

天然纤维/木质素纳米颗粒制备高性能多孔碳纤维电极

张 伟¹, 安兴业¹, 刘利琴¹, 龙垠荧¹, 张 昊¹, 曹海兵², 程正柏², 刘洪斌¹

(1. 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457;

2. 浙江景兴纸业股份有限公司, 浙江 平湖 314214)

摘 要: 以天然纤维为载体, 利用溶剂交换法将木质素纳米颗粒(LNPs)负载到纤维表面制备碳纤维电极材料, 研究碳纤维材料的形貌、比表面积、热稳定性、结晶性能、表面电荷和电化学性能。结果表明: 在 LNPs 与纤维的初始质量比为 1:10 时, 电极材料比电容最大, 为 7.88 F/g, 远高于未负载 LNPs 的电极材料比电容值(0.60 F/g); 在经过 10 000 次的循环测试(10 A/g)后, 电容保持率高达 93%。研究表明 LNPs 可有效提高复合碳纤维电极材料的比表面积和碳含量, 为木质素在能源领域中的高附加值利用提供了新途径。

关键词: 天然纤维; 木质素纳米颗粒; 比表面积; 生物质碳纤维; 电极材料; 电化学性能

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2145-12

网络出版时间: 2022-07-04



Preparation of High-Performance Porous Carbon Fiber Electrode from Natural Fiber and Lignin Nanoparticles

ZHANG Wei¹, AN Xingye¹, LIU Liqin¹, LONG Yinying¹, ZHANG Hao¹, CAO Haibing², CHENG Zhengbai², LIU Hongbin¹

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Zhejiang Jing Xing Paper Joint Stock Co., Ltd., Pinghu 314214, Zhejiang, China)

Abstract: Carbon fiber based electrodes were prepared by a solvent exchange method with natural cellulose fibers as versatile supports of lignin nanoparticles (LNPs) to uniformly *in-situ* load LNPs on the surface of fibers. The morphology, specific surface area, thermal stability, phase composition, structure and electrochemical performance of carbon fiber electrodes were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and electrochemical tests, respectively. The results show that the prepared carbon fiber based electrode has a maximum specific capacitance of 7.88 F/g at an initial mass ratio of LNPs to cellulose fiber of 1:10, which is greater than that of the control biomass carbon fiber (0.60 F/g) without loading LNPs. After 10 000-cycle test (10 A/g), the capacitance retention is still 93%. Also, LNPs loaded on the surface of fibers can effectively endow composite carbon fiber electrodes with a high specific surface area and a high carbon content, which can provides a possible path for the effective utilization of lignin in energy fields.

Keywords: natural cellulose fiber; lignin nanoparticles; specific surface area; biomass based carbon fiber; electrode material; electrochemical performance

能源问题是当今世界十分重要的一项议题^[1]。能源成本上升、环境污染、全球变暖等问题逐渐加

剧, 而现有的储能系统对能源的有效存储和利用效果不足^[2-3]。因此, 开发具有超高功率性能的储能

收稿日期: 2022-01-09。 修订日期: 2022-01-20。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1905904); 国家自然科学基金项目(32101470); 中国博士后基金项目(2021M692401); 浙江景兴纸业股份有限公司校企合作项目。

第一作者: 张 伟(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 安兴业(1988—), 男, 博士, 副教授;

刘洪斌(1977—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-01-09. Revised date: 2022-01-20.

First author: ZHANG Wei (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 1435048976@qq.com

Correspondent author: AN Xingye (1988—), male, Ph.D., Associate Professor;

LIU Hongbin (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: Xingye An (anxingye@tust.edu.cn);

Hongbin Liu (hongbin@tust.edu.cn)

装置,以缓解日益增长的能源需求和不断恶化的环境问题迫在眉睫^[4]。超级电容器作为一种重要的储能设施,因具有较高的功率密度、快速的充放电速度以及长久的循环寿命等优点而备受关注^[5–8]。在超级电容器的设计中,最为关键的因素是电极材料的选择^[9]。在众多电极材料中,碳材料因其纯度高、来源丰富、电导率高、物理化学稳定性好、价格便宜等优点而被广泛使用^[2]。

天然植物纤维作为自然界中来源最丰富的生物质材料,是当前用来制备生物质碳纤维材料的主要原料之一^[10–11]。因其具有可再生、可降解、绿色环保、价格低廉、资源丰富等众多优点,成为一种理想的碳源^[12]。目前利用未经修饰的天然纤维制备电极材料的研究相对较少,因为未经修饰的天然植物纤维具有比表面积小、孔容小、碳含量低等缺点^[12],这大大限制了其在生物质碳纤维材料中的应用。

木质素也是制备碳电极材料的前驱体之一^[13]。作为制浆造纸产业的主要副产物,全世界每年木质素的产量超过 6×10^7 t,但只有不到 10% 被利用,这不仅浪费了资源,而且污染了环境^[14]。而木质素具有较高的碳含量和大量苯环骨架,是一种理想的生物质碳材料前驱体,其高附加值利用成为近年来科学界关注的焦点^[14]。

木质素纳米颗粒(LNPs)作为木质素高附加值产品的纳米材料之一,近年来许多国内外科学家已对其制备方法和应用性能进行了系统研究^[15]。除具有木质素本身固有的物化性质(比如高碳含量)之外, LNPs 优异的纳米尺寸效应赋予其更多的特性,比如高比表面积等^[14]。一般所合成的 LNPs 直径尺寸范围在几十纳米到几百纳米之间^[16],其制备方法有超声法^[17]、机械处理法^[18]、溶剂交换法等^[19]。溶剂交换法具有操作简单、尺度可控、适用性高、形貌规则等优点,成为目前制备 LNPs 时最常用的方法^[20–21]。

当将 LNPs 和其它聚合物混合时,由于 LNPs 自身优异的纳米尺寸效应和物化特性,其能与聚合物基质进行高效均匀作用,形成性质增强的复合材料体系,从而进一步提高复合材料的整体性能(如力学性能、热稳定性等)^[22],这将进一步拓宽 LNPs 这一种纳米材料在催化材料^[23]、吸附材料^[24]、储能材料^[25]和生物医药^[26]等领域的应用范围。

尤其是近年来以纤维或木质素为基材进行电化学性能方面的研究越来越多,如锂金属电池的碳

骨架^[27]、有机电极材料^[28]、锂二次储能电池^[29]等。如 Lu 等^[28]研制出一种高性能木质素基有机负极材料 Li-lig,木质素在经过锂化处理之后,增加了材料的导电性,并且将其用于半电池和全电池中进行测试,研究发现在两种电池中复合材料均表现出高的初始库伦效率、高容量和优异的循环性能。

本研究将 LNPs 与天然纤维结合,天然纤维可以提供优质的载体,在其表面原位合成 LNPs 以构筑多层级结构生物质碳纤维材料,同时 LNPs 自身的高含碳量和高比表面积会赋予复合材料高碳含量和比表面积性能,将其应用在超级电容器等储能设备,以探究其电化学性能及其储能稳定性。以天然植物纤维为研究对象,利用溶剂交换法将 LNPs 原位合成到其表面,并对复合材料进行高温碳化处理,制备复合生物质碳纤维电极材料。假设 LNPs 在碳化过程中会在纤维表面形成一层多孔的碳层,由于 LNPs 具有高含碳量和高比表面积,因此会赋予生物质复合材料较高的比表面积和碳含量,从而进一步改善复合电极材料的电化学性能。本研究为木质素在超级电容器等储能元件领域中的高附加值利用提供了一条新途径,也为生物质基碳材料电化学性能的提高提供了一条新思路。

1 实验

1.1 材料

天然针叶木纤维、实验室碱法蒸煮制浆过程中自提的木质素、无水乙醇(分析纯)、 H_2SO_4 (分析纯)、聚四氟乙烯乳液(60%)、乙炔炭黑、不锈钢网、氮气(高纯, >99.9%)。

1.2 样品的制备

木质素的分级:参照文献中的方法对木质素进行分级处理^[20]。首先将实验室自提木质素溶于体积分数为 95% 的乙醇溶液中得到不溶解级分,再将该不溶解级分干燥后溶于体积分数为 80% 的乙醇溶液中得到溶解级分,进行真空干燥,记为 L80。

生物质碳纤维电极材料的制备:称取不同质量的纤维,分别加入到 50 mL 体积分数为 80% 的乙醇溶液中,并利用超声作用使纤维充分分散。随后称取 100 mg 的 L80 加入到该体系中(使木质素与纤维的质量比分别为 1:5、1:10、1:15、1:20 和 1:30),搅拌 60 min 使 L80 充分溶解。随后参考 Ma 等^[20]的方法制备 LNPs。在 400 r/min 的持续搅拌作用下

向该体系中滴加 250 mL 去离子水, 水的滴加速度为 5 mL/min。滴加完成后便得到负载 LNPs 的纤维复合材料。保持搅拌 12 h, 使纤维与 LNPs 的混合体系更加均匀, 随后对样品进行冷冻干燥处理。然后在管式炉中以 600 °C 的温度碳化 1 h, 碳化过程

在 N₂ 保护下进行。碳化后的样品分别用蒸馏水洗涤 3 次, 洗涤完后用烘箱进行干燥处理, 得到生物质碳纤维电极材料。同时, 对未负载 LNPs 的原始天然纤维和 LNPs 分别进行相同条件的碳化处理作为对照。各样品的制备条件如表 1 所示。

表 1 实验样品的制备条件
Table 1 Preparation conditions of experimental samples

Sample No.	Mass of lignin/mg	Mass of fibers/mg	Lignin to fiber mass ratio	LNPs loading capacity (recorded by mass of biomass carbon fiber electrode material)	Carbonized
1	0	500	0	0	No
2	0	500	0	0	Yes
3	100	500	1:5	13.6%	No
4	100	500	1:5	13.6%	Yes
5	100	1 000	1:10	7.1%	No
6	100	1 000	1:10	7.1%	Yes
7	100	1 500	1:15	5.2%	No
8	100	1 500	1:15	5.2%	Yes
9	100	2 000	1:20	3.6%	No
10	100	2 000	1:20	3.6%	Yes
11	100	3 000	1:30	2.5%	No
12	100	3 000	1:30	2.5%	Yes
13	100	0			No
14	100	0			Yes

1.3 性能与表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析 对样品 1、样品 2、样品 4、样品 5、样品 6、样品 8、样品 10、样品 12、样品 13、样品 14 使用进行 SEM 分析。先将各样品进行 3 次喷金处理, 随后使用 JSM-IT300LV 型扫描电子显微镜对样品形貌进行观察。

1.3.2 比表面积测定 利用 BELSORP-max 型比表面积及孔径分析仪通过 N₂ 物理吸附对样品 2 和样品 6 进行测定。首先对样品进行预处理, 处理条件为 200 °C 脱气 8 h, 随后进行氮气吸附脱附测试。分别利用 BET 方法和 DFT 方法对样品的比表面积和孔径分布情况进行计算。

1.3.3 热稳定性分析 利用 SDT650 型同步热分析仪对样品 1、样品 5 进行热稳定性测试。称取 5~10 mg 的样品升温到 600 °C 进行测试, 升温速度为 10 °C/min, 测试过程在 N₂ 氛围中进行。

1.3.4 X 射线衍射(XRD)分析 对样品 2 和样品 6 采用 D8 型 X 射线衍射仪进行测试, 辐射源为 Cu 靶 K_α 线, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$, $2\theta=10^\circ\text{--}60^\circ$, 扫描速率为 5 (°)/min。

1.3.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析 为了分析样品中的元素构成和元素存在的结构形态, 对样品 2 和样品 6 采用 Escalab 250Xi+型 X 射线光电子能

谱仪进行 XPS 测试, 激发源为 Al-K_α 射线。

1.3.6 Fourier 转换红外线光谱(FTIR)分析 10 000 次充放电测试前后 对样品 6 进行了 FTIR 测试。称取 1 mg 的样品 6 与 100 mg 的溴化钾混合研磨, 然后采用 FTIR-650 分光光度计进行测试, 范围为 500–4 000 cm⁻¹。

1.4 电化学性能测试

对各碳化样品进行电化学性能的测试。首先按 8:1:1 的质量比将生物质碳纤维材料、乙炔黑和聚四氟乙烯进行混合, 然后将其涂覆在不锈钢网上, 并且在 80 °C 的烘箱中干燥 12 h。完全干燥后的电极在 10 MPa 的压力下进行压片得到碳材料电极片。

本实验的电化学性能在 CHI660 型电化学工作站中采用三电极体系进行测试, 工作电极为各碳化样品电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂片电极。以 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液为电解质对各样品进行恒电流充放电测试(GCD)、循环伏安测试(CV)和电化学阻抗测试(EIS)。通过恒电流充放电曲线对样品的比电容进行计算^[30]:

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

式中: C_s 为样品的质量比电容, F/g; I 为放电电流, A; m 为活性物质的质量, g; ΔV 为电位窗口, V; Δt 为放电时间, s。

2 结果与讨论

2.1 生物质碳纤维电极材料的制备机理

将天然纤维原料加入到乙醇溶液中分散均匀后向该体系加入木质素并使木质素溶解完全。天然纤维表面最主要的基团是羟基,而木质素结构中富含酚羟基、羧基、芳香环等基团,这使得其很容易与纤维之间形成氢键或 van der Waals 力等作用而被吸附到纤维表面^[31–32]。在吸附初期,在剪切力的作用下,由于木质素分子链与纤维表面产生静电吸附作用、氢键作用和 van der Waals 力而被吸附到纤维表面。并且随着剪切力的作用,越来越多的木质素分子链被吸附到纤维表面,直到达到吸附平衡。

然后再向该体系中滴加去离子水,水这种非木质素溶解体系的溶剂使得原体系的界面化学发生改变。这使得吸附在纤维表面的木质素芳香族大分子骨架以纤维表面的基团为核心,通过氢键作用、 π - π 作用、van der Waals 力和疏水作用等作用力自发聚合在一起,在剪切力作用下逐渐成核增长,并逐渐在纤维表面自组装成 LNPs,从而形成 LNPs/天然纤维复合体^[33], LNPs 具有较高的碳含量和较大的比表面积^[34], LNPs 这些优异的性能使得制得的 LNPs/天然纤维复合体材料具有更高的碳含量和比表面积。

在随后的碳化过程中,天然纤维被碳化成为碳纤维的同时,其表面所负载的 LNPs 也被碳化。由于高温作用,复合材料产生一定的孔隙结构,并且不同的生物质材料具有不同的结构特征和化学成分^[2]。生物质材料的初始结构往往会直接影响碳化后的结构,并且在碳化过程中,不同的化学成分热解过程也不完全相同,因此这也会使得不同的生物质材料在碳化过程中产生不同的孔隙结构。因此,在碳化过程中,天然纤维与 LNPs 会产生不同的孔隙结构。此外,在碳化过程中, LNPs/天然纤维复合材料中大量的有机物质会挥发出来,部分有机物会对 LNPs 产生粘连包覆作用,使得 LNPs 与 LNPs 之间、LNPs 与纤维之间结合的更加牢固。因此,碳化过程会使 LNPs 在纤维表面形成一层牢固的多孔碳层,这将进一步增大所得生物质碳纤维材料的碳含量和比表面积。而碳含量的增加有利于材料的石墨化程度和电化学性能,比表面积的增大有利于改善生物质碳电极材料对电解液离子的吸附容量和离子传输速率^[35]。为此,提出以下实验假设:1) LNPs 的高比表面积和孔隙结构使得生物质碳纤维

电极材料具有很高的离子吸附容量和电解质离子传输速率,进而可以提高复合材料整体的电化学性能;2) LNPs 的高含碳量会增加复合材料整体的含碳量进而使得生物质碳纤维电极材料具有良好的导电性。

2.2 生物质碳纤维电极材料的微观形貌

图 1 为在 SEM 下观察到的各样品的微观形貌图。图 1a 为原始纤维的 SEM 照片,可以看出,原始纤维表面没有类似于 LNPs 球状形貌的颗粒状物质。图 1b 为原始纤维经过碳化后的 SEM 照片,可以看出在经过碳化后,纤维的整体结构并没有被破坏,其管状形态得到了很好的保留。这为纤维负载 LNPs 后在碳化过程中保持材料的结构完整性奠定了基础。

图 1c 为溶剂交换法制备的 LNPs 的 SEM 照片,可以看出, LNPs 形貌均匀,尺寸较为均一。图 1d 为碳化后的 LNPs 的 SEM 照片,可以看出, LNPs 在经过高温碳化后尽管保留了原始纳米球状形貌,但产生了很明显的聚集现象。图 1e、图 1f 为木质素与纤维的质量比为 1:10 时制备的生物质纤维材料(样品 5)的 SEM 照片,可以看出, LNPs 在天然纤维表面大量生长,而且 LNPs 尺寸形貌较为均匀,证明此原位负载 LNPs 的方法是可行的。

图 2 为不同木质素与纤维的质量比的生物质碳材料的 SEM 照片。图 2a 和图 2b 展示了样品 6 的 SEM 照片,可以看出,在经过碳化后, LNPs 仍然与纤维结合良好。此外,与图 1f 相比,碳化之后的 LNPs 形成的碳纳米颗粒具有比碳化之前更大的尺寸,这可能因为是在碳化过程中有机物附着在纤维与 LNPs 表面并对 LNPs 产生包覆,这也使得 LNPs 与纤维表面结合的更加牢固;同时 LNPs 在纤维表面会形成一层碳层,有利于提升复合材料整体的电化学性能。

图 2c–图 2f 展示了样品 4、样品 8、样品 10、样品 12 的 SEM 照片,可见,样品 4 纤维表面负载的 LNPs 最多,而样品 12 纤维表面负载的 LNPs 最少,并且随着纤维加入量的增加,单根纤维表面所负载的 LNPs 逐渐减少。由图 2c 可见,当 LNPs 含量多时,不利于其在天然纤维表面的固着和分散,当 LNPs 含量较少时(见图 2d–图 2f), LNPs 对纤维材料的表面增强作用减弱,这都会对生物质碳纤维材料的电化学性能产生不利影响。此外,所有负载 LNPs 的生物质碳纤维材料在碳化过程中均没有出现 LNPs 的团聚现象,说明经过表面负载后,可以在一定程度上缓减 LNPs 的聚集。

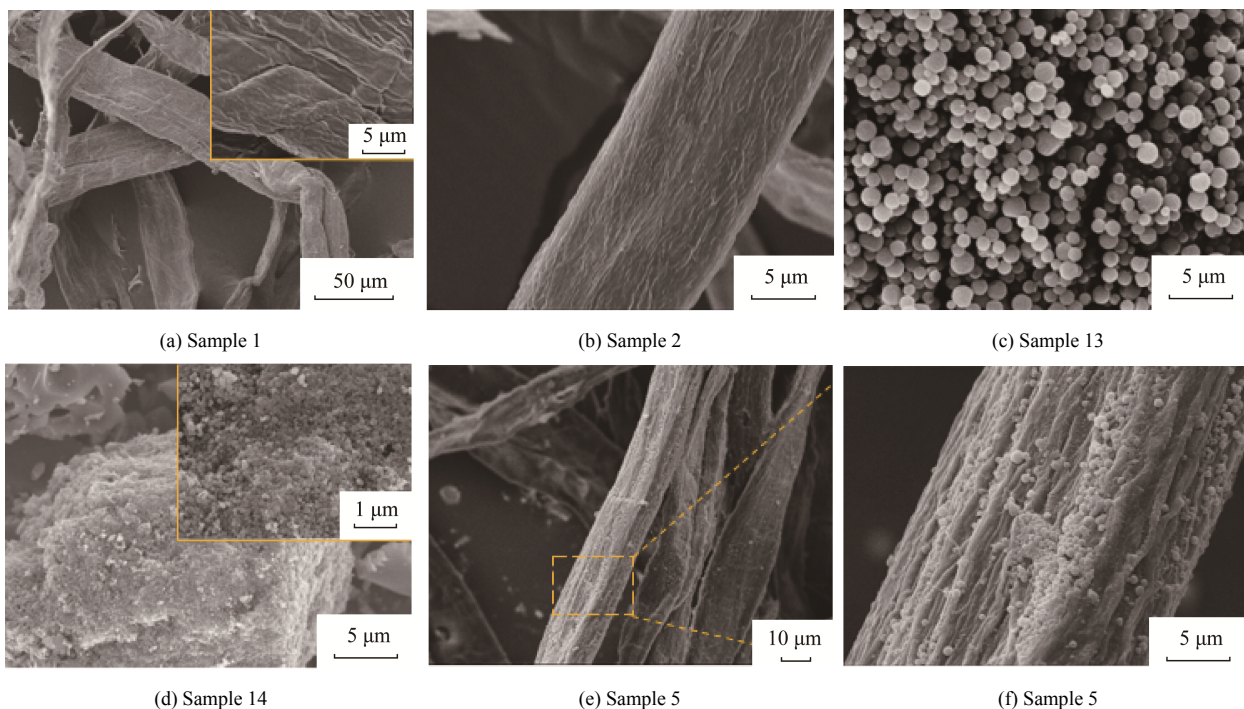


图 1 样品 1、样品 2、样品 13、样品 14、样品 5 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of sample 1, sample 2, sample 13, sample 14 and sample 5

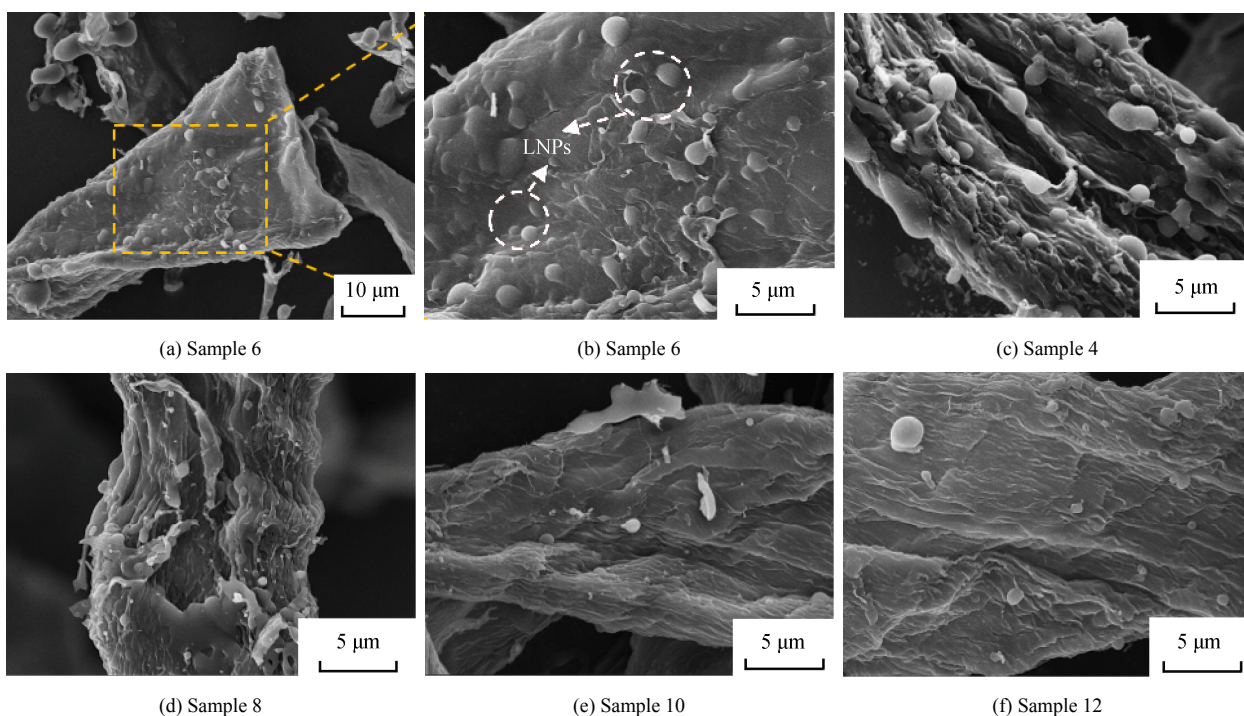


图 2 样品 6、样品 4、样品 8、样品 10、样品 12 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of sample 6, sample 4, sample 8, sample 10 and sample 12

2.3 生物质碳纤维电极材料的比表面积与孔隙结构

图 3a 和图 3b 分别展现了样品 2 和样品 6 的吸附-脱附曲线和孔隙特性。图 3a 展示出在相同的相对压力下, 样品 2 的吸附量明显低于样品 6 的, 这

表明样品 2 的比表面积远低于样品 6。这证明了 LNP 的加入会增加碳纤维材料的比表面积。此外, 样品 6 的等温线说明其在相对压力很低的情况下 N_2 吸附量迅速上升, 表明样品 6 存在较多的微孔^[36], 而样品 2 并未展现出微孔结构的特征。此外, 样

品 6 在相对压力在 0.5 以上时产生了滞后环,这说明该样品存在一定的介孔^[37]。这可能是在碳化过程中,由于高温作用,复合材料产生了较多的孔结构。

图 3b 展示了 2 种样品的孔径分布情况,可以看出,样品 6 存在大量的微孔(集中在 1~2 nm)和介孔(集中在 2~6 nm)。而样品 2 没有微孔结构,只存在孔径大范围分布的介孔结构。两种样品的孔特性如表 2 所示,可见,样品 2 的孔结构全部由介孔提供(与孔径分布曲线一致)。微孔结构有利于增加材料的比表面积,进而增加材料的比电容^[36]。因此,样品 2 的全介孔结构也导致其比表面积很低,这将直接导致其比电容低下。由表 2 还可见,

样品 6 比表面积可达 313.0 m²/g, 远高于样品 2 的 2.1 m²/g, 这是由 LNPs 本身较高的比表面积所造成的。此外,样品 6 的微孔结构导致其具有比样品 2 更高的孔容。这种微孔与介孔的结合也使样品 6 具有比样品 2 更加优异的电化学性能。

2.4 生物质碳纤维电极材料的热稳定性

图 4 为样品的热重曲线。由图 4a 可见,样品 6 的质量损失可分为 30~100 °C, 280~390 °C, 390~600 °C 这 3 个阶段。第 1 阶段主要是由于水的蒸发以及部分化合物的挥发所造成的;第 2 阶段,样品 6 大量受热分解,到 390 °C 时第 2 阶段的受热分解基本完成;第 3 阶段从温度为 390 °C 时开始,并且到 600 °C 左右时大致分解完全。

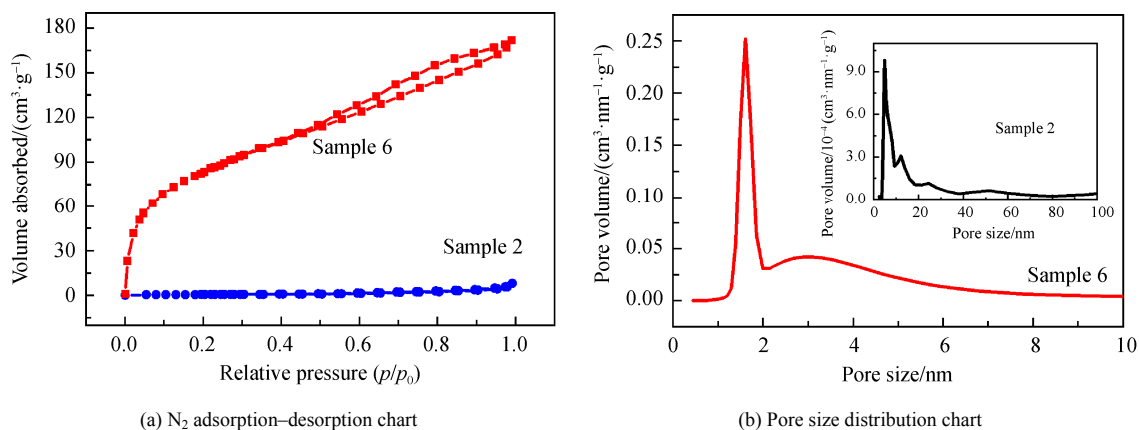


图 3 样品 2 和样品 6 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption chart and pore size distribution chart of sample 2 and sample 6

表 2 生物质碳纤维电极材料的孔特性

Table 2 Pore properties of biomass carbon fiber electrode material

Sample ID	Total SSA/(m ² ·g ⁻¹)	SSA of micropores/(m ² ·g ⁻¹)	SSA of mesoporous/(m ² ·g ⁻¹)	Total Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore volume of micropores/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore volume of mesoporous/(cm ³ ·g ⁻¹)
2	2.1	0	2.1	0.012 7	0	0.011 7
6	313.0	134.1	178.9	0.265 8	0.061 1	0.204 7

SSA is specific surface area

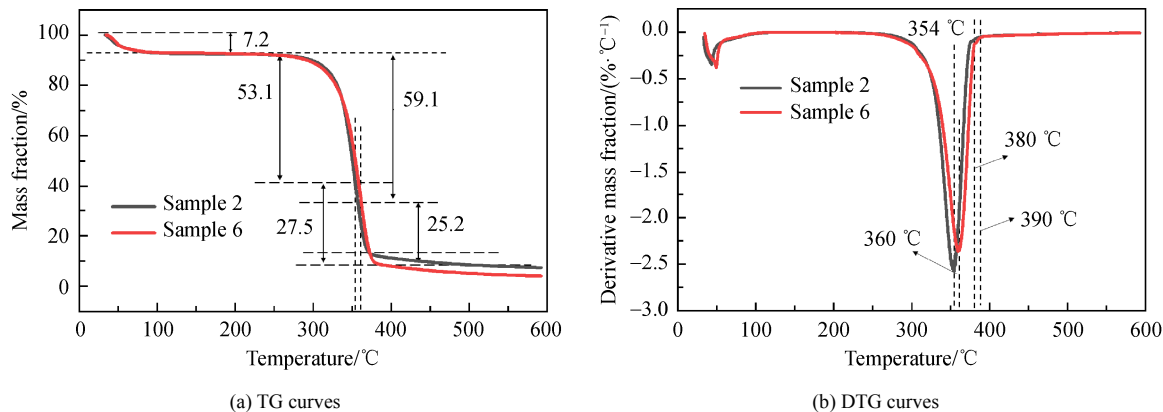


图 4 样品 2 和样品 6 的热重曲线
Fig. 4 Thermogravimetric curves of sample 2 and sample 6

样品 2 第 1 阶段的分解过程和样品 6 的第 1 阶段的分解过程基本相同, 第 2 阶段样品 2 的最大质量损失在 354 °C 左右, 略低于样品 6。在样品 2 受热分解的第 2 阶段, 温度达到 380 °C 时到达第 2 阶段最终分解温度, 低于样品 6 的 390 °C。这表明 LNP 的加入对样品的热稳定性有一定的提高作用, 这可能是因为 LNP 赋予复合材料较高的含碳量, 在加热的过程中, H、O 等元素挥发, C 元素得以保留使得复合材料具有较高的热稳定性。

2.5 生物质碳纤维电极材料的石墨化程度与化学结构

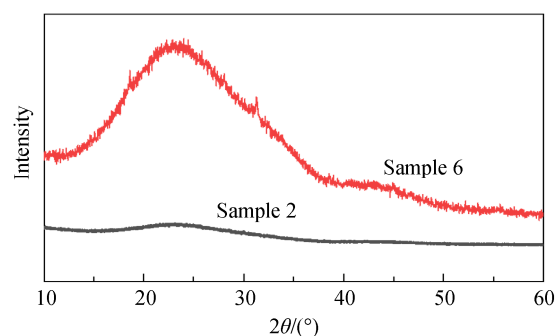
为了进一步分析 LNP 的负载对所制得生物质碳纤维电极材料石墨化程度的影响, 对相关样品也进行了 XRD 分析, 如图 5a 所示。由图 5 可知样品 2 和样品 6 均存在 2 个峰, 两峰的角度分别为 $\sim 23^\circ$ 和 $\sim 43^\circ$, 这与石墨碳结构的(002)晶面与(100)晶面相吻合^[30, 38]。样品 6 的 2 个特征峰与样品 2 相比显得更加突出, 这表明样品 6 的石墨化程度更高^[39], 这也说明 LNP 的加入能提高材料整体的石墨化程度, 这对生物质碳纤维材料的导电性是有利的, 这可能是由 LNP 自身的高含碳量所造成的。

生物质碳材料在长时间的充放电后的物化特性保持性也是十分重要的因素。为此, 测试了样品 6 在 10 000 次充放电前后的 FTIR, 如图 5b。可以看出, 在经过 10 000 次充放电测试前后 FTIR 各谱带的位置和大小并没有发生明显变化, 这说明复合材料在经过 10 000 次充放电后化学结构并没有发生改变。FTIR 谱中 3 458 cm^{-1} 处的谱带归因于脂肪结构中的 O—H 伸缩; 2 921 cm^{-1} 处则与甲基的 C—H 振动有关; 1 635 cm^{-1} 处和 1 400 cm^{-1} 处与芳香环的振动有关, 1 072 cm^{-1} 处的谱带是由 C—O 振动引起的^[13, 21]。这些谱带的存在也进一步证明 LNP 被成功的负载到天然纤维表面。

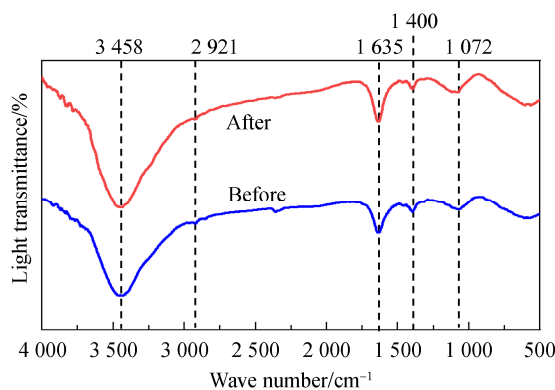
2.6 生物质碳纤维电极材料的元素成分

为了探究生物质碳纤维电极材料的元素构成, 对样品 2 和样品 6 进行了 XPS 测试, 如图 6a—图 6g。从图 6a 可以看出, 样品 6 和样品 2 在结合能分别为 284.5 eV 和 532.3 eV 处均有明显的特征峰, 这分别对应 C1s 和 O1s 元素。此外, 2 种样品在 399.4 eV 处均有 1 个弱峰, 对应 N1s 元素。图 6b—图 6g 展示了样品 2 和样品 6 的高分辨 C1s、O1s 和 N1s 谱, 可以看出, 2 种样品的 C1s 谱均可以分成 3 个峰, 样品 2 的 3 个峰分别对应于 C—C (284.6 eV), C—O (286.3 eV), C=O (288.7 eV); 样品 6 的 3 个

峰分别对应于 C—C (284.8 eV), C—O (285.9 eV), C=O (289.2 eV)^[40]。2 种样品的 O1s 谱均可以分成 2 个峰, 样品 2 和样品 6 的 2 个峰均对应于 C=O (531.9 eV) 和 O=C—O—C=O (533.3 eV)^[41]。2 种样品的 N1s 谱均可以分成 2 个峰, 样品 2 的 2 个峰分别对应于吡啶氮(N-5, 399.4 eV) 和四价氮(N-Q, 401.0 eV); 样品 6 的 2 个峰分别对应于 N-5 (399.4 eV), N-Q (400.3 eV)^[42]。N-5 有利于改善材料的表面润湿性; N-Q 可以降低电子转移电阻, 提高电导率^[30]。



(a) XRD spectra of sample 2 and sample 6



(b) FTIR spectra of sample 6 before and after 10 000 cycle

图 5 样品 2 和样品 6 的 XRD 和 FTIR 谱
Fig. 5 XRD patterns and FTIR spectra of sample 2 and sample 6

生物质碳材料在经过长时间的充放电后其体积变化和元素变化也是很重要的。为此, 将样品 6 用作电极进行 10 000 次的循环测试后测其 XPS, 并与充放电测试前的样品的 XPS 进行比较, 如图 6h。可以看到, 样品 6 在循环前后结合能分别为 284.4 eV 和 532.3 eV 左右处均存在明显的特征峰, 这分别对应 C1s 和 O1s 元素。C1s 元素在经过 10 000 次循环测试后由 81.3% 变为 45.1%, 而 O1s 由测试前的 14.3% 变为 36.2%, 说明在充放电测试过程中电极材料发生了氧化还原反应, 但测试过程并未发现复合材料体积的变化。

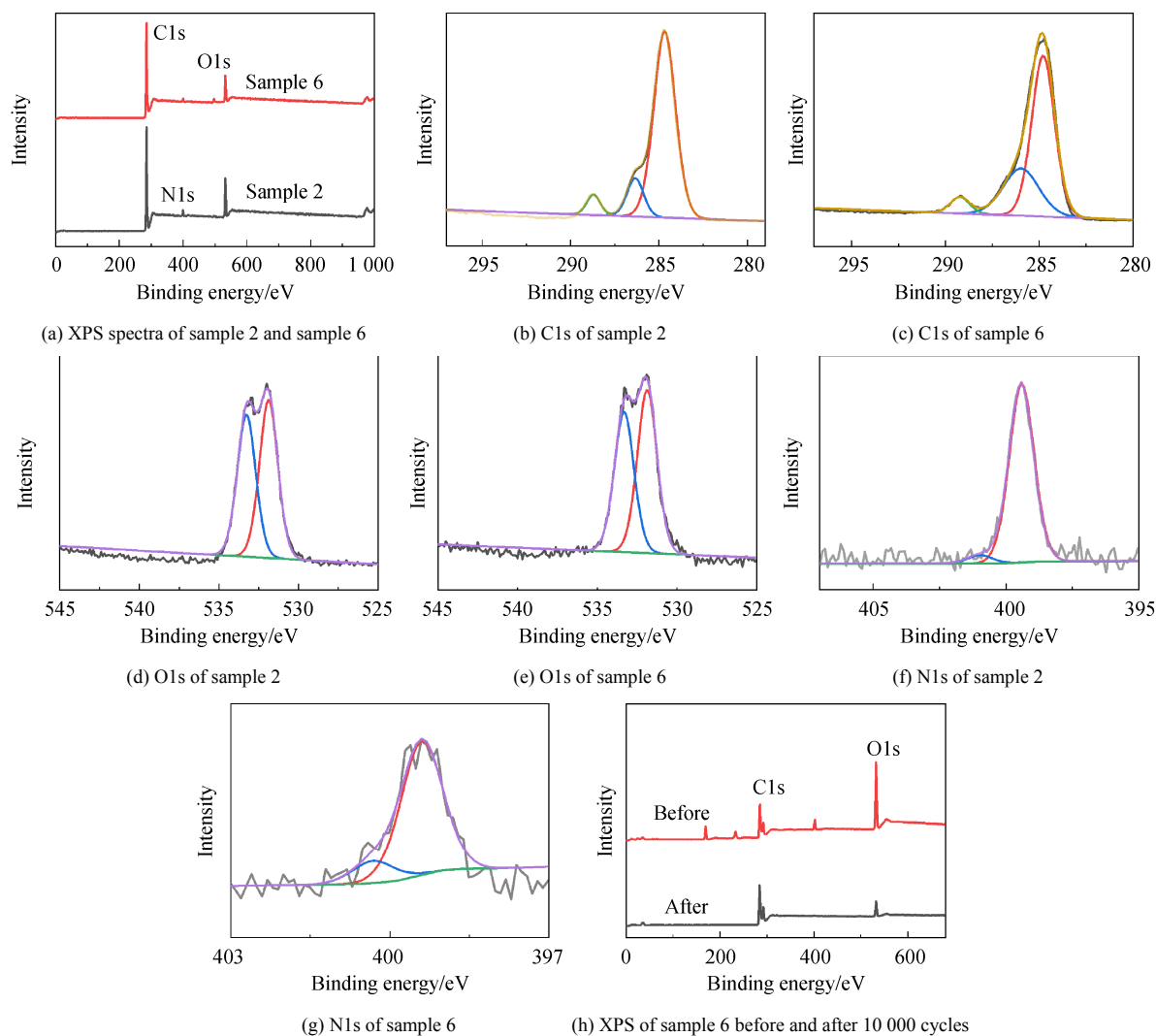


图6 样品2和样品6的XPS

Fig. 6 XPS spectra of sample 2 and sample 6

N-5 可以对复合材料的表面湿润性产生正面影响从而提供额外的赝电容；而 N-Q 由于其自身的特性，为复合材料提供了正电荷，此外它也可作为电子受体，使得生物质碳纤维材料的离子转移电阻降低，进而提高材料整体的导电性^[30]。表3展示了样品2和样品6这两种样品的N1s含量分析和各元素组成。由表3可见，样品2的N-5含量为95.5%，高于样品6的85.8%，N-Q含量为4.5%，低于样品6的14.2%。样品6的高N-Q含量使得其具有更低的离子转移电阻，进而具有更高的导电性，这得益于LNPs自身的高含碳量与高比表面积。此外，为了探究生物质碳纤维电极材料的元素来源，对样品2、样品6、样品14做了元素含量分析。由表3可见，样品2的含碳量为82.2%，样品14的碳含量为91.9%，这也说明LNPs具有高含碳量。因此对纤维负载LNPs后得到的样品6的含碳量高达

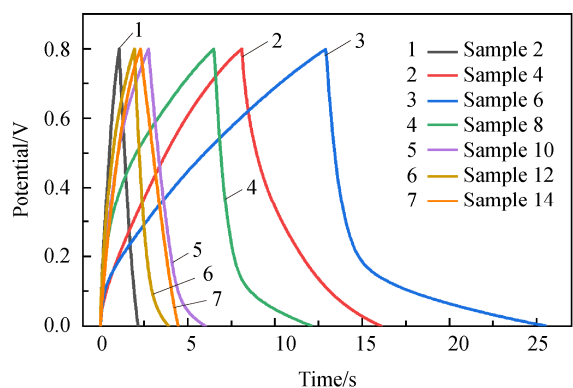
88.9%。此外，由于生物质原料自身的特性，天然纤维和LNPs中都存在部分杂原子(O、N、P、S)，并且在复合材料中得到了较好的保留，这对电极材料的电化学性能是有益的^[43]。

表3 生物质碳纤维电极材料的N1s含量与各元素组成
Table 3 Mass fraction (w) of N1s and elemental composition of biomass carbon fiber electrode materials

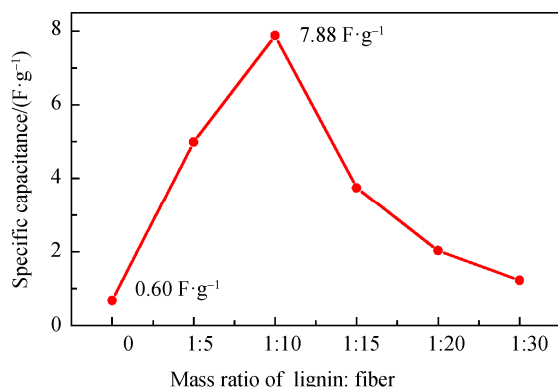
Sample No.	w (N1s)/%		w /%				
	N-5	N-Q	C	O	N	P	S
2	95.5	4.5	82.1	13.6	3.4	0.5	0.4
6	85.8	14.2	88.9	7.7	3.0	0.2	0.2
14			91.9	4.8	2.3	0.3	0.7

2.7 生物质碳纤维电极材料的电化学性能

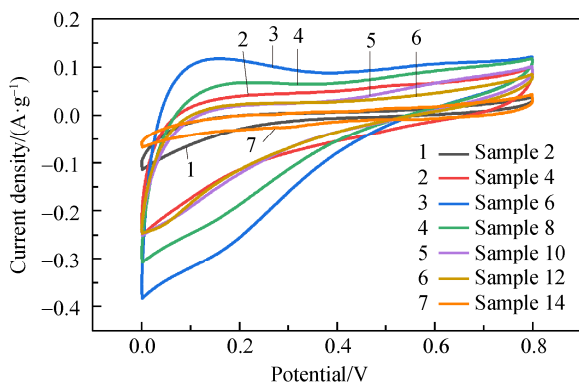
为了评估LNPs的加入对生物质碳纤维电极材料电化学性能的影响，对材料进行了电化学测试。图7a为各样品在0.5 A/g的电流密度下的GCD曲



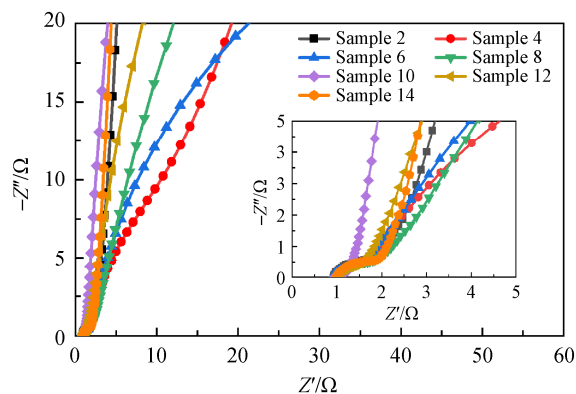
(a) GCD curves of each sample at 0.5 A/g



(b) Specific capacitance of each sample at 0.5 A/g



(c) CV curves of each sample at 0.5 A/g



(d) Nyquist plots of each sample

图 7 各样品的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of each sample

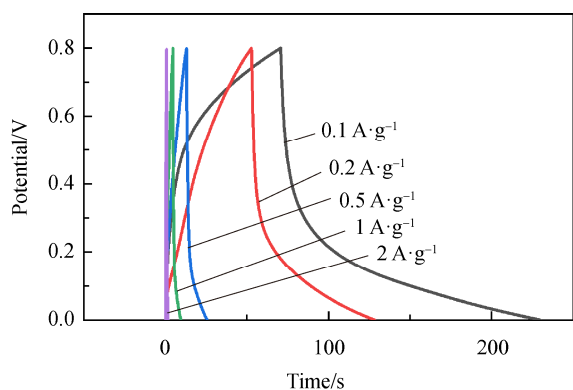
线。GCD 测试过程中充放电时间可以间接表示比电容。从图 7a 可以看出, 各负载 LNP 的样品 4—样品 12 的比电容均明显大于未负载 LNP (样品 2) 的, 这也进一步说明 LNP 的加入有利于提高复合材料整体的比电容。这是因为 LNP 赋予了碳纤维材料较高的比表面积, 复合材料在碳化后产生更多的微孔和介孔结构, 使得生物质复合材料的离子吸附容量和离子传输速率大大提高, 进而提高了复合材料的比电容^[35-36]。

图 7b 展示了各样品在 0.5 A/g 的电流密度下的比电容。结合图 7a 可知, 纯 LNP (样品 14) 的比电容为 1.34 F/g, 并且当木质素与纤维的质量比分别为 1:5、1:10、1:15、1:20 和 1:30 时, 其对应的比电容分别为 4.99、7.88、3.75、2.03 和 1.22 F/g。并且当木质素与纤维的质量比为 1:10 时, 复合材料 (样品 6) 的比电容最大。此外, 各负载 LNP 的生物质碳纤维电极材料的比电容均高于未负载 LNP 的 (0.60 F/g), 这也说明 LNP 的加入能提高纤维材料的比电容, 这可能是二者产生了协同作用, 因此, 比电容高于二者各自的电容。

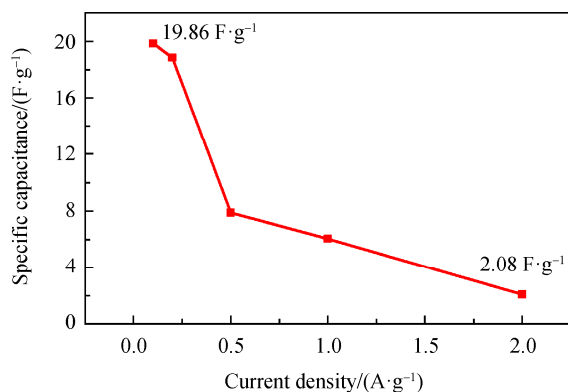
图 7c 为各样品在 0~0.8 V 的窗口下以 5 mV/s 的扫描速率进行的 CV 测试。材料的比电容大小也可以由 CV 测试曲线所围成的封闭图形的面积进行表示^[44]。从图 7c 可以看出, 各负载了 LNP 的样品 (样品 4—样品 12) 的比电容均大于未负载 LNP 的样品 2 和纯 LNP 样品 14, 而且样品 6 的比电容最高, 这与 GCD 测试结果一致。

图 7d 为各样品在 0.01 Hz~10 kHz 间的交流阻抗谱。在低频区, 该曲线均近似垂直于实轴, 这表明各样品均具有理想的电容性^[45]。此外, 交流阻抗曲线与实轴的交点可以表示等效串联电阻 (R_s)^[46, 47]。可以看出, 所有样品的 R_s 值都仅为 1 Ω 左右, 这表明材料的电阻很低。此外, 高频区半圆的直径代表电荷转移电阻 (R_{ct})^[48]。而各样品的 R_{ct} 都很小, 说明各样品的导电性都很高^[49]。此外, 样品 4—样品 12 的 R_{ct} 都小于样品 2 的, 这表明 LNP 的加入能减小生物质碳纤维材料的电荷转移电阻, 增加材料的导电性。

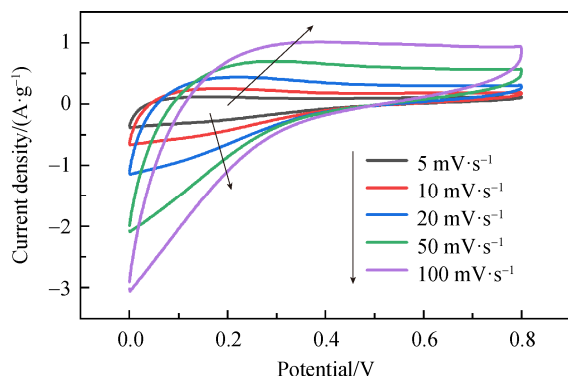
对样品 6 进行了倍率性能测试以进一步探究其电化学行为, 如图 8 所示。图 8a 为样品 6 在 0.1~2.0 A/g 下的 GCD 曲线。图 8a 显示样品 6 在放电过程出现了明显的电压降行为, 这是由于复合材料的内阻较高所导致的。尽管 LNP 的加入降低了碳纤维复合材料整体的电阻, 但是由于复合材料



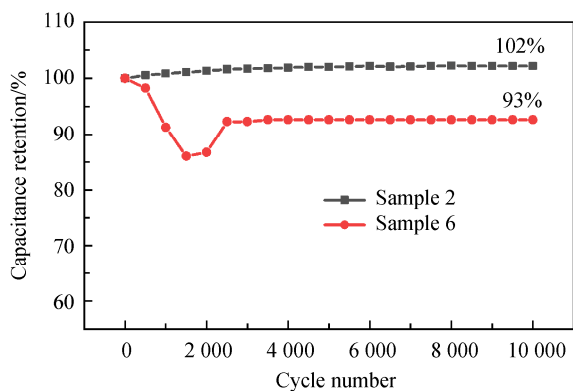
(a) GCD curves of sample 6 at different current densities



(b) Specific capacitance of sample 6 at different current densities



(c) CV curves of sample 6 at different scanning rates



(d) Cyclic performance of sample 2 and sample 6

图8 样品2和样品6的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical properties of sample 2 and sample 6

并未进行进一步的孔隙处理,因此该效果并不是很显著,还需利用活化等手段对其进行进一步的优化改进。图8b为样品6所对应的比电容。由图8b可见:当电流密度从0.1 A/g增大到2 A/g时,比电容从19.86 F/g下降到2.08 F/g,因此该材料不适用于需要较大功率充放电的场合。图8c展示了样品6在5~100 mV/s下的CV曲线,其结果与GCD测试结果一致。这可能是因为虽然LNPs的加入赋予了生物质复合材料较高的比表面积和孔隙率,但由于复合材料没有进行进一步的孔隙优化,因此其孔结构仍不理想,电解质离子无法在其内部快速扩散和迁移,这也使得复合材料的倍率性能并不是很优秀。

对生物质碳材料来说,其循环稳定性也是一个十分重要的指标。为此,对样品2和样品6在10 A/g下进行了10 000次充放电测试,如图8d所示。从图8d可以看出,样品6的电容保持率为93%,并且电容保持率出现了一个明显的先下降后上升的趋势。起初的下降可能是因为不可逆氧化还原反应中的表面官能团等的电荷消耗所致,而随后的上升阶段可能是因为随着循环圈数的增加,材料变得更加稳定,其电化学性质被逐渐激活^[50-51]。而样品2由于没有负载LNPs,因此其表面官能团只由纤维自身提供,使得其活性基团的量少于样品6,这也使得样品2并没有出现循环过程中电容保持率先下降后上升的过程。此外,样品6的稳定性略低于样品2,这可能也是因为LNPs的加入为复合材料带来了更多的活性基团,其测试过程中的电荷消耗使得样品6的电容保持率略低于样品2。与此同时,样品6的比电容远高于样品2的,导致其在电解液环境中所进行充放电测试的时间更长,二者共同作用使其在经过10 000次循环后电容保持率会略低于样品2的。

3 结论

以天然植物纤维作为LNPs的优良载体,通过溶剂交换法将LNPs原位合成到天然植物纤维表面,经碳化后得到高性能生物质碳纤维电极材料,结论如下。

1)利用LNPs的高比表面积和高含碳量制备出具有较高比表面积和含碳量的复合生物质碳纤维电极材料。其比表面积可达312.97 m²/g,远高于未负载LNPs的碳纤维材料的2.11 m²/g;含碳量可达88.92%,高于未负载LNPs的碳纤维材料的82.17%。

2) 所制备的生物质碳纤维材料在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 7.88 F/g, 而相同条件下制备的未负载 LNPs 的生物质纤维碳电极材料比电容仅为 0.60 F/g, 前者是后者的 13 倍。此外, 所制备的生物质碳纤维电极材料在经过 10 000 次的循环测试 (10 A/g) 后, 电容保持率高达 93%。

3) LNPs 的加入对天然纤维基碳材料的电化学性能有提高作用, 同时, LNPs 在改善天然纤维基碳电极材料电化学性能方面具有巨大的应用潜力和应用优势, 为木质素在能源领域中的高附加值利用提供了新途径。

参考文献:

- [1] ZHAO C, ZHENG W. A Review for Aqueous Electrochemical Supercapacitors[J]. *Front Energy Res*, 2015(3): 1–11
- [2] ABIOYE A M, ANI F N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 52: 1282–1293.
- [3] AFIF A, RAHMAN S M, TASFIAH AZAD A, et al. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review[J]. *J Energy Storage*, 2019, 25: 100852.
- [4] SK M M, YUE C Y, GHOSH K, et al. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2016, 308: 121–140.
- [5] 李祥业, 白天娇, 翁昕, 等. 电纺聚丙烯腈基碳纳米纤维在超级电容器中的应用[J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3314–3329.
LI Xiangye, BAI Tianjiao, WENG Xin, et al. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2021, 40(6): 3314–3329.
- [6] 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. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2019, 38(1): 404–420.
- [7] WANG Z, CARLSSON D O, TAMMELA P, et al. Surface modified nanocellulose fibers yield conducting polymer-based flexible supercapacitors with enhanced capacitances[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7563–7571.
- [8] 赵杰, 郭月, 沈楨, 等. 高倍率容量层状双金属氢氧化物超级电容材料的研究进展[J]. *化工学报*, 2020, 71(11): 4851–4872.
ZHAO Jie, GUO Yue, SHEN Zhen, et al. *CIESC J (in Chinese)*, 2020, 71(11): 4851–4872.
- [9] KHOSROZADEH A, DARABI M A, XING M, et al. Flexible Electrode Design: Fabrication of freestanding polyaniline-based composite films for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(18): 11379–11389.
- [10] MA X, DING C, LI D, et al. A facile approach to prepare biomass-derived activated carbon hollow fibers from wood waste as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4743–4755.
- [11] SU X, LI S, JIANG S, et al. Superior capacitive behavior of porous activated carbon tubes derived from biomass waste-cottonier strobili fibers[J]. *Adv Powder Technol*, 2018, 29(9): 2097–2107.
- [12] SU X, CHENG M, FU L, et al. Superior supercapacitive performance of hollow activated carbon nanomesh with hierarchical structure derived from poplar catkins[J]. *J Power Sources*, 2017, 362: 27–38.
- [13] LIU T, REN X, ZHANG J, et al. Highly compressible lignin hydrogel electrolytes via double-crosslinked strategy for superior foldable supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2020, 449: 227532.
- [14] 王帅, 甘林火, 吕丽. 木质素基介孔碳材料的制备及应用进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3720–3729.
WANG Shuai, GAN Linhuo, LV Li. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2019, 38(8): 3720–3729.
- [15] LI H, DENG Y, LIU B, et al. Preparation of nanocapsules via the self-assembly of kraft lignin: a totally green process with renewable resources[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(4): 1946–1953.
- [16] BEISL S, MILTNER A, FRIEDL A. Lignin from micro- to nanosize: production methods[J]. *Int J Molecular Sci*, 2017, 18(6): 1244.
- [17] GILCA I A, POPA V I, CRESTINI C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication[J]. *Ultrason Sonochem*, 2015, 23: 369–375.
- [18] NAIR S S, SHARMA S, PU Y, et al. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(12): 3513–3520.
- [19] LIEVONEN M, VALLE-DELGADO J J, MATTINEN M, et al. A simple process for lignin nanoparticle preparation[J]. *Green Chem*, 2016, 18(5): 1416–1422.
- [20] MA M, DAI L, XU J, et al. A simple and effective approach to fabricate lignin nanoparticles with tunable sizes based on lignin fractionation[J]. *Green Chem*, 2020, 22(6): 211–217.
- [21] PANG T, WANG G, SUN H, et al. Lignin fractionation for reduced heterogeneity in self-assembly nanosizing: toward targeted preparation of uniform lignin nanoparticles with small size[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(24): 9174–9183.
- [22] 熊福全, 韩雁明, 王思群, 等. 纳米木质素的制备及应用研究现状[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(12): 156–161.
XIONG Fuquan, HAN Yanming, WANG Siqun. *Polym Mater Sci Eng (in Chinese)*, 2016, 32(12): 156–161.
- [23] CHEN S, WANG G, SUI W, et al. Novel lignin-based phenolic nanosphere supported palladium nanoparticles with highly efficient catalytic performance and good reusability[J]. *Ind Crops Prod*, 2020, 145: 112164.
- [24] DAI L, LI Y, LIU R, et al. Green mussel-inspired lignin magnetic nanoparticles with high adsorptive capacity and environmental friendliness for chromium(III) removal[J]. *Int J Biolog Macromol*, 2019, 132: 478–486.
- [25] ZHAO H, WANG Q, DENG Y, et al. Preparation of renewable lignin-derived nitrogen-doped carbon nanospheres as anodes for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(81): 77143–7715.
- [26] DAI L, LIU R, HU L, et al. Lignin nanoparticle as a novel green carrier for the efficient delivery of resveratrol[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(9): 8241–8249.
- [27] JIN C, SHENG O, CHEN M, et al. Armed lithium metal anodes with functional skeletons[J]. *Mater Today Nano*, 2021, 13: 100103.
- [28] LU G, ZHENG J, JIN C, et al. Lithiated aromatic biopolymer as high-performance organic anodes for lithium-ion storage[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 127454.
- [29] JIN C, NAI J, SHENG O, et al. Biomass-based materials for green lithium secondary batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(3): 1326–1379.
- [30] SHANG Z, AN X, ZHANG H, et al. Houttuynia-derived

- nitrogen-doped hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2020, 161: 62–70.
- [31] SIPONEN M H, LANGE H, AGO M, et al. Understanding lignin aggregation processes. A case study: budesonide entrapment and stimuli controlled release from lignin nanoparticles[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(7): 9342–9351.
- [32] ZHAO D, ZHU Y, CHENG W, et al. Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(28): e2000619.
- [33] 周宇, 李改云, 韩雁明, 等. 纳米木质素制备技术及应用研究进展[J]. *木材工业*, 2019, 33(4): 27–31.
ZHOU Yu, LI Gaiyun, HAN Yanming, et al. *China Wood Ind (in Chinese)*, 2019, 33(4): 27–31.
- [34] LIU R, DAI L, XU C, et al. Lignin-based micro- and nanomaterials and their composites in biomedical applications[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4266–4283.
- [35] BORENSTEIN A, HANNA O, ATTIAS R, et al. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review[J]. *J Mater Chem A, Mater Energy Sustain*, 2017, 5(25): 12653–12672.
- [36] DÍEZ N, FERRERO G A, SEVILLA M, et al. A sustainable approach to hierarchically porous carbons from tannic acid and their utilization in supercapacitive energy storage systems[J]. *J Mater Chem A, Mater Energy Sustain*, 2019, 7(23): 14280–14290.
- [37] 屈笑笑, 邢宝林, 康伟伟, 等. 玉米芯电容炭的制备及其电化学性能[J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2340–2346.
QU Xiaoxiao, XING Baolin, KANG Weiwei, et al. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2018, 37(6): 2340–2346.
- [38] ZHANG X, BAI Y, CAO X, et al. Pretreatment of Eucalyptus in biphasic system for furfural production and accelerated enzymatic hydrolysis[J]. *Bioresource Technol*, 2017, 238: 1–6.
- [39] ZHANG W, CHEN Z, GUO X, et al. N/S co-doped three-dimensional graphene hydrogel for high performance supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 278: 51–60.
- [40] 李鑫健, 王保禄, 高天, 等. 三维筋撑石墨烯负载氧化锰的超级电容器[J]. *化工学报*, 2020, 71(11): 5025–5034.
LI Xinjian, WANG Baolu, GAO Tian, et al. *CIESC J (in Chinese)*, 2020, 71(11): 5025–5034.
- [41] WANG Y, LIU R, TIAN Y, et al. Heteroatoms-doped hierarchical porous carbon derived from chitin for flexible all-solid-state symmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123263.
- [42] CHAUDHARY M, NAYAK A K, MUHAMMAD R, et al. Nitrogen-Enriched Nanoporous Polytriazine for High-Performance Supercapacitor Application[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(5): 5895–5902.
- [43] JI L, WANG B, YU Y, et al. N, S co-doped biomass derived carbon with sheet-like microstructures for supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 331: 135348.
- [44] 赵思宇, 李曜, 樊晗晗, 等. 蔗渣基活性炭孔结构的调控及其对超级电容器电化学性能的影响研究[J]. *中国造纸学报*, 2021, 36(2): 39–49.
ZHAO Siyu, LI Yao, FAN Hanhan, et al. *Trans China Pulp Paper (in Chinese)*, 2021, 36(2): 39–49.
- [45] YIN W, TIAN L, PANG B, et al. Fabrication of dually N/S-doped carbon from biomass lignin: Porous architecture and high-rate performance as supercapacitor[J]. *Int J Biologl Macromol*, 2020, 156: 988–996.
- [46] HUANG Y, HE J, LUAN Y, et al. Promising biomass-derived hierarchical porous carbon material for high performance supercapacitor[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(17): 10385–10390.
- [47] 马卫园, 张东. 磷酸镁多孔材料的制备及其在结构超级电容器的应用[J]. *化工学报*, 2018, 69(10): 4438–4448.
MA Weiyan, ZHANG Dong. *CIESC J (in Chinese)*, 2018, 69(10): 4438–4448.
- [48] 王芳平, 马婧, 李小亚, 等. 板栗壳生物炭高性能对称性超级电容器电极材料的制备及性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(8): 4381–4387.
WANG Fangping, MA Jing, LI Xiaoya, et al. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2021, 40(8): 4381–4387.
- [49] 严正琦, 高江姗, 张鑫韬, 等. 氧化石墨烯的酸性还原及其超级电容性能[J]. *化工学报*, 2019, 70(12): 4881–4888.
YAN Zhengqi, GAO Jiangshan, ZHANG Xintao. *CIESC J (in Chinese)*, 2019, 70(12): 4881–4888.
- [50] GAO S, CHEN Y, FAN H, et al. Large scale production of biomass-derived N-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors[J]. *J Mater Chem. A, Mater Energy Sustain*, 2014, 2(10): 3317.
- [51] ENOCK T K, KING ONDU C K, POGREBNOI A, et al. Biogas-slurry derived mesoporous carbon for supercapacitor applications[J]. *Mater Today Energy*, 2017, 5: 126–137.