

以稻壳热解炭制备镧负载多孔炭复合电极材料

隋光辉, 程岩岩

(南昌师范学院化学与食品科学学院, 南昌 330032)

摘要 利用稻壳热解炭为原料制备镧负载多孔炭复合电极材料(La/PCs), 先将稻壳热解炭分离出炭前驱体, 再采用原位活化/负载的方法制备一系列镧负载多孔炭复合电极材料, 分别考察了煅烧温度和浸渍比对其吸附性能和电化学性能的影响. 采用X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜/X射线能谱仪(SEM-EDS)和Brunauer-Emmett-Teller比表面积(BET)法研究了该系列镧负载多孔炭复合电极材料的金属结构与价态、元素组成及表面形貌, 并分析了孔结构与电容值之间可能存在的关系. 结果表明, 在6 mol/L KOH电解液中, La/PC_900/10材料的电容值为269.45 F/g. 在电流密度为0.5 A/g时, 由其组装的对称超级电容器具有23.45 W·h/kg的能量密度, 此时的功率密度为0.70 kW/kg, 并且循环5000次后的电容保持率为86.41%. La/PC_900/10良好的电容性能显示了其作为碳基电极应用于高性能超级电容器的潜力. 研究结果为稻壳热解炭的利用和镧在新能源材料领域的应用提供了一条可行路径.

关键词 稻壳热解炭; 镧负载多孔炭; 复合电极

中图分类号 O614; O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240012

Lanthanum-supported Porous Carbon Composite Electrode Material Prepared by Rice Husk Char

SUI Guanghui*, CHENG Yanyan

(Department of Chemistry and Food Science, Nanchang Normal University, Nanchang 330032, China)

Abstract In this paper, a high value-added utilization method of rice husk char was proposed to prepare lanthanum-supported porous carbon composite electrode materials (La/PCs). A series of La/PCs were prepared *via in situ* activation/loading method. The effects of calcination temperature and impregnation ratio on the adsorption and electrochemical properties of La/PCs were investigated. X-Ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer(SEM-EDS) and Brunauer-Emmett-Teller surface area(BET) were used to study the metal structure, valence state, element compositions and surface morphology of those La/PCs. It was analyzed that the possible relationship between pore structure and capacitance value. As a result, the La/PC_900/10 exhibited high gravimetric capacitance of 269.45 F/g in 6 mol/L KOH electrolyte. At 0.5 A/g, the assembled symmetric supercapacitor presented a superior gravimetric energy density of 23.45 W·h/kg at 0.70 kW/kg and the capacitance retention rate was 86.41% after 5000 cycles. The favorable capacitive behavior of La/PC_900/10 demonstrated its potential as carbon-based electrode applied in high performance supercapacitors. This paper provides a feasible path for the utilization of rice husk char and the application of lanthanum in the field of

收稿日期: 2024-01-07. 网络首发日期: 2024-02-20.

联系人简介: 隋光辉, 男, 博士, 讲师, 主要从事生物基多功能材料方面的研究与产业研发. E-mail: ghsui@ncnu.edu.cn

基金项目: 南昌师范学院博士科研启动基金(批准号: NSBSJJ2019003, NSBSJJ2019005)和南昌师范学院校级科技项目(批准号: 23XJZR02)资助.

Supported by the Doctoral Research Start-up Funding of Nanchang Normal University, China(Nos.NSBSJJ2019003, NSBSJJ2019005) and the Science and Technology Project of Nanchang Normal University, China(No.23XJZR02).

new energy materials.

Keywords Rice husk char; Lanthanum-supported porous carbon; Composite electrode

随着全球化石能源的过度消耗和环境污染问题的日益突显,人类社会的发展需要一种新的、可持续的、低成本和清洁的能源转换和储存系统^[1-3]. 超级电容器是可持续能源转换和存储应用中作用较大的电化学储能设备之一^[4-8]. 它具有比普通电池更高的功率密度和寿命、比传统介质和电解电容器更高的能量密度,充放电速度快,运行安全.

近年来,稀土基复合材料在生物检测、光学器件、磁性材料、催化剂、电子器件和储能等方面的应用受到了极大关注^[9-12]. 其中,镧的氧化物/氢氧化物材料具有独特的 $4f^n$ 电子构型、三价氧化态、易进行阴离子交换和较大的层间距离(约0.845~0.870 nm),为电化学反应提供了较好的电子和离子运输. 由于 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子壳层的有效屏蔽作用,使 $4f$ 电子受离子环境的影响很小,即使在固体材料中也是如此^[13]. 因此,在超级电容器方面得到了广泛关注. 近几年, Sardar等^[14]采用溶液法制得 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}@C60$ 核壳纳米复合材料,其具有2135 F/g的比电容、47.44 W·h/kg的能量密度,并且具有良好的光降解亚甲基蓝的性能,具备双重功能. Wang等^[15]采用微波辅助水热法制备了La-Ni(OH)₂纳米片,调节La前驱体的量优化电极材料的电化学性能,组装的混合超级电容器(纳米片+活性炭)具有47.5 W·h/kg的能量密度,循环2000次的电容保持率为89.3%. Pathan等^[16]采用简单水热法制备了La-Fe₂O₃@GO,以其为阳极材料、 $\beta\text{-MnO}_2$ 为阴极材料考察电化学性能,比电容值为682.3 F/g,循环5000次电容保持率为83%. 另外,该电极材料组装的装置为重型应用和混合动力汽车的应用中提供了完美模型. Karthikeyan等^[17]合成了La₂O₃/rGO纳米片,以其为正极、活性炭为负极组装非对称双电体系,其具有80 W·h/kg的能量密度,循环10000次电容保持率为90.3%. Nabi等^[18]合成了La掺杂CeO₂纳米结构体,最大比电容可达925 F/g及循环3000次电容保持率为87.8%,表现出良好的电化学性能,样品的催化H₂产率为9 mmol·h⁻¹·g⁻¹,展现出双功能性. Riyas等^[19]采用水热法合成了用于不对称超级电容器的La₂O₃-NiO纳米复合材料,其具有564 F/g的比电容,并且复合材料的电导率被提高了,循环2000次后电容保持率为93.4%,非对称器件为77.2%. Rajagopal和Ryu^[20]合成了氧化镧/氢氧化镧纳米掺杂电极片,通过优化制得的LaG的电容为889.29 F/cm,循环1000次电容保持率为84%(10 mV/s, 1 mol/L Na₂SO₄). Yadav等^[21]采用水热法制备了La₂O₃薄膜,制备的电极的电容为250 F/g,循环1000次电容保持率为81%(5 mV/s, 6 mol/L KOH),最大能量密度和最大功率密度分别为80 W·h/kg和1.5 kW/kg. Subasri等^[22]制备了La(OH)₃-G纳米杂化电极,并将其组装成不对称超级电容器,获得最高电容为69 F/g,循环5000次保电容持率为82.6%(1 A/g, 6 mol/L KOH).

综上,镧的氧化物/氢氧化物的复合材料已经在电极材料领域有一定的应用. 然而,在复合材料及其电极的可控制备、性能优化及成本问题上仍需改进. 开发尺寸和成分可控的、电化学性能更高的、能实现惠及社会和行业发展的新原料,降低制备路线成本及提高复合电极性能是关键因素. 本文提出了一种以稻壳热解炭为原料,将分离的炭原位活化/负载的方法制备复合电极材料,再将其组成对称超级电容器,并研究了复合电极材料的吸附与电化学性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

稻壳热解炭[RHA, 自制, 组成(质量分数): 炭(49%)、二氧化硅(49%)、其它(2%)]; 氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)和三水合亚甲基蓝(C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O), 分析纯, 西陇科技有限公司; 导电炭黑, 分析纯, 美国卡博特公司; 聚四氟乙烯乳液(质量分数60%), 日本大金公司; 六水合硝酸镧[La(NO₃)₃·6H₂O], 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司.

V-1000型分光光度计, 翱艺仪器(上海)有限公司; ASAP 2460型比表面积测定仪(BET), 美国麦克仪器公司; Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; Escalab Xi+型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国Thermo Fischer公司; Apreo 2C型扫描电子显微镜(SEM), 美国Thermo Scientific公司.

1.2 实验过程

1.2.1 多孔炭的制备 参照文献[23]方法合成多孔炭(Porous Carbon, PC), 仅有细节上的修改: (1) 在三颈烧瓶中, 加入RHA和4%(质量分数)NaOH溶液, 机械搅拌下回流3 h, 再经过抽滤、洗涤和干燥获得炭前驱体; (2) 将炭前驱体与40%(质量分数)KOH溶液按质量(g)/体积(mL)比1:7.5混合均匀, 静置于120 °C烘箱中24 h, 蒸干水分后, 再转移至马弗炉于850 °C(升温速率10 °C/min)活化2 h, 经过洗涤和干燥获得多孔炭。

1.2.2 La/PC的制备 将0.02 mol/L La(NO₃)₃溶液与多孔炭分别按一定浸渍比混合均匀, 先在80 °C水浴中超声1 h, 再静置于120 °C烘箱中, 蒸干水分后转移至管式炉中, 在一定煅烧温度下(升温速率为10 °C/min)煅烧2 h获得La/PC. 浸渍比(mL:g)分别为10:3, 20:3和30:3, 煅烧温度分别为700, 800和900 °C时, 对应的复合材料记为La/PC_煅烧温度/0.02 mol/L La(NO₃)₃的体积, 如La/PC_700/10, 表示浸渍比为10:3, 煅烧温度为700 °C时获得的多孔炭负载镧复合材料. 产率数据见表S1(本文支持信息)。

1.2.3 复合电极的制备与组装 将La/PC、导电炭黑与聚四氟乙烯按质量比85:10:5混合均匀, 并分散到适量的无水乙醇中加热, 再将固体混合物擀制成炭片, 于80 °C下烘干24 h. 将炭片与泡沫镍压制(10 MPa)成1 cm×1 cm复合电极. 将两片复合电极片组装成纽扣式超级电容器, 并测试相关性能. 相关计算方法如下^[3,7]:

$$C_{cv} = \frac{\int I_{cv} dU}{2v(2m)\Delta U} \times 4 \quad (1)$$

$$E_g = \frac{C_{cv} \Delta U^2}{7.2} \quad (2)$$

$$P_g = \frac{E_g \times 3600}{\Delta t} \quad (3)$$

式中: C_{cv} (F/g)为质量比电容; I_{cv} (A)为循环伏安测试中的瞬时电流; U (V)为循环伏安测试中的瞬时电压; v (V/s)为扫描速率; m (g)为炭片中复合材料的质量; ΔU (V)为放电过程的电压差; E_g (W·h/kg)为能量密度; P_g (W/g)为功率密度; Δt (s)为放电时间。

2 结果与讨论

2.1 La/PCs的结构与形貌表征

图1(A)~(C)为La/PCs样品的XRD谱图. 将主要衍射峰位与JCPDS卡片(No. 24-0554)对比, 可推断出衍射峰为La₂O₃特征峰^[14], 样品中氧化镧主要以六方晶系存在. 当浸渍比为10:3时, 杂质峰较少, 样品纯度较好, 并且随煅烧温度增加结晶度越来越好. 当浸渍比为20:3和30:3时, 杂质峰较多, 主要以La(OH)₃特征峰(JCPDS No. 36-1481)为主. 可以推断, 升高煅烧温度, 可促使多孔炭负载的La(OH)₃转化为La₂O₃.

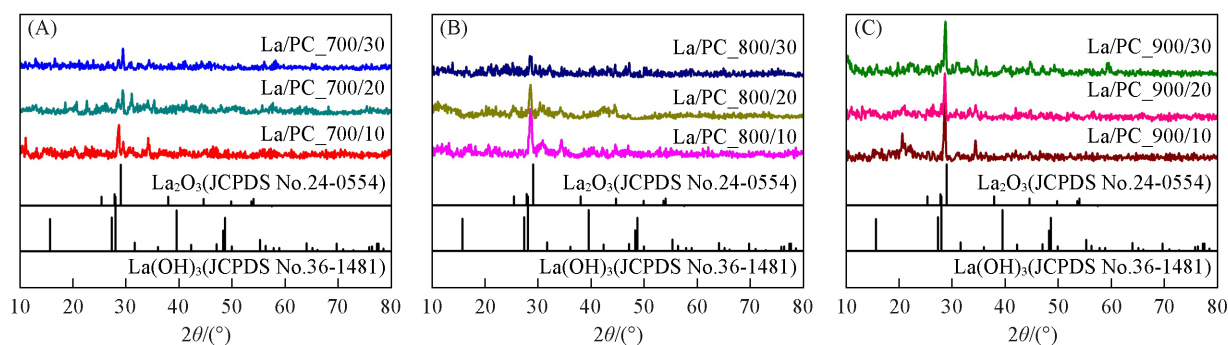


Fig. 1 XRD patterns of La/PC₇₀₀(A), La/PC₈₀₀(B) and La/PC₉₀₀(C) prepared at different impregnation ratios

图2为La/PCs的XPS谱图. 由图2(A)可见, 不同煅烧温度和浸渍比获得的La/PCs表面检测出主要存在C, O和La元素, 相同煅烧温度时, La元素的组成随浸渍比的增加而增加. 由图2(B)可见, 在

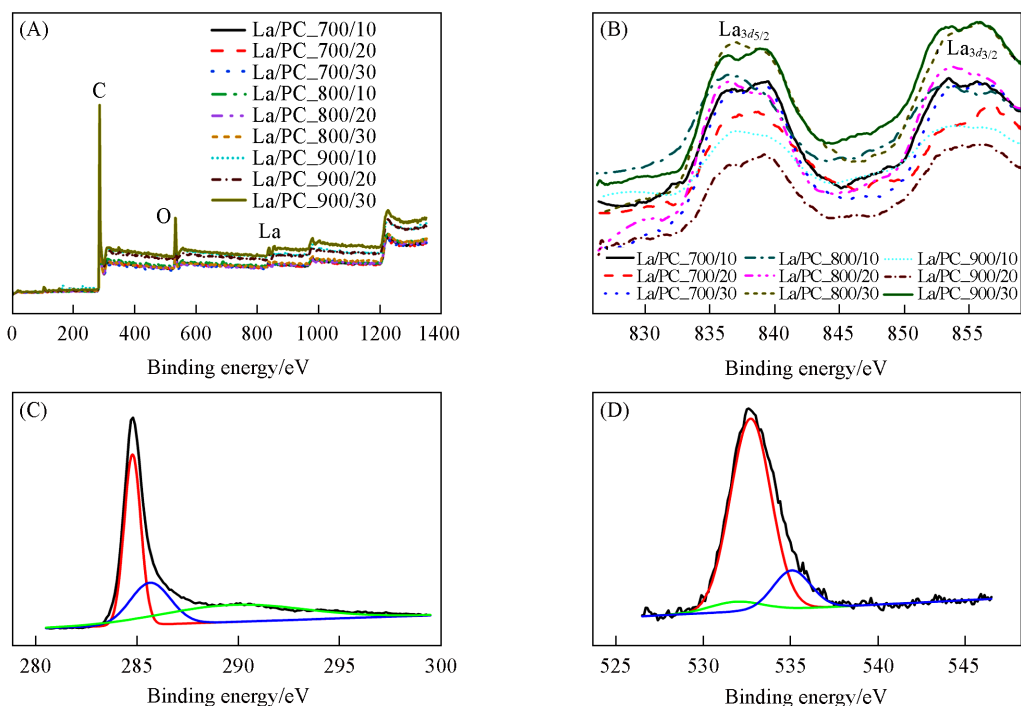


Fig. 2 XPS spectra of survey scan(A) and La_{3d} (B) of La/PCs, C_{1s} (C) and O_{1s} (D) of La/PC_900/10

836.3 和 852.6 eV 处存在的峰分别归属为 $\text{La}_{3d_{5/2}}$ 和 $\text{La}_{3d_{3/2}}$ 轨道^[20,24], 当煅烧温度和浸渍比变化时, La_{3d} 的峰位与峰形没有明显的区别, 可推断出镧的价态没有明显变化. 图 2(C) 为 La/PC_900/10 的 C_{1s} XPS 谱图, 可见, 284.8 eV 处的主峰与存在 $\text{C}=\text{C}$ sp^2 杂化键有关^[25], 285.7 eV 处的次级峰表明存在 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 基团^[26], 290.2 eV 处的卫星峰表明存在 $\text{C}=\text{O}$ 基团等^[25,27]. 图 2(D) 为 La/PC_900/10 的 O_{1s} XPS 谱图, 532.6 eV 处的主峰是由 $\text{O}-\text{La}-\text{O}$ 基团 (528.9 eV)^[28]、 $\text{C}=\text{O}$ (532.5 eV)^[26]、 $\text{C}-\text{O}$ 基团 (534.0 eV)^[29] 等含氧基团拟合而成, 与 C_{1s} 和 La_{3d} 的结果相对应. 不同煅烧温度和浸渍比获得的 La/PCs 的 C_{1s} 和 O_{1s} 的峰位与峰形没有明显变化, 详情可见图 S1 (本文支持信息).

图 3 为 La/PC_900/10 的 SEM 照片和 X 射线能谱 (EDS) 谱图. 由图 3(A)~(D) 可见, 稻壳基多孔炭负载镧复合材料为表面被附着一层颗粒薄膜并呈现出多管束及多级孔道结构, 结合图 3(E)~(H) 可见, C, La 和 O 元素的存在. Ca 峰可能来源于稻壳中的 CaO ^[30]. 在制备过程中, La_2O_3 形成的薄膜包裹住多孔炭表面, 这层膜使管束与多级孔道之间的电荷能够快速储存与运输.

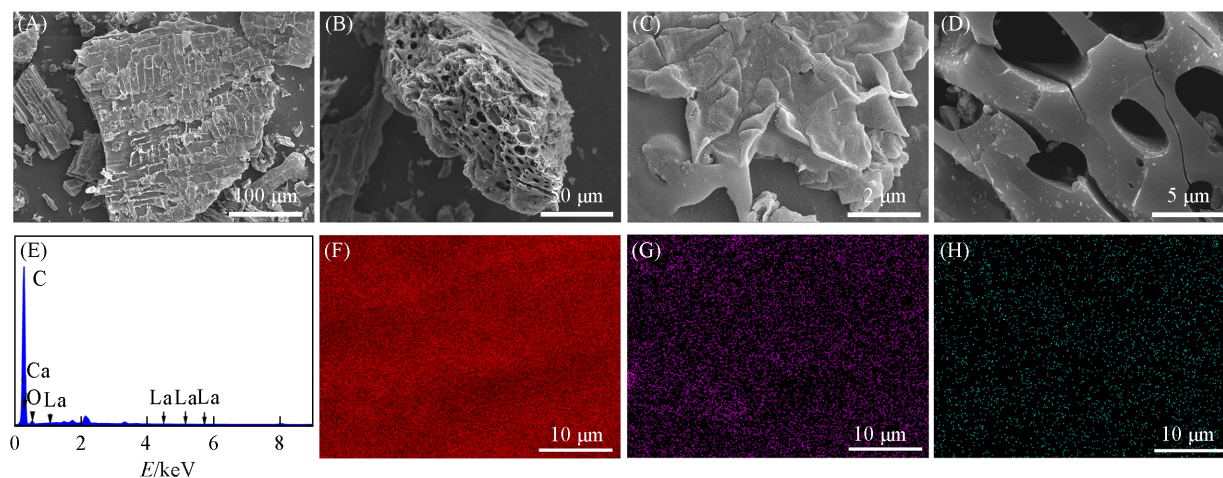


Fig. 3 SEM images(A—D), EDS spectra(E) and elemental mapping of carbon(F), oxygen(G) and lanthanum(H) of La/PC_900/10

据文献[7]报道,电极材料的比表面积及孔结构对电极电容起重要作用.对PC和La/PCs样品均采用BET进行测试,并且氮气吸附-脱附曲线和孔结构参数见图4和表1.如图4(A)~(C)和表1所示,PC和镧负载的复合材料吸附-脱附曲线均为I型等温线,在 $p/p_0 < 0.1$ 时吸附曲线快速增加,这说明复合材料存在微孔结构;在 $p/p_0 = 0.70 \sim 0.95$ 之间都有明显的H4滞后环,这说明存在少量的介孔结构.然而不同的是,煅烧温度为900 °C时,如图4(C)和(F)所示,PC在 $p/p_0 > 0.95$ 区域内有稍微陡峭的上升趋势,但La/PC_900/10, La/PC_900/20和La/PC_900/30没有,这说明900 °C煅烧后的复合材料几乎失去了大孔结构;煅烧温度为800 °C时,如图4(B)和(E)所示,La/PC_800/30已失去大孔结构,La/PC_800/10和La/PC_800/20还有少量大孔.煅烧温度为700 °C时,La/PC_700/10, La/PC_700/20和La/PC_700/30均已失去大孔结构[图4(A)和(D)].

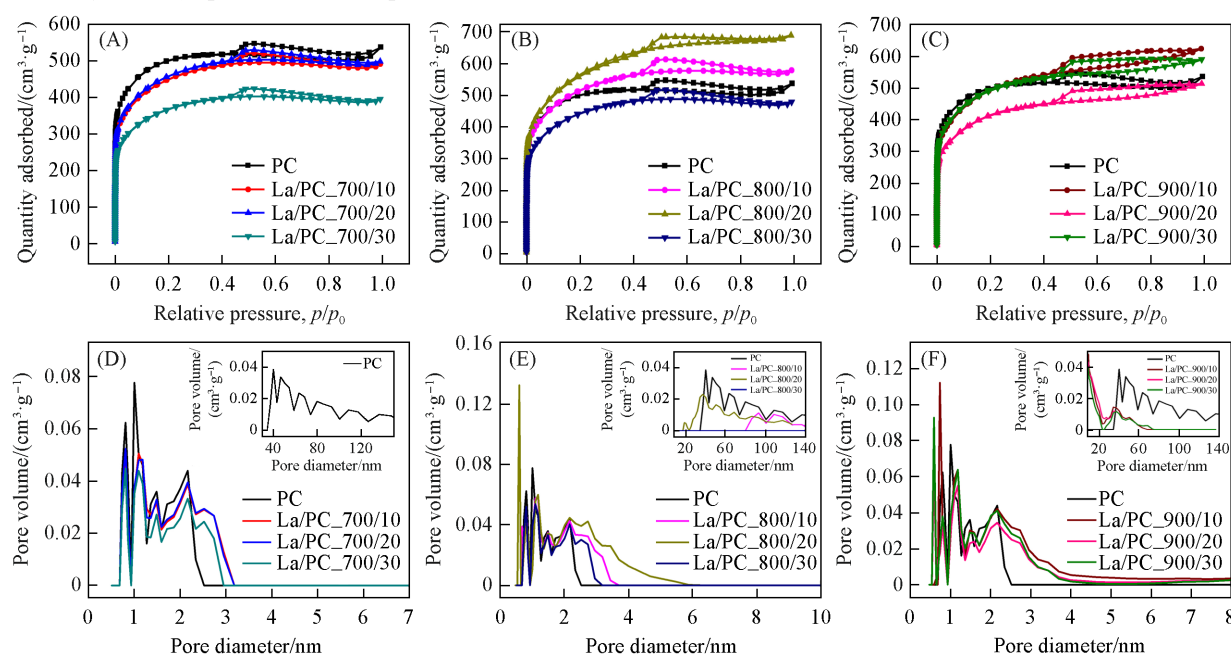


Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms(A—C) and pore size distribution curves(D—F) of La/PCs

The insets of (D—F) are an enlarged view of 20—140 nm.

Table 1 Pore structure parameters of La/PCs

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/V_{total}(\%)$	D^*/nm
PC	1538.8	0.787603	0.487374	61.9	2.43
La/PC_900/10	1598.5	0.945414	0.304874	32.2	2.78
La/PC_900/20	1331.4	0.779032	0.278093	35.7	2.77
La/PC_900/30	1582.5	0.897300	0.351394	39.2	2.65
La/PC_800/10	1654.4	0.876647	0.353218	40.3	2.86
La/PC_800/20	1845.6	1.043793	0.286905	27.5	2.57
La/PC_800/30	1415.6	0.726327	0.316986	43.6	3.20
La/PC_700/10	1433.2	0.743373	0.327017	44.0	2.75
La/PC_700/20	1458.5	0.756058	0.336091	44.5	2.99
La/PC_700/30	1717.2	0.597704	0.273657	45.8	3.03

* Average pore diameter.

以上结果分析表明,煅烧温度升高或提高浸渍比都会使La/PC复合材料失去大孔结构.

2.2 煅烧温度和浸渍比对La/PCs产率和亚甲基蓝吸附性能的影响

图5为煅烧温度和浸渍比对La/PCs样品的产率及亚甲基蓝吸附性能的影响[亚甲基蓝的吸附值(q_e)测定方法及数据见本文支持信息].如图5(A)所示,当浸渍比相同时,随着煅烧温度从700 °C升至900 °C,La/PC复合材料的产率呈现下降趋势.如当浸渍比为10:3时,随着煅烧温度从700 °C升至

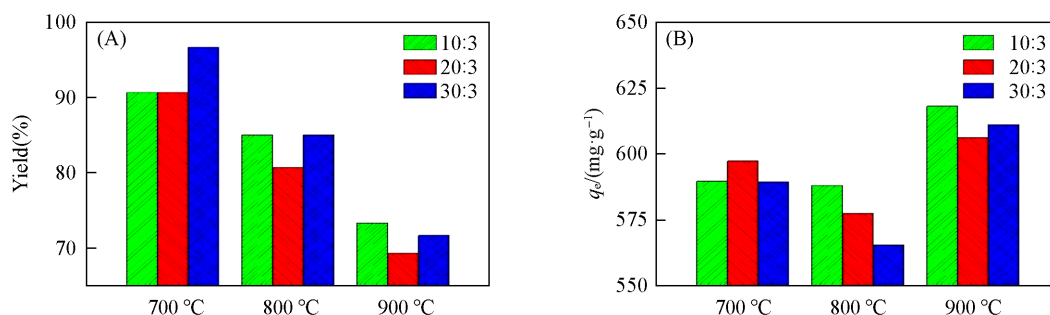


Fig. 5 Effects of temperature and impregnation ratio on yield(A) and methylene blue adsorption value(q_e)(B) of La/PCs

900 °C, La/PC复合电极材料的产率从90.67%降至73.33%.

如图5(B)所示,当浸渍比相同时,随着煅烧温度从700 °C升至900 °C, La/PC复合材料的亚甲基蓝吸附值(q_e)呈现先降低后升高的趋势.如浸渍比为20:3时,煅烧温度从700 °C升至900 °C, La/PC/20复合材料的 q_e 从597.33 mg/g降至577.54 mg/g再升至606.34 mg/g,这与其微孔率的变化规律相同(表1).当煅烧温度相同时,随着浸渍比从10:3到30:3时, La/PC_900复合材料的 q_e 从618.24 mg/g降至606.34 mg/g再升至611.22 mg/g,与其比表面积的变化相同.亚甲基蓝吸附值最高的是La/PC_900/10,为618.24 mg/g,其产率为73.33%.

由以上可推断出,当浸渍比相同时,亚甲基蓝吸附值主要受到微孔结构的影响.而当煅烧温度相同时,亚甲基蓝吸附值主要受到比表面积的影响.因此,可以通过调节煅烧温度和浸渍比调控微孔结构组成和比表面积来获得吸附性能适当的复合材料.

2.3 La/PC复合电极的电化学性能

图6为La/PC复合电极的循环伏安曲线和恒流充放电曲线. CV曲线的矩形度反映了离子在复合电极孔内外的扩散速率,矩形度越高表示离子扩散速率越快^[6].由图6(A)可见,煅烧温度为700 °C时,随着负载量的增加, CV曲线的矩形度变高,与微孔率的变化趋势相同.由图6(B)可见,煅烧温度为800 °C时,随着负载量的增加, CV曲线的矩形度先变低后变高,与微孔率的变化趋势相同.由图6(C)

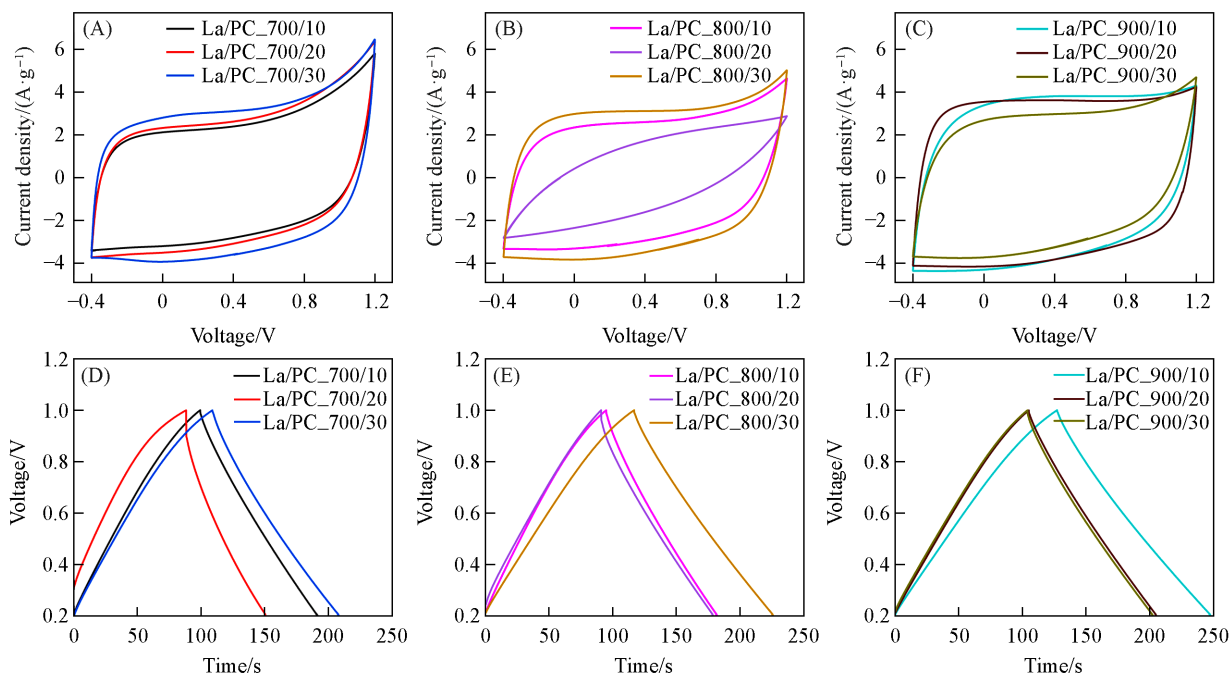


Fig. 6 CV curves at 50 mV/s(A—C) and GCD curves at 0.5 A/g(D—F) of La/PC_700(A, D), La/PC_800(B, E) and La/PC_900(C, F) in 6 mol/L KOH

可见, 煅烧温度为 900 °C 时, 随着负载量的增加, CV 曲线的矩形度变低, 与微孔率增加趋势相反. 分析结果表明, 煅烧温度为 700 和 800 °C 时, La/PC 电极材料的离子扩散速率主要受微孔率的影响, 电化学性能的增强可归因于介孔内离子传输速率快、微孔内吸附位置丰富、电解质离子从介孔到微孔的扩散距离短^[31]. 900 °C 煅烧后的材料中影响离子扩散速率的因素不仅与微孔有关, 还可能是高温下负载的镧形成了较致密的薄膜影响了离子的扩散速率. 另外, 由图 6(D)~(F) 可见, La/PC 复合电极的恒定电流充放电 (GCD) 曲线呈现近似等腰三角形, 说明组装的电容器对称性较好.

图 7 给出了不同扫描速率下获得的 La/PC 复合电极的电容, 计算方法如文献[6]报道. 当扫描速率相同时, 随着浸渍比由 10:3 增加到 30:3 时, La/PC_700 复合电极的电容逐渐增加, 这与其微孔率、比表面积的变化趋势相同. La/PC_800 复合电极的电容呈现先减小后增加的趋势, 这与其微孔率的变化相同. La/PC_900 复合电极的电容逐渐降低, 这与其微孔率的变化趋势相反. 与循环伏安曲线分析结果相似, 即 700 和 800 °C 煅烧的 La/PC 复合电极的电容主要受微孔结构的影响, 而 900 °C 煅烧后不主要受微孔的影响.

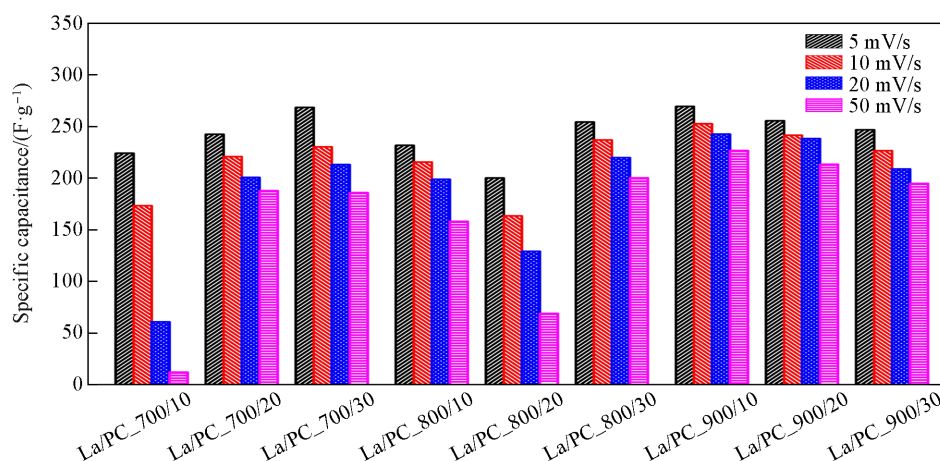


Fig. 7 Specific capacitances of La/PC electrodes at various scan rates in 6 mol/L KOH

当扫描速率为 5 mV/s 时, 随着煅烧温度从 700 °C 升至 900 °C, La/PC/30 复合电极的电容逐渐下降, 这与其微孔率变化相同; La/PC/20 复合电极的电容先降低后增加, 这与其微孔率变化相同; La/PC/10 复合电极的电容先降低后增加, 这与其比表面积的变化相反. 当扫描速率为 10, 20 和 50 mV/s 时, La/PC/30 复合电极的电容先增加后降低, 这与其比表面积的变化相反; La/PC/20 复合电极的电容先降低后增加, 这与其微孔率的变化相同、与比表面积的变化相反; La/PC/10 复合电极的电容增加, 这与其微孔率的变化相反. 分析结果表明, 在 5 mV/s 扫描速率下, La/PC 复合电极的负载量越高, 材料的电容越易受微孔影响, 而负载量越低, 微孔不再是主要的影响因素. 不同 La/PC 复合电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线见图 S2 (见本文支持信息).

当煅烧温度和浸渍比相同时, 随着扫描速率增加, La/PC 复合电极的电容变化呈降低的趋势. 其中, La/PC_900 和 La/PC_700 的变化趋势与其微孔率的变化相反, La/PC_800 的变化趋势与其微孔率的变化不同. 另外, 从图 7 可见, 当扫描速率为 5 mV/s 时, La/PC_900/10 的电容最高 (269.45 F/g). 其它 La/PC 的电容数据列于表 S2 (见本文支持信息).

图 8 给出了 La/PC_900/10 复合电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线、不同电流密度下的 GCD 曲线和循环稳定性. 由图 8(A) 可见, 不同扫描速率下的 CV 曲线均呈类矩形, 表现出较好的电容特性. 随着扫描速率的增加, La/PC_900/10 的电容逐渐下降, 是由于孔隙中的双电层不能像电势变化率那样快速响应所致^[7]. 图 8(B) 为 La/PC_900/10 复合电极在 0.5~15 A/g 时的 GCD 曲线. 可见, GCD 曲线几乎为等腰三角形, 并且未观察到明显的电位降, 表明该电极具有较理想的可逆性. 根据文献[32]报道, 利用 GCD 曲线可计算得出 (表 S3, 见本文支持信息) La/PC_900/10 复合电极的能量密度可达 23.45 W·h/kg, 此时的功率密度为 0.70 kW/kg. 另外, 循环 5000 次的电容保持率为 86.41%, 比 PC 的

77.87% 要高[图8(C)]. 图8(D)为所制电极材料的质量比电容和循环保持率与文献的对比图. 可见, La/PC 作为电极材料组装的超级电容器性能具有一定竞争力. 电容器其它性能参数的详细对比列于表S4(见本文支持信息).

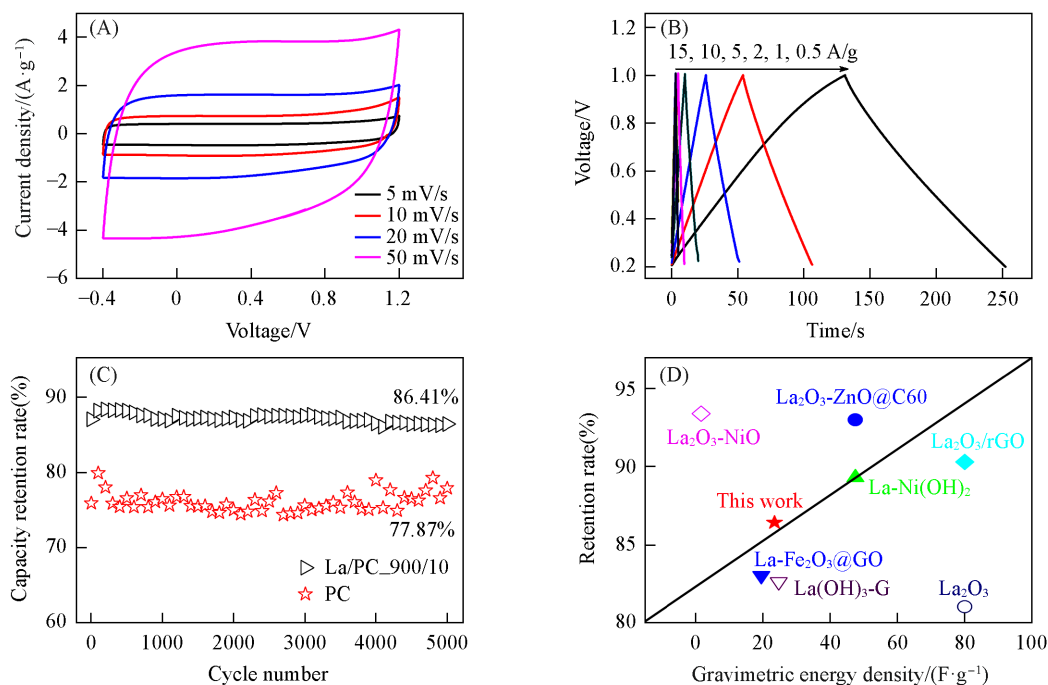


Fig. 8 CV curves(A) and charge-discharge curves(B) of La/PC_{900/10} electrodes, specific capacitances of La/PC_{900/10} and PC electrodes at a constant current density of 1.0 A/g(C), comparison of electrode material parameters(D)

3 结 论

以稻壳热解炭为原料, 采用原位活化/负载方法制备了一系列的 La/PCs. 研究表明, 较高的煅烧温度有助于多孔炭表面形成 La₂O₃ 薄膜, 让电荷在管束与多级孔道之间快速储存与运输, 但同时也会失去大孔结构. 高温煅烧的 La/PCs 的亚甲基蓝吸附性能主要受微孔结构影响, 而浸渍比较高时主要受比表面积影响. 高负载量的 La/PCs 复合电极在 5 mV/s 扫描速率下的电容更易受到负载量和微孔的影响. La/PC_{900/10} 具有较好的电容特性 (269.45 F/g). 其组装的对称超级电容器具有 23.45 W·h/kg 的能量密度, 此时的功率密度为 0.70 kW/kg, 并且循环 5000 次后的电容保持率为 86.41%. 综上, 利用稻壳热解炭制备负载多孔炭复合电极材料的路径是可行的, 可进一步研究 La/PCs 在燃料电池方面的性能以扩展应用范围. 这种稻壳热解炭高附加值利用的方法即能够开拓生物质基多孔炭在其它领域的应用, 同时能为提高稀土/炭复合材料产业化提供一条经济可行的途径.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240012>.

参 考 文 献

- [1] Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J., *J. Power Sources*, **1997**, 66(1/2), 1—14
- [2] Zheng J. P., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144(7), 2417—2420
- [3] Xue B., Wang Z., Zhu Y., Wang X., Xiao R., *Ind. Crop. Prod.*, **2021**, 170, 113724
- [4] Arunachalam S., Kirubasankar B., Pan D., Liu H., Yan C., Guo Z., Angaiah S., *Green Energy Environ.*, **2020**, 5(3), 259—273
- [5] Chen Z., Wang X., Ding Z., Wei Q., Wang Z., Yang X., Qiu J., *ChemSusChem*, **2019**, 12(23), 5099—5110
- [6] Chen Z., Wang X., Xue B., Wei Q., Hu L., Wang Z., Yang X., Qiu J., *ChemSusChem*, **2019**, 12(7), 1390—1400
- [7] Chen Z., Wang X., Xue B., Li W., Wang Z., *Carbon*, **2020**, 161, 432—444

- [8] Liu Y. H., Jin L., Xue B. C., Guo Y. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(6), 1242—1248(刘艳华, 金璐, 薛北辰, 郭玉鹏. 高等学校化学学报, **2018**, 39(6), 1242—1248)
- [9] Geng F., Matsushita Y., Ma R., Xin H., Tanaka M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(48), 16344—16350
- [10] Xin Y., Wang Z., Qi Y., Zhang Z., Zhang S., *J. Alloy. Compd.*, **2010**, 507, 105—111
- [11] Geng F., Ma R., Sasaki T., *Accounts Chem. Res.*, **2010**, 43(9), 1177—1185
- [12] Liang J., Ma R., Sasaki T., *Dalton. Trans.*, **2014**, 43, 10355—10364
- [13] Nandi S. S., Adimule V., Kadapure S. A., Kerur S. S., *Appl. Mechan. Mater.*, **2022**, 908, 3—18
- [14] Sardar S., Munawar T., Mukhtar F., Nadeem M., Khan S., Koc M., Manzoor S., Ashiq M., Iqbal F., *Mat. Sci. Eng. B*, **2023**, 288, 116151—116167
- [15] Wang G., Qi K., Yan Z., Yue L., Ding Y., Li W., Xu Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 592, 153293
- [16] Pathan S. C., Shaikh N. S., Mali S. S., Patil J. V., Katkar P. K., Padalkar N. S., Praserttham S., Hong C. K., Kanjanaboos P., Shaikh J. S., *J. Energy Storage*, **2022**, 55, 105642
- [17] Karthikeyan S., Selvapandiyam M., Sankar A., *Inorg. Chem. Commun.*, **2022**, 139, 109331
- [18] Nabi G., Ali W., Majid A., Alharbi T., Saeed S., Albedah M. A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47(34), 15480—15490
- [19] Riyas Z. M., Priya C., Premila R., Maheshwaran G., Sudhakar S., Prabhu M. R., *J. Energy Storage*, **2022**, 53, 104988
- [20] Rajagopal R., Ryu K. S., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, 60, 441—450
- [21] Yadav A. A., Lokhande A. C., Kim J. H., Lokhande C. D., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 18311—18319
- [22] Subasri A., Balakrishnan K., Nagarajan E. R., Devadoss V., Subramania A., *Electrochim. Acta*, **2018**, 281, 329—337
- [23] Cheng Y. Y., Sui G. H., Chen Z. M., Liu H., Duan Y. J., Wang X. F., Yang X. M., Wang Z. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(6), 1132—1137(程岩岩, 隋光辉, 陈志敏, 刘欢, 段亚军, 王晓峰, 杨晓敏, 王子忱. 高等学校化学学报, **2018**, 39(6), 1132—1137)
- [24] Salavati-Niasari M., Hosseinzadeh G., Davar F., *J. Alloy. Compd.*, **2011**, 509, 4098—4103
- [25] Teo E. Y. L., Muniandy L., Ng E. P., Adam F., Mohamed A. R., Jose R., Chong K. F., *Electrochim. Acta*, **2016**, 192, 110—119
- [26] Strzemiecka B., Voelkel A., Donate-Robles J., Martín-Martínez J. M., *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 316, 315—323
- [27] Singh B., Fang Y., Cowie B. C. C., Thomsen L., *Org. Geochem.*, **2014**, 77, 1—10
- [28] No S. Y., Eom D., Hwang C. S., Kim H. J., *J. Appl. Phys.*, **2006**, 100, 024111
- [29] Kong J. J., Yue Q. Y., Zhao P., Gao B. Y., Li Q., Wang Y., Ngo H. H., Guo W. S., *Fuel Process. Technol.*, **2015**, 140, 67—75
- [30] Ren S. X., *Research on the Comprehensive Utilization of Rice Husk*, Jilin University, Changchun, **2009**(任素霞. 稻壳资源的综合利用研究, 长春: 吉林大学, **2009**)
- [31] Ma X., Liu M., Gan L., Zhao Y., Chen L., *J. Solid State Electr.*, **2013**, 17, 2293—2301
- [32] Xue B., Wang X., Feng Y., Chen Z., Liu X., *J. Energy Storage*, **2020**, 30, 101405

(Ed.: Y, K, S)