]。再经过酸清洗掉碳层中的杂质，就形成了具有发达孔隙结构的多孔碳。KOH 活化的反应方程式如下所示：

$$2C+6KOH \rightarrow 2K\uparrow+3H_2\uparrow+2K_2CO_3 \quad (1\text{-}1)$$

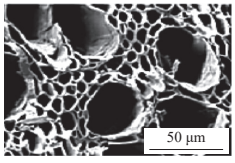
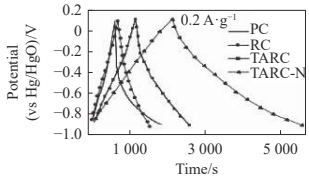
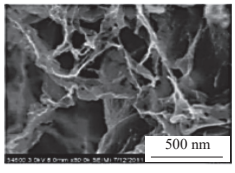
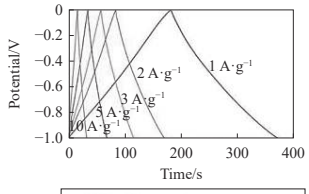
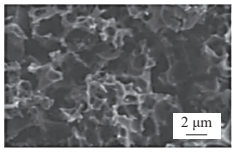
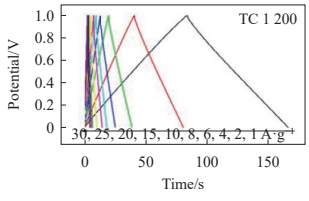
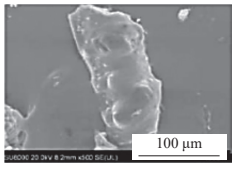
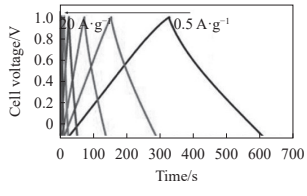
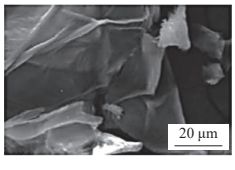
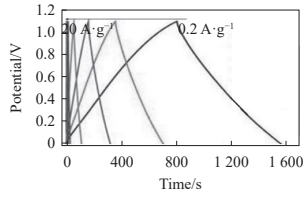
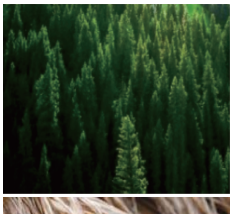
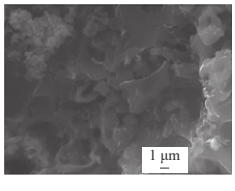
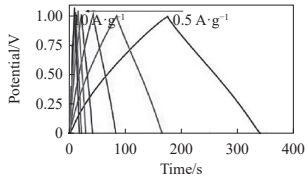
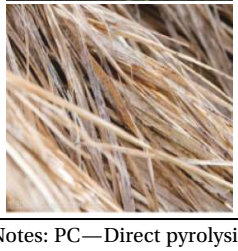
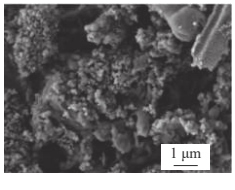
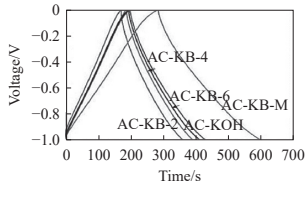
$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O+CO_2\uparrow \quad (1\text{-}2)$$

$$C+CO_2\uparrow \rightarrow 2CO\uparrow \quad (1\text{-}3)$$

$$K_2CO_3+2C \rightarrow 2K\uparrow+3CO\uparrow \quad (1\text{-}4)$$

表 1　木材、香蕉皮、茶叶、稻壳、柚皮、塔松、水稻秸秆的微观结构和电化学性能[28]

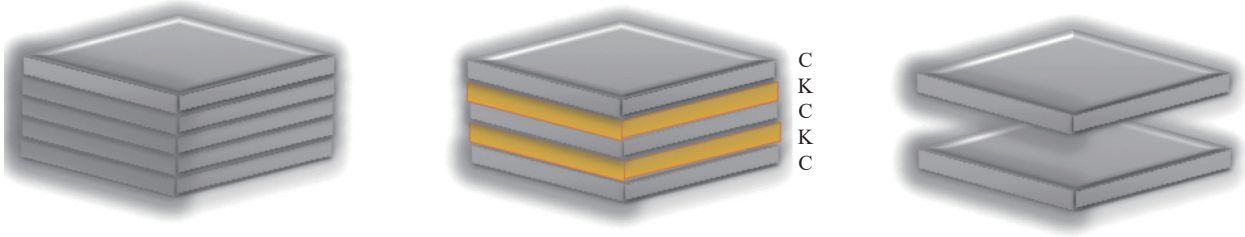
Table 1　Microstructure and electrochemical properties of wood, banana peel, tea, rice husk, pomelo peel, tarzon and rice straw[28]

Biomass carbon precursor	Biomass carbon morphology	Electrochemical performance
		
		
		
		
		
		
		

Notes: PC—Direct pyrolysis of wood chips; RC—PC delignified treatment; TARC—Carbonized wood chips; TARC-N—TARC treated twice in N_2; KB—$KHCO_3$; AC—Porous carbon; X—$KHCO_3$(KOH)/HC mass radio; HC—Hydrothermal carbon.

$$K_2O+C \rightarrow 2K\uparrow+CO\uparrow \tag{1-5}$$

碱活化具体步骤主要有“预碳化+活化”和“直接活化”。Wu 等[32]以合欢花为原料，先在氩气气氛下 600℃ 预碳化，再以 3∶1 质量比与 KOH 混合，在不同温度下进行活化，制备出了比电容为 406 F/g 的生物质炭超级电容器。生物质材料的含碳量较低，直接活化法制备的多孔碳产率低且孔径分布不均匀，其电化学性能不及“预碳



(a) Carbon lattice (b) Metallic potassium intercalated into the carbon lattice (c) Activated carbon

图 1 钾单质插入碳层造孔机制图[31]

Fig. 1 Pore forming mechanism diagram of potassium inserted into carbon layer[31]

化+碱活化”方法制备出的多孔碳。

(2) $ZnCl_2$ 活化

$ZnCl_2$ 活化的温度较低，对设备的要求不如 KOH 活化苛刻，$ZnCl_2$ 活化的主要作用：① 降解纤维素形成的孔隙；② 高温下催化脱水；③ 碳化时提供碳沉积骨架。Wang 等[33] 以紫菜为原料，证实了以 $ZnCl_2$ 为活化剂，$ZnCl_2$ 催化脱水可促进碳材料的缩合反应、抑制焦油形成和碳原子气化，多孔碳的产率较高。紫菜基超级电容器的比电容可达 220 F/g。但 $ZnCl_2$ 易挥发且有毒性，会污染空气并对人体有害。同时 $ZnCl_2$ 成本较高、不易回收，不建议研究使用。

(3) 磷酸活化

H_3PO_4 的活化温度为 400~500℃，活化温度较低，可实现回收再利用，是一种绿色环保的活化方法。其机制为[34] 磷酸在碳源中分散，活化后将磷酸洗掉，在材料内部留下发达的孔隙结构。Ding 等[35] 发现磷酸活化制备的多孔碳的比表面积小于碱活化制备的多孔碳，原因是碱 (KOH、NaOH) 的金属元素进入到碳内部进行插层。因此，磷酸活化法制备的多孔碳的电化学性能不及碱活化法制备的多孔碳，目前使用最多的制备方法为“预碳化+碱活化”。

1.3 生物质炭结构对比电容的影响

尽管生物质炭在超级电容器中已被广泛应用，但在制备工艺、储能特性等方面仍存在诸多限制。实现对生物质炭材料的比表面积、孔径分布、结构特征、导电性及表面官能团的有效调控，对提高生物质炭材料在超级电容器中的电化学性能至关重要。

(1) 有效比表面积

一般情况下，高比表面积材料能够提供更多的电化学活性位点，因而生物质炭材料的比电容较大。但生物质炭材料比电容与比表面积并不是成正比例关系。生物质炭中的扭曲的孔道和较小的孔道不能形成连通的通道，电解质无法进入，无法形成双电层。Barbieri 等[36] 研究发现：当比表面积较小时，比电容与比表面积几乎成线性关系，比电容随比表面积的增大而增大；但当比表面积增加到 1 200 m^2/g 时，比电容达到一个稳定值，呈饱和态，孔壁内电荷容纳空间收缩，平均孔壁厚度变得接近电场的屏蔽长度。因此，生物质炭的比表面积并不是越大越好，在给定的电极电位下，当生物质炭的比表面积达到一定值后，能够容纳的电荷量趋于一个饱和值。

(2) 孔径分布

国际纯粹与应用联合会 (IUPAC) 根据孔径的大小，将孔径分为微孔、介孔 (又称中孔) 和大孔。其中大孔的孔径大于 50 nm，介孔的孔径在 2~50 nm 之间，微孔的孔径小于 2 nm。在 2015 年，IUPAC 又将微孔分为超微孔和极微孔，超微孔的孔径介于 0.7~2 nm 之间，极微孔的孔径小于 0.7 nm。超级电容器的孔径的作用为充当离子缓冲室、作为电子传输通道、为离子吸附提供活性位点。

研究发现，多级孔径生物质炭的倍率性能明显提高，离子能从相邻的介孔和大孔中快速到达微孔，缩短离子传输路径。大孔和介孔不仅具有充当离子缓冲室的作用，还能适应电极材料的体积膨胀，延长电极材料的使用寿命。

微孔对比电容的影响一直存在争议，由离子筛选效应可知，多孔碳不可能吸附超过其平均孔径的溶剂化离子[37]，但在充放电过程中电解质中的离子能够去溶剂化后储存在微孔。

(3) 导电性

生物质炭材料的导电性与孔结构之间相互制约[38]。高温碳化的生物质炭具有导电性，但碳化使生物质炭的部分孔结构破坏，导致其比表面积减小，不利于离子的运输。Yoon 等[39] 在高温下

碳化多孔碳以提高其石墨化度，但其比表面积显著减少。另外，孔结构可以提供较大的比表面积，缩短离子运输距离，但会降低生物质炭材料的导电性，不利于电子的转移。因此，为提高生物质炭材料的电化学性能，需要合理设计生物质炭材料的结构，平衡石墨化度与孔结构的关系，石墨化度越高代表材料的导电性越好，优化离子扩散和电子转移路径。研究证明，采用低温催化石墨化法可以使生物质炭材料在满足丰富比表面积的同时又具有良好的导电性。Krivoruchko 等[40] 使用过渡金属或过渡金属氧化物作催化剂将碳化温度降低到 600℃，发现炭材料产生石墨化结构特别有效。

(4) 表面官能团

生物质炭的电化学性能还可通过修饰表面或改变内部的杂原子 (N、O、S、P 等) 来控制。杂原子可以增加生物质炭电极材料赝电容，另外杂质离子可以使生物质炭材料产生许多缺陷，生物质炭表面可以产生另外的活性位点。

但是杂质离子会对电极材料产生一定的副作用，官能团与电解液之间会产生一些不可逆的反应。另外，过量的官能团会堵塞生物质炭的较小孔隙，导致电解液离子难以进入孔隙内部，造成比表面积降低。

2 生物质炭@MnO_2 基复合材料研究进展

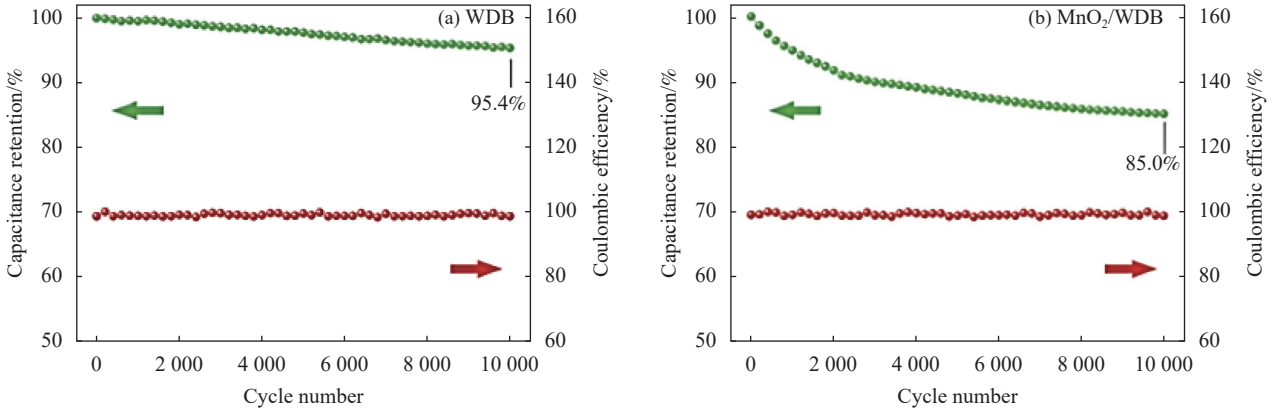
生物质炭是一种绿色环保的电极材料，且稳定性高、循环寿命高，但它制备的超级电容器能量密度小，不适合大规模使用。MnO_2 是可以提高生物质炭比电容的过渡金属氧化物，可为超级电容器提供赝电容。因此，通常将生物质炭与 MnO_2 复合制备高性能电极材料。以生物质炭为基底材料，生物质炭与 MnO_2 之间形成化学键，在生物质炭表面上包覆一层 MnO_2。下面分别阐述了几种生物质炭@MnO_2 电极材料的制备方法及研究现状，研究较多的 3 种制备方法为原位化学共沉淀法、电沉积法和水热法。

2.1 原位化学共沉淀法

原位化学共沉淀法通常在油浴或水浴中进行的，操作简单。该复合方法利用高锰酸钾的强氧化性，在生物质炭的表面进行还原沉积，制备的复合材料呈核壳结构，生物质炭为核部分，MnO_2 为壳部分。Wan 等[41] 在水浴中将木质素生物质炭和 MnO_2 复合，同样进行 10 000 次恒流充放电，复合 MnO_2 的木质素生物质炭电极材料 85% 库伦效率的比电容大于纯木质素生物质炭电极 95.4% 库伦效率的比电容，如图 2 所示，其复合反应式为

$$4MnO_4^- + 3C + H_2O \rightarrow 4MnO_2 + CO_3^{2-} + 2HCO_3^- \tag{2-1}$$

傅寒立[42] 利用虾壳原料，在油浴中采用可控原位化学共沉淀法制备 MnO_2/多孔碳复合材料，如图 3 所示，通过在 MnO_2 表面发生快速法拉第氧化还原反应，可以显著增强比电容[43]。纳米 MnO_2 由于范德华力相互作用很强，在电极制备过程中很容易堆叠在一起，这可能导致比表面积降低，从而氧化还原反应活性位点降低，这就大大降低了超级电容器的比电容[44]。三维的分层纳米生物质炭内部具有独特的多孔结构，很适合作为 MnO_2 的基底材料。分级多孔碳是通过聚合物



WDB—Wood-derived biochar

图 2 在 5 A/g 电流密度下木质素生物质炭电极 (a) 和木质素生物质炭和 MnO_2 复合材料电极 (b) 循环稳定性和库伦效率图[41]

Fig. 2 Cyclic stability and coulomb efficiency of lignin biochar electrode (a) and lignin biochar and MnO_2 composite electrode (b) at 5 A/g current density[41]

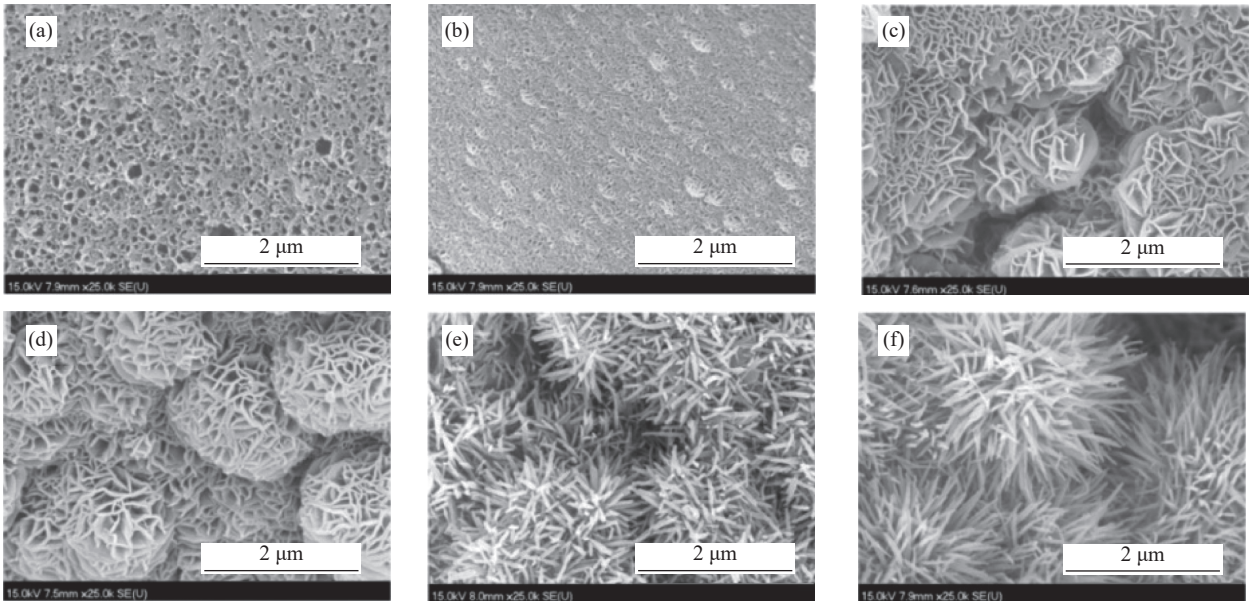
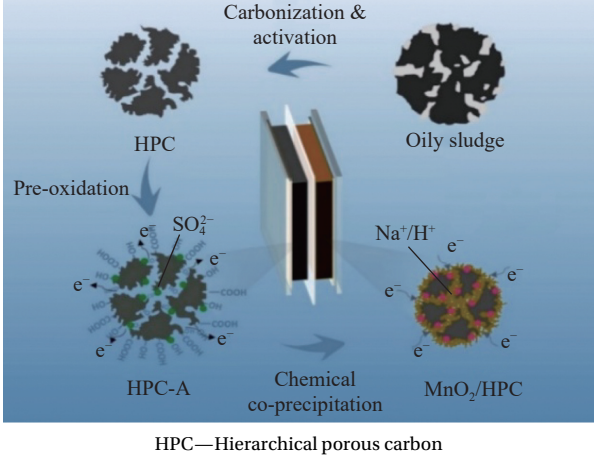


图 3 (a) 无复合 MnO_2 多孔碳复合材料；在油浴中复合不同时间的多孔碳@MnO_2：(b) 1 h；(c) 3 h；(d) 8 h；(e) 9 h；(f) 15 h[42]

Fig. 3 (a) No composite MnO_2 porous carbon composite; Porous carbon@MnO_2 composite in oil bath for different time: (b) 1 h; (c) 3 h; (d) 8 h; (e) 9 h; (f) 15 h[42]



HPC—Hierarchical porous carbon

图 4 多孔碳@MnO_2 的制作流程[14]

Fig. 4 Production process of porous carbon@MnO_2[14]

前驱体使用模板法来制备的，实验流程如图 4 所示[14]，Li 等[14] 在复合前，增加了一步预氧化，使多孔碳表面产生了丰富的羧基和羟基，这些含氧官能团在溶液中呈酸性，可以与 $KMnO_4$ 的氧化程度加深，同时这些官能团可以使二氧化锰与基底生物质炭表面结合的化学键更强，如图 5 所示。

2.2 电沉积法

采用电沉积法复合生物质炭和 MnO_2，复合效果主要取决于生物炭材料的结构。对于具有大量微孔的生物质炭材料，MnO_2 沉积的快但容易堵塞。对于未经过活化的生物质炭材料反而是优异的 MnO_2 沉积前体，在其表面上 MnO_2 的沉积速度较慢，并且不会改变其微观结构。Li 等[45] 通过电沉积法制备出了玉米芯活性炭@MnO_2 超级电容

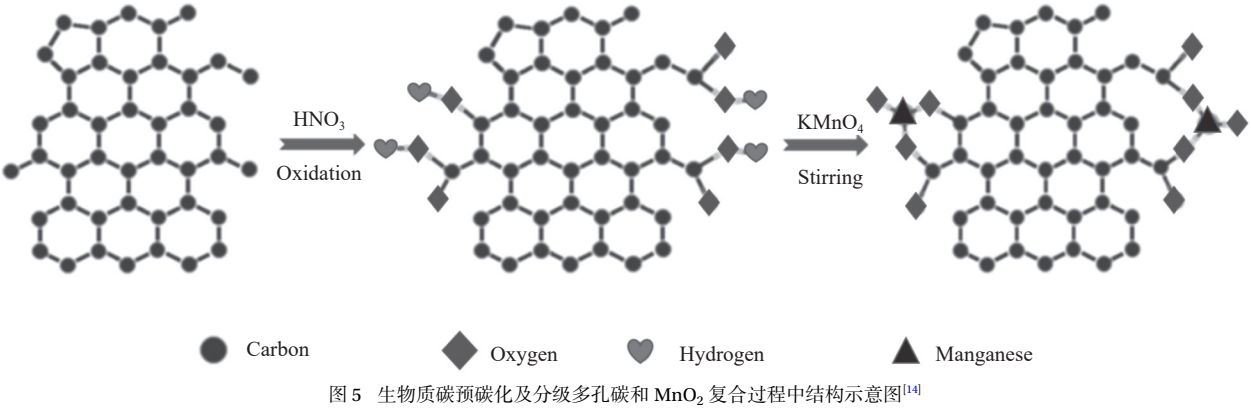
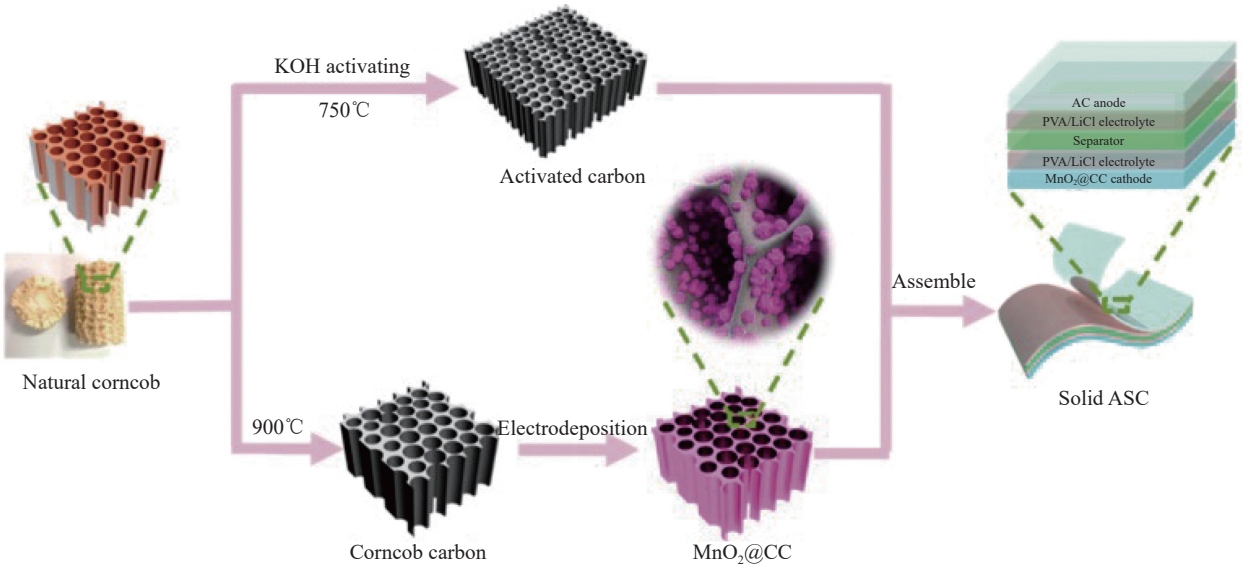


图 5 生物质碳预碳化及分级多孔碳和 MnO_2 复合过程中结构示意图[14]

Fig. 5 Schematic structural diagram of biomass carbon pre carbonization and hierarchical porous carbon and MnO_2 composite process[14]

器。Cheng 等[46]、Yuan 等[47]、Zhang 等[48] 发现沉积了 MnO_2 玉米芯的超级电容器比未复合的性能有所提高。天然的玉米芯组织形态碳化多孔碳 (CC) 和活化后多孔碳 (AC) 如图 6 所示[45]，天然玉米芯具有丰富的血管组织，用于输送水和营养，这就赋予了它天然的开放通道，天然玉米芯的 SEM 如图 7(a) 所示[45]，其中可以观察到三维的垂直通道，KOH 活化后天然玉米芯的原始几何结构被破坏，形成了具有大量微孔的疏松且多孔的结构，如图 7(b) 所示。除了主通道外，在大孔通道内壁上还有许多小通道 (1~3 μm)(图 7(d))，构成了分级孔隙结构，微孔赋予了材料高比面积和比电容，而中孔和大孔有利于电解质的运输[49]。为了改善 AC 和 CC 的电容性能，可以通过电沉积法复合 MnO_2，如图 8 所示[45]。Li 等[45] 发现玉米芯炭材料大比表面积的微孔会使 MnO_2 的沉积加快，



CC—Corncob carbon; AC—Activated carbon; PVA—Polyvinyl alcohol; ASC—All-solid-state supercapacitor

图 6　制备不同玉米芯碳基底超级电容器示意图[45]

Fig. 6　Schematic diagram of preparing supercapacitors with different corn cob carbon substrates[45]

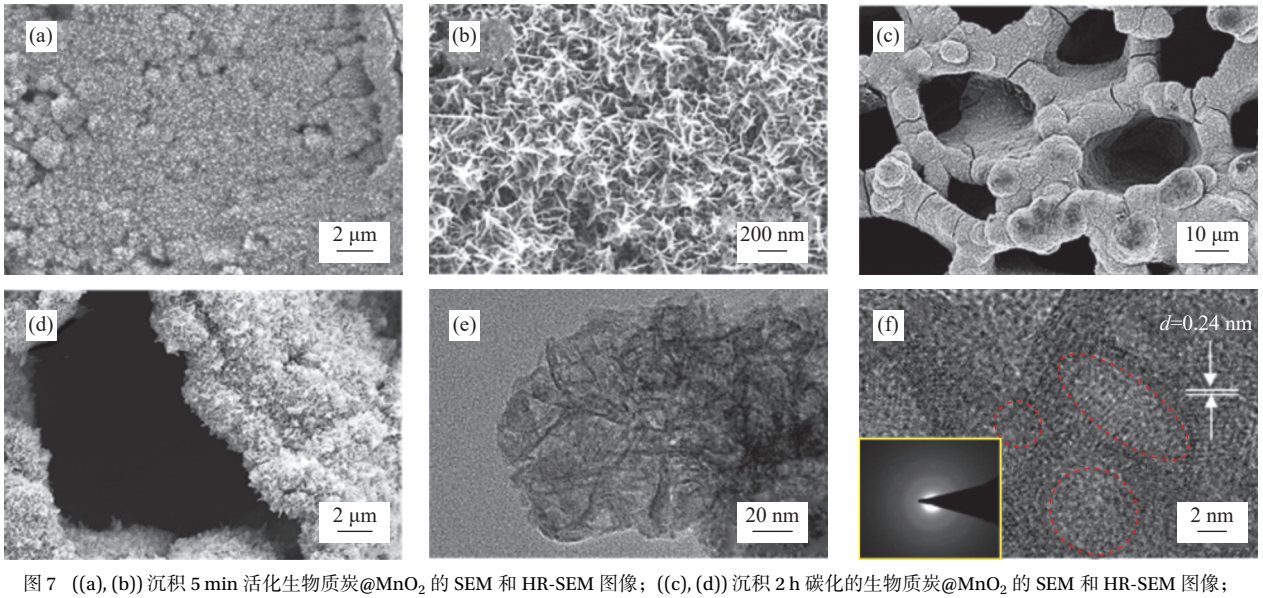


图 7　((a), (b)) 沉积 5 min 活化生物质炭@MnO_2 的 SEM 和 HR-SEM 图像；((c), (d)) 沉积 2 h 碳化的生物质炭@MnO_2 的 SEM 和 HR-SEM 图像；((e), (f)) 沉积 2 h 碳化生物质炭@MnO_2 TEM 和 HR-TEM 图像 (插图：选定区域电子衍射)[45]

Fig. 7　((a), (b)) SEM and HR-SEM images of 5 min activated biochar@MnO_2 deposited; ((c), (d)) SEM and HR-SEM images of deposited 2 h carbonized biomass carbon@MnO_2; ((e), (f)) TEM and HR-TEM images of deposited 2 h carbonized biomass carbon@MnO_2 (Inset: Electron diffraction in selected areas)[45]

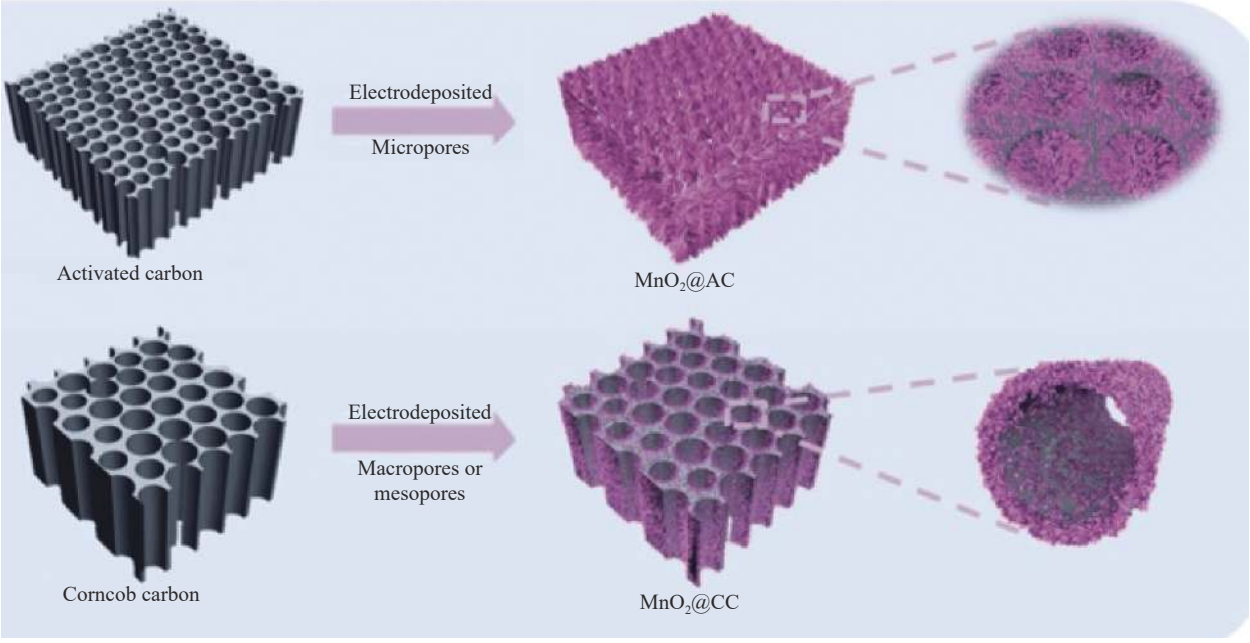


图 8　经过活化和只碳化的两种生物质碳表面电沉积 MnO_2 的示意图[45]

Fig. 8　Schematic diagram of MnO_2 electrodeposition on carbon surface of two kinds of biomass after activation and carbonization only[45]

但容易导致微观结构堵塞，发现加工较少的生物质炭材料具有天然的原材料结构，这使 MnO_2 的沉积效果更好，进而获得复合材料的电化学性能更好。

2.3　水热法

利用水热法将生物炭和 MnO_2 复合，是 MnO_2 在生物质炭上扩展的一种方法，复合上的 MnO_2 呈花状结构，这种特殊的花状 MnO_2 增大比表面积和增强生物质炭材料的导电性。采用水热法可以使生物质炭材料表面官能化，在表面生成—OH、—COOH 等官能团，生物质炭材料的表面官能团化有助于表面形成 MnO_2 成核位点，利于生物质炭材料和 MnO_2 的结合[50]。Yu 等[51] 以竹叶为原料，通过水热法制备出多孔竹叶炭@MnO_2 复合材料，使用 1 mol/L Na_2SO_4 或 3 mol/L KOH 溶液为电解质组装成超级电容器，其形貌及性能如图 9[51] 和图 10[51] 所示。与 MnO_2 超级电容器相比，多孔碳@MnO_2 材料制备的超级电容器稳定性较好，经过 5 000 次充放电后，其循环稳定性仍能保持在

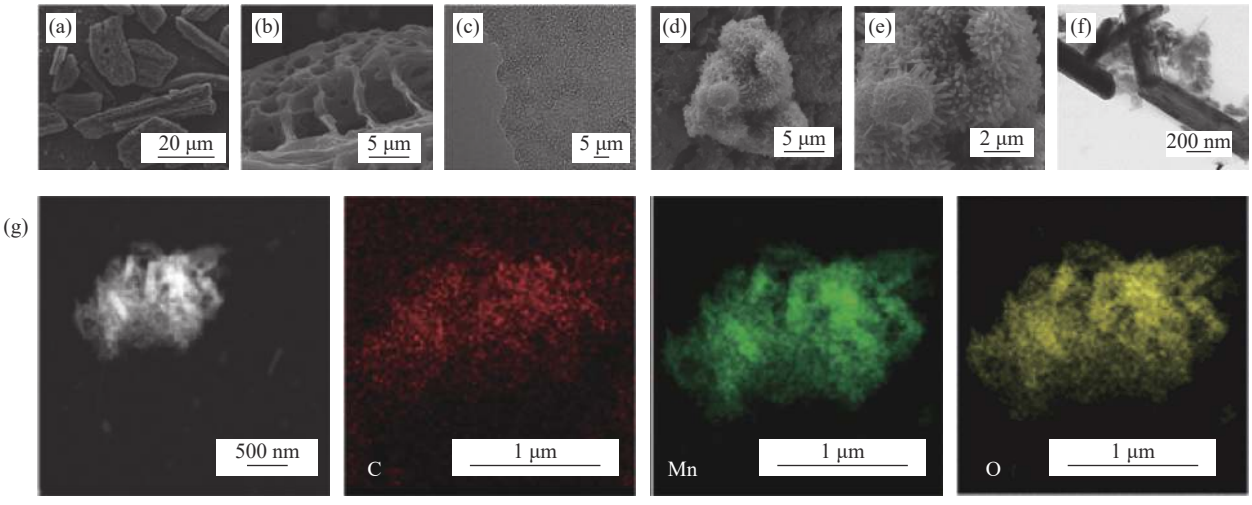
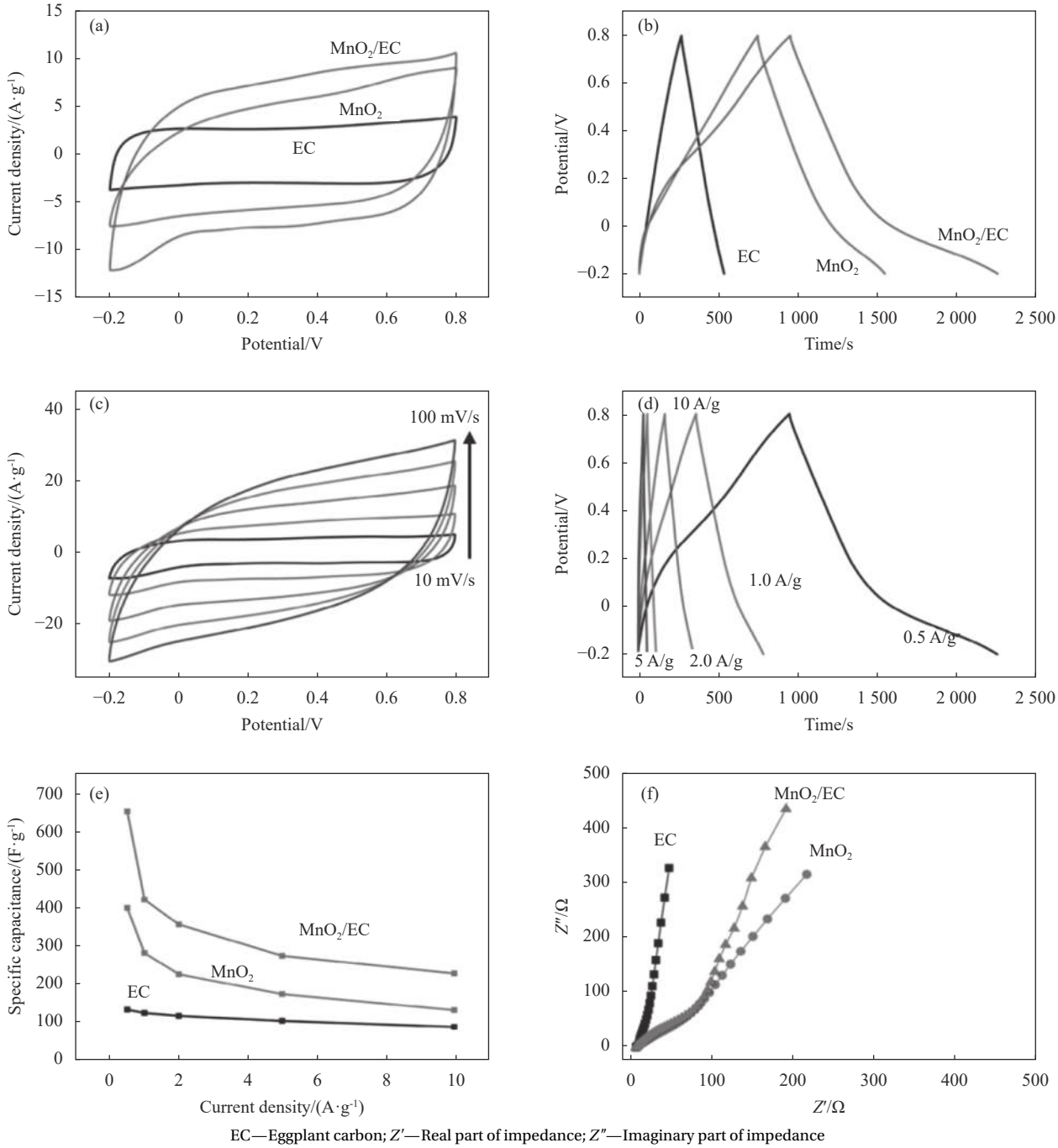


图 9　((a), (b)) KOH 活化处理的多孔碳的 SEM 图像；(c) KOH 活化处理的多孔碳的 TEM 图像；((d), (e)) 3 h 水热复合多孔碳@MnO_2 SEM 图像；(f) 3 h 水热复合多孔碳@MnO_2 的 TEM 图像；(g) 3 h 水热复合多孔碳@MnO_2 EDS 图像[51]

Fig. 9　((a), (b)) SEM images of KOH activated porous carbon; (c) TEM image of KOH activated porous carbon; ((d), (e)) SEM images of 3 h hydrothermal composite MnO_2@porous carbon; (f) TEM image of 3 h hydrothermal composite porous carbon@MnO_2; (g) EDS diagram of 3 h hydrothermal composite porous carbon@MnO_2[51]



EC—Eggplant carbon; Z'—Real part of impedance; Z''—Imaginary part of impedance

图 10 (a) 25 mV/s 时 EC、MnO_2 和 MnO_2/EC 复合材料的 CV 曲线；(b) 0.5 A/g 时 EC、MnO_2 和 MnO_2/EC 复合材料的恒流充放电曲线；(c) MnO_2/EC 复合材料在 10、25、50、75 和 100 mV/s 下的 CV 曲线；(d) MnO_2/EC 复合材料在 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10 A/g 下的恒流充放电曲线；(e) 不同电流密度下 EC、MnO_2 和 MnO_2/EC 复合材料的比电容；(f) EC、MnO_2 和 MnO_2/EC 的电化学阻抗谱[52]

Fig. 10 (a) CV curves of EC, MnO_2 and MnO_2/EC composites at 25 mV/s; (b) Galvanostatic charge/discharge curves of EC, MnO_2 and MnO_2/EC composites at 0.5 A/g; (c) CV curves of MnO_2/EC composites at 10, 25, 50, 75 and 100 mV/s; (d) Galvanostatic charge/discharge curves of MnO_2/EC composites at 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 and 10 A/g; (e) Specific capacitance of EC, MnO_2 and MnO_2/EC composites at different current densities; (f) Electrochemical impedance spectroscopy of EC, MnO_2 and MnO_2/EC[52]

85.3% 左右[51]。经过预碳化和 KOH 活化后的生物质炭，存在发达的孔径结构，如图 9(b) 所示。这些微孔结构为 MnO_2 的生长提供足够的空间。从图 9(c) 看出，碳的三维结构作为基底，为 MnO_2 提供了大量的活性位置。通过图 9(d) 和图 9(f) 可知，在水热复合的电极材料上 MnO_2 分散密集且均匀。图 10(c)中在此超级电容器循环 5 000 圈的基础上，发现前 10 圈和最后 10 圈的图像呈对称

的三角形，说明其超级电容器充放电稳定性良好，且保持了优异电容特性和高能量储存能力。

3 结论及展望

目前，超级电容器是最具有应用前景的储能器件之一，与锂离子电池相比，超级电容器的循环稳定性更高，更加安全环保。将生物质材料变废为宝，通过碳化、活化制备生物质炭材料，可被广泛用作超级电容器的电极材料。生物质材料的活化方法有碱活化、$ZnCl_2$活化、磷酸活化法等，其中，“预碳化+碱活化”的方法制备出的多孔碳性能较好。MnO_2是性能优异且成本较低的过渡金属氧化物，来源较易，主要提供赝电容，其与生物质炭复合制备的电极材料为超级电容器提供了更高的比电容。生物质炭@MnO_2电极材料的常用制备方法主要为原位化学共沉淀法、电沉积法和水热法。3种方法制备的材料电化学性能各有千秋，其中原位化学共沉淀法相较于后两者更容易操作。

尽管生物质炭@MnO_2材料制备的超级电容器的优点是很多储能器件无法比拟的，如其使用寿命是普通电池的几百倍，但目前制备及应用还不成熟，不同品种、季节、成熟期获得的生物质炭材料的微观形貌、性能差异性很大，与MnO_2复合方式及机制也存在差异，因而生物质炭@MnO_2基复合材料用于超级电容器实用化详细数据库需进一步探索。此外，MnO_2在生物质炭的沉积速度不易控制，过快易导致产物的孔隙堵塞，需要进一步探索复合电极材料的稳定制备技术，使生物质炭@MnO_2结构设计合理化和功能化。因此，生物质炭@MnO_2基复合材料制备超级电容器距离实现大规模商业应用还有很长的路要走，研究开发性能优良、产率高、经济效益好的生物质炭@MnO_2电极材料，进而对推动生物质炭@MnO_2材料在电子材料与器件上的发展与应用具有很重要的意义。

参考文献：

[1] ZHANG X Q, CHENG X B, ZHANG Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(6): 967-984.

[2] CHAO D L, XIA X H, ZHU C R, et al. Hollow nickel nanocorn arrays as three-dimensional and conductive support for metal oxides to boost supercapacitive performance[J]. Nanoscale, 2014, 6(11): 5691-5697.

[3] CHENG Y W, LU S T, ZHANG H B, et al. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes enable flexible and robust electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 4206-4211.

[4] HE N F, YILDIZ O, PAN Q, et al. Pyrolytic-carbon coating in carbon nanotube foams for better performance in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2017, 343: 492-501.

[5] HU M L, LIU Y H, ZHANG M, et al. Wire-type MnO_2/multilayer graphene/Ni electrode for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2016, 335: 113-120.

[6] LEI W, LIU H P, XIAO J L, et al. Moss-derived mesoporous carbon as Bi-functional electrode materials for lithium-sulfur batteries and supercapacitors[J]. Nanomaterials, 2019, 9(1): 84.

[7] ZHANG Z T, WANG L, LI Y M, et al. Nitrogen-doped core-sheath carbon nanotube array for highly stretchable supercapacitor[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(5): 1601814.

[8] HTUT K Z, KIM M, LEE E, et al. Biodegradable polymer-modified graphene/polyaniline electrodes for supercapacitors[J]. Synthetic Metals, 2017, 227: 61-70.

[9] SANTINO L M, ACHARYA S, D'ARCY J M. Low-temperature vapour phase polymerized polypyrrole nanobrushes for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(23): 11772-11780.

[10] GUO D, ZHANG H M, YU X Z, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical properties of $CoMoO_4$ nanoplate arrays as supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(24): 7247-7254.

[11] KULAL P M, DUBAL D P, LOKHANDE C D, et al. Chemical synthesis of Fe_2O_3 thin films for supercapacitor application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 2567-2571.

[12] XU J, WANG Q F, WANG X W, et al. Flexible asymmetric supercapacitors based upon Co_9S_8 nanorod//Co_3O_4@RuO_2 nanosheet arrays on carbon cloth[J]. ACS Nano, 2013, 7(6): 5453-5462.

[13] 李学林. 二维$Ti_3C_2T_X$基复合材料的改性及其超级电容器性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2021.
LI Xuelin. Study on modification of two-dimensional $Ti_3C_2T_X$-based composites and their supercapacitor properties[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2021(in Chinese).

[14] LI X Y, HAN D, GONG Z Q, et al. Nest-like MnO_2 nanowire/hierarchical porous carbon composite for high-performance supercapacitor from oily sludge[J]. Nano-

materials，2021，11(10)：2715.

[15] DAI C C, WAN J F, YANG J, et al. H_3PO_4 solution hydrothermal carbonization combined with KOH activation to prepare argy wormwood-based porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. Applied Surface Science，2018，444：105-117.

[16] HOU J H, CAO C B, IDREES F, et al. Hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanosheets derived from silk for ultrahigh-capacity battery anodes and supercapacitors[J]. ACS Nano，2015，9(3)：2556-2564.

[17] WEI W F, CUI X W, CHEN W X, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews，2011，40(3)：1697-1721.

[18] 宋晓琪, 雷西萍, 樊凯, 等. 基于生物质衍生炭在超级电容器中的研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(3)：1328-1339.
SONG Xiaoqi, LEI Xiping, FAN Kai, et al. Research progress of biomass derived carbon in supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2023，40(3)：1328-1339(in Chinese).

[19] CHEN Y D, LI S P, HO S H, et al. Integration of sludge digestion and microalgae cultivation for enhancing bioenergy and biorefinery[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews，2018，96：76-90.

[20] SHAN X F, WU J, ZHANG X T, et al. Review wood for application in electrochemical energy storage devices[J]. Cell Reports Physical Science，2021，2(12)：100654.

[21] TANG Z J, PEI Z X, WANG Z F, et al. Highly anisotropic, multichannel wood carbon with optimized heteroatom doping for supercapacitor and oxygen reduction reaction[J]. Carbon，2018，130：532-543.

[22] LV 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.

[23] SONG X Y, MA X L, LI Y, et al. Tea waste derived microporous active carbon with enhanced double-layer supercapacitor behaviors[J]. Applied Surface Science，2019，487：189-197.

[24] XUE B C, JIN L, CHEN Z M, et al. The template effect of silica in rice husk for efficient synthesis of the activated carbon based electrode material[J]. Journal of Alloys and Compounds，2019，789：777-784.

[25] WANG Y Y, HOU B H, LU H Y, et al. Hierarchically porous N-doped carbon nanosheets derived from grapefruit peels for high-performance supercapacitors[J]. Chemistryselect，2016，1(7)：1441-1447.

[26] 高曼. 松塔生物炭基超级电容器材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
GAO Man. Study on the preparation and performance of pinecone-based carbon supercapacitor materials[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2021(in Chinese).

[27] 徐增华. 生物质水热炭基多孔炭的制备及其电化学性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
XU Zenghua. Preparation and electrochemical of hydrochar-based porous carbons derived from biomass[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021(in Chinese).

[28] 芦宇婷. 生物质碳基MnO_2复合材料制备及其电化学性能研究[D]. 大连: 大连海洋大学, 2022.
LU Yuting. Preparation of biomass carbon-based MnO_2 composites and study on their electrochemical properties[D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2022(in Chinese).

[29] 徐曼曼. 生物质基多孔材料与其在超级电容器中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
XU Manman. Study on biomass-based porous materials and their application in supercapacitors[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017(in Chinese).

[30] WANG J C, KASKEL S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry，2012，22(45)：23710-23725.

[31] ROMANOS J, BECKNER M, RASH T, et al. Nanospace engineering of KOH activated carbon[J]. Nanotechnology，2012，23(1)：015401.

[32] WU F M, GAO J P, ZHAI X G, et al. Hierarchical porous carbon microrods derived from albizia flowers for high performance supercapacitors[J]. Carbon，2019，147：242-251.

[33] WANG C S, LIU T Z. Nori-based N, O, S, Cl co-doped carbon materials by chemical activation of $ZnCl_2$ for supercapacitor[J]. Journal of Alloys and Compounds，2017，696：42-50.

[34] 张本镔, 刘运权, 叶跃元. 活性炭制备及其活化机理研究进展[J]. 现代化工, 2014, 34(3)：34-39.
ZHANG Benbin, LIU Yunquan, YE Yueyuan. Progress in preparation of activated carbon and its activation mechanism[J]. Modern Chemical Industry，2014，34(3)：34-39(in Chinese).

[35] DING L L, ZOU B, LI Y N, et al. The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects，2013，423：104-111.

[36] BARBIERI O, HAHN M, HERZOG A, et al. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors[J]. Carbon，2005，43(6)：1303-1310.

[37] WANG D W, LI F, LIU M, et al. Mesopore-aspect-ratio de-

pendence of ion transport in rodtype ordered mesoporous carbon[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(26): 9950-9955.

[38] WANG Q, YAN J, FAN Z J. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: Design, progress, challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3): 729-762.

[39] YOON S B, CHAI G S, KANG S K, et al. Graphitized pitch-based carbons with ordered nanopores synthesized by using colloidal crystals as templates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(12): 4188-4189.

[40] KRIVORUCHKO O P, MAKSIMOVA N I, ZAIKOVSKII V I, et al. Study of multiwalled graphite nanotubes and filaments formation from carbonized products of polyvinyl alcohol via catalytic graphitization at 600-800℃ in nitrogen atmosphere[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1075-1082.

[41] WAN C C, JIAO Y, LI J. Core-shell composite of wood-derived biochar supported MnO_2 nanosheets for supercapacitor applications[J]. RSC Advances, 2016, 6(69): 64811-64817.

[42] 傅寒立. 虾壳源生物质炭及其MnO_2复合材料的制备与超级电容特性[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
FU Hanli. Preparation and supercapacitor propreties of shrimp shell-derived carbons and their MnO_2 composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020(in Chinese).

[43] BROUSSE T, BÉLANGER D, LONG J W, et al. To be or not to be pseudocapacitive?[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162: A5185.

[44] JIN Y, CHEN H Y, CHEN M H, et al. Graphene-patched CNT/MnO_2 nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3408-3416.

[45] LI X S, XU M M, YANG Y, et al. MnO_2@corncob carbon composite electrode and all-solid-state supercapacitor with improved electrochemical performance[J]. Materials, 2019, 12(15): 2379.

[46] CHENG Z Y, TAN G P, QIU Y F, et al. High performance electrochemical capacitors based on MnO_2/activated-carbon-paper[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(24): 6166-6171.

[47] YUAN X M, ZHANG Y, YAN Y S, et al. Tunable synthesis of biomass-based hierarchical porous carbon scaffold@MnO_2 nanohybrids for asymmetric supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 121214.

[48] ZHANG P, LI K X, LIU X H. Carnation-like MnO_2 modified activated carbon air cathode improve power generation in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 264: 248-253.

[49] FUERTES A B, LOTA G, CENTENO T A, et al. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(14): 2799-2805.

[50] SETARO A. Advanced carbon nanotubes functionalization[J]. Journal of Physics-condensed Matter, 2017, 29(42): 423003.

[51] YU J, LI M L, WANG X D, et al. Promising high-performance supercapacitor electrode materials from MnO_2 nanosheets@bamboo leaf carbon[J]. ACS Omega, 2020, 5(26): 16299-16306.

[52] WANG X, CHU J, YAN H J, et al. Synthesis and characterization of MnO_2/eggplant carbon composite for enhanced supercapacitors[J]. Heliyon, 2022, 8(9): e10631.