

# 玉米芯基氮掺杂多孔炭的制备及其电化学性能研究

仇乐乐<sup>1,2</sup>, 张燕<sup>1</sup>, 徐鸣<sup>1</sup>, 于海燕<sup>1</sup>, 肖剑<sup>1</sup>, 尉圣儒<sup>1</sup>, 颜稟吉<sup>1</sup>, 赵云鹏<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国矿业大学江苏省碳资源精细化利用工程研究中心, 江苏徐州 221116;  
2. 中国矿业大学煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏徐州 221116)

**摘要:**以农业废弃物玉米芯为炭前驱体、氢氧化钾为活化剂,通过氮掺杂结合预炭化和化学活化法制备了氮掺杂分级多孔炭。结果表明,三聚氰胺与预炭化生物炭的质量比为1:1、活化温度为800℃时制备的多孔炭材料具有最大的比表面积(3 639 m<sup>2</sup>/g)和孔容(1.96 cm<sup>3</sup>/g)。与其他氮源相比,三聚氰胺有利于炭材料中氮原子的均匀掺杂和分级孔结构的形成。该电极材料在三电极体系中0.5 A/g时获得了342 F/g的高比电容,在10 A/g下比电容仍达到303 F/g。两电极体系中,该材料在500 W/kg时能量密度为32.3 Wh/kg;该器件在10 A/g下进行10 000次充放电后电容保持率为82.2%。

**关键词:**多孔炭材料;氮掺杂;生物质;结构调控;超级电容器

中图分类号:TM53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0167-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.031

## Preparation and electrochemical performance study of corncob-based nitrogen-doped porous carbon

QIU Le-le<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, XU Ming<sup>1</sup>, YU Hai-yan<sup>1</sup>, XIAO Jian<sup>1</sup>, YU Sheng-ru<sup>1</sup>,  
YAN Bing-ji<sup>1</sup>, ZHAO Yun-peng<sup>1,2\*</sup>

(1. Jiangsu Provincial Engineering Research Center for Refined Utilization of Carbon Resources, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization of Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Nitrogen-doped hierarchical porous carbon materials are prepared through nitrogen-doping, pre-carbonization and chemical activation methods using corncob, a kind of widely sourced agricultural waste, as carbon precursor, and potassium hydroxide as activator. In addition, a nitrogen doping strategy is adopted by using melamine as main nitrogen source. Results show that the prepared porous carbon material has the highest specific surface area of 3 639 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and pore volume of 1.96 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> when the activation temperature is 800°C and the mass ratio between melamine and pre-carbonized biochar is 1:1. Compared with other nitrogen sources, melamine is beneficial for the uniform doping of nitrogen atoms in carbon materials and the formation of hierarchical porous structure in carbon materials. As an electrode material, this porous carbon material obtains a high specific capacitance of 342 F·g<sup>-1</sup> at 0.5 A·g<sup>-1</sup> in a three electrode system, and its specific capacitance still reaches 303 F·g<sup>-1</sup> at 10 A·g<sup>-1</sup>. In a two-electrode system, the energy density of the prepared porous carbon material reaches 32.3 Wh·kg<sup>-1</sup> at 500 W·kg<sup>-1</sup>. After having experienced 10 000 charge and discharge cycles at 10 A·g<sup>-1</sup>, the device made from the carbon material has a capacitance retention rate of 82.2%.

**Key words:** porous carbon material; nitrogen-doped; biomass; structure regulation; supercapacitors

在“碳达峰、碳中和”的双碳目标下,水能、风能、太阳能和地热能等绿色能源逐渐替代化石能源成为必然趋势<sup>[1]</sup>。但是这些绿色能源的间歇性和区域性等使得能源的供应不稳定,因此开发高效的储能技术成为绿色能源大规模应用的关键。在众多的储能器件中,超级电容器具有宽工作温度范围、长充放电循环寿命和高功率密度等优点,是一种理想的新型储能设备<sup>[2]</sup>。电极材料是组装超级电容器的重要组成部分,选用合适的电极材料可以实现化学能和电能之间的高效转换,是改善超级电容器能

量密度和稳定性的有效途径之一<sup>[3]</sup>。

生物质废弃物不仅成本低廉,而且持续可再生,是制备电极用炭材料的理想原料<sup>[4-5]</sup>。通过常规物理和化学活化法等制备的生物质炭材料比表面积较小且孔径分布不合理,制约了超级电容器的整体性能<sup>[6-7]</sup>。通过杂原子掺杂等改性方法可以调控生物质炭材料的表面特性和孔隙结构,极大地弥补了上述不足。在元素周期表中,氮紧邻碳元素,二者具有相近的原子半径,易于实现掺杂,并且氮原子上的孤对电子有利于调控生物质炭材料骨架中的电荷分

收稿日期:2024-01-31;修回日期:2024-07-29

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2022QN1067)

作者简介:仇乐乐(1991-),男,博士,讲师,研究方向为有机无机杂化材料及器件, qiull@cumt.edu.cn;赵云鹏(1981-),男,博士,教授,研究方向为煤和生物质基炭材料制备及应用,通讯联系人, zhaoy@cumt.edu.cn。

布<sup>[8]</sup>。此外,引入氮原子可以改善电极材料的润湿性、增强法拉第反应以及提供额外的赝电容等,有利于提高超级电容器的电化学性能<sup>[9-10]</sup>。

我国农业生物质废弃物来源丰富,以农业废弃物为原料制备超级电容器用炭材料,不仅可以节约成本,而且可以缓解因大量焚烧废弃生物质引起的环境污染问题,实现生物质的资源化利用<sup>[11]</sup>。因此,笔者基于氮掺杂策略,选用玉米芯作为炭前驱体,通过预炭化和化学活化两步法制备了氮掺杂生物质基多孔炭(MAC)。考察了氮源种类、氮源用量和活化温度对 MAC 电化学性能的影响。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

采用玉米芯(取自河北省张家口地区)为原料制备生物质基多孔炭。首先用蒸馏水冲洗玉米芯去除杂质,置于 80℃ 真空干燥箱内干燥 12 h。随后用粉碎机将玉米芯破碎,过 200 目筛后保存于干燥皿中待用。乙炔黑、泡沫镍、隔膜和纽扣电池壳(CR2032),赛博电化学材料有限公司生产;氢氧化钾、无水乙醇和盐酸(37%),西陇化工股份有限公司生产;三聚氰胺、尿素、碳酸铵和聚四氟乙烯,上海麦克林生化科技有限公司生产。如无特殊说明,所有试剂均为分析纯并直接用于试验研究。

### 1.2 仪器

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM Gemini 500)、透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20)、全自动比表面和孔径分析仪(Autosorb-IQ2-MP-XR)、X 射线衍射光谱(XRD, Bruker/D8 Advance)、拉曼光谱(Raman, Bruker/Senterra)、X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi)和光学接触角测量仪(MG-SL200B)分析样品的形貌、孔结构、炭结构特性、表面化学性质和表面润湿性等。

## 2 实验方法

### 2.1 玉米芯基炭材料的制备

该材料的制备流程如图 1 所示。将玉米芯粉放入管式炉中,在 N<sub>2</sub> 氛围下 400℃ 预炭化 1 h(升温速率为 5℃/min)获得生物炭。然后将生物炭、氮源(三聚氰胺、尿素或碳酸铵)以不同的质量比混合,再加入 KOH 混合均匀(生物炭与 KOH 质量比为 1:3),在 N<sub>2</sub> 氛围中以 5℃/min 升温速率升至一定温度(700、800、900℃)活化 1 h,冷却至室温后,酸洗至滤液呈中性并干燥。以三聚氰胺、尿素和碳酸铵

为氮源制备的样品分别记为 MAC<sub>X-Y</sub>、UAC<sub>X-Y</sub> 和 AAC<sub>X-Y</sub>(X 代表氮源和生物炭的质量比, Y 代表活化温度)。

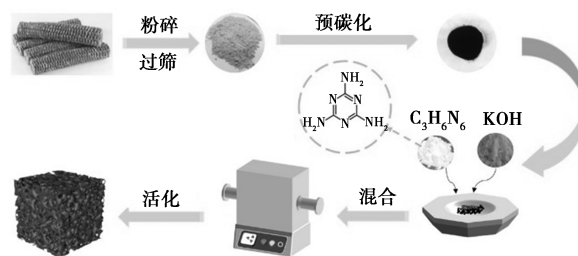


图 1 氮掺杂分级多孔炭的制备流程

### 2.2 电极的制备及性能测试

按质量比 8:1:1 的比例称取生物质炭材料、乙炔黑(导电剂)和聚四氟乙烯(粘结剂),研磨混合均匀后加入少量乙醇,超声得到具有一定黏度的泥浆状混合物。将 2 mg 左右的上述混合物涂敷在直径为 14 mm 的圆形泡沫镍或一定尺寸的方形泡沫镍上,压制成型后烘干即可。

通过循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)表征多孔炭材料的电学性能,采用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产,CHI660E)进行测试。三电极体系中,除工作电极外,使用 Pt 片和 Hg/HgO 电极作为对电极和参比电极。两电极体系中,选用 2 个质量相近的圆形电极片作为超级电容器的正负极置于 CR2032 型纽扣电池壳内,并加入隔膜作为正负极的分隔层,以 6 mol/L 的氢氧化钾为电解液,最后用封口机封装得到对称性超级电容器。

计算三电极体系和两电极体系中电极材料的质量比电容:

$$C_F = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (1)$$

$$C_S = (2I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (2)$$

能量密度和功率密度的计算式分别为:

$$E_S = (C_S \times \Delta V^2)/(2 \times 3.6) \quad (3)$$

$$P_S = (E_S \times 3600)/\Delta t \quad (4)$$

式中:  $C_F$  为三电极体系的电极比电容, F/g;  $C_S$  为两电极体系的电极比电容, F/g;  $I$  为放电电流, A;  $\Delta V$  为扣除掉放电过程中电压降后的电势差, V;  $\Delta t$  为放电时间, s;  $m$  为电极活性材料质量, g;  $E_S$  为能量密度, Wh/kg;  $P_S$  为功率密度, W/kg。

## 3 结果与分析

### 3.1 氮掺杂多孔炭的形貌表征

不同三聚氰胺-生物炭质量比下 MAC 的 SEM

图和 SEM-EDS 元素分布图如图 2 所示。从图 2(a)~图 2(c) 中可以看出,当质量比为 0.5:1 时, KOH 的刻蚀作用使得样品中生成了少量的大孔及不完全刻蚀产生的凹陷,导致样品中存留了部分生物炭的块状形貌。随着三聚氰胺掺杂量的增加,炭材料表面形貌发生了显著变化。当质量比为 1:1 时,由于高温热解过程中生物炭和三聚氰胺分解产物的逸出及炭基体受到刻蚀等原因,材料中形成了可以作为带电离子储存场地和传输通道的蜂窝状孔结构<sup>[12]</sup>。当三聚氰胺与生物炭的质量比继续增加至 2:1 时,多孔炭孔隙被过量的三聚氰胺堵塞,导致其比表面积急剧下降。从图 2(d) 中可以看出,  $MAC_{1-800}$  主要由 C 元素构成,同时含有 N、O 元素,证明 N 元素成功地掺杂到玉米芯基多孔炭中。

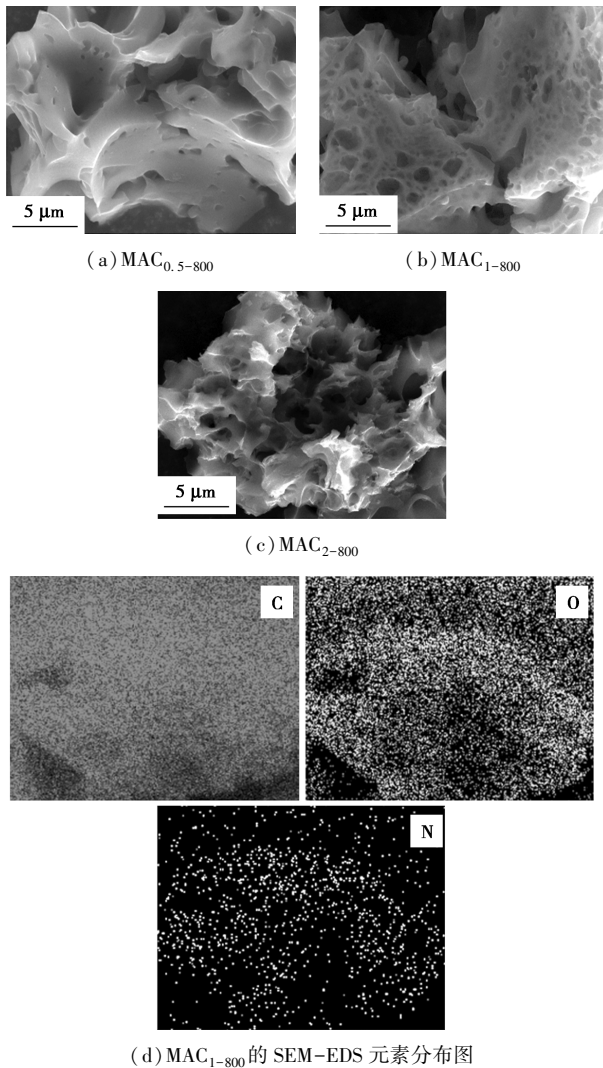


图 2 不同三聚氰胺-生物炭质量比下 MAC 的 SEM 图和 SEM-EDS 元素分布图

### 3.2 氮掺杂多孔炭的比表面积及孔径分布

不同三聚氰胺-生物炭质量比下 MAC 的氮气

吸附等温线和孔径分布如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出,  $MAC_{0.5-800}$  的氮气吸附等温线呈现 I 型吸-脱附曲线,在低相对压力 ( $0 \leq p/p_0 < 0.4$ ) 下出现急剧上升,而后半段是一个平台,表明该炭材料主要存在微孔结构。当三聚氰胺与生物炭的质量比从 0.5:1 增加至 1:1 后,  $MAC_{1-800}$  的等温线在高相对压力 ( $p/p_0 > 0.9$ ) 下急剧上升,呈现 IV 型吸-脱附曲线,表明炭材料中介孔含量升高。  $MAC_{1-800}$  与  $MAC_{2-800}$  均在相对中压 ( $0.4 < p/p_0 < 0.9$ ) 下出现滞回环,但是  $MAC_{2-800}$  的总体吸附量出现明显下降。与  $MAC_{2-800}$  相比,  $MAC_{0.5-800}$  和  $MAC_{1-800}$  中 2~5 nm 的小介孔更为丰富。氮掺杂多孔炭的比表面积和孔结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,适量添加三聚氰胺有利于增加 MAC 的比表面积,促进高效的储能过程。值得注意的是,  $MAC_{2-800}$  在制备过程中收缩严重,导致其比表面积从  $MAC_{1-800}$  的  $3639 \text{ m}^2/\text{g}$  大幅下降至  $1762 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此外,由于微孔和介孔的堵塞以及烧蚀导致  $MAC_{2-800}$  的平均孔径增大至  $2.81 \text{ nm}$ ,总孔容明显减小至  $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。  $MAC_{1-800}$  展现出最佳的分级孔结构,其中介孔和大孔能够为离子和电子提供快速传输通道,使其迅速传输至微孔,从而促进快速传质动力学并降低传质阻力。微孔的存在为电荷储存反应提供足够大的界面<sup>[13]</sup>。此外,与以尿素和碳酸铵为氮源制备的多孔炭  $UAC_{1-800}$ 、 $AAC_{1-800}$

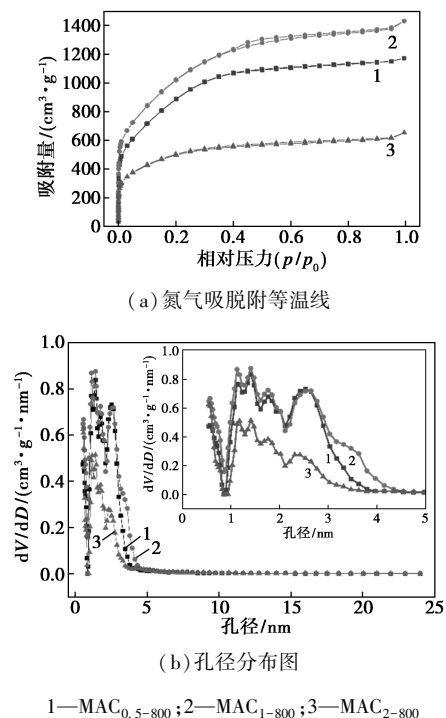


图 3 不同三聚氰胺-生物炭质量比下 MAC 的氮气吸附等温线和孔径分布图

表 1 氮掺杂多孔炭的比表面积和孔结构参数表

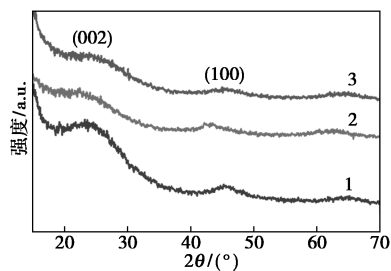
样品	总比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔 孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均 孔径/ nm
MAC <sub>0.5-800</sub>	3189	1.62	2040	1.25	2.27
MAC <sub>1-800</sub>	3639	1.96	2266	1.45	2.43
MAC <sub>2-800</sub>	1762	0.88	1207	0.73	2.81
UAC <sub>1-800</sub>	2788	1.74	1481	1.05	2.29
AAC <sub>1-800</sub>	2786	1.33	1916	1.13	2.13
MAC <sub>1-700</sub>	2518	1.21	1740	1.04	2.18
MAC <sub>1-900</sub>	3245	1.79	1796	1.29	2.56

以及以三聚氰胺为氮源在 700℃ 和 900℃ 活化制备的多孔炭 MAC<sub>1-700</sub> 和 MAC<sub>1-900</sub> 相比,MAC<sub>1-800</sub> 的比表面积明显更高。

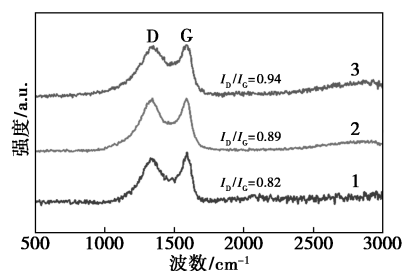
### 3.3 氮掺杂的结构与表面化学组成分析

氮掺杂多孔炭的 XRD 谱图如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出,在  $2\theta$  为  $23^\circ$  和  $43^\circ$  处呈现 2 个低强度的宽峰,分别与石墨的(002)和(100)晶面有关。(002)晶面的衍射峰反映石墨的无序化程度,峰形越宽、强度越弱表明炭材料的无序化程度越高<sup>[14]</sup>。碳基体中氮原子的掺杂增加了炭材料的层间距,导致衍射峰向小角度方向发生微小的偏移。随着三聚氰胺用量的增加,(002)晶面衍射峰强度逐渐减弱,表明多孔炭中的石墨化结构遭到破坏,缺陷程度不断增加。因此,通过调整三聚氰胺的用量可以有效调控多孔炭材料的缺陷程度<sup>[15]</sup>。

MAC<sub>0.5-800</sub>、MAC<sub>1-800</sub> 和 MAC<sub>2-800</sub> 的 Raman 谱图如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出,在  $1337\text{ cm}^{-1}$  和  $1588\text{ cm}^{-1}$  处可观察到 2 个特征峰,分别对应于 D 峰和 G 峰。D 峰与炭材料的缺陷或无序程度有关,G 峰与石墨微晶中杂化碳  $\text{sp}^2$  的伸缩振动有关。 $I_D/I_G$  的值反映炭材料结构的石墨化程度, $I_D/I_G$  越大,表明其石墨化程度越高<sup>[16]</sup>。MAC<sub>0.5-800</sub>、MAC<sub>1-800</sub> 和 MAC<sub>2-800</sub> 的  $I_D/I_G$  分别为 0.82、0.89 和 0.94,随着三聚氰胺用量的增加, $I_D/I_G$  逐渐增大,表明发达的孔隙结构抑制了石墨层的形成,同时氮原子对碳的取



(a) XRD 谱图



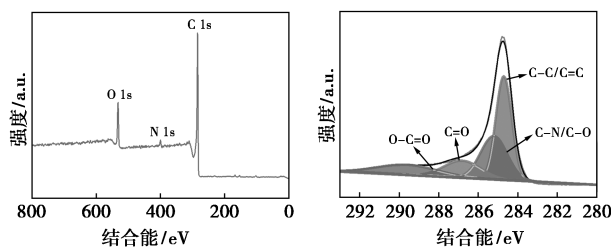
(b) Raman 谱图

1—MAC<sub>0.5-800</sub>; 2—MAC<sub>1-800</sub>; 3—MAC<sub>2-800</sub>

图 4 不同三聚氰胺-生物炭质量比下 MAC 的 XRD 谱图和 Raman 谱图

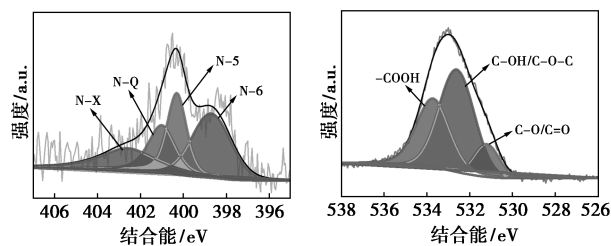
代导致部分石墨结构被破坏,形成了丰富的边缘缺陷<sup>[17]</sup>。

MAC<sub>1-800</sub> 的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以观察到 C 1s(284.8 eV)、N 1s(400.1 eV) 和 O 1s(533.3 eV) 的特征峰。其中,C、N、O 原子百分比分别为 85.42%、3.27% 和 11.31%。氮掺杂可以产生更多的离子吸收活性位点,提高炭材料电子导电性并改善电荷转移速率。由图 5(b) 可知,MAC<sub>1-800</sub> 中的 C 1s 峰经过分峰拟合可以得到 4 个特征峰:C—C/C=C、C—N/C—O、C=O 和 O—C=O,结合能分别为 284.7、285.1、286.7 eV 和 289.3 eV; O 1s 高分辨谱图拟合为 3 个峰,归属于 C—O/C=O (531.7 eV)、C—OH/C—O—C (532.9 eV) 和 —COOH(533.9 eV); N 1s 峰由吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)、季氮(石墨氮,N-Q)和吡啶—N—氧化物



(a) MAC<sub>1-800</sub> 的 XPS 全谱图

(b) MAC<sub>1-800</sub> 的 XPS C 1s 高分辨谱图



(c) MAC<sub>1-800</sub> 的 XPS N 1s 高分辨谱图

(d) MAC<sub>1-800</sub> 的 XPS O 1s 高分辨谱图

图 5 MAC<sub>1-800</sub> 的 XPS 谱图

(N-X)组成,结合能分别位于 398.8、400.2、401.3 eV 和 402.8 eV 处<sup>[18]</sup>。不同含氮官能团中能量带隙不同,带隙越小越有利于电荷转移。N-6 和 N-Q 相较于 N-5 更有利于电子输运,这有望增强超级电容器的电容性能<sup>[19]</sup>。此外,吡啶型和吡咯型氮原子有利于降低多孔炭材料的疏水性,并参与电极氧化还原反应,从而改善整体超级电容性能<sup>[20]</sup>。

### 3.4 氮掺杂的结构与表面化学组成分析

以 MAC 作为活性电极材料,首先在三电极系统中以 6 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液测试其电化学性能,结果如图 6 所示,电压窗口设置为 -1~0 V。从图 6(a)中可以看出,MAC 在 10 mV/s 扫速下的 CV 曲线为较标准的矩形,说明其存储电荷的方式以双电层电容为主,但在 -0.8~-0.6 V 的电压范围内可以观察到轻微的法拉第“驼峰”,这是由于炭材料中含氮和含氧官能团提供额外赝电容的氧化还原反应<sup>[20-21]</sup>。此外,MAC<sub>1-800</sub> 电极的电流响应最强,其 CV 曲线覆盖的面积最大,反映出其在 3 种炭材料中电容最高。从图 6(b)中可以看出,MAC<sub>1-800</sub> 电极放电时间最长,进一步证明了其电容量最高。从图 6(c)中可以看出,3 个样品在低频区的斜率较大,表

明电荷传输阻力较小,样品倍率性能优异。图 6(c)中的插图 of Nyquist 曲线的局部放大图,电极的等效串联电阻( $R_s$ )为曲线在  $x$  轴上的截距,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )为半圆的直径。MAC<sub>1-800</sub> 具有最小  $R_s$  及  $R_{ct}$ ,表明其内阻最小且电导率最优,这归因于其较大的比表面积和适宜的多级孔结构及氮掺杂量,有效降低了电极材料表面的疏水性,降低了电解液主体和多孔炭电极表面之间的接触电阻。从图 6(d)中可以看出,随着电流密度的增加,比电容逐渐减小。在 0.5 A/g 的电流密度下,MAC<sub>0.5-800</sub>、MAC<sub>1-800</sub> 和 MAC<sub>2-800</sub> 电极的比电容分别为 286、342 F/g 和 260 F/g;在 10 A/g 的电流密度下,比电容分别为 248、303 F/g 和 218 F/g,保持率分别为 86.7%、88.6% 和 83.8%,明显高于采用类似方法制备的未掺杂氮玉米芯基多孔炭电极<sup>[22]</sup>。从图 6(e)中可以看出,随着扫描速率的增加,曲线仍保持较好的矩形,表明其稳定的双电层电容性以及优异的电化学可逆性和倍率性能<sup>[23]</sup>。从图 6(f)中可以看出,MAC<sub>1-800</sub> 电极在不同电流密度下(0.5~10 A/g)的 GCD 曲线均呈现出线性对称,充放电转换过程中没有明显的电势平台,表明具有理想的电容特性。

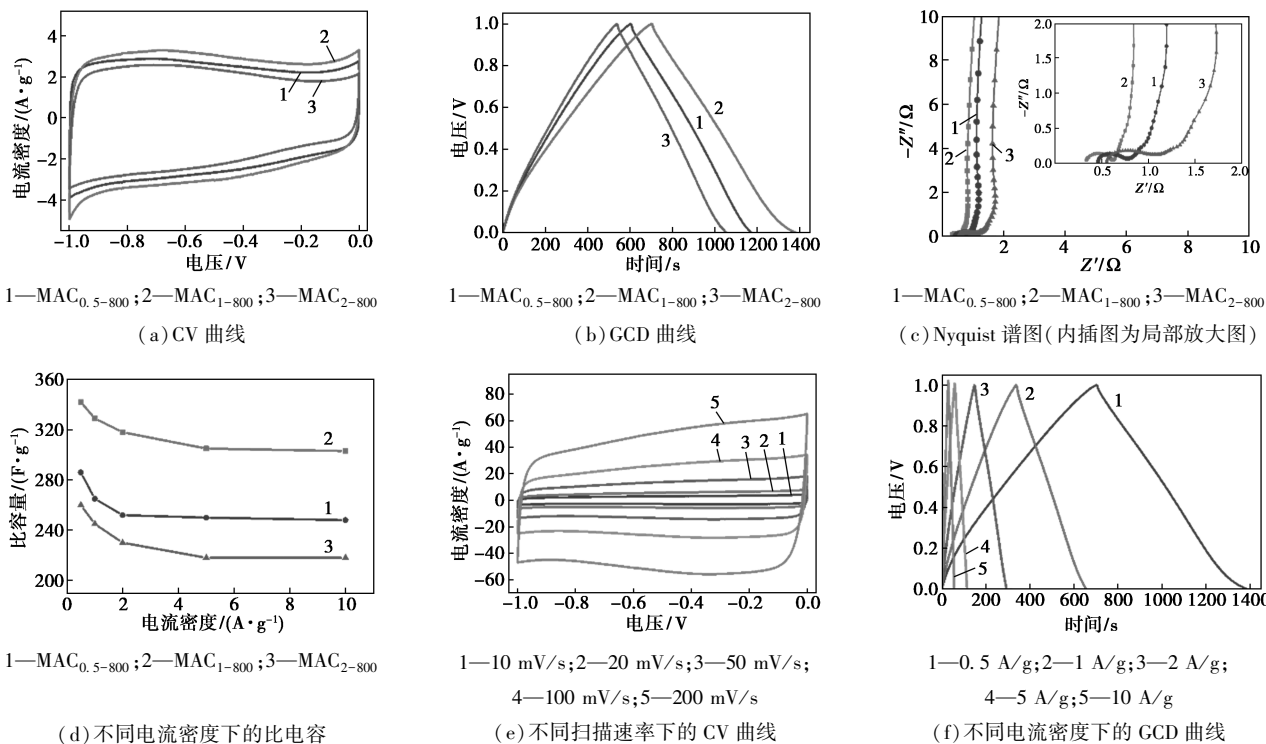
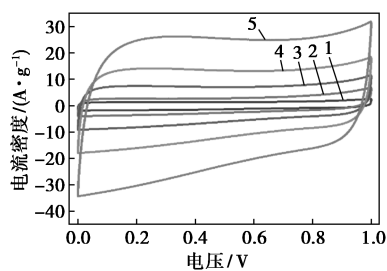


图 6 三电极体系下 MAC 在 10 mV/s 的电化学测试曲线

为探讨 MAC 在超级电容器电极材料的实际应用价值,采用 MAC<sub>1-800</sub> 为正负极材料组装成对称的超级电容器 MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub>,并在 6 mol/L 的

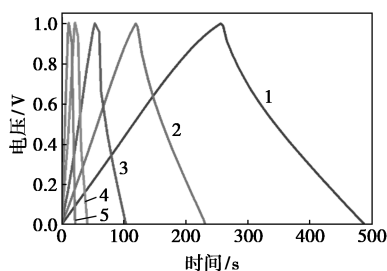
KOH 电解液中进行电化学测试,结果如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,当扫描速率由 10 mV/s 增大到 200 mV/s 时,MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub> 的 CV 曲线始终

呈镜像对称,表明制备的电极具有良好的可逆性。在相对较低的扫描速率下, CV 曲线近似呈矩形,随着扫描速率的提高, CV 曲线围成的面积逐渐扩大且略微偏离矩形,但偏离程度不大,表现出典型的双层电容行为<sup>[24]</sup>。从图 7(b)中可看出,不同电流密度下的 GCD 曲线均呈近似等腰三角形,即使在



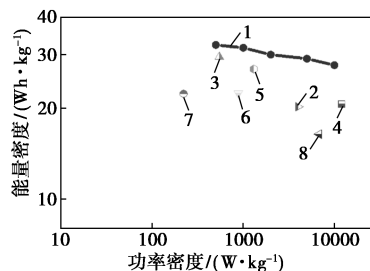
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—50 mV/s; 4—100 mV/s;  
5—200 mV/s

(a) 不同扫描速率下的 CV 曲线



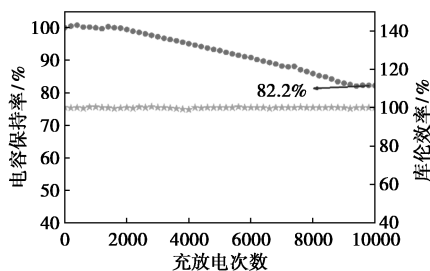
1—0.5 A/g; 2—1 A/g; 3—2 A/g; 4—5 A/g; 5—10 A/g

(b) 不同电流密度下的 GCD 曲线



1—MAC<sub>1-800</sub>; 2—Ref.32; 3—Ref.33; 4—Ref.34; 5—Ref.35;  
6—Ref.36; 7—Ref.37; 8—Ref.38

(c) Ragone 图



(d) 循环稳定性测试曲线

图 7 MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub> 器件电化学性能测试曲线

10 A/g 的高电流密度下也没有显示出明显的平台,表明 MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub> 器件卓越的充放电可逆性。通过 GCD 曲线计算可知,当电流密度为 0.5 A/g 和 10 A/g 时,比电容分别为 233 F/g 和 194 F/g,电容保持率达到 83.3%。根据式 (3) 和 (4) 计算出 MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub> 器件的功率密度和能量密度,绘制出功率密度和能量密度的关系的拉贡图 (Ragone)。从图 7(c) 中可以看出, MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub> 的功率密度为 500 W/kg 时,能量密度为 32.3 Wh/kg,明显优于文献[25-31]中报道的生物基多孔炭电极材料。从图 7(d) 中可以看出,经过 2 000 次循环后,电容出现衰减,但 10 000 次循环后电容保持率达到 82.2%,且库伦效率一直保持在 100%,说明其电容性能相对稳定,具有良好的应用潜力。

#### 4 结论

以三聚氰胺为氮源,采用氮掺杂结合玉米芯预炭化和 KOH 化学活化法制备了具有大比表面积、分级多孔和高比电容等优点的氮掺杂多孔炭电极材料。当三聚氰胺与预炭化生物炭质量比为 1:1、活化温度为 800℃ 时,材料具有最高的比表面积和孔体积以及适宜的微介孔分层结构。MAC<sub>1-800</sub> 在三电极体系中的电流密度为 0.5 A/g 时,比电容达 342 F/g,并且在 10 A/g 的电流密度下电容保持率为 88.6%,表现出良好的倍率性能。此外,两电极体系中,MAC<sub>1-800</sub>//MAC<sub>1-800</sub> 能量密度和功率密度优于已报道的类似电极材料。

#### 参考文献

- [1] 王季康,李华,彭宇飞,等.碳中和目标下可再生能源的 3 种应用模式[J].现代化工,2022,42(5):1-6.
- [2] Muzaffar A, Ahamed M B, Deshmukh K, et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 101: 123-145.
- [3] Borenstein A, Hanna O, Attias R, et al. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 12653.
- [4] Wang Q, Yan J, Fang Z J. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: Design, progress, challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3): 729-762.
- [5] Saini S, Chand P, Joshi A. Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 39: 102646.
- [6] Chen C, Zhao M K, Cai Y Y, et al. Scalable synthesis of strutted nitrogen doped hierarchical porous carbon nanosheets for supercapaci-

- tors with both high gravimetric and volumetric performances [J]. Carbon, 2021, 179:458-468.
- [7] 张博,李想,刘伟,等.氮磷掺杂生物质介孔炭的合成及其电化学性能[J].林产化学与工业,2023,43(2):56-62.
- [8] Zhang H M, Xue J Y, Wang S, *et al.* Fabrication of high density and nitrogen-doped porous carbon for high volumetric performance supercapacitors [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 47: 103657.
- [9] Wang J H, Wei H F, Chen X, *et al.* Facile preparation of N, P co-doped molybdenum carbide/porous carbon rough microspheres for efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. International Journal of Hydrogen, 2020, 45: 595-604.
- [10] Zhang L L, Chen H X, Lu X Y, *et al.* Fabrication of N, S co-doped graphene aerogel for high-performance supercapacitors;  $\pi$ -conjugated planar molecules as efficient dopants and pillared agents [J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147022.
- [11] 李润润,张宁霜,李世友,等.生物质在超级电容器活性炭中的研究进展[J].现代化工,2020,40(8):54-57.
- [12] Zhang Y, Sun Q, Xia K S, *et al.* Facile synthesis of hierarchically porous N/P co-doped carbon with simultaneously high-level heteroatom-doping and moderate porosity for high-performance supercapacitor electrodes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6): 5717-5726.
- [13] Wei H G, Wang H, Li A, *et al.* Advanced porous hierarchical activated carbon derived from agricultural wastes toward high performance supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153111.
- [14] 曹恩德,张苗苗,刘海龙,等.氮氧共掺杂多孔炭的制备及其锌离子混合超级电容器性能研究[J].燃料化学学报,2023,51(4):544-553.
- [15] Hou J, Cao C, 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.
- [16] 王琼,黄自知,胡云楚,等.胡萝卜基分级多孔炭材料的制备及电化学性能研究[J].材料导报,2023,37(9):21060091.
- [17] Lee S, Kim G, Kim J, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon structure from melamine-assisted polyimide sheets for supercapacitor electrodes [J]. Advanced Sustainable Systems, 2018, 2(6): 1800007.
- [18] 肖巍,鲜小彬,梁果,等.紫菜衍生的氮掺杂分级多孔炭制备及其超级电容性能[J].化工进展,2023,42(11):5871-5881.
- [19] Xie L, Su F, Xie L, *et al.* Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(9): 2610-2634.
- [20] Wan L, Li X, Li N, *et al.* Multi-heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from chestnut shell with superior performance in supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 760-771.
- [21] Liu W, Mei J, Liu G, *et al.* Nitrogen-doped hierarchical porous carbon from wheat straw for supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 11595-11605.
- [22] Zhang Y P, Zhao Y, Qiu L L, *et al.* Insights into the KOH activation parameters in the preparation of corn-cob-based microporous carbon for high-performance supercapacitors [J]. Diamond & Related Materials, 2022, 129: 109331.
- [23] 车晓刚,靳皎,张艺潇,等.煤基富氧多孔炭纳米片的制备及其超级电容器性能[J].新型炭材料,2023,38(6):1050-1058.
- [24] 朱薇,齐鹏刚,苏银海,等.生物油分级多孔炭超级电容器电极材料的制备及性能[J].化工进展,2023,42(6):3077-3086.
- [25] Xia J S, Zhang N, Chong S K, *et al.* Three-dimensional porous graphene-like sheets synthesized from biocarbon via low-temperature graphitization for a supercapacitor [J]. Green Chemistry, 2018, 20(3): 694-700.
- [26] Gong Y N, Li D L, Luo C Z, *et al.* Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors [J]. Green Chemistry, 2017, 19(17): 4132-4140.
- [27] Wan L, Li N, Li X, *et al.* One-step synthesis of N, S-codoped porous graphitic carbon derived from lotus leaves for high-performance supercapacitors [J]. Ionics, 2019, 25(10): 4891-4903.
- [28] Yang J, Liu S Y, Wang M, *et al.* Fabrication of porous carbon nanosheets with the engineered graphitic structure for electrochemical supercapacitors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(30): 13623-13630.
- [29] Zhou Y H, Ren X, Du Y Y, *et al.* In-situ template cooperated with urea to construct pectin-derived hierarchical porous carbon with optimized pore structure for supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2020, 355: 136801.
- [30] Yu P F, Liang Y R, Dong H W, *et al.* Rational synthesis of highly porous carbon from waste bagasse for advanced supercapacitor application [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15325-15332.
- [31] Zhou J J, Yuan S X, Lu C X, *et al.* Hierarchical porous carbon microtubes derived from corn silks for supercapacitors electrode materials [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878: 114704.
- [32] Xia J S, Zhang N, Chong S K, *et al.* Three-dimensional porous graphene-like sheets synthesized from biocarbon via low-temperature graphitization for a supercapacitor [J]. Green Chemistry, 2018, 20(3): 694-700.
- [33] Gong Y N, Li D L, Luo C Z, *et al.* Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors [J]. Green Chemistry, 2017, 19(17): 4132-4140.
- [34] Wan L, Li N, Li X, *et al.* One-step synthesis of N, S-codoped porous graphitic carbon derived from lotus leaves for high-performance supercapacitors [J]. Ionics, 2019, 25(10): 4891-4903.
- [35] Yang J, Liu S Y, Wang M, *et al.* Fabrication of porous carbon nanosheets with the engineered graphitic structure for electrochemical supercapacitors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(30): 13623-13630.
- [36] Zhou Y H, Ren X, Du Y Y, *et al.* In-situ template cooperated with urea to construct pectin-derived hierarchical porous carbon with optimized pore structure for supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2020, 355: 136801.
- [37] Yu P F, Liang Y R, Dong H W, *et al.* Rational synthesis of highly porous carbon from waste bagasse for advanced supercapacitor application [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15325-15332.
- [38] Zhou J J, Yuan S X, Lu C X, *et al.* Hierarchical porous carbon microtubes derived from corn silks for supercapacitors electrode materials [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878: 114704. ■