

超级电容器用煤基多孔碳改性研究进展

吴小燕,秦志宏,杨小芹,林 喆

(中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

摘要:煤炭因其碳含量高、储量丰富及价格低廉,成为优质的多孔碳前驱体。以煤炭为原料制备超级电容器用多孔电极材料是实现煤炭高附加值利用的重要方向之一。通过调整孔结构、改善表面化学活性均能有效提高煤基多孔碳电极材料的电化学性能,其中调整孔径分布可利用物理活化和化学活化联合、模板法和化学活化联合以及不同化学活化剂联合3种方法。物理活化和化学活化联合法主要是通过水蒸气或 CO_2 对KOH活化过程进行辅助,在得到大量微孔的同时获得一定量的介孔,并实现煤基多孔碳孔隙与润湿性的协同调控。模板法与化学活化联合则可在获得与模板剂相同孔结构的同时,通过KOH活化进一步造出丰富微孔,从而实现合理的孔径分布。除使用模板剂外,也可利用碳前驱体自身含有的大量杂质充当自模板。采用不同化学活化剂联合的方法也能实现孔结构的调节,如 K^+ 和 Na^+ 的离子尺寸不同,联合利用可得到不同的孔径分布;利用KCl在高温下的流动性,可以将KOH的中间产物带入更广范围和更深层次,从而实现微孔向介孔的转化。改善表面化学活性则可通过炭前驱体预氧化和引入杂原子2种方式。通过强酸或强氧化剂对原煤进行预处理,可以提高所制备碳材料的有机氧含量,增加活性位点并提高润湿性。通过掺杂剂掺杂可在碳材料中引入杂原子,其中应用最多的是N掺杂,所引入的含氮结构包括吡咯-N(N-5)、吡啶-N(N-6)、季铵-N(N-Q)和氧化-N(N-X)4种。此外,O、B、S和P也是常见的掺杂原子。另一种引入杂原子的方法是通过煤与生物质共碳化,此时生物质既充当碳源也充当杂原子源。杂原子掺杂可改善碳材料的润湿性、导电性和结构稳定性,并可产生一定量的赝电容。从以上方面综述了近几年来煤基多孔碳电极材料的研究进展,分析了不同改性方法的优缺点,并对目前研究存在的问题进行了讨论,对超级电容器用煤基多孔碳未来研究趋势进行了展望。

关键词:煤基;超级电容器;电极材料;多孔碳;改性方法

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2022)01-0094-09

Advances in the modification of coal-based porous carbon for supercapacitors

WU Xiaoyan, QIN Zhihong, YANG Xiaoqin, LIN Zhe

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Coal is a promising carbonaceous precursor for high-quality porous carbon because of its high carbon content, abundant reserves and low price. The preparation of porous electrode materials for supercapacitors from coal is one of the important routes to realize the high value-added utilization of coal. The results show that the electrochemical properties of coal-based porous carbon electrode materials can be effectively improved by adjusting the pore structure and improving the surface chemical activity. The pore size distribution can be adjusted by three methods: physical and chemical co-activation, template method combined with chemical activation and combination of different chemical activators. The combined physical activation and chemical activation method mainly uses water vapor or CO_2 to assist the activation process of KOH, so as to obtain a large number of micropores and a certain amount of mesoporous pores, and realize the synergistic control of the pore structure and wettability of coal-based porous carbon. The combination of template method and chemical activa-

收稿日期:2021-11-25;责任编辑:张 鑫 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.Q21112505

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674260,21706276)

作者简介:吴小燕(1998—),女,安徽安庆人,硕士研究生。E-mail:2830027932@qq.com。通讯作者:秦志宏(1963—),男,安徽安庆人,教授,博士。E-mail:qinzh1210@163.com

引用格式:吴小燕,秦志宏,杨小芹,等.超级电容器用煤基多孔碳改性研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(1):94-102.

WU Xiaoyan, QIN Zhihong, YANG Xiaoqin, et al. Advances in the modification of coal-based porous carbon for supercapacitors[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 94-102.



移动阅读

tion can obtain the same pore structure as template agent, and at the same time, KOH activation can further produce abundant micropores, thus achieving reasonable pore size distribution. In addition to using template agent, a large number of impurities contained in the carbon precursor can also be used as self-template. The adjustment of pore structure can also be realized by combining different chemical activators. For example, different pore size distribution can be obtained by combining K^+ and Na^+ ions with different ionic sizes. Using the fluidity of KCl at high temperature, the intermediate products of KOH can be carried to a wider and deeper extent, so as to realize the transformation from microporous to mesoporous. The surface chemical activity can be improved in 2 ways: by the pre-oxidation of carbon precursors and the introduction of heteroatoms. If the raw coal is pretreated by strong acid or strong oxidant, the organic oxygen content of the prepared carbon material can be increased, the active sites are increased and the wettability is improved. Heteroatoms can be introduced into carbon materials by dopant doping, the most applied of which is N doping. The introduced nitrogen-containing structures mainly include pyrro-N (N-5), pyridin-N (N-6), Quaternary N(N-Q), and pyridine-N-oxide (N-X). In addition, O, B, S and P are the common doped heteroatoms. Another way to introduce heteroatoms is through co-carbonization of coal with biomass, in which biomass acts as both carbon and heteroatom source. The wettability, electrical conductivity and structural stability of carbon materials can be improved by doping heteroatoms, and a certain amount of pseudocapacitance can be produced. In this paper, the research progress of coal-based porous carbon electrode materials in recent years was reviewed from the above aspects, the advantages and disadvantages of different modification methods were analyzed, the existing problems were discussed, and the future research trend of coal-based porous carbon for supercapacitors was prospected.

Key words: coal-based; supercapacitor; electrode material; porous carbon; modification method

0 引言

不可再生能源的过度消耗及其所带来的环境污染问题,使得高效清洁可持续的能源开发迫在眉睫。超级电容器因具有比电容高、生命周期长、功率密度大、几乎免维修、安全等特点受到广泛关注^[1-4]。作为一种新型绿色储能装置,超级电容器在混合动力汽车、便携式电子设备、大功率电子设备和不间断电源等领域有着广泛应用^[5],电极材料的制备一直是研究的热点。

对于超级电容器中的双电层电容器来说,电极材料中应用最广泛的是多孔碳材料,主要包括3类^[6]:①碳气凝胶(纳米孔)、碳泡沫(微米孔)、碳化物衍生碳(CDC);②碳纳米管、石墨烯;③活性炭。其中部分碳材料价格昂贵,成本较高,不适用于大规模生产^[7]。研发成本低、性能高的双电层电容器用多孔碳材料至关重要。

碳材料的前驱体来源丰富,煤、石油^[8]等化石燃料和椰壳^[9]、麦麸^[10]等生物质原料都可通过碳化活化得到多孔碳材料。其中煤炭储量丰富,价格低廉,易加工,性价比高;以煤为基体制备多孔碳材料的研究相当广泛,且部分产品已经获得商业化应用。市场上常见的用于吸附的煤基活性炭属于低端多孔碳,而双电层电容器用多孔碳则需要具有优异的电化学性能,即高比电容、较高的能量密度和功率密度、良好的倍率性能及循环稳定性,因此要求多孔碳应具有更合适的比表面积、更适宜的孔径分布、更高的孔容和更好的电导率等特点。这就需要对接煤基多

孔碳进行相应改性,以达到双电层电容器用多孔碳的要求。以煤为原料制备双电层电容器用多孔碳,也是实现煤高附加值利用具有前景的方向之一,对于煤炭高效清洁利用具有重要意义。

研究表明,通过调整孔结构、改善表面化学活性等均能有效提高煤基多孔碳电极材料的电化学性能。笔者将从这2个方面对双电层电容器用煤基多孔碳的改性研究及进展进行综述。

1 孔径分布调整

双电层电容器(EDLC)的电荷主要存储于电解质与电极界面,因此其电极材料的比表面积、孔结构、润湿性以及导电性等都影响着EDLC的电化学性能。比表面积越高,储存的电荷就越多,比电容也就越高。

KOH活化法是最有效的制备高比表面积活性炭的方法^[11]。SHI等^[12]以无烟煤作碳前驱体,用KOH直接活化得到了3 550.7 m²/g的超高比表面积活性炭,在电流密度为0.5 A/g时,比电容达到433 F/g;XING等^[13]以褐煤为原料,用KOH活化得到比表面积达3 036 m²/g的介孔活性炭,在0.5 A/g的电流密度下比电容达到355 F/g。

虽然比表面积增大能有效提高多孔碳电化学性能,但并非所有比表面积都能被电解质离子触及,比电容与比表面积之间也并非呈正比线性关系。张凤梅等^[14]将河北无烟煤与KOH混合活化得到活性炭,通过改变碱碳比得到不同比表面积,发现当活性炭比表面积小于2 400 m²/g,比电容随比表面积的

增大增幅明显;但当比表面积大于 $2\ 400\ \text{m}^2/\text{g}$ 时,对无机体系比电容几乎不随比表面积而变化,有机体系比电容随比表面积增加增幅减缓。

可见,高比表面积的有效利用,是开发碳电极材料重要影响因素。有效比表面积是碳材料孔径分布、孔径尺寸和电解质离子尺寸等多种因素相互影响的结果。

按照国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)的规定,活性炭中的孔隙可分为3类:微孔($<2\ \text{nm}$)、中孔($2\sim 50\ \text{nm}$)和大孔($>50\ \text{nm}$)。一些文献也报道了超微孔的概念,即孔径尺寸小于 $0.7\ \text{nm}$ 的微孔^[15]。超微孔的比表面积最大,但由于孔径过小,电解质离子无法触及,因而并不能提高电容性能^[16]。ELIAD 等^[17]证明了离子的筛分作用,即当电极材料的孔径尺寸与电解液中有效离子孔径尺寸相匹配时,电解质离子才会被多孔碳材料吸附形成双电层储能。微孔尺寸适合大多数的电解质离子,但若其比例过高会影响电解质离子在电极材料内部的扩散,增大运输阻力,从而使电容性能降低^[18]。为了降低离子通过孔隙的扩散阻力,为电荷的移动提供平滑的途径,介孔的离子传输作用及微孔与介孔之间的连通性同样非常重要。因此,合理的微孔与介孔尺寸是提高多孔碳材料电容性能的关键因素,大微孔和小中孔的组合是获得最佳能量密度和功率密度的核心^[19]。GHOSH 等^[19-23]进一步讨论了微孔体积和介孔体积对比电容的影响(图1)。在水系电解液中,介孔体积一定,微孔体积越大,电容越大;而微孔体积一定时,过高的介孔体积会导致电容性能降低;在介孔体积中等时,比电容达到最大值。因此,高微孔体积和中等介孔体积是获得最优电容性能的理想组合。

活化法是目前应用最广的造孔及调整孔结构的方法,常用化学活化剂包括 KOH 、 NaOH 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 ZnCl_2 和 H_3PO_4 等,也可用水蒸气、 CO_2 等气体活化剂进行物理活化。为缩短活化时间,提高活化效果,还可以采用 FeCl_3 等作催化剂进行催化活化。本节主要讨论3种调整碳材料孔径分布的方法。

1.1 物理活化和化学活化联合调孔

利用水蒸气辅助微量 KOH 进行活化,通过高温反应将煤基组分刻蚀成孔,可实现煤基多孔碳孔隙与润湿性的协同调控,提高碳材料的比电容^[24]。水蒸气作活化剂时,C 与 H_2O 的反应分为2个阶段:第1阶段为 H_2O 分子分解成1个O原子和 H_2 ,O原子再与固体表面的C原子结合形成 CO_2 ,实现对碳

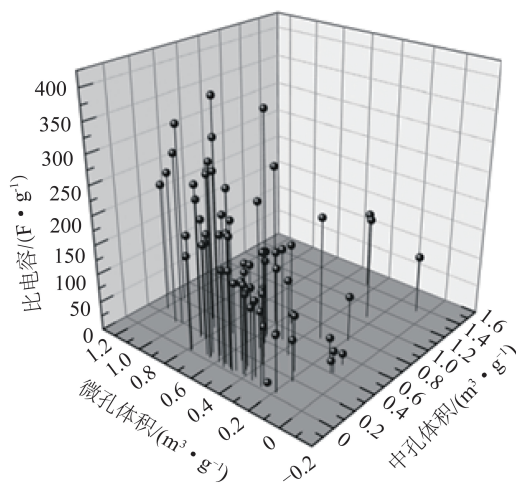


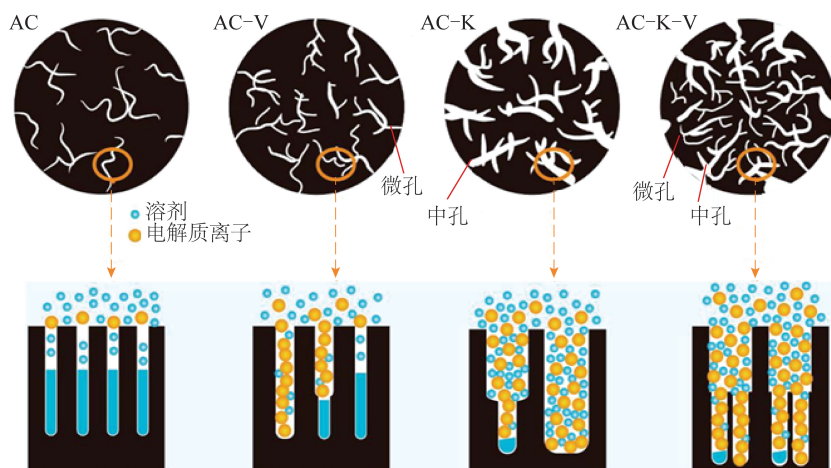
图1 微孔和中孔体积对比电容的影响^[19]

Fig.1 Effect of micropore and mesopore volume on capacitance^[19]

材料的腐蚀;在第2阶段,形成的 CO_2 继续与C反应生成CO,进一步腐蚀碳材料,从而形成活性炭的孔隙结构^[25-26]。随着反应温度的持续升高, KOH 将不断进入活性炭的微晶区侵蚀孔隙结构,进而产生新的孔隙。同时,K蒸气所具有的较强渗透性和夹层性,使其进一步活化原煤形成中孔和大孔结构,而这种孔隙表面的C原子又进一步与水蒸气中的O原子结合继续进行反应刻蚀。可见,微量 KOH 在水蒸气的辅助下可以实现对碳材料的循环刻蚀,如图2所示,其中AC为未活化、AC-V为水蒸气活化、AC-K为 KOH 活化以及AC-K-V为共同活化的多孔活性炭样品。

KOH 和水蒸气共同活化得到的孔隙结构层次更加丰富,具有大量的微孔和一定量的介孔,从而显著提高比表面积的利用率。介孔为电解质进入活性炭内部提供了运输通道,含氧官能团增强了材料的润湿性,较高的石墨化降低了电荷转移阻力,这些因素协同提高了微孔对电解质离子的吸附效率。在 $0.5\ \text{A/g}$ 条件下AC-K-V的比电容可达 $254\ \text{F/g}$,5 000次循环后电容保留率为 92.5% ^[24]。

除水蒸气活化外, CO_2 活化也是一种常见的物理活化方法。YUE 等^[27]以太西无烟煤为原料,通过 CO_2 物理活化造出大孔,再通过 KOH 浸渍活化得到微孔,然后继续增加浸渍活化次数产生更深更发达的微孔,从而形成多级层次孔结构。浸渍法的选择可以使 K^+ 均匀进入物理活化后的孔隙中,减少由于 K^+ 分布不均而造成的局部过度腐蚀和孔洞坍塌。在以 $6\ \text{mol}\ \text{KOH}$ 为电解质的三电极体系中,电流密度为 $1\ \text{A/g}$ 时,其比电容可达 $199\ \text{F/g}$;在电流密度为 $5\ \text{A/g}$ 时,比电容仍能保持 $190\ \text{F/g}$ 。其电化学性能良好,特别是倍率性能优良。

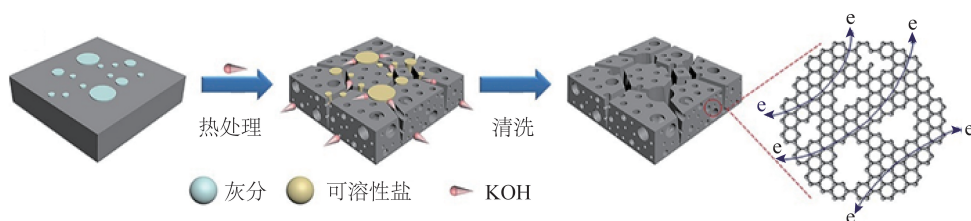
图 2 AC, AC-V, AC-K 和 AC-K-V 的润湿机理^[24]Fig.2 Wetting mechanism of AC, AC-V, AC-K and AC-K-V^[24]

1.2 模板法与化学活化联合调孔

模板法是以模板为主体构型去控制、影响和修饰材料的形貌与尺寸的方法,其突出特点是良好的结构可控性,得到的碳材料具有与模板孔腔相似的结构特征,被认为是调控碳材料孔结构的最有效和最有前景的方法之一^[28-29]。模板法分为硬模板法和软模板法。硬模板法即利用具有特定孔结构的多孔材料,如氧化硅、氧化铝、聚苯乙烯球等为模板,通过溶液浸渍或气相沉积等方法引入碳前驱体,再经过聚合、炭化和去除模板等步骤得到复制了模板孔结构的多孔碳材料。硬模板剂的去除通常需要使用强酸强碱,这会导致环境污染和试剂浪费。软模板法是基于分子层级的组装方法,其模板剂多为有机分子或超分子,利用氢键、亲/疏水作用或静电作用力,使模板剂能与碳前驱体自组装形成新型的有机/无机或有机/有机复合结构,再经炭化得到多孔碳材料^[29]。部分生物质中固有的矿物支架也能作为自模板产生孔结构^[30],大部分煤中所含的矿物质也可作为自模板被加以利用。

JIANG 等^[31]利用模板法和 KOH 活化法联合制备了三维多孔碳片微球(PCSMs)。以尿素为沉淀剂,采用简单水热法合成碱式碳酸锌微球;再以碱式碳酸锌微球为硬模板,煤焦油沥青为碳源,制备得到 PCSMs。该方法获得的活性炭不仅具有与模版剂相同的结构,在加入 KOH 作为活化剂后更进一步造出丰富孔隙,同时 KOH 活化还能造成纳米片的交联,增加材料稳定性。在三电极体系中,电流密度为 1 A/g 时,比电容达 313 F/g;电流密度为 50 A/g 时,比电容达 256.5 F/g,电容保持率为 81.9%。在 6 mol KOH 水系电解质中,组装成的对称式超级电容器功率密度为 490.1 W/kg,能量密度为 7.54 Wh/kg。

除了外加模板剂来塑造特定的结构外,利用碳前驱体内含有的大量杂质充当自模板也是一种有效的方法。WANG 等^[32]将高灰分煤液化残渣直接与 KOH 活化,形成充当自模板的可溶性盐,利用其在热处理过程中的脱除过程来形成微孔和介孔,并通过 KOH 进一步进行微孔刻蚀,获得具有层次孔分布的孔结构,提高电化学性能。利用自模板造孔的原理如图 3 所示。

图 3 利用自模板活化造孔的原理示意^[32]Fig.3 Schematic diagram of template activation pore-making^[32]

WANG 等^[33]用烟煤做碳前驱体,在活化改性前对原煤进行萃取反萃取处理,得到重质组和密中质组等煤族组分,其中重质组中灰分较高,含有丰富的高岭石等矿物质,与活化剂 KOH 反应生成可溶性盐

作为自模板制备有序多孔碳,而类沥青密中质组具有流动性,通过调整重质组和密中质组的用量可以调整合适的孔结构。用此方法制备的活性炭具有分层多孔结构,比表面积高达 3 581 m²/g,合成的电极

材料在电流密度为 0.1 A/g 时,比电容为 436 F/g;电流密度为 10 A/g 时,比电容仍保持在 212 F/g,并具有较好的循环稳定性。

1.3 不同化学活化剂联合调孔

利用活化剂中钾离子(来自 KOH)和钠离子(来自 NaOH)在离子尺寸上的差异,可以获得 2 种孔径分布明显不同的碳材料。BOUJIBAR 等^[34]通过这种方法制备了 2 种样品 ANT-K-ACT 和 ANT-Na-ACT。KOH 和 NaOH 的活化机理相似,均通过活化剂与碳之间的氧化还原反应刻蚀碳骨架生成孔隙网络,然后进一步通过金属 K 或 Na 有效插入碳基体的碳晶格导致碳晶格膨胀,从而形成高比表面积和高微孔率^[35-36]。K 离子半径(220 pm)大于 Na 离子半径(180 pm),较大的 K 离子插层碳基体会产生更宽的中间层,因而 KOH 活化后的样品孔隙较大。利用密度泛函理论(DFT)计算的孔径分布如图 4 所示,ANT-K-ACT 在 7.5×10^{-10} m 处有一个强的窄峰,另一个强峰在 21.5×10^{-10} m 处,表明样品中存在多种孔径分布的大微孔($10 \times 10^{-10} \sim 20 \times 10^{-10}$ m),大微孔和小中孔的孔径分布对超级电容非常有利。但 ANT-Na-ACT 样品仅在 9×10^{-10} m 处有明显的峰,而在较大的微孔到较小的中孔区域峰强较弱且弥散。通过精确控制孔隙大小,在功率密度未损失的情况下,将能量密度提高了 136%。

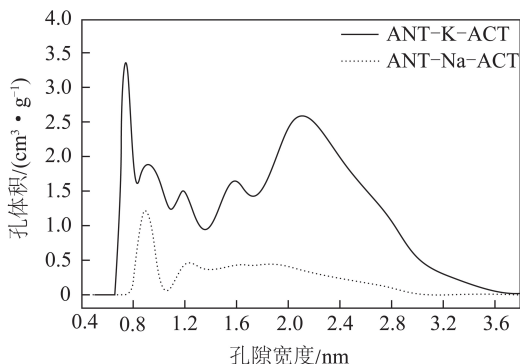


图4 孔径分布^[34]

Fig.4 Pore size distribution^[34]

LIU 等^[37]以童亭烟煤萃取反萃取得到的疏中质组为原料,通过简单的热解方法首先获得了无缺陷的光滑炭薄片,向其中加入 KOH 和 KCl 活化剂刻蚀造孔制备了孔径可调的超级电容器电极材料。通过分析 KCl 单独活化得到的吸脱附曲线,发现 KCl 几乎没有造孔作用;但当 KOH 和 KCl 同时对炭薄片进行活化时,KCl 则成为 KOH 活化剂的促进剂,不同 KCl 加入量可得到不同孔径分布的碳材料。随着 KCl 用量增加,微孔体积增大,但 KCl 过量时会导致

微孔向中孔转化。这是由于 KCl 在 700 ℃ 以上时处于流动状态,能带动 KOH 活化过程中的中间产物更好地扩散,增加其与碳表面反应接触面积,从而有效增加微孔和中孔的体积。通过调节 C、KOH 和 KCl 的比例可以有效调控活性碳孔径分布,从而获得一定的介孔体积和较高的比表面积。

2 表面化学活性改善

改善碳材料的表面化学活性也是提高电化学性能的强有力手段。常用的方法是利用杂原子在碳材料表面产生的相应作用来改善表面化学活性,如润湿性、导电性、结构稳定性等。这些杂原子主要包括 O、N、B、S 和 P 等。

O 原子在碳材料中的作用已被广泛研究,因为碳材料中通常存在固有的氧元素,且含氧官能团很容易通过活化剂或氧化剂的化学反应引入。含氧官能团的存在能够有效提高电极材料的润湿性,从而提高电化学性能^[38]。

由 N 掺杂所引入的最常见的含氮化合物包括吡咯-N(N-5)、吡啶-N(N-6)、季铵-N(N-Q)、氧化-N(N-X)4 种,其中 N-6 和 N-5 的未成对电子可以导致碳表面极化,提供额外缺陷的同时还提供了更多活性位点,从而有利于吸附离子,增加材料的润湿性,有效提高比表面积利用率。除此之外,N-6、N-5 和 N-X 在水系电解液中还会发生法拉第反应,产生额外的赝电容。N-Q 是石墨碳平面的组成部分,可以提高碳材料的导电性。

硼的电负性为 2.04,比碳的电负性(2.55)低,因此 B—C 键的结合能比 C—C 键的结合能低。当硼掺杂到碳基体中时,硼与碳可能的键合构型为 BC₃、BC₂O 和 BCO₂。BC₃ 和 BC₂O 增强了电极的电导率和氧化还原性能,而 BC₂O 和 B₂O₃ 诱导了碳表面的界面氧化还原反应^[39-40]。

S 原子的掺杂也会提高电极材料的电导率和比电容。导电性的增加是由于 S 原子与 sp² 杂化碳原子之间的 p 轨道重叠,形成了一个带有填充价带的扩展 P 系^[41];而掺杂形成的氧化硫能够提供额外的赝电容,从而提高比电容。由于 S 的电子丰富性,在电场的作用下偶极矩增大,导致极化增强,也会增加碳材料的电容 C,具体为

$$\frac{C}{A} = \varepsilon_r \varepsilon_0 / d, \quad (1)$$

式中,C 为电容,F;A 为电极的电活性表面积,m²;ε_r和 ε₀ 分别为电解质的介电常数和自由空间的介电常数;d 为离子到电极表面的平均距离,m。

2.1 前驱体预氧化

用强酸或强氧化剂对原煤进行预处理可以提高碳材料的有机氧含量,从而改善碳材料表面活性,增加活性位点,增大润湿性。WANG等^[42]以烟煤的重质组为碳源,通过混酸和丙酮对其进行预氧化,以改善其表面化学活性。当电流密度为0.1 A/g时,所得碳材料的比电容达416 F/g;当电流密度增大到2 A/g时,比电容仍有282 F/g。混酸处理后材料的无机氧含量大幅降低,羧基增加,醌基消失,同时新增羰基;而加入丙酮后,羧基含量基本不变,但醌基增加,羰基减少;酸性条件下羰基与活性碳表面发生反应生成了醌基。经过处理后的碳材料有机氧含量增加,而氧元素对提高材料的润湿性和比表面积利用率起着重要作用。通过接触角测量发现,氧含量高的碳材料具有更小的接触角,证实了增加有机氧含量可以改善润湿性能。

2.2 杂原子掺杂

引入杂原子最常用的方法为碳前驱体与掺杂剂共同活化。

DONG等^[43]以内蒙古胜利褐煤为碳源,探索了通过掺氮低成本改性煤基活性炭的方法。将褐煤与KOH混合后,在氮气和水蒸气气氛下推入管式炉中进行活化,得到的活性炭MAC继续与氮源三聚氰胺混合后再活化,获得氮掺杂活性炭MACN。MACN的比表面积为2 129 m²/g,氮质量分数为9.59%,在电流密度为0.5 A/g时比电容达323 F/g,比未掺杂MAC提高了64.8%;在250 W/kg的能量密度下功率密度达到10 Wh/kg。在煤基活性炭中引入氮原子可以导致碳骨架结构的重排,从而改变表面化学环境,同时也会导致MACN内部无序性增加(石墨化程度达0.99),结构稳定性提高(TGA曲线右移),并在碳表面形成多种氮官能团(N-5、N-6、N-Q、N-X)。将6 mol KOH滴加到MACN电极表面所观察到的接触角变化和亲水性效果表明,MACN的润湿性优于MAC。同时其CV图形中能看到清晰的氧化还原峰,说明N掺杂使电极材料产生了赝电容,提高了比电容。

LU等^[44]以无黏性、灰分低的新疆非结块煤为碳源,三聚氰胺为氮源,硼酸为硼源,经球磨后活化制备了3种掺杂活性炭,结果表明掺N原子或B原子的活性炭比未掺杂制备的活性炭有更好的电化学性能,而N/B共掺杂比单掺杂的性能更高,在0.5 A/g的电流密度下,比电容为176 F/g;经20 000次循环后能保留初始电容的96%。

除掺杂杂原子外,某些煤自身所含有的丰富杂

原子也能起到相应的效果。YAGLIKCI等^[45]以高含硫量的褐煤为前驱体制备了高性能超级电容器电极材料。试验将含硫量12.35%的高硫煤和含硫量0.47%的低硫煤用同种方式进行活化改性,得到高硫活性炭比表面积为934 m²/g,比电容可达344.09 F/g;而低硫活性炭比表面积达1 809 m²/g,但比电容仅为219.38 F/g。硫原子对超级电容器的电化学性能具有正向作用,天然含硫量高的脱盐煤是生产超级电容器用活性炭的理想原料。YAN等^[46]在不添加任何模板的情况下,通过低阶高硫煤与活化剂的直接炭化,制备了具有高缺陷和高比表面积的硫自掺杂三维层次多孔碳。研究发现,活化剂KOH的比例增大会导致杂原子的大量损失,在碱碳比为4时,活性炭性能最佳,比表面积达2 372.5 m²/g,总孔容为1.087 58 cm³/g,在电流密度1 A/g时比电容高达431.7 F/g。HUANG等^[47]利用煤基腐植酸制备了表面积适中、孔径分布集中、具有高含氧量(质量分数24.0%)的富氧分级多孔碳,在5 A/g的电流密度下,比电容为201 F/g。煤基腐植酸主要由含氧官能团的芳香基团组成,如羧基、酚羟基和羰基。这些官能团在煤基腐植酸中均匀分布,有利于KOH均匀活化,形成直径相近的块状孔洞。同时,丰富的含氧量增强了多孔碳的润湿性,也产生了额外的赝电容,从而提高了电极材料的电化学性能。

2.3 生物质与煤共碳化

ZHANG等^[48]以褐煤和麦秸的共热溶产物作为碳前驱体,经过ZnO和KOH混合活化得到N/O共掺杂的分级多孔碳。煤与生物质间的正协同作用产生自由基,促进解聚反应,并将N原子引入碳材料,在碳材料表面形成含氮化合物,增加了润湿性和导电性,提高了比电容,在电流密度1 A/g时比电容达到384 F/g。SEKHON和PARK^[49]综述了利用传统方法(以氨、尿素为N前驱体)和绿色方法(以生物质为N前驱体)合成的N掺杂材料及用于超级电容器中的研究进展,讨论了20种生物质材料作为碳前驱体或N前驱体来合成N自掺杂的超薄多孔碳纳米片(PCNs),指出利用生物质合成高杂原子含量多孔碳材料是一种可行性非常高且环保的方法。

3 结语及展望

煤炭含碳量高、价格低廉且储备丰富,因此煤基超级电容器电极材料极具发展前景,对煤基碳材料进行改性研究是煤炭资源化利用的热门方向之一。

1)从调整孔结构方面来说,首先需要明确孔结构特别是孔径分布对电极材料电化学性能的影响机

制,确定决定电化学性能的最根本因素,如最有利于电解质离子的传输及阻抗降低的孔结构层次;既有利于大比表面积的生成又有利于比表面积利用率提高的微孔分布尺度;除了从多孔材料的改性角度外,从前驱体方面从源头实现层次孔结构的可控生成,以达到目标孔结构。

2)从改善表面化学活性方面考虑,杂原子的掺杂虽然提高了电极材料的润湿性、导电性以及赝电容生成,但不可逆的氧化还原反应会随着充放电过程的进行而逐步减弱,比电容的倍率性能较低,从而影响超级电容器的实际使用效果;并且较高的活化温度还会影响杂原子的掺杂率。另外,在改性过程中孔径分布和表面化学活性很难同时达到最优,比如掺杂的原子或官能团负载在碳材料表面可能会造成孔堵塞,反而会降低比表面积的利用率等。

3)笔者课题组先期已探究了多孔碳材料的介微孔孔径分布类型对其电化学性能的影响,将孔径分布分为峦型、峰型和弥散型3种类型,并通过孔径分布间的嵌套结构解释了电化学性能的优劣,为明确孔径分布对电极材料电化学性能的影响及其机理奠定基础。另外,课题组还开发了一种行之有效的方法,通过煤中的族组分制备了一种光滑无缺陷的碳薄片,并通过KCl和KOH活化剂的联用初步实现了层次孔结构的可控制备。该方法不仅为可控生成所需层次孔结构提供了可能,而且为从理论上了解决定电极材料电化学性能的关键因素提供了一条可行试验方案。

4)煤炭本身就是含杂原子物质,O、N在煤中的含量一般较高,S特别是有机硫则主要赋存于高硫煤中。充分利用煤炭自身结构特点,在改善碳材料表面性质方面利用煤中杂原子结构,发挥煤炭在制备超级电容器电极材料方面的自然禀性,是开发煤基电极材料的另一个有价值的研究方向。如按照煤全组分族分离的方法,将煤炭分离为小分子含量和杂原子分布均不同的重质组、密中质组、疏中质组和轻质组四大族组分,根据各自特点进行不同的孔结构调整和表面性质改性,便可实现煤基多孔碳材料的较精准制备。

参考文献(References):

- [1] BALDUCCI A, DUGAS R, TABERNA P L, et al. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(2): 922-927.
- [2] ZHANG H, CAO G, YANG Y, et al. Capacitive performance of an ultralong aligned carbon nanotube electrode in an ionic liquid at 60 °C [J]. Carbon, 2008, 46(1): 30-34.
- [3] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [4] KANDALKAR S G, DHAWALE D S, KIM C K, et al. Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application [J]. Synthetic Metals, 2010, 160(11/12): 1299-1302.
- [5] JUNG M J, JEONG E, CHO S, et al. Effects of surface chemical properties of activated carbon modified by amino-fluorination for electric double-layer capacitor [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 381(1): 152-157.
- [6] NAJIB S, ERDEM E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review [J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(8): 2817-2827.
- [7] POONAM, SHARMA K, ARORA A, et al. Review of supercapacitors: Materials and devices [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21: 801-825.
- [8] AWITDRUS, DERAMAN M, TALIB I A, et al. Physical and electrochemical properties of supercapacitor composite electrodes prepared from biomass carbon and carbon from green petroleum coke[C]//Aip conference.[S.l.]:AIP Publishing,2015.
- [9] MICHAEL O S, ADENIYI A A, EMMANUEL I, et al. Fabrication of activated carbon from coconut shells and its electrochemical properties for supercapacitors [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020: 10854-10865.
- [10] ZHANG Y, GAO H, SONG X, et al. Preparation of hierarchical porous carbon from wheat bran for free-standing electrode of high areal capacitance supercapacitor [J]. ChemElectroChem, 2019, 6(21): 5486-5491.
- [11] XING B L, ZHANG C X, CHEN L J, et al. Preparation of activated carbons from lignite for electrochemical capacitors by microwave and electrical furnace heating [J]. Advanced Materials Research, 2011, 194/196: 2472-2479.
- [12] SHI M, XIN Y, CHEN X, et al. Coal-derived porous activated carbon with ultrahigh specific surface area and excellent electrochemical performance for supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859.
- [13] XING B L, GUO H, CHEN L J, et al. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 734-742.
- [14] 张凤梅,邵奇臻,张步勤,等. 表面积对煤基电容炭电化学性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 254-262.
ZHANG Fengmei, SHAO Qizhen, ZHANG Buqin, et al. Effect of surface area on electrochemical performance of coal-based capacitive carbon [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 254-262.
- [15] YUN Y S, LEE S, KIM N R, et al. High and rapid alkali cation storage in ultramicroporous carbonaceous materials [J]. Journal of Power Sources, 2016, 313: 142-151.
- [16] COTTINEAU T, TOUPIN M, DELAHAYE T, et al. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors [J]. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2006, 82(4): 599-606.
- [17] ELIAD L, POLLAK E, LEVY N, et al. Assessing optimal pore-

- to-ion size relations in the design of porous poly(vinylidene chloride) carbons for EDL capacitors [J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2006, 82(4): 607-613.
- [18] NISHIHARA H, YANG Q H, HOU P X, et al. A possible buckybowl-like structure of zeolite templated carbon [J]. *Carbon*, 2009, 47(5): 1220-1230.
- [19] GHOSH A, LEE Y H. Carbon-based electrochemical capacitors [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(3): 480-499.
- [20] DU Q, ZHENG M, ZHANG L, et al. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3897-3903.
- [21] FAN L Z, HU Y S, MAIER J, et al. High electroactivity of polyaniline in supercapacitors by using a hierarchically porous carbon monolith as a support [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(16): 3083-3087.
- [22] FISCHER A E, PETTIGREW K A, ROLISON D R, et al. Incorporation of homogeneous, nanoscale MnO_2 within ultraporous carbon structures via self-limiting electroless deposition: Implications for electrochemical capacitors [J]. *Nano Letters*, 2007, 7(2): 281-286.
- [23] DYATKIN B, OSTI N C, ZHANG Y, et al. Ionic liquid structure, dynamics, and electrosorption in carbon electrodes with bimodal pores and heterogeneous surfaces [J]. *Carbon*, 2018, 129: 104-118.
- [24] DONG D, ZHANG Y, WANG T, et al. Enhancing the pore wettability of coal-based porous carbon as electrode materials for high performance supercapacitors [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 252:123381.
- [25] NIU L, SHEN C, YAN L, et al. Waste bones derived nitrogen-doped carbon with high micropore ratio towards supercapacitor applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 547: 92-101.
- [26] ORKUN Y, KARATEPE N, YAVUZ R. Influence of temperature and impregnation ratio of H_3PO_4 on the production of activated carbon from hazelnut shell [J]. *Acta Physica Polonica A*, 2012, 121(1): 277-280.
- [27] YUE X M, AN Z Y, YE M, et al. Preparation of porous activated carbons for high performance supercapacitors from Taixi anthracite by multi-stage activation [J]. *Molecules*, 2019, 24(19):3588.
- [28] 传秀云,周述慧.模板法合成中孔炭材料[J].*新型炭材料*, 2011, 26(2):10.
- CHUAN Xiuyun, ZHOU Shuhui. Template synthesis of mesoporous carbon materials [J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(2):10.
- [29] 张向倩,何斌,董晓玲,等.多孔炭材料设计合成及电化学储能应用[J].*化工进展*, 2019, 38(1): 404-420.
- ZHANG Xiangqian, HE Bin, DONG Xiaoling, et al. Design and synthesis of porous carbon materials for energy storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 404-420.
- [30] GAO F, QU J, GENG C, et al. Self-templating synthesis of nitrogen-decorated hierarchical porous carbon from shrimp shell for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7445-7452.
- [31] JIANG Y, HE Z, DU Y, et al. In-situ ZnO template preparation of coal tar pitch-based porous carbon-sheet microsphere for supercapacitor [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 721-731.
- [32] WANG X, LI Y, YANG C, et al. Self-template porous carbon by direct activation of high-ash coal liquefaction residue for high-rate supercapacitor electrodes [J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 45(3): 4782-4792.
- [33] WANG X, QIN Z, YANG X, et al. Self-template synthesis of hierarchical porous carbon for supercapacitors based on bituminous coal [J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 45(2): 2116-2125.
- [34] BOUJIBAR O, GHAMOUSS F, GHOSH A, et al. Activated carbon with exceptionally high surface area and tailored nanoporosity obtained from natural anthracite and its use in supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436:226882.
- [35] QIE L, CHEN W, XU H, et al. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2497-2504.
- [36] WANG J, KASKEL S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23710-23725.
- [37] LIU M, QIN Z, YANG X, et al. Fabricating controllable hierarchical pores on smooth carbon sheet for synthesis of supercapacitor materials [J]. *Vacuum*, 2019, 168:108806.
- [38] OH Y J, YOO J J, KIM Y I, et al. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 118-128.
- [39] KANNAN A G, SAMUTHIRAPANDIAN A, KIM D W. Electric double layer capacitors employing nitrogen and sulfur co-doped, hierarchically porous graphene electrodes with synergistically enhanced performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 65-72.
- [40] KARAKAYA M, ZHU J, RAGHAVENDRA A J, et al. Roll-to-roll production of spray coated N-doped carbon nanotube electrodes for supercapacitors [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(26):651-652.
- [41] ZHAO X C, ZHANG Q, CHEN C, et al. Aromatic sulfide, sulfoxide, and sulfone mediated mesoporous carbon monolith for use in supercapacitor [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(4): 624-630.
- [42] WANG X, QIN Z, YANG X, et al. Synthesis of tremella-like porous carbon with oxygen-containing functional groups for high-performance supercapacitor [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 108:107995.
- [43] DONG D, ZHANG Y, XIAO Y, et al. High performance aqueous supercapacitor based on nitrogen-doped coal-based activated carbon electrode materials [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 77-87.
- [44] LU Q, XU Y Y, MU S J, et al. The effect of nitrogen and/or bo-

- ron doping on the electrochemical performance of non-caking coal-derived activated carbons for use as supercapacitor electrodes [J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32(5): 442-450.
- [45] YAGLIKCI S, GOKCE Y, YAGMUR E, et al. Does high sulphur coal have the potential to produce high performance-low cost supercapacitors? [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 22: 100899.
- [46] YAN S X, WANG Q, LUO S H, et al. Coal-based S hybrid self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors and potassium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 461: 228151.
- [47] HUANG G, KANG W, XING B, et al. Oxygen-rich and hierarchical porous carbons prepared from coal based humic acid for supercapacitor electrodes [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 1-5.
- [48] ZHANG X, SUN B, FAN X, et al. Building relationships between molecular composition of carbon precursor and capacitance of a hierarchical porous carbon-based supercapacitor [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(1): 985-995.
- [49] SEKHON S S, PARK J S. Biomass-derived N-doped porous carbon nanosheets for energy technologies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425(23): 129017.