

# 柚皮活性炭/纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及其在超级电容器中的应用

翁 洁, 魏咪咪, 王 夺\*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:** 具有高表面积和低成本活性炭是理想的超级电容器电极材料, 但其作为电极材料时电荷储存能力不足, 通过对活性炭进行改性以提高其比电容成为研究热点。以柚皮为碳源、硝酸铁为铁源制备柚皮活性炭/纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料, 并通过系统表征研究其形态、结构和电化学性能。结果表明, 引入纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  提高了活性炭的电化学性能。在电流密度为 1 A/g 时, 活性炭的比电容为 159.6 F/g, 而复合材料的比电容增加至 276.0 F/g。此外在对称超级电容器中, 在 360 W/kg 的功率密度下获得了 9.39 Wh/kg 的能量密度。活性炭和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之间的协同效应使得该复合材料有望成为良好的超级电容器电极材料。

**关键词:** 活性炭; 纳米氧化铁; 超级电容器; 柚皮

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号:

在各种储能系统中, 超级电容器具有较高的功率密度、显著的充放电速率和出色的循环稳定性, 因此获得广泛关注<sup>[1-2]</sup>。一般来说, 超级电容器由电极材料(正负极)、隔板和其他部分组成。其中, 电极材料对其性能的优劣起着至关重要的作用。根据电荷存储机制, 超级电容器通常分为两种: 1) 基于物理吸附的双电层电容器(EDLC)<sup>[3]</sup>, 包括活性炭<sup>[4]</sup>、石墨烯<sup>[5]</sup>、碳纳米管、杂原子掺杂炭<sup>[3,6]</sup>等。由于活性炭的比表面积高、孔隙结构发达、化学稳定性优异, 被广泛应用在EDLC中; 2) 基于氧化还原反应的赝电容器<sup>[3]</sup>, 主要包括过渡金属氧化物, 如 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等。其中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 成本低、资源丰富、环境友好, 并且拥有优异的电化学性能<sup>[7]</sup>。纳米级的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 可以显著提高电导率和离子扩散速率从而提高储存能力。但是, 裸露的纳米氧化物在合成的过程中易团聚, 导致电导率低、循环稳定性差和离子扩散速率不足等问题, 因此在实际应用中存在一定的局限<sup>[5,8]</sup>。

为了克服上述问题, 将高表面积的碳材料和高赝电容的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合在一起, 能同时结合EDLC和赝电容器的特性, 发挥两者的优势。Zhu等<sup>[7]</sup>以 $\text{FeCl}_3$ 为铁源, 以葡萄糖为碳源, 采用水热法合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$ 复合材料, 展现出比纯纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更优异的电容性能, 在1 A/g的电流密度下达到288 F/g的比电容, 在2000次循环后电容保留率为72.3%(电流密度为3 A/g)。

Fang等<sup>[9]</sup>将 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 超薄膜修饰到小麦秸秆制备的多孔碳表面, 合成了BPC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料。

收稿日期: 2019-01-10 录用日期: 2019-03-10

基金项目: 厦门大学能源发展基金(2017NYFZ02)

\*通信作者: duowang@xmu.edu.cn

由于多孔结构以及活性炭和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的协同效应，该纳米复合材料具有高比电容（在1 A/g的电流密度下比电容为987.9 F/g）、高倍率性能（在30 A/g时比电容为423.8 F/g）和高循环性能（3000次循环后电容保持率为82.6%）。

选择柚皮作为活性炭的前驱体，一方面，可以有效提高果皮废弃物的利用率，减少废弃物对环境的破坏；另一方面，柚皮拥有天然泡沫纤维层，能制备孔隙发达的活性炭。本研究尝试将纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 负载在柚皮基活性炭上制备复合材料，以达到提高电极材料比电容和稳定性的目的。

## 1 实验与方法

### 1.1 材料和试剂

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （化学纯，阿拉丁试剂有限公司）， $\text{KOH}$ （化学纯）和 $\text{HCl}$ （10%，化学纯）均购自国药化学试剂有限公司。柚皮产自福建漳州，其工业和元素分析如表1所示。

表1 干柚皮的工业和元素分析

Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of dried pomelo peel

项目	指标	质量分数/%
元素分析	C	42.810
	H	6.016
	O*	50.610
	N	0.557
	S	0.007
	水分	14.90
工业分析	挥发分	65.54
	灰分	3.04
	固定炭	16.52

注：\* 表示通过质量守恒计算得出。

### 1.2 活性炭的制备

将柚皮水洗、干燥、粉碎、筛分（60目）备用。称取5 g  $\text{KOH}$ 和5 g柚皮粉末先后加入到25 mL的去离子水中，并在95 °C下搅拌1 h直至呈凝固状，110 °C下干燥12 h得到前驱体。将前驱体置于管式炉（GWL-1400，中国）中，在 $\text{N}_2$ 气氛保护下以5 °C/min的速率升至800 °C，

并在该温度下活化1 h。自然冷却后，用10%的HCl溶液和去离子水将活化料洗涤至中性，110 °C下烘干得到柚皮活性炭，命名为PC。

分别称取0.1 g PC和0.505g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O，加入至40 mL的乙醇中，并在50 °C下搅拌，直至乙醇完全蒸发。然后将其置于马弗炉（KSW-12-12A，中国）中，200 °C下退火处理5 h后，即可获得柚皮活性炭/氧化铁复合材料（PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）。作为对比，将0.505g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶解于40 mL的乙醇，并在50 °C下搅拌，直至乙醇完全蒸发后，在 200 °C下退火处理5 h即得到纯Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.3 活性炭的表征

使用ElementarVario EL III元素分析仪测定柚皮的元素含量。采用GB/T212-2008方法对柚皮进行工业分析。使用ASAP 2460物理吸附仪测定材料的比表面积和孔径分布。使用Zeiss Supra 55扫描电子显微镜（SEM）和JEM 2010透射电子显微镜（TEM）研究样品的微观结构和表面形态。利用RigakuUltima IV型X射线衍射仪（XRD）进行样品的物相分析，扫描范围为15°~75°，扫描速度为3 (°)/s。采用Xplora拉曼光谱仪（Raman）进一步鉴定材料的成分，λ=532 nm。采用D8ADVANCE型X射线光电子能谱（XPS）研究材料的化学键。采用Netzsch同步热分析仪将样品在空气气氛下以10 °C/min的速率从室温升温到800 °C，观察其质量的变化从而计算氧化铁的负载量。

### 1.4 电化学性能测试

工作电极的制备方式如下：将活性炭、乙炔黑和聚偏氟乙烯（PVDF）以 8:1:1的质量比混合，并分散在乙醇中；将混合物涂抹在泡沫镍（1 cm×1 cm）上，置于60°C的真空干燥箱并保持8 h。工作电极中活性物质的负载量约为1.5 mg/cm<sup>2</sup>。三电极系统由工作电极、铂对电极和Hg/HgO参比电极组成，电解液为6mol/L KOH溶液。在CHI-660C电化学工作站上采用循环伏安法（CV），恒电流充电/放电（GCD）和电化学阻抗（EIS）进行电化学测试。EIS测量在交流电压幅度为5 mV，频率范围为10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz和开路电位的条件下进行。三电极体系下，材料的比电容根据GCD曲线计算得到：

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

其中：C<sub>s</sub>是比电容，F/g；I是放电电流，mA；ΔV是电解液的工作电压窗口，V；Δt是放电时间，s；m是单个电极中活性物质的质量，mg。

在双电极系统中，使用两个质量完全相同的电极组装成对称超级电容器。能量密度和功

率密度可以通过以下公式计算获得：

$$C_{\text{cell}} = \frac{I\Delta t}{M\Delta V}, \quad (2)$$

$$E = \frac{0.5C_{\text{cell}}(\Delta V)^2}{3.6}, \quad (3)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}. \quad (4)$$

其中， $C_{\text{cell}}$ 是电容器的比电容，F/g； $M$ 是两个电极的质量总和，g； $E$ 是能量密度，Wh/kg； $P$ 是功率密度，W/kg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

图1(a)为PC、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和PC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD谱图。PC在 $23^\circ$ 和 $43^\circ$ 处出现2个衍射峰，分别对应六角石墨（JCPDS No.41-1487）的（002）和（100）晶面。该衍射峰的峰强较弱，表明活性炭为无定形碳<sup>[11]</sup>。纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰与JCPDS No.33-0664的衍射峰吻合，说明此 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。PC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 出现了一组较宽的衍射峰，经过拟合后，分别对应 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （JCPDS No.73-0603）的（110）、（113）和（300）晶面。此外，衍射峰的强度较低，表明负载的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒尺寸小且结晶性低。通过Scherrer方程<sup>[12]</sup>计算微晶尺寸：

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}. \quad (5)$$

式中： $d$ 是平均微晶尺寸，nm； $K=0.89$ 是Scherrer常数； $\lambda$ 是波长（ $\lambda=0.154056\text{ nm}$ ）， $\beta$ 是XRD衍射峰的半峰宽， $\theta$ 是衍射角 $2\theta$ 的一半。通过计算得出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的平均粒径大小是1.57 nm。

图1(b)为3种材料的Raman谱图。PC在 $1356$ 和 $1592\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰，分别对应碳材料典型的D峰（缺陷或无序引起的散射的信号）和G峰（ $\text{sp}^2$ 键合碳原子的振动信号）<sup>[11]</sup>。在 $223$ 和 $487\text{ cm}^{-1}$ 处可以观察到属于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{A}_{\text{g}1}$ 和 $\text{A}_{1\text{g}}$ 模式拉曼衍射峰，以及在 $293$ ， $407$ 和 $611\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{E}_{\text{g}}$ 模式拉曼衍射峰<sup>[5]</sup>。 $1317\text{ cm}^{-1}$ 处的异常峰被认为是双磁子散射， $662\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰则是由表面和晶界无序或其他缺陷引起<sup>[13-14]</sup>。PC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料在低波数范围内显示出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰，较高的波数范围内出现明显的D峰和G峰。其中， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰变得微弱，意味着纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的结晶性低。

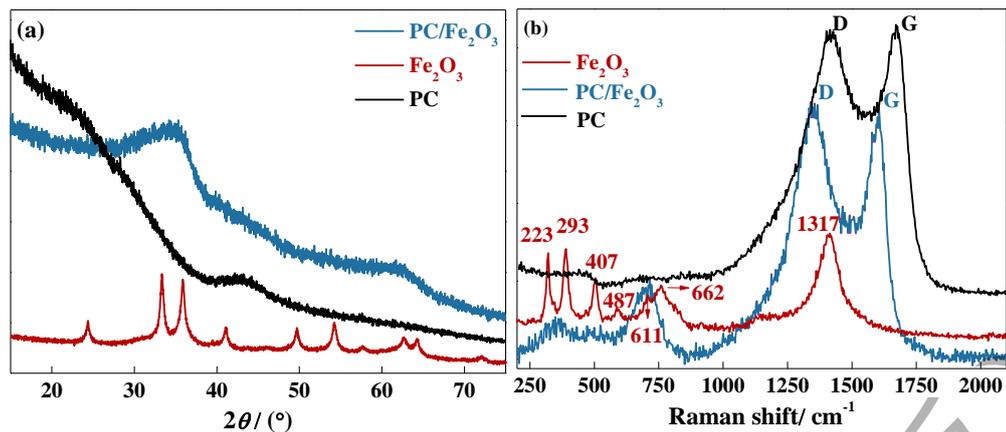


图13种材料的XRD(a)和Raman (b)谱图

Fig. 1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of three materials

图2(a)~(c)分别显示了PC、PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的SEM图，可以看出，PC的孔隙结构发达，能拥有较多的化学储能位点。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仍保持着孔隙结构，不仅能保留原有的活性位点，还能为离子扩散提供通道。与纯Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形貌相比，PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面无明显的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>大颗粒，表明在高表面积活性炭的协助下，降低了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>团聚现象的出现。结合图1中XRD的分析，可从PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的TEM图（图2(d)）中观察到 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的（110）、（113）和（300）的有序晶格条纹。

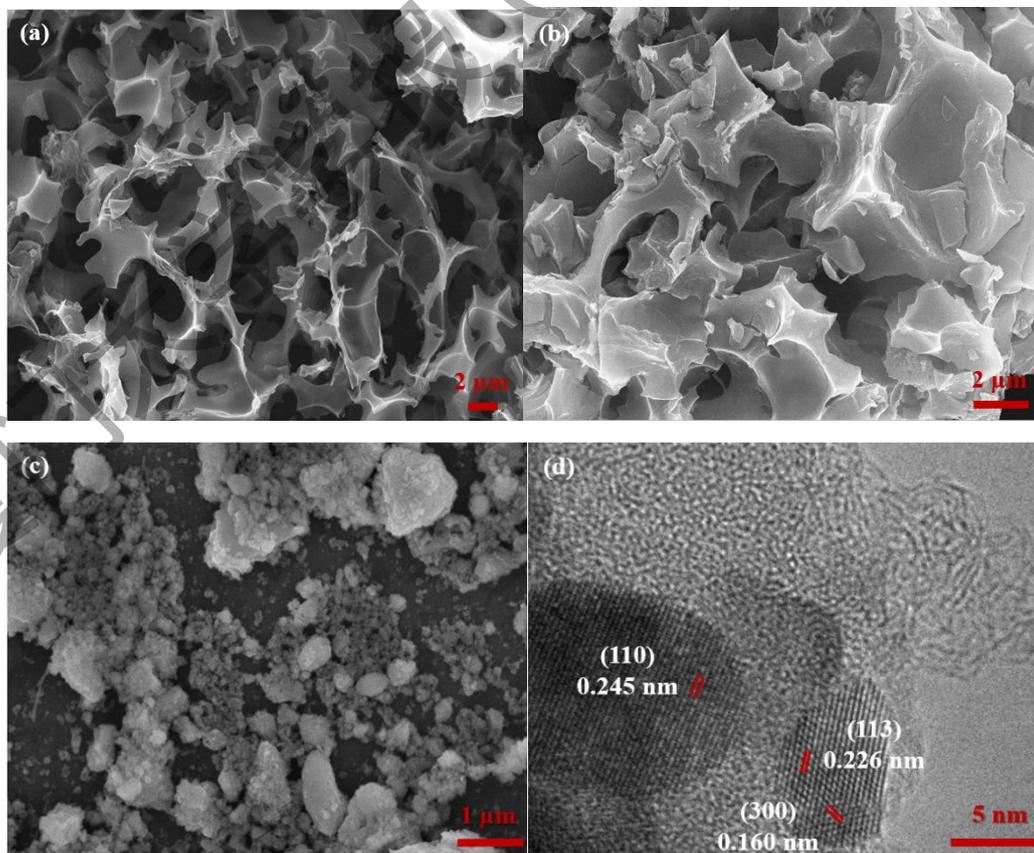


图2 PC(a)、PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c)的SEM图以及PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的TEM图(d)

Fig. 2 SEM images of PC(a), PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c)and TEM image of PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d)

为了进一步研究材料的多孔性和比表面积,进行等温吸脱附实验。从图3(a)中可以看出,PC和PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸脱附等温线皆为I型(IUPAC分类),表明主要是微孔结构。通过BET公式计算得到PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和PC的比表面积分别为968和2087 m<sup>2</sup>/g,PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积明显小于PC的,因为一方面氧化铁的掺入增大了复合材料的密度,另一方面部分Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>阻塞了活性炭原本的孔位<sup>[1]</sup>。孔径分布图进一步证明PC和PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主要以微孔为主。通过t-plot法计算的微孔体积达到0.2684 cm<sup>3</sup>/g,BJH法获得的中孔体积为0.0944 cm<sup>3</sup>/g。材料的孔隙结构丰富,微孔能够产生较多的活性位点,从而促进电荷的吸附;存在的中孔可以为离子的快速扩散和传输提供良好的通道<sup>[10]</sup>。

通过热重来测定复合材料负载的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量,如图3(b)所示。当温度低于200 °C时,主要是材料的脱水过程。PC在200~400 °C之间的质量损失主要是由于碳的消耗,热解最终残留3.11 %的灰分。超过200 °C后,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量也发生改变。因为无机纳米颗粒通常含有Fe-O和Fe-O-H等强化学键,它们在高温下可能会断裂从而导致质量损失<sup>[7]</sup>。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>最终残留的成分为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和灰分,因此可以得出负载的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数约为40.76%。

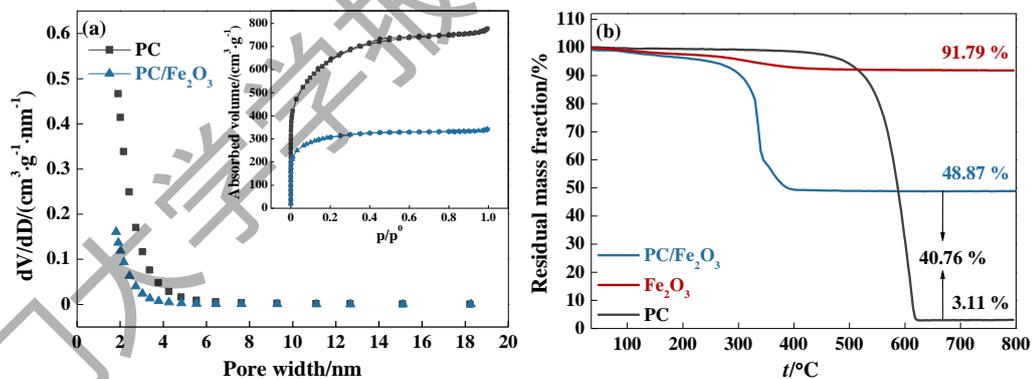
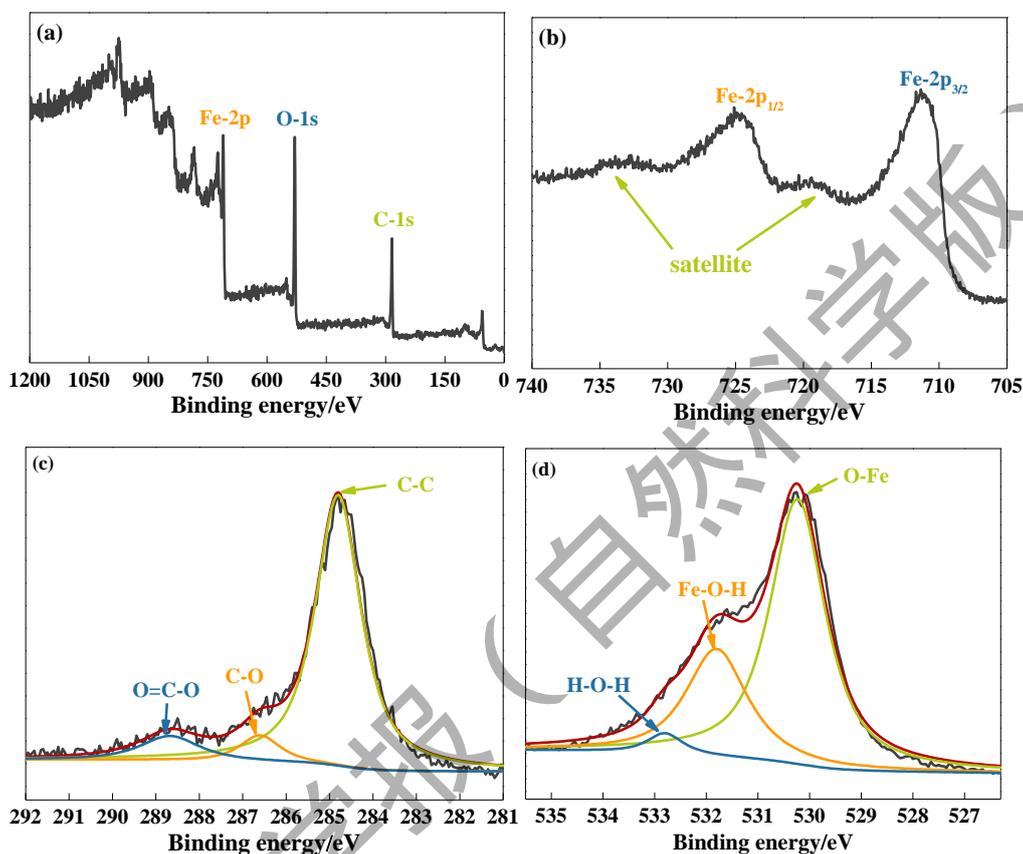


图3氮气吸脱附等温曲线和孔径分布曲线图(a)以及空气气氛下的热重分析曲线图(b)

Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and PSD curves (a), and thermal gravimetric curves in air (b)

通过XPS测试来探究PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的化学键。由图4(a)所示,PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料上存在Fe、C、O元素。由Fe-2p谱图(图4(b))可知,在724.7和711.3 eV处的强峰分别对应Fe-2p<sub>1/2</sub>和Fe-2p<sub>3/2</sub>,二者相差13.4eV。同时,在718.6和732.9eV处出现两个卫星峰,表明存在 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>。图4(c)是高分辨率的C-1s谱图。284.8, 286.6和288.7 eV处的峰分别是C-C、C-O、O=C-O键,

可以为能量储存提供有效的活性位点。在O-1s谱图中（图4(d)）位于530.2, 531.8和532.8 eV的峰，分别为Fe-O、Fe-O-H和H-O-H键，这些氧官能团可以改善电解质的浸润性，从而提高表面积利用率<sup>[10]</sup>。



(a) 全谱; (b) Fe-2p; (c) C-1s; (d) O-1s.

图4 PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.2 电化学测试

图5(a)显示了PC、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在100mV/s扫描速率下的CV曲线。PC的CV曲线为类矩形形状，表明PC是通过双电层电容机制来储存电荷。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CV曲线显示出明显的氧化还原峰，主要是由于Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>的可逆反应，证明存在赝电容。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CV曲线呈现为有氧化还原峰类矩形形状，意味着产生了PC的EDLC和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的赝电容器的协同作用。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>曲线的积分面积远大于活性炭和氧化铁的积分面积，表明在相同的扫描速率下，PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有着更高的比电容。图5(b)显示了3种材料在1 A/g的电流密度下的GCD曲线。在1 A/g的电流密度下，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>出现了明显的放电平台。根据GCD曲线计算比电容，结果表明

PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比电容高达276.0 F/g，而PC和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比电容分别为159.6和148.6F/g，这个结果和CV曲线面积一致。由于在充放电过程中活性炭提供了较短的离子扩散和电子传输路径，氧化铁的氧化还原反应增加了赝电容，所以与PC和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相比，PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比电容显著提高。

循环稳定性也是影响电极材料性能的主要因素之一。在100mV/s的扫描速率下探究3种电极材料的循环性能，结果如图5(c)所示。经过2000次循环后，PC、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比电容分别减少为初始比电容的96.24%，33.34%和69.42%。结果表明，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的循环性能最差，主要是由于纯Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的团聚现象严重，以及在充放电过程中氧化还原反应产生了巨大的体积和结构变化。PC的循环稳定性最佳是因为碳材料在循环过程没有明显的体积变化。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的循环稳定性远远胜于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，改善了纯氧化物的低循环稳定性，但仍然低于活性炭的效果。这是由于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产生机械膨胀，导致活性物质溶解或者分离造成损失，随后丧失电化学活性，该结果与Quan等的研究结论相似<sup>[15]</sup>。使用等效电路模拟电化学阻抗谱(EIS)，如图5(d)所示，电极的奈奎斯特图由高频区中的半圆和低频区的斜线组成。斜线斜率表示Warburg阻抗（离子从电解质扩散/传输到电极表面），半圆的直径代表了电解质与电极之间的电荷转移电阻（ $R_{ct}$ ）<sup>[16]</sup>。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的半圆弧直径比Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的直径更小，说明电荷转移更有效，意味着氧化还原反应更容易在电极表面发生。但是它的半圆弧直径大于PC的直径，主要是因为Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>之间的法拉第反应，该结果与CV曲线扭曲程度一致<sup>[17]</sup>。

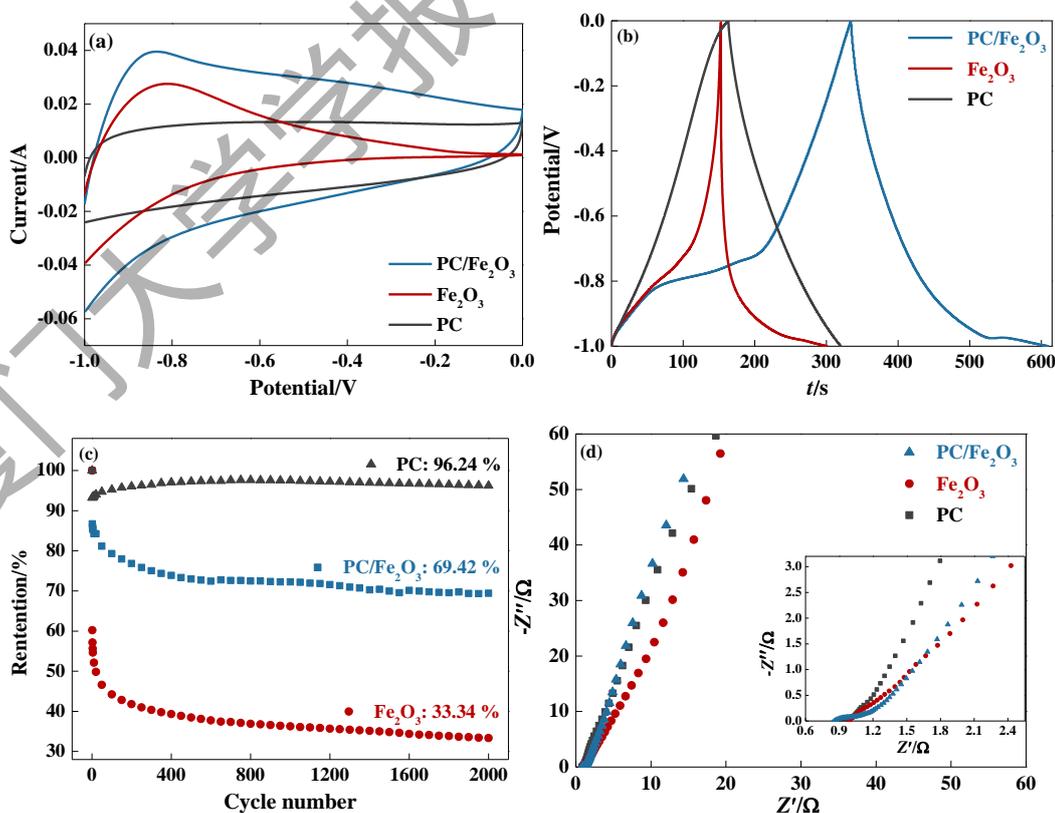


图5CV曲线(a)、GCD曲线(b)、循环性能图(c)和奈奎斯特图(d)  
Fig.5CV curves(a),GCD curves (b),Cycling performance(c) andNyquist plots(d)

扫描速率和电流密度是评估超级电容器电极的速率能力的重要因素。即使在100 mV/s的极高扫描速率下，CV曲线的形状（图6(a)）变化不大，这意味着它具有良好的倍率性能。此外，由于氧化还原反应受到扩散控制，氧化峰的电位随着扫描速率的增加而向正方向移动<sup>[18]</sup>。从图6(b)和(c)可以看出，随着电流密度的增加，PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比电容下降迅速，PC则下降缓慢。这是由于高电流密度下电解液的浸润性较差导致活性物质的利用率不高，从而影响电容性能。此外，与活性炭的物理吸附机理相比，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的氧化还原反应受到动力学的限制，进一步影响其电化学行为。

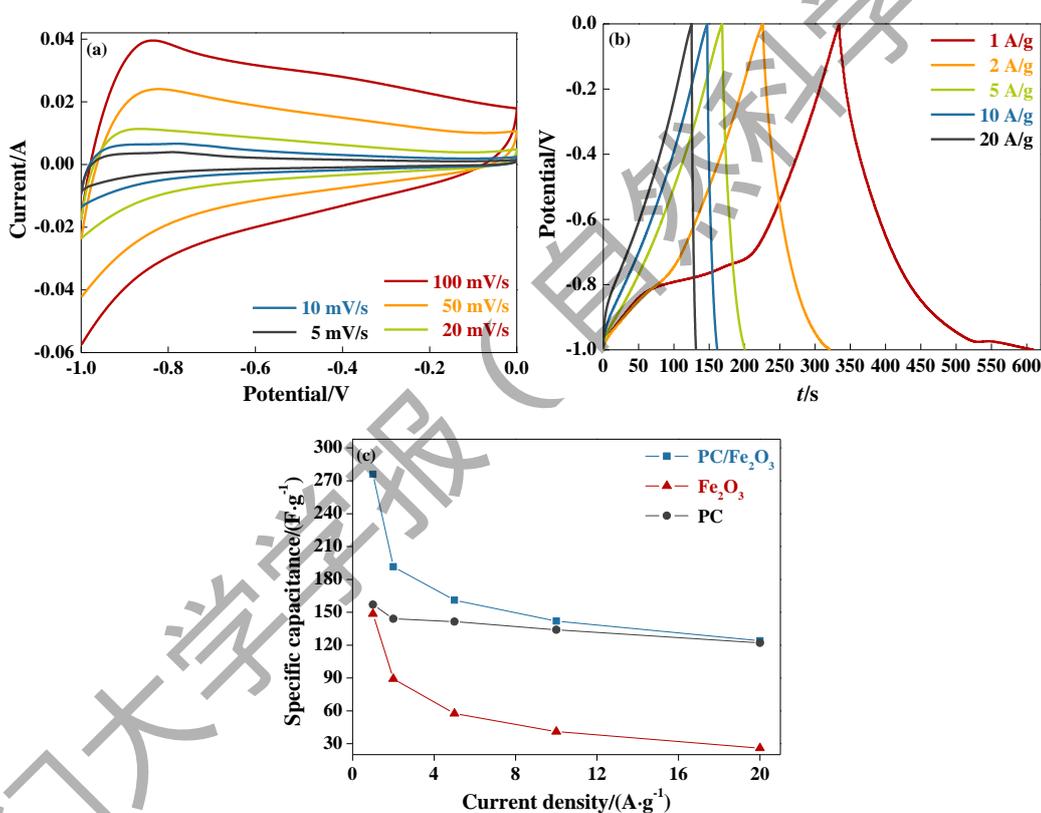


图6PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CV曲线(a)和GCD曲线(b)以及根据GCD曲线计算的比电容(c)

Fig. 6CV curves(a)and GCD curves (b)of PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Specific capacitances calculated from GCD curves (c)

以PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为电极材料组装两电极系统来考察对称超级电容器的性能。图7(a)显示了PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在各种工作电压窗口下扫描速率为100 mV/s的CV曲线。当工作电压窗口超出1.3 V后，CV曲线的形状出现明显的形变。然而在1.3 V的工作电压窗口下，低电流密度下的GCD曲线便呈现为不对称三角形，因此最高电位窗口选择1.2 V，仍大于三电极系统。图7(b)显示了不同扫描速率下PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CV曲线。在高扫描速率下，CV曲线的形状变化不大，在两电

极系统中也有良好的倍率性能。图7(c)显示了不同的电流密度下PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的GCD曲线。在低电流密度下，GCD曲线呈现为较为对称的三角形，表明PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有着良好的电容行为和电化学可逆性。然而，随着电流密度的增加，三角形对称性和比电容明显下降。这是由于高电流密度下，电解液浸润性较差，较少的电解液离子能扩散和传输到电极的活性位点。图7(d)的Ragone图所示，PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在360 W/kg获得9.39Wh/kg的能量密度。能量密度随着功率密度的增加而降低。

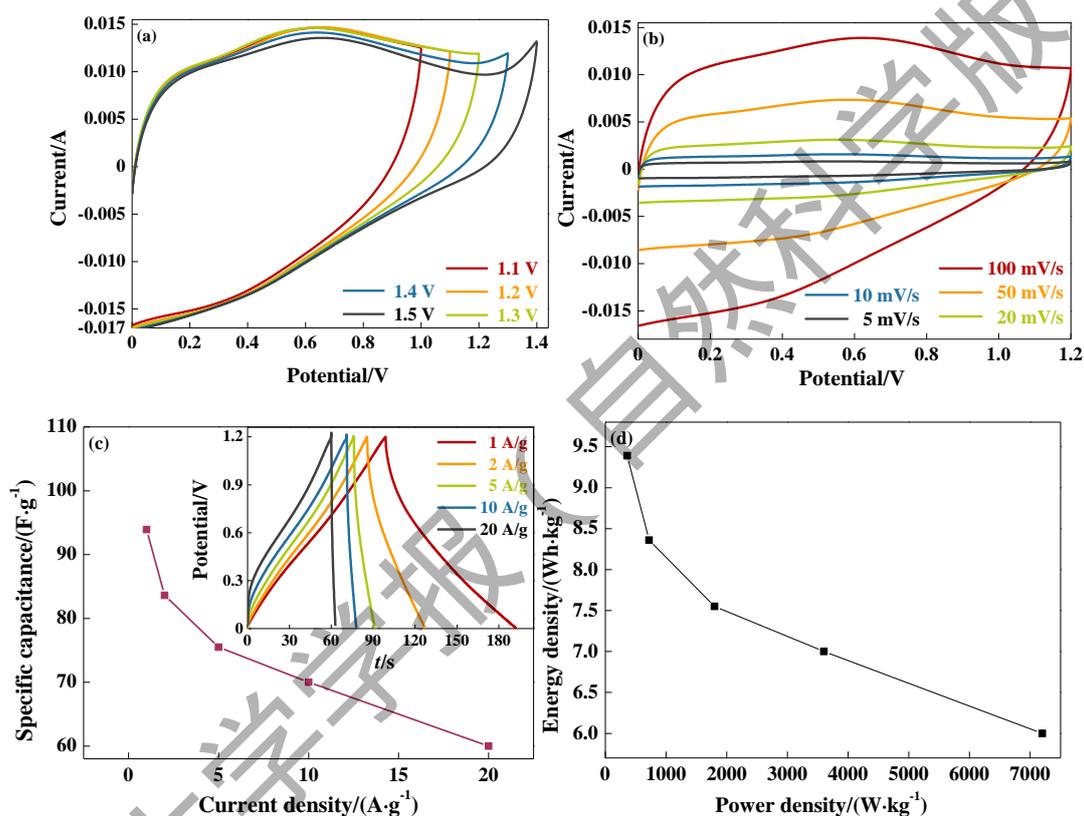


图7 以PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为电极的对称超级电容器的不同电位窗口中的CV曲线(a)，不同扫描速率下的CV曲线(b)，根据GCD曲线计算的比电容(c)和Ragone图(d)

Fig.7 CV curves in different potential windows (a), CV curves at different scan rates (b), Specific capacitances calculated from GCD curves(c), Ragone plot(d) of PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based symmetric supercapacitor

### 3 结论

废弃的柚皮用于制备多孔活性炭，并进一步负载氧化铁，制备PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料。在三电极超级电容器中，复合材料表现出优异的比电容276.0 F/g（电流密度为1 A/g）。此外，在360 W/kg的功率密度下获得9.39Wh/kg的能量密度。PC/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极良好的电化学性能主要归因于以下三点：1) 纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的引入提供了氧化还原反应，从而增加了赝电容；2) 活性炭的

引入提高了 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的导电性,并为纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 提供了多孔基体,减轻了 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的体积膨胀效应,从而提高循环稳定性;3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 附着在活性炭的表面或者进入孔中,可以减少纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的团聚,从而增加 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和电解质的接触面积。

## 参考文献:

- [1] OH I, KIM M, KIM J. Controlling hydrazine reduction to deposit iron oxides on oxidized activated carbon for supercapacitor application[J]. *Energy*, 2015, 86: 292-299.
- [2] ZHANG S, SHI X Z, WROBEL R, et al. Low-cost nitrogen-doped activated carbon prepared by polyethylenimine (PEI) with a convenient method for supercapacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 294: 183-191.
- [3] LI Y, KANG L T, BAI G L, et al. Solvothermal synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  loaded activated carbon as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 134: 67-75.
- [4] CORDERO-LANZAC T, GARCIA-MEATEOS F J, ROSAS J M, et al. Flexible binderless capacitors based on P- and N-containing fibrous activated carbons from denim cloth waste[J]. *Carbon*, 2018, 139: 599-608.
- [5] DONG Y D, XING L, HU F, et al.  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /rGO nanospindles as electrode materials for supercapacitors with long cycle life[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 107: 391-396.
- [6] CHEN W, LI K X, XIA M W, et al. Influence of  $\text{NH}_3$  concentration on biomass nitrogen-enriched pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2018. 263: 350-357.
- [7] ZHU M Y, KAN J R, PAN J M, et al. One-pot hydrothermal fabrication of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @C nanocomposites for electrochemical energy storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 28: 1-8.
- [8] WANG Z Y, LIU C J. Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 277-293.
- [9] FANG K L, CHEN J Z, ZHOU X Y, et al. Decorating biomass-derived porous carbon with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ultrathin film for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261: 198-205.
- [10] SU X L, LI S H, JIANG S, et al. Superior capacitive behavior of porous activated carbon tubes derived from biomass waste-cottonier strobili fibers[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(9): 2097-2107.
- [11] LI G, GAO X Z, WANG K Y, et al. Porous carbon nanospheres with high EDLC capacitance[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 88: 12-17.
- [12] PATTERSON A L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination[J]. *Physical Review*, 1939, 56(10): 978-982.
- [13] NIE G D, LU X F, CHI M Q, et al. Hierarchical  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @ $\text{MnO}_2$  core-shell nanotubes as electrode materials for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 36-43.
- [14] BANG J H, SUSLICK K S. Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(8): 2242-2243.
- [15] QUAN H Y, CHENG B C, XIAO Y H, et al. One-pot synthesis of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoplates-reduced graphene oxide composites for supercapacitor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 165-173.
- [16] LI J, LIU W L, XIAO D, et al. Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 918-924.
- [17] Yang Q, BI R, YUNG K C, et al. Electrochemically reduced graphene oxides/nanostructured iron oxides as binder-free electrodes for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 125-134.

[18] 温雅琼, 李作鹏, 邢宝岩, 等. Ni(OH)<sub>2</sub>/石墨烯/Co(OH)<sub>2</sub>电极材料制备及其电容性能研究[J]. 现代化工, 2017, 37(7): 68-73.

## Preparation of pomelo peel activated carbon/nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its application in supercapacitor

WENG Jie, WEI Mimi, WANG Duo\*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** Activated carbon with high surface area and low cost is regarded as an ideal electrode material for supercapacitors. However, the charge storage capacity is significantly insufficient compared to the metal oxides electrode. Herein, the pomelo peel-derived activated carbon/nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite is prepared using pomelo peel as a carbon source and ferric nitrate as an iron source. Meanwhile, the morphology, structure and electrochemical properties are studied by systematic characterization. The results show that the introduction of nanoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improves the electrochemical performance of activated carbon. At 1 A/g of current density, the specific capacitance increases from 159.6 F/g of activated carbon to 276.0 F/g of the composite. Furthermore, in a symmetric supercapacitor, an energy density of 9.39 Wh/kg is obtained at a power density of 360 W/kg. The synergistic effect between activated carbon and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> makes this composite a promising electrode material for supercapacitors.

**Keywords:** activated carbon; nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; supercapacitor; pomelo peel