

壳聚糖基多孔碳材料的制备及其超级电容性能

郑淑娟 李嘉欣 钟雯诗 姜伟* 胡庚申*

(浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化剂材料教育部重点实验室,
浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

摘要: 以胶态 SiO_2 纳米粒子为模板, 壳聚糖为碳源, ZnCl_2 为活化剂, 制备了具有不同比表面积和孔体积的氮掺杂介孔碳。采用多种表征手段对碳材料的微观形貌、比表面积和孔道结构进行了表征, 探究了壳聚糖与 SiO_2 纳米粒子的比例以及 ZnCl_2 活化剂对碳材料孔体积和比表面积的影响。结果表明, 在未使用活化剂时碳材料(CSi-1.75)的孔体积高达 $4.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 但其比表面积最小($729 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); 使用 ZnCl_2 作为活化剂制备的碳材料(CSi-1.75-Zn)比表面积为 $1\,032 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 但其孔体积下降到 $1.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有最多的吡啶氮和吡咯氮。在以 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 为电解液的三电极体系中, 当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, CSi-1.75-Zn 的比电容为 $344 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CSi-1.75 的比电容仅为 $255 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明碳材料的比表面积对超级电容性能影响最大, 而孔体积影响较小。电容贡献分析结果表明, 相对于 CSi-1.75, CSi-1.75-Zn 的双电层电容和赝电容都得到了提高, 这表明更大的比表面积和更多的吡啶氮和吡咯氮有利于提高碳材料的超级电容性能。

关键词: 超级电容器; 介孔碳; 孔体积; 比表面积

中图分类号: TM53 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)03-0492-09

DOI: 10.11862/CJIC.2023.019

Preparation and electrochemical performance for supercapacitors of chitosan-based porous carbon materials

ZHENG Shu-Juan LI Jia-Xin ZHONG Wen-Shi JIANG Wei* HU Geng-Shen*

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Nitrogen-containing mesoporous carbon with different specific surface areas and pore volumes were prepared by using colloidal silica spheres as the hard template, chitosan as a carbon precursor, and ZnCl_2 as activation agent. The morphology, surface area, and pore structure of the prepared carbons were characterized by different techniques. The influence of the ratio of silica to chitosan and the use of ZnCl_2 on the pore volume and surface area of porous carbon materials were explored. It was found that the nitrogen-doped mesoporous carbon (CSi-1.75) without using activation agent showed lowest surface area but the pore volume can reach up to $4.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The carbon (CSi-1.75-Zn) prepared by using ZnCl_2 as activation agent, had the larger surface area ($1\,032 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and the pore volume decreased to $1.99 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and had more pyridine-nitrogen and pyrrole-nitrogen. In the three electrodes with $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH as the electrolyte, when the current density was $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance of CSi-1.75-Zn can reach $344 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, while the specific capacitance of CSi-1.75 was only $255 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. This indicates that the surface area of the carbon material had the greatest impact on the supercapacitive performance. The capacitance contribution analysis results showed that both the double-layer capacitance and pseudo capacitance of CSi-1.75-Zn were improved compared with CSi-1.75, indicating that larger specific surface area and more pyridine-nitrogen and pyrrole-nitrogen are conducive to improving the capacitance of carbon materials.

Keywords: supercapacitors; mesoporous carbon; pore volume; surface area

收稿日期: 2022-10-07. 收修改稿日期: 2022-12-22.

国家自然科学基金(No.21203167)、浙江省自然科学基金(No.LY21G010005)、浙江师范大学(No.SJ202111)资助。

*通信联系人。E-mail: jiangwei@zjnu.edu.cn, gshu@zjnu.edu.cn

0 引言

超级电容器具有快速充放电、高功率密度和循环稳定性好等优点,是一种备受关注的新型储能设备^[1-2]。碳基材料,如活性炭^[3]、碳纳米管^[4]、碳气凝胶^[5]和石墨烯^[6]是使用最广泛的超级电容器材料。碳材料的微观结构,如比表面积、孔体积和孔径分布对碳材料的超级电容性能有着重要的影响^[7-9]。由于碳材料的超级电容主要贡献来自于双电层电容(EDLC),因此提高碳材料的比表面积可以提高碳材料的超级电容性能^[10],而孔体积对超级电容器的速率也起着一定的作用^[11],大的孔体积可以扩大电极与电解质之间的接触面积^[12],并为电解质离子进入孔道提供更多的空间,从而提高碳材料的电化学性能^[13]。然而目前对比表面积和孔体积这2种因素对超级电容性能影响的系统研究却非常少,这是由于制备的系列碳材料的比表面积和孔体积并不总是表现出相同的变化趋势^[14],甚至经常表现出相反的趋势,即比表面积提高,而孔体积减小。因此,研究哪种因素对超级电容性能的影响更大具有重要的意义。

硬模板法作为一种简单方法用来制备具有高比表面积的介孔碳材料。该方法是以材料的内表面或外表面为模板,将碳前驱体填充到模板间隙中,经过高温炭化和去除模板,得到反相复制模板结构的介孔碳材料^[15]。壳聚糖作为一种可再生资源,可以被用来以对环境友好的方式合成多孔碳材料^[16]。壳聚糖中含有大量的氨基官能团,从而可以在多孔碳材料中掺杂氮元素,提供比人工掺杂更均匀的杂原子掺入。因此,用该聚合物制备自掺杂碳的前驱体在超级电容领域中的应用受到极大的关注^[17-18]。

采用商品化的胶态 SiO_2 纳米粒子为硬模板,壳聚糖为碳前驱体, ZnCl_2 为活化剂,制备了一系列具有不同比表面积和孔体积的介孔碳材料。通过研究不同碳材料的结构和超级电容性能之间的“构效关系”,可以推断出哪种因素对超级电容性能具有更大的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚四氟乙烯黏结剂(PTFE)和胶态 SiO_2 (Ludox AS-40)购买自Aldrich公司,导电剂乙炔黑购买自南京先丰纳米材料有限公司,醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、盐酸(HCl)、壳聚糖($(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$)和氯化锌(ZnCl_2 , 98%)购买自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 壳聚糖基多孔碳材料的制备

壳聚糖基多孔碳材料的制备过程如图1所示。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中加入0.5 g壳聚糖,并在连续搅拌下逐滴加入一定量的胶态 SiO_2 纳米粒子悬浮液, SiO_2 与壳聚糖的质量比保持在1~2.25的范围内,在室温下搅拌直至溶剂完全蒸发,然后在室温下干燥24 h以形成半透明膜。将半透明膜置于管式炉中,在氮气氛围下以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持4 h得到C- SiO_2 复合材料。然后用质量分数10%的HF水溶液浸泡24 h后去除 SiO_2 模板,用去离子水反复洗涤至中性,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥待用,将得到的多孔碳材料命名为CSi-X,其中X为 SiO_2 与壳聚糖的质量比($X=1, 1.75, 2.25$)。由于CSi-X的比表面积相对较小,在加入一定量的胶态 SiO_2 后加入0.40 g活化剂 ZnCl_2 ,将制得的碳材料命名为CSi-X-Zn。同时为了研究模板剂对碳材料的比表面积和孔体积的影响,将壳聚糖直接在氮气下碳化,制得的材料命名为C0。

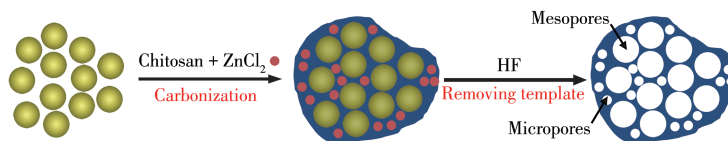


图1 壳聚糖基多孔碳材料的制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation of chitosan-based porous carbons

1.3 表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F)在200 kV加速电压下对样品的形貌进行表征,在液氮(77 K)下采用物理吸附仪(Autosorb-1)对样品的 N_2 吸附-脱附等温线进行测试,总孔体积是根据相对压力为

0.99时氮气的吸附量计算得出,采用非局部密度泛函理论(NLDFT)对孔径分布进行分析。采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance型)采集样品的XRD图,以 $\text{Cu K}\alpha$ 靶为辐射源($\lambda=0.154 \text{ nm}$),工作电压和电流分别为40 kV和40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用

拉曼光谱仪(Renishaw RM 10000, 532 nm)对样品的石墨化程度和缺陷程度进行分析。采用X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)对样品的表面氮物种进行分析。

1.4 电化学性能测试

电化学测试是在辰华电化学工作站(CHI660E)上进行。在三电极体系中,以 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液, Pt 片电极作为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 将多孔碳材料、乙炔黑和聚四氟乙烯以 90:5:5 的质量比混合成均匀的浆料, 然后将其涂覆在泡沫镍上, 涂覆质量为 2~3 mg, 制得工作电极。通过循环伏安(CV)法、恒电流充放电(GCD)法和交流阻抗谱测试多孔碳材料的超级电容性能。在对称两电极体系中, 以 Swagelok 电化学池为模具, Celgard@3501 薄膜作为隔膜, 用相同的 2 片多孔碳材料电极构成电极/隔膜/电极的对称超级电容器。三电极体系电极材料的比电容 $C(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 、对称电容器的比电容 $C_{\text{cell}}(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 、电容器的能量密度 $E(\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和功率密度 $P(\text{W} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的计算方法参考我们的前期工作^[8]。

2 结果与讨论

2.1 物相结构表征

为了考察 SiO_2 与壳聚糖质量比以及 ZnCl_2 对多孔碳材料微观结构的影响, 通过物理吸附的方法对碳材料的孔结构和比表面积进行了表征。图 2a 为 C0、CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn、CSi-2.25-Zn 的氮气吸附-脱附等温线, 样品均具有典型的 IV 型曲线。在相对压力 0.80~0.98 区域内所有样品均有回滞环, 表明均有一定的介孔结构。CSi-1.75 在相对压力 0.99 处具有最高的氮气吸附量, 表明其具有最大的孔体积。而未使用模板剂的 C0 在相对压力 0.99 处具有最低的氮气吸附量, 表明其孔体积最小。

如表 1 所示, CSi-1.75 总孔体积高达 $4.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于常见碳材料的孔体积。加入 ZnCl_2 活化剂后, 碳材料孔体积大幅降低, CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn 和 CSi-2.25-Zn 的孔体积分别为 1.49、1.99 和 $1.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比表 1 中的碳材料的微孔体积和介孔体积可以发现, 使用活化剂后, 微孔体积有较大程度增加, 然而介孔体积明显减小。因此, 总孔体积的减小是介孔体积的减小引起的, 而介孔体积的减小可能是由于 ZnCl_2 的活化作用导致介孔孔道的部分坍塌。

图 2b 为根据 NLDFT 方法计算的孔径分布曲线。CSi-1.75 主要呈现出介孔结构, 介孔孔径为 9.14 和 21.46 nm, 介孔结构主要是由于去除 SiO_2 纳米粒子模板而产生的孔洞。孔径为 21.46 nm 的介孔小于 SiO_2 纳米粒子的直径(约 24 nm), 这可能是由于 SiO_2 纳米粒子在高温焙烧的过程中发生收缩。使用活化剂 ZnCl_2 制备的 3 个样品均具有微孔和介孔共存的多级孔结构, 这表明活化剂 ZnCl_2 的加入增加了碳材料的微孔结构, 破坏了部分介孔结构。如表 1 和图 2b 所示, CSi-1.75-Zn 的介孔孔径减小到 14.03 nm, 但增加了 0.74 nm 处的微孔。因此, 孔径分布的变化再次表明, 活化剂 ZnCl_2 的使用导致了碳材料介孔结构的部分坍塌^[19]。

图 2 和表 1 也表明在保持活化剂 ZnCl_2 的量固定的情况下, SiO_2 与壳聚糖的质量比会影响碳材料的孔结构。随着 SiO_2 与壳聚糖质量比的增加, 样品比表面积和总孔体积先增大后减少, 而微孔体积也呈现出先增大后减少的趋势。CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn 和 CSi-2.25-Zn 的比表面积和孔体积都呈现出先增加后减小的趋势。

图 3 为 SiO_2 、CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 的 TEM 图。从图 3a 可以看出, SiO_2 纳米粒子高度分散, 平均直径约为 24 nm。图 3b 为具有超高孔体积的 CSi-1.75

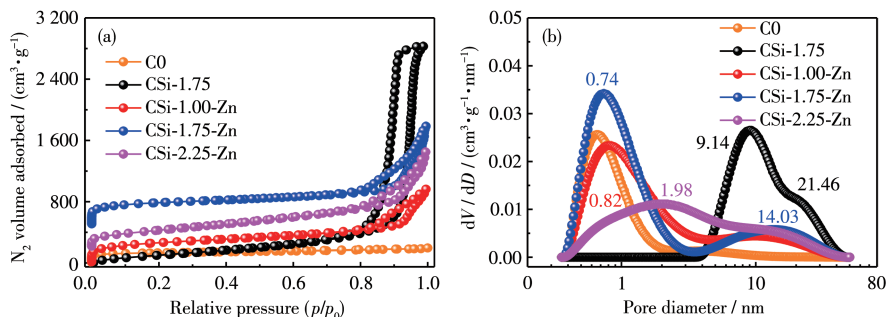


图2 C0、CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn 和 CSi-2.25-Zn 的(a) 氮气吸附-脱附等温线和(b) 孔径分布曲线

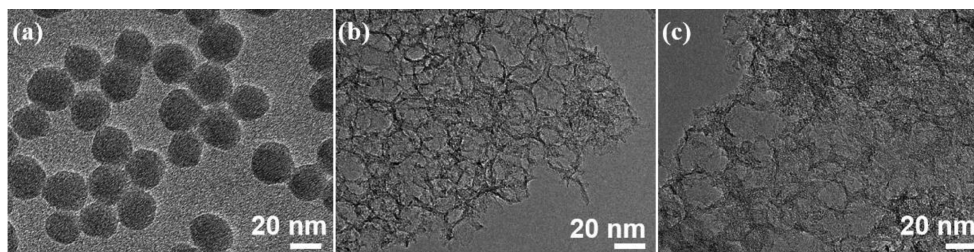
Fig.2 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of C0, CSi-1.75, CSi-1.00-Zn, CSi-1.75-Zn, and CSi-2.25-Zn

表1 碳材料的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of carbon materials

Sample	$S_{\text{BET}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^c / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}^d / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size ^e / nm
CO	191	0.30	0.19	0.11	0.66, 4.00
CSi-1.75	729	4.53	0.06	4.47	9.14, 21.46
CSi-1.00-Zn	932	1.49	0.37	1.12	0.82, 10.43
CSi-1.75-Zn	1 032	1.99	0.40	1.59	0.74, 14.03
CSi-2.25-Zn	849	1.93	0.29	1.64	1.98, 14.13

^aSpecific surface areas (S_{BET}) were calculated by using multiple Brunauer-Emmett-Teller method; ^bTotal pore volumes (V_{total}) were calculated at the relative pressure of 0.99; ^cPore volume of micropores (V_{micro}) were calculated using t -plot method; ^dPore volumes of mesopores (V_{meso}) were calculated by subtracting the volume of micropores from the total volume; ^eAverage pore sizes were calculated by using NLDFT method.

图3 SiO₂ (a)、CSi-1.75 (b)和CSi-1.75-Zn (c)的TEM图Fig.3 TEM images of SiO₂ (a), CSi-1.75 (b), and CSi-1.75-Zn (c)

的TEM图,表明通过溶剂蒸发法以SiO₂纳米粒子为硬模板成功地制备了具有介孔结构的碳材料。从图3c中CSi-1.75-Zn的TEM图可以看出,活化剂ZnCl₂会导致碳材料介孔结构的部分坍塌,进而导致总孔体积的减小,这与表1和图2中物理吸附结果相一致。

图4a为CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn和CSi-2.25-Zn的XRD图。4个样品在 2θ 为 23° 和 43° 处有2个特征峰,分别对应于石墨化碳的(002)和(100)晶面的特征峰。宽而弱的(100)晶面峰表明石墨烯层之间的错位和石墨化程度低,(002)晶面峰反映了样品的不规则和无定形结构^[20]。此外,在XRD图上并未发现与Zn物种有关的特征峰,这是因为ZnCl₂会在高于沸点(732°C)的温度下气化离开碳材料^[21]。图4b为CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn和CSi-2.25-Zn的Raman谱图。 $1\,350$ 和 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的2个特征峰,分别归属于碳材料的D带(缺陷)和G带(石墨结构),而碳材料的缺陷程度可通过D带和G带的强度比(I_D/I_G)来衡量^[22]。碳材料缺陷越多,越有利于超级电容器的电荷储存。经过ZnCl₂活化碳材料表面形成大量的微孔,进一步增加了碳材料的表面缺陷,提高了碳材料的比表面积,这有助于提高多孔碳材料的电容性能^[23]。CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn、CSi-2.25-Zn的 I_D/I_G 分别为0.89、0.93、0.94

和0.91,因此添加ZnCl₂活化剂,增加了碳材料的缺陷,这也与添加ZnCl₂提高了碳材料的比表面积结果相一致。而随着SiO₂与壳聚糖质量比的升高, I_D/I_G 呈现出先增大后减少的趋势。这是由于SiO₂模板剂的使用量不同,导致碳材料的缺陷结构不同。

由于壳聚糖分子中含有氮元素,通过XPS对碳材料的表面氮物种进行了分析。图4c~4f分别为CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn和CSi-2.25-Zn的N1s XPS谱图。4个样品的XPS谱图十分相似,拟合得到的4个峰分别归属为吡啶氮(398.4 eV)、吡咯氮(400.1 eV)、石墨氮(401.2 eV)和N—O(403.5 eV)。众所周知,吡啶氮和吡咯氮对赝电容贡献最大^[24],可以提高氮掺杂碳材料的比电容。同时,石墨氮有利于提高碳材料的导电性,进而提高碳材料的倍率性能和循环稳定性^[25]。CSi-1.75-Zn的表面吡啶氮和吡咯氮物种含量最高,这也有利于提高其赝电容,进而提高总电容。

2.2 电化学性能

首先在以 $6.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH水溶液作为电解液的三电极体系中,分别对CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn和CSi-2.25-Zn的电化学性能进行了测试。图5a为4个样品在 $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的CV曲线图。其中CSi-1.75-Zn的CV积分面积最大,表明其具有最佳的超级电容性能。图5b为4个样品在

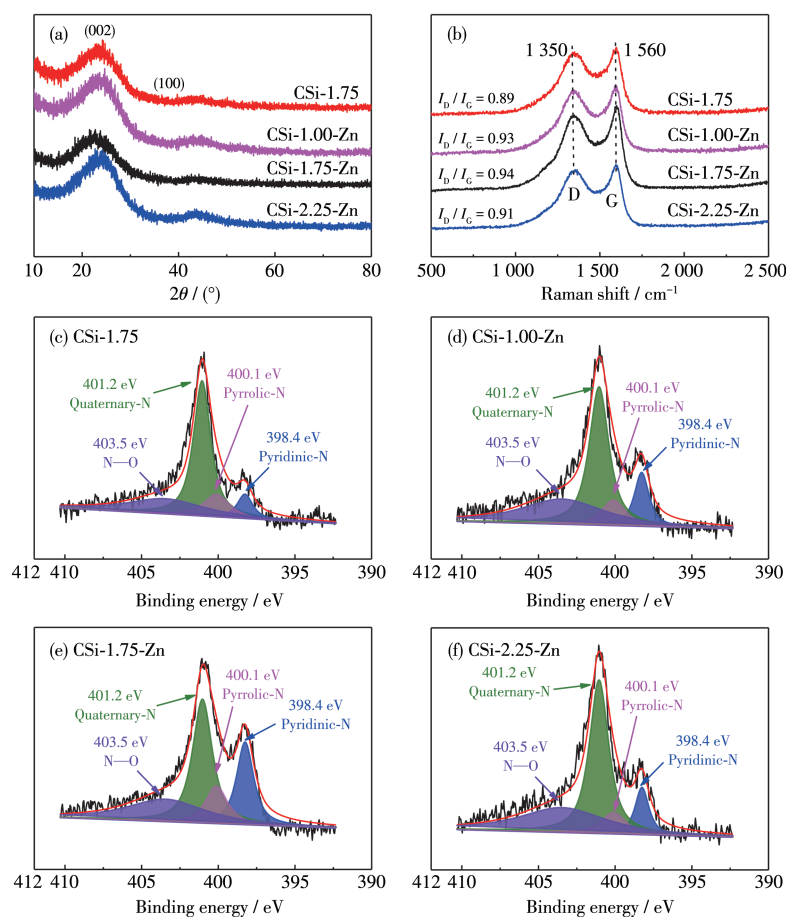


图4 CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn和CSi-2.25-Zn的(a) XRD图、(b) 拉曼光谱图和(c~f) N1s XPS谱图
Fig.4 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra and (c~f) N1s XPS spectra of CSi-1.75, CSi-1.00-Zn, CSi-1.75-Zn, and CSi-2.25-Zn

0.5 A·g⁻¹电流密度下的GCD曲线。所有GCD曲线都呈现出近似对称的三角形,表明所有碳材料都具有优异的充放电可逆性和库仑效率。其中CSi-1.75-Zn具有最长的放电时间,再次表明其具有最佳的超级电容性能,这与CV曲线的结果相一致。图5c是CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn和CSi-2.25-Zn在不同电流密度下的比电容。从图中可以看出,随着电流密度的增加,所有样品的比电容在下降,这是因为在高电流密度下电解质离子具有低扩散性,导致反应不完全和比电容低^[26]。CSi-1.75-Zn在电流密度为0.5 A·g⁻¹时的比电容为344 F·g⁻¹,在50 A·g⁻¹时的比电容为225 F·g⁻¹,与其他3个样品相比,比电容最大。这可能归因于其最大的比表面积^[27]。CSi-1.75具有超高孔体积(4.53 cm³·g⁻¹),但其比表面积最小(729 m²·g⁻¹),电容性能最差。CSi-1.75-Zn具有最大的比表面积(1 032 m²·g⁻¹),其电容性能最好。因此可以推断出,比表面积对超级电容性能具有重要的影响。图4中的XPS数据表明,CSi-1.75-Zn有最

大含量的吡啶氮和吡咯氮物种。因此可知,比表面积和表面氮物种均对超级电容性能具有重要的影响。

图6a和6b分别为CSi-1.75和CSi-1.75-Zn在扫描速率为10 mV·s⁻¹下的EDLC和赝电容的贡献^[28],图6c为不同扫描速率下2个碳材料的EDLC和赝电容的贡献。在低扫描速率下2个碳材料的赝电容的贡献都比较小,而EDLC的贡献较大,且随着扫描速率的增加继续增大。例如,对于CSi-1.75,扫描速率为10 mV·s⁻¹时EDLC和赝电容的贡献分别为76.05%和23.95%;对于CSi-1.75-Zn,扫描速率为10 mV·s⁻¹时EDLC和赝电容的贡献分别为77.02%和22.98%。这表明在相同扫描速率下,2个碳材料的EDLC和赝电容的贡献比例并无大的区别,但具体的比电容数值有一定的区别。在10 mV·s⁻¹扫描速率下,CSi-1.75的EDLC和赝电容分别为174和55 F·g⁻¹,而CSi-1.75-Zn的EDLC和赝电容分别为240和70 F·g⁻¹。因此通过ZnCl₂活化将碳材料的EDLC

从 $174 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $240 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 将赝电容从 $55 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $70 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比图 4 中的拉曼光谱图和 XPS 谱

图可以发现, CSi-1.75-Zn 有更多的缺陷和更多的吡啶氮和吡咯氮物种, 这可能是 CSi-1.75-Zn 有更高的

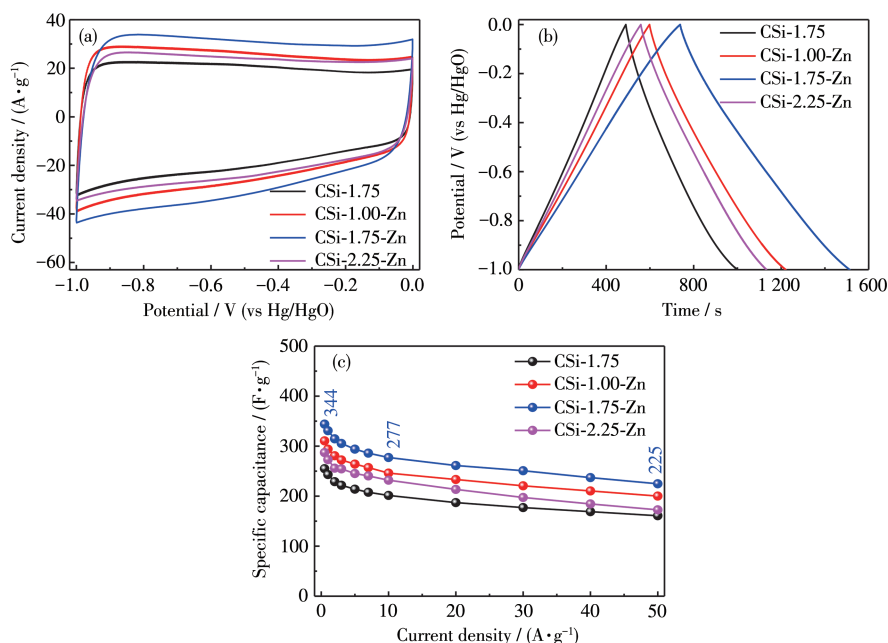


图5 CSi-1.75、CSi-1.00-Zn、CSi-1.75-Zn 和 CSi-2.25-Zn 在 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 的三电极体系中的电化学性能:(a) 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线;(b) 电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的 GCD 曲线;(c) 不同电流密度下的比电容

Fig.5 Electrochemical performances of CSi-1.75, CSi-1.00-Zn, CSi-1.75-Zn, and CSi-2.25-Zn in three-electrode system with $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH: (a) CV curves at a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) GCD curves at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) specific capacitances at different current densities

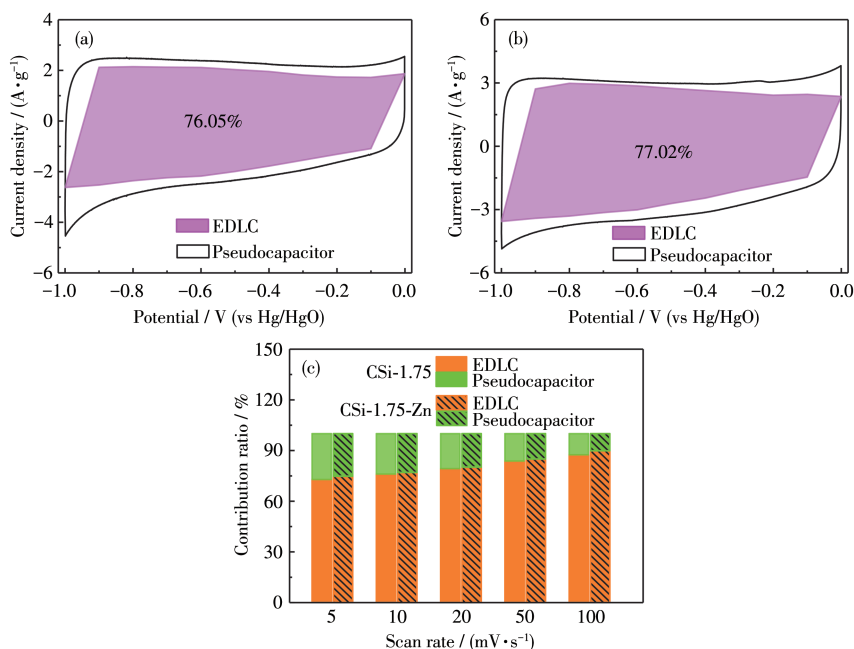


图6 (a) CSi-1.75 和 (b) CSi-1.75-Zn 在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 EDLC 和赝电容贡献比; (c) CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 在不同扫描速率下的 EDLC 和赝电容贡献比

Fig.6 Contributions of the EDLC and pseudocapacitance ratio for (a) CSi-1.75 and (b) CSi-1.75-Zn at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan speed, (c) CSi-1.75 and CSi-1.75-Zn at different scan speeds

赝电容的原因。同时 CSi-1.75-Zn 有较大的比表面积,这也是 CSi-1.75-Zn 具有较大 EDLC 的原因。

为了考察 CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 电极材料在实际应用中的电化学性能,将其组装成对称超级电容器并进行电化学性能测试。以 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液作为电解液,电压窗口设置为 $0 \sim 1.0 \text{ V}$ 。图 7a 为 CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 CV 曲线,CSi-1.75-Zn 的 CV 曲线面积明显大于 CSi-1.75 的 CV 曲线面积,表明 CSi-1.75-Zn 具有更高的比电容。图 7b 是 CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的 GCD 曲线,CSi-1.75-Zn 的放电时间也明显长于 CSi-1.75 的放电时间,表明 CSi-1.75-Zn 具有更好的超级电容性能。图 7c 是不同电流密度下对称电容

器的比电容曲线,当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,CSi-1.75-Zn 的比电容为 $294 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,而 CSi-1.75 的比电容仅为 $212 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度达到 $50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,CSi-1.75-Zn 比电容为 $207 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出较好的倍率性能。图 7d 为 CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 的 Ragone 图,由图可知,CSi-1.75-Zn 具有更优异的性能,当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其功率密度与能量密度分别为 $380 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10.2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在相同测试条件下,CSi-1.75 具有更低的能量密度,在功率密度为 $577 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,能量密度仅为 $7.4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。图 7e 是 CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 的 Nyquist 图,两者的阻抗性质非常类似,CSi-1.75-Zn 的溶液电阻略小于 CSi-1.75 的溶液电阻,两者的电荷转移电阻基本一致。图 7f 为 CSi-1.75 和

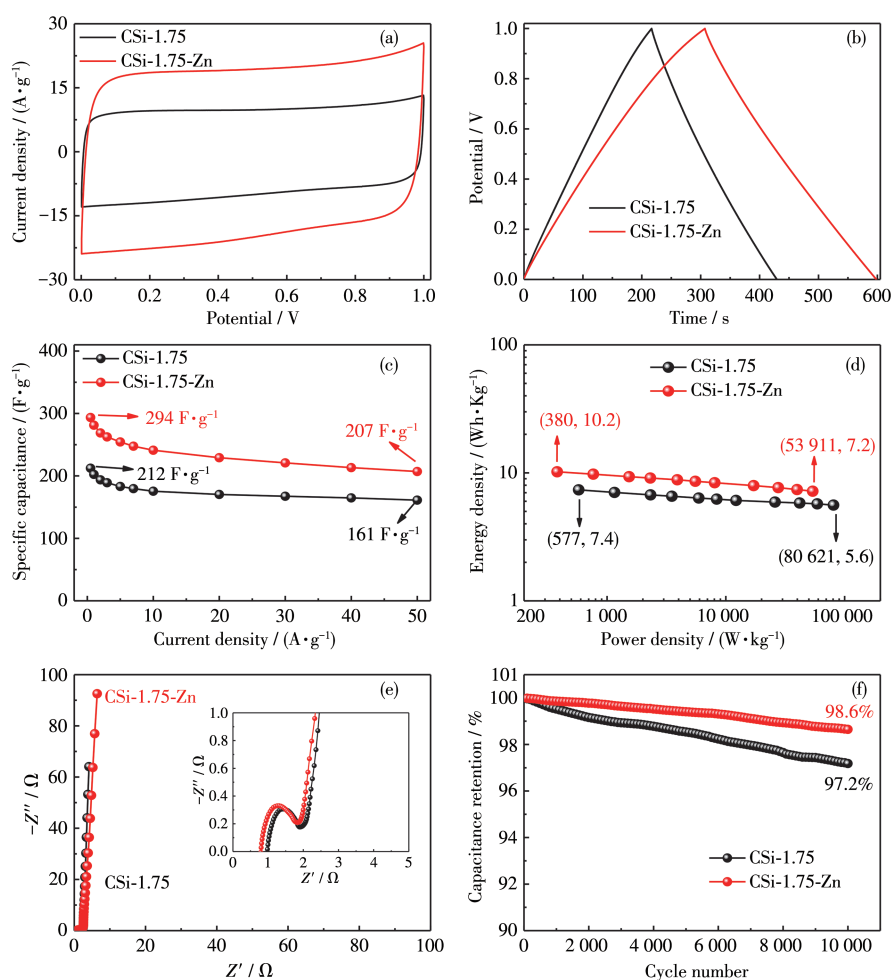


图7 CSi-1.75 和 CSi-1.75-Zn 在 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 两电极体系中的电化学性能: (a) 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线; (b) 电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的 GCD 曲线; (c) 不同电流密度下的比电容; (d) Ragone 图; (e) 阻抗图(插图: 相应的放大图); (f) 循环稳定性

Fig.7 Electrochemical performances of CSi-1.75 and CSi-1.75-Zn in two-electrode system with $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH: (a) CV curves at a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) GCD curves at a current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) specific capacitances at different current densities; (d) Ragone plots; (e) Nyquist plots (Inset: the corresponding enlarged plots); (f) cycling stability

CSi-1.75-Zn 组装的电容器在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时循环 10 000 次的稳定性结果图。可以看出经过了 10 000 次循环后, CSi-1.75 的比电容为初始比电容的 97.2%, 而 CSi-1.75-Zn 的比电容仍为初始比电容的 98.6%, 表明 CSi-1.75-Zn 具有更优异的稳定性。

3 结 论

以壳聚糖为碳前驱体, 通过溶剂蒸发法成功地制备了介孔碳材料。ZnCl₂ 活化剂的加入降低了碳材料的孔体积, 但提高了碳材料的比表面积。三电极测试结果表明, 在 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中, 当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, CSi-1.75-Zn 的电化学性能最好, 比电容达到了 $344 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而孔体积高达 $4.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CSi-1.75 的比电容仅为 $255 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电容贡献分析表明, ZnCl₂ 处理过的介孔碳材料的双电层电容和赝电容都得到了提高, 这表明更大的比表面积和更多的表面吡啶氮和吡咯氮物种有利于提高碳材料的超级电容性能。

参考文献:

- [1] Chang Q H, Li L M, Sai L M, Shi W Z, Chen Q, Huang L. Interconnected binary carbon hybrids for supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta*, **2017**, **251**:293-300
- [2] Luo X Y, Chen Y, Mo Y. A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors. *New Carbon Mater.*, **2021**, **36**(1):49-68
- [3] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, **2008**, **7**(11):845-854
- [4] Kang Y J, Chun S J, Lee S S, Kim B Y, Kim J H, Chung H G, Lee S Y, Kim W. All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose papers, carbon nanotubes, and triblock-copolymer ion gels. *ACS Nano*, **2012**, **6**(7):6400-6406
- [5] Yu Z L, Qin B, Ma Z Y, Huang J, Li S C, Zhao H Y, Li H, Zhu Y B, Wu H A, Yu S H. Hard carbon aerogels: Superelastic hard carbon nanofiber aerogels. *Adv. Mater.*, **2019**, **31**(23):1970168
- [6] Chen C M, Zhang Q, Zhao X C, Zhang B S, Kong Q Q, Yang M G, Yang Q H, Wang M Z, Yang Y G, Schlögl R, Su D S. Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(28):14076-14084
- [7] Gong C C, Wang X Z, Ma D H, Chen H F, Zhang S S, Liao Z X. Microporous carbon from a biological waste -stiff silkworm for capacitive energy storage. *Electrochim. Acta*, **2016**, **220**:331-339
- [8] Guo D D, Qian J, Xin R R, Zhang Z, Jiang W, Hu G S, Fan M. Facile synthesis of nitrogen-enriched nanoporous carbon materials for high performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, **538**:199-208
- [9] Li W Y, Wang T, Guo J, Liu P G, Yin X W, Wu D L. Organic resin based high surface area and N-enriched porous carbon nanosheets for supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, **599**:15388
- [10] Yu H, Zhang W L, Li T, Zhi L, Dang L Q, Liu Z H, Lei Z B. Capacitive performance of porous carbon nanosheets derived from biomass cornstalk. *RSC Adv.*, **2017**, **7**(2):1067-1074
- [11] Sun F, Gao J H, Pi X X, Wang L J, Yang Y Q, Qu Z B, Wu S H. High performance aqueous supercapacitor based on highly nitrogen-doped carbon nanospheres with unimodal mesoporosity. *J. Power Sources*, **2017**, **337**:189-196
- [12] Zhang Y, Qu T T, Xiang K, Shen Y, Chen S Y, Xie M J, Guo X F. In situ formation/carbonization of quinone - amine polymers towards hierarchical porous carbon foam with high faradaic activity for energy storage. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**:2353-2359
- [13] Zhang D, Gao H Q, Hua G M, Zhou H T, Wu J C, Zhu B W, Liu C, Yang J H, Chen D. Boosting specific energy and power of carbon-ionic liquid supercapacitors by engineering carbon pore structures. *Front. Chem.*, **2020**, **8**:68-76
- [14] Pokrzywinski J, Keum J K, Ruther R E, Self E C, Chi M F, Meyer I H, Littrell K C, Aulakh D, Marble S, Ding J, Wriedt M, Nanda J, Mitlin D. Unrivaled combination of surface area and pore volume in micelle - templated carbon for supercapacitor energy storage. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(26):13511-13525
- [15] Dong X S, Liu X W, Chen H, Xu X Y, Jiang H C, Gu C L, Li Q, Qiao S L, Zhang X J, Hu Y Q. Hard emplate-assisted N, P-doped multifunctional mesoporous carbon for supercapacitors and hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Sci.*, **2021**, **56**(3):2385-2398
- [16] Ling Z, Wang Z Y, Zhang M D, Yu C, Wang G, Dong Y F, Liu S H, Wang Y W, Qiu J S. Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived B/N Co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**(1):111-119
- [17] Guo D D, Xin R R, Zhang Z, Jiang W, Hu G S, Fan M H. N-doped hierarchically micro- and mesoporous carbons with superior performance in supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **2018**, **291**:103-113
- [18] Yuan M Y, Zhang Y Q, Niu B, Jiang F, Yang X N, Li M. Chitosan-derived hybrid porous carbon with the novel tangerine pith-like surface as supercapacitor electrode. *J. Mater. Sci.*, **2019**, **54**(23):14456-14468
- [19] Olejniczak A, Lezanska M, Wloch J, Kucinska A, Lukaszewicz J P. Novel nitrogen-containing mesoporous carbons prepared from chitosan. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(31):8961-8967
- [20] Yan W, Meng Z H, Zou M Y, Miao H, Ma F X, Yu R, Qiu W, Liu X Y, Lin N B. Neutralization reaction in synthesis of carbon materials for supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **381**:122547
- [21] Li B W, Hu J C, Xiong H, Xiao Y. Application and properties of microporous carbons activated by ZnCl₂: Adsorption behavior and activation mechanism. *ACS Omega*, **2020**, **5**(16):9398-9407
- [22] Kim D K, Bong S, Jin X Z, Seong K D, Hwang M, Kim N D, You N H, Piao Y Z. Facile in situ synthesis of multiple-heteroatom-doped carbons derived from polyimide precursors for flexible all-solid-state supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, **11**(2):1996-2005
- [23] Chen Y, Xu X H, Ma R, Sun S C, Lin J H, Luo J, Huang H M. Prepa-

- ration of hierarchical porous carbon by pyrolyzing sargassum under microwave: The internal connection between structure-oriented regulation and performance optimization of supercapacitors. *J. Energy Storage*, **2022**, 53:105190
- [24] Szabó L, Xu X T, Uto K, Henzie J, Yamauchi Y, Ichinose I, Ebara M. Tailoring the structure of chitosan-based porous carbon nanofiber architectures toward efficient capacitive charge storage and capacitive deionization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(3):4004-4021
- [25] Chen H J, Wei H M, Fu N, Qian W, Liu Y P, Lin H L, Han S. Nitrogen-doped porous carbon using ZnCl_2 as activating agent for high-performance supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53(4):2669-2684
- [26] Xu X W, Shen J F, Li N, Ye M X. Microwave-assisted synthesis of graphene/ CoMoO_4 nanocomposites with enhanced supercapacitor performance. *J. Alloy. Compd.*, **2014**, 616:58-65
- [27] Fang B Z, Binder L. A novel carbon electrode material for highly improved EDLC performance. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(15):7877-7882
- [28] Pu X J, Zhao D, Fu C L, Chen Z X, Cao S N, Wang C S, Cao Y L. Understanding and calibration of charge storage mechanism in cyclic voltammetry curves. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(39):21310-21318