

密 级：公开

学 号：2210610113

TITLE	Construction of High-performance Zinc Ion
	Hybrid Capacitor Based on Porous Carbon
	Materials

研究方向：新能源

论文答辩日期： 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明:我恪守学术道德,崇尚严谨学风。所呈交的学位论文,是本人在导师的指导下,独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外,本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写,我对所写的内容负责,并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名:



日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期： 2024 年 5 月 29 日 日期： 2024 年 5 月 29 日

水系锌离子混合电容器用多孔碳电极材料的制备及其储能行为研究

摘 要

水系锌离子混合超级电容器（ZIHSCs）由电池型电极和电容型电极以及水系电解液共同构成，成功将电池和超级电容器的优势结合，实现兼具高能量密度和功率密度。多孔碳材料具有高比表面积、丰富的孔径结构和高化学稳定性的特点，是最常见的电容型材料之一。然而市面上活性炭的制备原料通常是石油或煤炭，不仅会带来严重的环境问题而且不可再生，其次是多孔碳材料基 ZIHSC 在应用过程中，经过多次充放电循环后比电容下降明显，并且由于大多数多孔碳的亲水性较差，导致表面电阻较高，进而导致电化学性能难以取得突破性进展。利用生物质这种绿色可再生的材料作为碳源，设计出具有合理分级孔结构和杂原子掺杂的多孔碳材被认为是解决上述问题的关键。本论文以生物质为碳源成功制备出具有高比表面积、N/O 共掺杂分级多孔碳材料，用于水系 ZIHSC 高性能阴极，实现高功率密度、高能量密度的同时兼具超长循环稳定性。本论文主要研究内容和结论如下：

（1）本研究以甘蔗为碳源，通过冷冻干燥和碳化完美保留甘蔗本身的天然管状结构，然后以 KOH 作为活化剂，在高温条件下与碳材料发生化学反应，产生大量气体使管状结构破裂，并在碳材料表面产生大量孔结构，制备出一种具有高比表面积的 N/O 共掺杂弧形多孔碳纳米片材料（2DPC90）。得益于发达的分级孔道结构及 N/O 共掺杂，2DPC90 为阴极组装的 ZIHSC（Zn//2DPC90）表现出优异的电化学性能，在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下，比电容可达 $198.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，并体现出 $155.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $18.9 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量和功率密度。此外，碳材料的特殊弧形结构，有效解决了由碳纳米片堆积引起的循环性能差的问题。经过 10,000 次充放电循环后，比容量保持率为 100.1%。不仅如此，将 2DPC90 应用于准固态 ZIHSCs 阴极中，在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下，比电容为 $166.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，并且体现出高能量密度（ $123.4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）和优异的机械柔性。通过优化碳化温度，进一步提高碳骨架

硬度 (2DPC79), Zn//2DPC79 展现极为出色的循环性能 (经过 100,000 次充放电循环后的容量保留 105.0%)。

(2) 传统回收废弃 A4 纸的方法会带来一定的环境问题, 并且利用率不高。本研究以废弃 A4 纸为碳源, 通过调节活化剂比例, 成功制备出部分石墨化, 高比面积的 N/O 共掺杂分级多孔碳 (A4CA3)。将 A4CA3 作为 ZIHSCs 的阴极材料 (Zn//A4CA3), 测试其电化学性能, 电流密度为 $0.1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 比电容取得高达 $244\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 即使电流密度扩大 200 倍, 比容量仍然能保持 $116.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (保持率达到 47.7%), 展现出 $190.4\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度和 $18\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 高功率密度。准固态 ZIHSCs Zn//ZnSO₄ (gel) //A4CA3 的比电容达到 $211.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并提供 $159.3\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, 成功驱动手机、LED 灯、手环、秒表等电子器件, 并将其折叠 100 次后, 比电容仍能保持 90.2%, 展现出超高的实用价值。

关键词 生物质, 碳材料, 锌离子混合超级电容器, 杂原子, 分级孔道结构

CONSTRUCTION OF HIGH-PERFORMANCE ZINC ION HYBRID CAPACITOR BASED ON POROUS CARBON MATERIALS

ABSTRACT

The water-based zinc ion hybrid supercapacitors (ZIHSCs) formed by the combination of battery type electrode, capacitor type electrode and water-based electrolyte successfully combine the advantages of batteries and supercapacitors, with high energy density and power density, making up for the gap between battery and supercapacitors. Porous carbon materials as one of the most common capacitive materials which show high specific surface area, rich pore structure and high chemical stability. The raw materials for the preparation of activated carbon on the market are usually oil or coal, which brings serious environmental problems and non-renewable. Besides, the specific capacitance of ZIHSC based on porous carbon materials will decrease significantly after multiple charge discharge cycles in the application process, Moreover, due to the poor hydrophilicity of most porous carbon, the surface resistance is high,

which makes it difficult to make a breakthrough in electrochemical performance. In this paper, we successfully prepared N/O co-doped hierarchical porous carbon materials with high specific surface area using biomass as carbon source, which can be used as high-performance cathode materials for water-based ZIHSC, with high power density, high energy density and ultra long cycle stability. The main contents and conclusions of this paper are as follows:

(1) Sugarcane were used as carbon source. Through freeze-drying and carbonization, the natural tubular structure of sugarcane is perfectly preserved, and then KOH and carbon chemical reaction at high temperatures, producing a large amount of gas that ruptures the tubular structure and generates a large number of pore structures on the surface of carbon materials, forming an N/O co-dope arc-shaped carbon nanosheet material (2DPC90). Thanks to the rich graded pore structure and N/O co-dope, Zn//2DPC90 shows outstanding electrochemical performance. The hybrid device exhibited super capacity of $216 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and energy and power densities of $155.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $18.9 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$. In addition, special arcuate structure which effectively solves the problem of low cycle performance caused by the accumulation of carbon nanosheets. Zn//2DPC90 keep 100.1% in the capacity after 10,000 charge-discharge cycles. The resultant carbon-based quasi-solid ZIHSC device (Zn//ZnSO₄(gel)//2DPC90) gave expressive specific capacity of

166.6 mAh·g⁻¹ (0.2 A·g⁻¹), outstanding energy density of 123.4 Wh·kg⁻¹, and excellent mechanical flexibility. By optimizing the carbonization temperature, the hardness of the carbon skeleton (2DPC79) was improved, and there keeping 105% in the capacity retention after 100, 000 cycles.

(2) Traditional recycling discarded A4 paper methods bring environmental problems and have low utilization rates. A4 paper were used as carbon source. N/O co-doped graded porous carbon with high graphite content and high specific surface area was successfully prepared via adjusting the proportion of activator. A4CA3 was used as the cathode material of ZIHSCs to test its electrochemical performance. The aqueous coin-type ZIHSC show excellent capacity of 244 mAh·g⁻¹ at 0.1 A·g⁻¹ with a capacity conservation of 116.4 mAh·g⁻¹ even amplifying the current density by 200 times (specific capacitance retention rate is 47.7%) , a supreme energy density of 190.4 Wh·kg⁻¹, a supreme power output of 18 kW·kg⁻¹. Excitingly, the quasi-solid ZIHSC device also bespeaks an enjoyable capacity of 211.7 mAh·g⁻¹, a high energy density of 159.3 Wh·kg⁻¹, and successful powered electronic devices such as mobile phones、LED lights、wristbands and stopwatches, and even after folding them 100 times, the specific capacitance can still maintain 90.2%, demonstrating ultra-high practical value.

KEY WORDS: Biomass, carbon material, Zinc ion hybrid supercapacitor, Heteroatom, Hierarchical porous structure

目录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 混合超级电容器简介.....	1
1.2.1 混合超级电容器的概述.....	1
1.2.2 锌离子混合超级电容器储能机制.....	3
1.3 锌离子混合超级电容器的构成.....	4
1.3.1 不同形貌的多孔碳材料.....	6
1.3.2 不同种类杂原子掺杂多孔碳材料.....	8
1.4 本文的研究背景及研究内容.....	14
1.4.1 研究背景.....	14
1.4.2 研究内容.....	14
1.5 创新点.....	15
第 2 章 甘蔗衍生 N/O 共掺杂弧形 2D 纳米片用于超高循环稳定性水系锌离子混合超级电容器.....	16
2.1 引言.....	16
2.2 试验部分.....	18
2.2.1 主要原料及试剂.....	18
2.2.2 主要仪器和设备.....	18
2.2.3 多孔碳材料的制备.....	19
2.2.4 准固态电解质的制备.....	19
2.2.5 锌离子混合超级电容器的组装.....	19
2.2.6 锌离子混合超级电容器的电化学性能测试.....	20
2.3 结果与讨论.....	20
2.3.1 结构表征.....	20
2.3.2 电化学性能分析.....	26
2.4 本章小结.....	36
第 3 章 废弃 A4 纸为碳源构建高石墨化多级分孔碳用于高性能水系锌离子混合超级电容器.....	37
3.1 引言.....	37
3.2 实验部分.....	38
3.2.1 主要原料和试剂.....	38
3.2.2 主要仪器和设备.....	39
3.2.3 多孔碳材料的制备.....	39
3.2.4 准固态电解质的制备.....	39
3.2.5 ZIHSC 器件组装.....	40
3.2.6 计算.....	40
3.3 结果与讨论.....	41

3.3.1 材料表征.....	41
3.3.2 扣式 ZIHSC 电化学性能.....	46
3.3.3 准固态 ZIHSC 器件的电化学性能.....	52
3.4 本章小结.....	56
第 4 章 结论与展望.....	57
4.1 主要结论.....	57
4.2 展望.....	58
附录 攻读硕士期间发表的学术论文目录.....	75
致谢.....	76

第 1 章 绪 论

1.1 引言

随着人们对于便携式设备的需求不断提高,电池和超级电容器等储能器件得到飞速发展。目前常见的储能器件包括锂离子电池和超级电容器。锂离子电池通过锂离子在正负极材料中可逆的嵌入/脱出和电解液中的往复穿梭的方式来储存电能,表现出能量密度高等优点,但是由于锂离子在电极材料中迁移和反应速率较慢,充电时间过长,导致其功率密度低,并且多次嵌入/脱出后,正极材料遭到一定的破坏,造成循环性能差。而超级电容器利用电解质离子在正负极表面快速发生非法拉第(非氧化还原)和法拉第过程(氧化还原)过程进行储能,所以超电具有高功率密度、循环寿命长等优点,但是其能量密度较低。通过将电池型电极和电容型电极进行结合形成混合超级电容器,成功将电池和超级电容器的优势有效结合,实现兼具高能量密度和功率密度。

常见混合超级电容器包括锌离子混合超级电容器、锂离子混合超级电容器、钠离子混合超级电容器等,但是相较于锂金属和钠金属,锌金属价格低廉、稳定性高、且地球储量巨大,这些优点使其成为水系混合超级电容器的理想负极材料。目前,锌离子混合超级电容器的正极材料主要包括导电聚合物、过渡金属和多孔碳材料。其中以多孔碳材料作为阴极的 ZIHSCs 同时具有环保、高功率能量密度、快速充放电、稳定性强以及循环性能好等特点,而引起广泛关注。

1.2 混合超级电容器简介

1.2.1 混合超级电容器的概述

混合型超级电容器(Hybrid capacitors, HCs)是由电池型电极和电容型电极共同构成的电化学储能器件,成功将电池和超级电容器的优势结合,实现兼具高能量密度和高功率密度。2001年,Amatucci首次提出了混合电容器这一概念^[1],混合型超级电容器的出现,成功弥补了二次电池和超级电容器之间的空白。

主要体现出以下三点优势^[2]:

功率密度相对较高。混合超级电容器正极采用电容型电极，通过离子吸附/脱附的方式来储存电能，与电池型电极相比，具有更快的电化学反应和耐大电流充放电的能力，所以混合电容器的功率密度比对应的二次电池高数倍甚至是几十倍。但是混合超级电容器的负极材料是电池型电极，电极表面进行缓慢的法拉第化学反应，所以能量密度低于超级电容器。

能量密度相对较高。由于混合超级电容器的负极是电池型电极，发生缓慢的法拉第过程，因此与对称型超级电容器相比，器件的电压窗口较宽，因此体现出较高的能量密度。但是因为混合型超级电容器的阴极是电容型电极，贡献出比电池材料更低的比电容且没有明显的电压平台，所以能量密度比超级电容器高，但是比二次电池低。

循环寿命长。因为混合超级电容器的电容型正极的储能原理是金属离子在材料内部的吸附/脱附过程，所以不会造成电极材料的质量损耗，即使在大电流密度下长时间充放电，也不会对材料的结构造成明显的损害。刘等人所组装的锌离子混合超级电容器，在充放电 40,000 次后，比电容几乎没有任何损失。但是由于负极是电池型电极，在充放电循环测试中，材料结构会出现较大变化或者在电极产生枝晶，导致循环性能变差。因此混合型超级电容器的循环性能相较二次电池具有明显优势，但是往往比对称型超级电容器差。

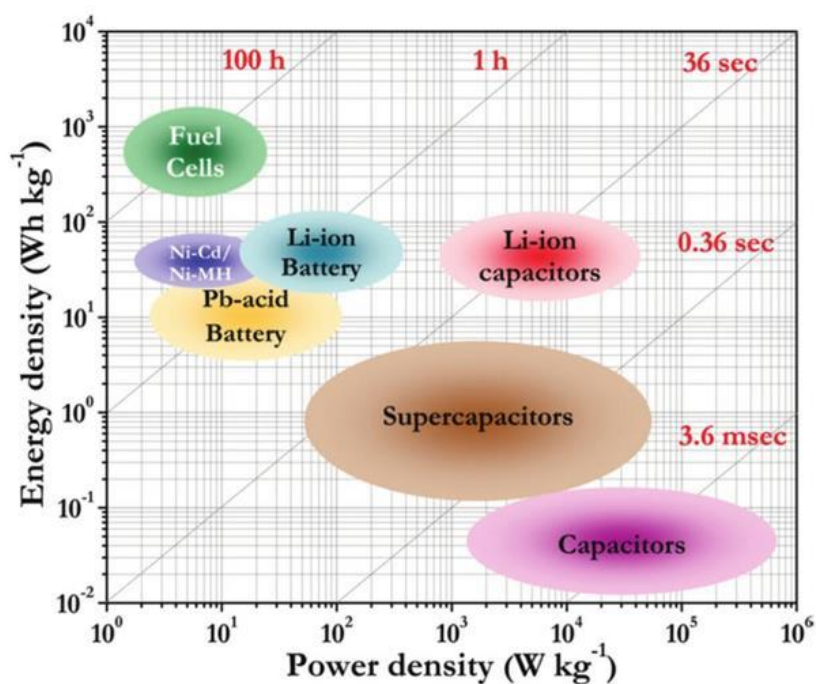


图 1-1 不同储能器件能量密度与功率密度对比图^[3]

Fig. 1-1 Ragone plots of various energy storage systems^[3]

1.2.2 锌离子混合超级电容器储能机制

在混合超级电容器中，通常负极为对应金属离子二次电池负极材料，根据金属离子种类，可以将混合超级电容器分为锂离子混合超级电容器（LIHCs）、钠离子混合超级电容器（NIHCs）、锌离子混合超级电容器（ZIHCs）等等^[4-7]。与锂、钠等活泼金属相比，锌金属在地壳中的储量巨大、价格相对低廉，并且锌金属具有更高的化学稳定性，能够在水系电解液中稳定存在，大幅度减少安全隐患^[8]，除此以外，一个锌离子（ Zn^{2+} ）可以携带两个正电荷，明显优于单价金属离子^[9]，这些优势为制备出具有高容量、低成本的锌离子储能器件提供了天然优势^[10]。

锌离子混合超级电容器（ZIHSC）以锌箔为负极、电容型电极为正极、含有一种或多种可溶性锌盐溶液为电解液，兼具高能量密度（由电容型正极材料决定）和高功率密度（由电池型负极材料决定）^[11-13]。一般认为，在充电和放电过程中，通过碳阴极上的快速离子吸附/解吸和 Zn 金属阳极上的可逆 Zn/Zn^{2+} 沉积/剥离，在碳基 ZIHSC 中储存/释放能量。充电时，电解液中的 Zn^{2+} 沉积到 Zn 阳极上，放电时， Zn^{2+} 从阳极表面脱附（如以下等式所示）：

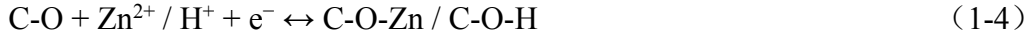


与锌阳极相比，碳阴极的储能机制要更加复杂。一些研究者认为 Zn^{2+} 在碳表面的吸附/脱附对电容的贡献很大（如等式 1-2 所示），而有些人则持相反观点，认为阴离子也可以作为主要载体，随着电荷的增加，阴离子向碳电极移动并吸附在碳电极上形成双电层，在放电时，阴离子又扩散回电解质溶液（如等式 1-3 所示）^[14-15]。

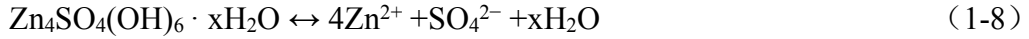
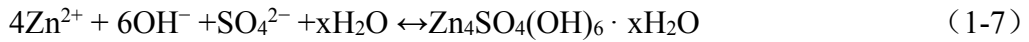


Huang 等人通过使用不同电解质溶液（ ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 ZnCl_2 ），探究了阴离子对锌离子电容器电容和自发电行为的影响，发现 SO_4^{2-} 显示出最低的吸附能和最佳的电化学性能，证实了阴离子参与储能过程^[16]。Kang 等人发现当操作电压超过零电荷电位时， SO_4^{2-} 在碳材料表面吸附或脱附，当操作电压较低时，阳离子静电吸附/脱附占主导地位^[12]，因此，碳材料的零电荷电位和操作电压对吸附离子类型有很大影响。并且当碳材料中有杂原子掺杂（N/O/P/S 等）时，

也将为 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^{+}$ 的化学吸附/脱附提供额外的赝电容 (C-O 和 N-O 表示碳材料表面的官能团) [9]。



不仅如此，大量研究表明碳电极上会形成碱式硫酸锌水合物 ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 形成机理如等式 1-6、1-7、1-8^[17]所示。 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形成可能是由于碳表面的 PH 发生了变化，表明 $\text{H}^{+}/\text{OH}^{-}$ 也参与了反应。



这种碱式硫酸锌水合物 ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 的形成和转化过程并不是完全可逆的，就会产生锌枝晶，进而导致储能器件的循环性能明显下降。不仅如此，当锌枝晶的量过多时，甚至会破坏隔膜，导致器件发生短路，带来安全隐患。缓解锌枝晶带来的弊端主要有以下四种方式：a. 构建三维锌结构。利用多孔 Zn 海绵将枝晶限制在多孔结构内部，但是这种工艺复杂且成本较高。b. 使 Zn^{2+} 在 Zn 阳极的背面剥离/沉积，这种方式仅适用于特殊的电池结构。c. 水系电解液可以有效抑制锌枝晶生成。

1.3 锌离子混合超级电容器的构成

锌离子混合超级电容器一般由电池型电极、隔膜、电解质溶液和电容型电极共同构成。常见电池型电极主要包括锌金属和纳米锌复合材料两种。由于金属锌具有较高理论比电容 ($823 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、氧化还原电位 (-0.76 V) 相对较低、地壳中含量丰富、价格低廉且能在水系电解液中稳定存在等优势^[18]，使其成为最受欢迎的电池型材料之一。

电解液作为电解质离子在正负极之间来回传输的介质，是影响储能器件电化学性能的关键因素之一，根据电解液的状态，可以分为液态、全固态、准固态混合超级电容器。其中，液态混合超级电容器主要分为水系、有机系和离子液体系，水系电解液体现出优异的电化学性质，例如低粘度、高离子迁移率、稳定性高且安全性高，但是受限于水的竞争性分解，对于析氢反应， $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} < 0.2 \text{ V}$ ，对于吸

氧反应, $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} > 1.8 \text{ V}$, 使得工作电压有限 (0.2-1.8 V)。非水溶剂 (有机系和离子液体等) 能将 ZIHSC 的工作电压扩展到超过 1.8 V, 进而获得更高的能量密度, 但是也会带来成本增加、倍率性能差、功率密度低以及安全风险等问题^[10]。所以电解液的选择对 ZIHSC 的电化学性能有重要影响, ZIHSC 目前采用最多的水系电解液是 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等, 其中 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶解度低, 极不稳定易析出晶体, 而 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 能够达到较高的浓度, 可以使 ZIHSC 具有更高的工作电压, 但是高浓度 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 的成本较高^[11], 所以稳定且价格低廉的 ZnSO_4 (1-3M) 成为最佳选择之一^[12]。

隔膜在储能器件中, 主要作用是防止由正负极接触导致的短路问题。对于非水系的电解液, 通常采用多孔有机聚合物隔膜, 而针对水系电解液, 则以玻璃纤维、无纺布等隔膜为主。

正极材料主要包括导电聚合物、过渡金属、碳基材料等, 其中碳基材料 (多孔碳材料, 碳纳米片、碳纳米管、碳纳米球、石墨烯等) 具有高比表面积、热/化学稳定性高、低成本等优势, 引起广泛的关注^[13]。这些新型纳米碳材料常见的制备方式包括水热碳化、高温热解、模版法等, 通过优化实验条件, 例如加热温度、加热时间、活化剂比例等, 可实现对碳材料孔径结构、分布、大小等各方面的有效调控, 较高的比表面积对电解质离子的吸附/脱附是十分有利的, 但是比表面积不是唯一的影响因素, 例如碳材料导电性以及亲水性等对碳基正极电化学性能均有重要影响。



图 1-2 锌离子混合超级电容器电极材料的分类^[13]

Fig.1-2 Classification of electrode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors^[13]

1.3.1 不同形貌的多孔碳材料

电容型电极是 ZIHSC 的重要组成部分,对构建的储能器件的倍率性能、循环稳定性具有显著影响,并且对器件的能量密度有着决定性作用。因此针对电容型材料的研究备受关注。最常见的电容型材料包括:多孔碳材料、石墨烯、碳纳米管、碳纳米球、碳纳米片等(如图 1-2 所示)。

碳纳米管(CNTs)是一种具有独特结构的一维材料,其独特的中空结构能够提供稳定有效的导电性,开放的外部结构,质量密度低,高比表面积和特定的介孔内部网络,以及强热、化学稳定性,并且这种特殊的中空管状结构使得碳纳米管具有很强的力学性能^[17]。碳纳米管的两种典型结构是阵状和纤维状。CNTs 具有独特的阵列结构和可控的力学性能,在可穿戴设备的开发中具有巨大的应用潜力^[19],Yang 等人使用化学气相沉积在 FeSiAl 微片上生长出 CNTs,经过氧化后,用 HCl 和 HF 洗涤去除 FeSiAl 催化剂,成功制备出对称的碳纳米管阵。作为导电添加剂,碳纳米管阵列在高能量密度三元正极材料中具有良好的应用潜力^[20]。Li 等人以柳絮作为碳源,利用柳絮纤维天然独特中空结构,一步碳化即可得到 CNTs^[21]。Wu 等人通过湿纺制备高延展性的多孔 CNT//MXene TPU 混合纤维电极,当电极中 CNT 含量为 10%时,纤维电极在拉伸过程中电化学性能保持稳定^[22]。但是碳纳米管的发展中仍然面临以下问题:充放电效率低、自放电严重、易缠绕等,因此单一的 CNTs 难以满足实际需要^[19]。

石墨烯具有出色的导电性、热稳定性、化学稳定性、柔性和高比表面积,使其被广泛应用于储能器件^[23,24]。Zhang 等人首次将石墨烯应用于 ZIHSC^[25],以化学活化石墨烯制备的多孔碳为阴极,所组装的 ZIHSC 最大能量密度为 $106.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,功率密度为 $31.4 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$,并且经过 8,0000 次充放电循环后,比电容保持 93%(目前已报道的最稳定储能器件)。此外,石墨烯表面容易被含氧官能团修饰,例如 C=O、-COO-等,能够增加表面润湿性并促进 Zn^{2+} 在电极上吸附^[9]。但是由于石墨烯片之间具有强共轭 π - π 键,导致石墨烯在应用的过程中,极易发生堆积,孔结构被堵塞,阻碍电解质离子的传输,使得石墨烯的发展受到抑制^[19]。

碳纳米球是指具有微米或纳米尺寸壳的中空球形颗粒,这种独特的结构使得碳纳米球具有高比表面积和体积比、可控的渗透率,提供更多的活性位点,提高离子的储存能力以及优异的离子缓冲区域,进而提高电化学性能^[26]。Wang 等人

利用墨鱼汁的天然球形结构，通过 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 辅助水热结合碳化处理，成功制备了 Fe^{2+} 修饰的 N、S 共掺杂的多孔碳纳米球^[27]，所组装的对称超级电容器实现了 $9.7 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，功率密度为 $0.25 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。碳纳米球未来的研究重点是引入分级多孔碳，杂原子掺杂和表面功能化。Liu 等人以介孔碳空心球（MCHSs）和介孔碳空心球包覆锌箔分别做为 ZIHSC 的阴极和阳极，在阴极中，MCHSs 提供了优异的双电层电容，在阳极中，MCHSs 图层确保锌金属的均匀电镀，有效抑制锌枝晶的生成，这些优异的表现归因于 MCHSs 的独特介孔空心球形结构（如图 1-3 所示），为抑制锌枝晶问题提供了全新的思路^[28]。

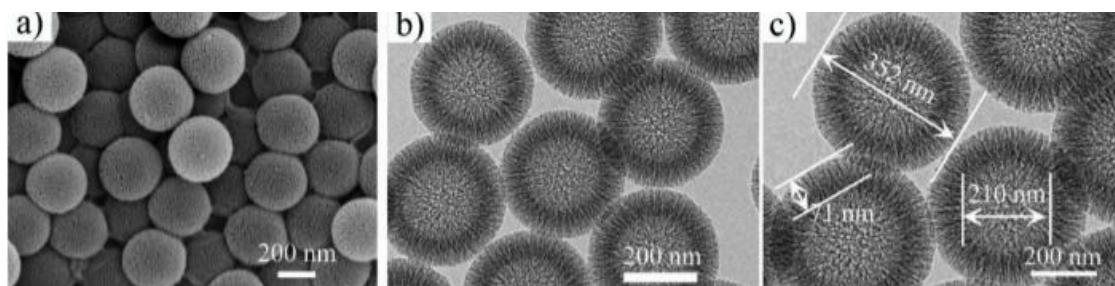


图 1-3 碳纳米球 SEM 图^[10]

Fig.1-3 The SEM images of HCSs^[10]

相较于碳纳米球和碳纳米管的点对点 and 线对线的连接方式，碳纳米片通过面对面的链接方式，能够提供更大的接触面积，形成良好的导电网络，是应用最广泛的碳材料之一。Lou 等人以白杨枝条为原材料，通过一步燃烧法成功制备出高比面积的 N、O 共掺杂的碳纳米片，这些特性的共同作用，所组装的 ZIHSC 在 $225 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下，体现出 $109 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度，并且经过 50,000 次循环后，容量保持率为 92.7%^[29]。虽然目前碳纳米片的应用已经取得了很多突破性进展，但是碳纳米片在应用的过程中容易发生堆积，导致孔结构堵塞，使得碳纳米片的发展受到限制。

多孔碳（PC）具有价格低廉、高比表面积、孔结构易调控等特点，被广泛用于 ZIHSC 阴极，体现出令人满意的电化学性能。多孔碳的孔可以分为微孔（ $< 2 \text{ nm}$ ）、中孔（ $2\text{-}50 \text{ nm}$ ）、大孔（ $> 50 \text{ nm}$ ），微孔可以增加 Zn^{2+} 的储存含量，进而提高比电容，而中孔和大孔可以提供离子传输通道，加快离子传输速率，所以合理的孔径分布对于提高电化学性能具有重要意义。因生物质碳源具有价格低廉、对环境友好、可再生等优势已被广泛应用于制备多孔碳材料（图 1-4），并且由于 N、O 等元素是动物/植物生长过程中的必备元素，所以以生物质为碳源

所制备出的多孔碳通常都含有一定的杂原子,这种特性不仅有利于提供更多的活性位点和赝电容,而且能够提高碳材料的亲水性,使得水系电解液与碳电极的界面电阻降低,电化学性能得到提升,这是生物质碳源的天然优势。Guo 等人以核桃壳为原材料,成功制备出具有丰富杂原子官能团(N、P、S 含量占比达到 10.3%)、高比表面积($2583 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的分级多孔碳,组装的对称器件显示出 $14.08 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 最高能量密度和 $7 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度,展现出极高的发展潜力^[30]。Lu 等人以芒果核为碳源,简易制备出 N、O 共掺杂并含大量微孔的分级多孔碳^[31]。Liu 等人以鱼鳞为碳源,经过碳化和活化两步制备出 N、O 共掺杂的多孔碳材料,在 $100 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的功率密度下,体现出 $111.1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度^[32]。

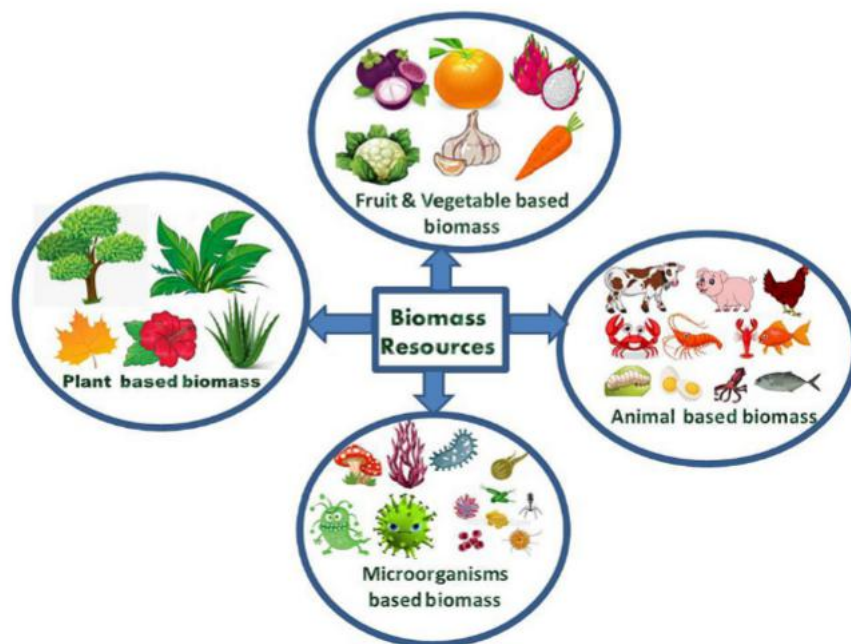


图 1-4 不同的生物质材料作为碳源^[33]

Fig.1-4 Schematic diagram of production of carbon materials from various biomass^[33]

1.3.2 不同种类杂原子掺杂多孔碳材料

合理引入杂原子是公认的优化多孔碳电化学性能的方法之一。已有大量研究表明, N、S、O、B、P 等元素可以打破对称 π - π 共轭, 改变固有带隙, 进而对多孔碳的表面特性以及电化学性能产生显著影响^[32-46]。

N 是多孔碳优化研究最广泛的杂原子, 具有给电子体性质的含 N 官能团可以提供活性位点, 通过产生缺陷和改变价电子轨道能级来增加碳的导电性、表面极性和润湿性。N 掺杂会产生缺陷并导致碳材料无序性增加, 发生可逆的氧化还

原反应，提供赅电容。不仅如此，氮掺杂还可以防止碳氢化合物（降低 ZIHSC 的性能）的形成^[47]。在碳材料中，含 N 官能团主要包含以下四种：吡啶氮（N-6）、吡咯氮（N-5）、季氮（N-Q）和吡啶氮氧化物（N-X）^[48]。其中，带负电荷的 N-5 和 N-6 可以作为电活性中心诱导赅电容^[49]，而带正电荷的 N-Q 和 N-X 可以增加碳的导电率、改善倍率性能、促进电子传输速率^[50]。除电化学方面的影响以外，N 掺杂还可优化碳材料表面润湿性，这是因为 N 2pz 轨道中的孤电子具有亲核性。对于水系 ZIHSC，碳材料的亲水性有利于降低碳电极和电解质溶液的界面电阻并加快电解质离子的传输速率，进而有效提高电化学性能。Luo 等人以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为氧化剂，尿素（氮掺杂剂）为燃料，白杨柳条为碳源通过一步燃烧法成功制备出 N、O 共掺杂的高比表面积多孔碳，并通过电化学数据对比发现，N、O 共掺杂的多孔碳的比电容得到提升并且界面电阻明显减小，证明了 N、O 原子共掺杂对提高碳材料的电化学性能具有重要作用^[29]。

S 原子掺杂被认为能够作为碳表面上氧化还原反应的活性位点并有效改善碳基材料中的导电率。S 中 p 轨道上的孤电子对与碳材料的 sp^2 杂化的 p 轨道重叠，导致共轭碳骨架之间的电子离域，从而提高导电性^[51-56]。与 N 原子相似，S 原子也通过形成以下四种官能团来发挥独特的性质：噻吩-S（C-S-C）、亚砷（C-SO_x-C, x=2-4）、砷/硫酸酯基（SO_x）和磺酸。其中亚砷基团有利于提高材料的亲水性并且提供一定的赅电容，砷/硫酸酯基也与赅电容相关^[52]。

与 N 原子相比，P 原子的原子半径和给电子能力更大，所以 P 掺杂可以增加碳材料中的缺陷，增加层间距离，促进电子/离子的扩散，进而提高电化学性能。Ma 等人以超纯无烟煤为碳源，采用 KOH 预活化和 H_3PO_4 活化的方法制备了具有高比表面积的磷掺杂多孔碳， H_3PO_4 活化不仅使碳纳米管中的介孔数量增加，加快离子扩散，并且磷掺杂量的增加显著抑制了不稳定的醌基和羧基的形成，从而提高了磷掺杂多孔炭的氧化稳定性。同时，P 掺杂可以拓宽电化学窗口进而显著提高能量密度。不同的含 P 官能团（C₃-P、C₃-P=O、C-O-P、C-P-O）对碳材料有不同的影响。其中，C-P 和 P-O 可以增加赅电容，C₃-P=O 和 C-P-O 可以改善碳材料的润湿性，增加层间距，促进电解质离子扩散到电极内部^[53]。

其它杂原子，例如 B 和 O，也有助于碳材料的电化学性能。与 N 掺杂类似，B 掺杂也可以提高导电性并引入赅电容，从而使碳材料具有较高的电化学性能。

碳晶格中的 B 原子可以促进氧的化学吸附,使材料表面具有一定的反应活性。此外, B 掺杂也可以改善碳材料在有机电解质中的润湿性。氧原子主要形成以下四种官能团: $-\text{COOH}$ 、 C-O-C 、 C-O 和 C-OH ^[55]。大量研究验证了 C-O 型含氧官能团对多孔碳的赝电容具有积极作用。但是当氧含量过高时,会对多孔碳的导电性和石墨化不利,并且会引起碳基储能器件自放电,增加内阻,并减少微孔和比表面积。

目前很多已报道的文章中,已经不再局限于增加一种杂原子含量,而是合理的调控多种杂原子的类型和含量,多种杂原子之间的协同作用,往往会比单一杂原子取得更好的效果。Guo 等人以核桃壳为原料,采用磷酸辅助活化法制备了具有良好孔结构的 N、O、S、P 四种杂原子共掺杂的分级多孔碳,其中 N、O、S、P 的含量分别为 2.5%、15.4%、6.5%、1.3%,在三体系中,电极的最佳比电容达到 $332 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,对称器件在 $9.75 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度下仍能体现出 $7 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度^[30]。

尽管现在锌离子混合超级电容器已经取得了快速发展,但是能量密度远远不能令人满意,用于锌离子混合超级电容器的先进多孔碳阴极材料的开发具有高度挑战性。

1.3.3 多孔碳材料的制备

生物质材料不仅含碳量高、天然丰富,而且对环境友好可再生,所以生物质多孔碳的概念一经提出立刻吸引了世界范围内的广泛关注。但是大多数生物质材料中含有大量杂质,因此不适合直接用作电极材料。通常经过高温热解、活化等步骤,可以去除生物质材料中除了碳以外的大多数其他组成部分。而通过优化碳化/活化温度和时长、活化剂种类/比例均对多孔碳的微观形貌、孔径结构和表面特性有重要影响。研究表明,活化后碳材料中氧含量会显著增加,同时碳材料表面润湿性也会得到显著提高,这种特性使得碳电极和水系电解液直接的表面电阻降低,进而降低电压降,提升倍率性能^[49]。物理活化、化学活化、物理和化学结合活化和微波诱导活化是目前最常用的活化方式。

物理活化包括在 $400\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下碳化原料,并且在 $600\text{-}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,使用 CO_2 、空气、 N_2 、水蒸气或这些气体的混合物刻蚀碳材料产生孔结构。 CO_2 具有清洁且易处理的特点,成为最常用的活化剂之一,并且由于在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左

右的温度下，反应速率较慢（有利于控制活化过程）。主要反应式如下：



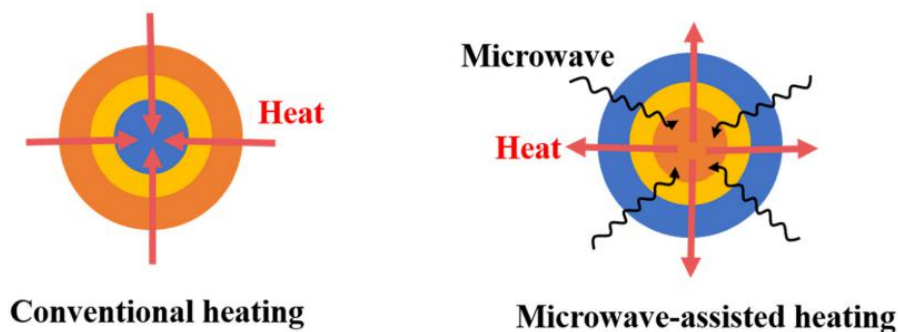
水蒸汽活化因工艺简单，操作难度低、环境友好等优势而被广泛关注，主要的反应方程式如下^[34]：



蒸汽可以与碳反应生成 CO_2 或 CO ，然后 CO_2 可以进一步与碳反应，导致碳材料被蚀刻形成孔隙^[35]。水蒸气与碳的反应通常在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下发生，但是，如果反应温度过高（ $<900\text{ }^\circ\text{C}$ ），会导致蒸汽在碳化物颗粒中过度扩散，难以进入孔隙，导致反应不均匀。Son 等人使用无孔硬碳作为前体，通过调整蒸汽压力、活化时间和温度开发了一系列 AC，并证实活化过程不仅影响多孔碳的微观形貌，孔体积以及产率也受到显著影响^[36]。

理论上，空气也可以用来刻蚀碳材料形成孔结构，且空气是一种非常便宜且易获得的氧化剂。但是氧气和碳之间的氧化还原反应会放出大量的热，可能会导致原材料过度燃烧，无法形成合理的孔隙结构。物理活化的发展仍然面临众多挑战。例如通过物理活化构建的多孔碳通常具有较低的比表面积，而且孔结构也主要是多孔碳材料表面的微孔，无法产生大量互连的通道，因此得到的多孔碳更适合用于液相吸附以及分子量和分子直径较小的物质的的气相吸附^[34]。

微波加热是一种加热过程，其中碳床直接通过偶极旋转和粒子内部的离子传导转换微波能量来供应能量^[38]。微波诱导/辅助活化可以有效避免物理和化学活化过程中的常规加热过程中出现的典型问题。物理活化的热梯度是从碳外部逐渐进入碳内部，而在微波加热中，热梯度是相反的顺序-从炭的内部到冷表面-导致更有效和更快的微波诱导反应，从而缩短处理时间并节省大量能源^[40]（图 1-5）。微波加热体现出快速加热、选择性加热、高安全性以及高效率等优势。

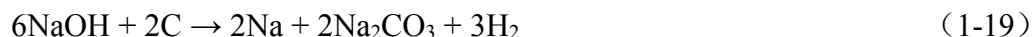
图 1-5 物理活化和微波诱导/辅助活化的对比^[37]Fig.1-5 The difference between conventional heating and microwave heating in terms of heating mechanism^[37]

将前体材料和活化剂均匀混合后，在无氧高温环境中发生化学反应，形成更加丰富的孔结构。与物理活化相比，化学活化能够减短反应时间并且使产物具有更加丰富的孔径结构^[34]，但是在反应结束后需要经过洗涤去除剩余活化剂或反应产物。

最常用的活化剂包括氢氧化钾（KOH）、碳酸钾（K₂CO₃）、硼酸（H₃BO₃）、磷酸（H₃PO₄）、尿素等。这些活化剂能够浸入材料内部，高温热解产生的气体能够有效刻蚀碳材料，形成丰富的孔结构。其中 KOH 是使用最广泛、最有效的碱性活化剂之一。具体的工作原理如下^[41-42]：



Li 等人以铅笔削为碳源，用 KOH 活化后制备的多孔碳的比表面积是不用 KOH 活化制备的碳材料比表面积的 4 倍^[11]。与氢氧化钾相似的碱性活化剂还有氢氧化钠，但是氢氧化钾在活化过程中产生大量的微孔，而氢氧化钠活化更倾向于产生中孔。Zhang 等人以 NaOH 为活化剂制备出具有 2543 m²·g⁻¹ 高比表面积的麦麸衍生多孔碳^[44]。氢氧化钠反应机理如下^[43]：





磷酸 (H_3PO_3) 可以使木质纤维素脱羧成小分子糖单体, 并通过木质纤维素材料的磷酸化成新的聚合磷酸盐结构 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) [45]。这些聚合磷酸盐的存在可以促进生物质材料水解, 从而使活化剂和碳前驱体的混合更加均匀。不仅如此, 磷酸可以和碳水混合物反应产生不稳定的小分子磷酸盐, 在高温下分解成氧化自由基, 这些自由基可以增加多孔碳表面的酸性氧化物基团的数量。不仅如此, 在活化过程中, 衍生自 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 和碳水化合物单体的磷酸酯的形成和分解也促进了 P 原子掺入多孔碳的骨架中, 增加多孔碳的活性位点, 提供赝电容。Guo 等人采用磷酸辅助活化法制备了具有良好孔结构的核桃壳分级多孔 (WSPC)。最终得到的多孔炭产品具有发达的微孔结构、丰富的杂原子官能团 (氮、磷、硫原子含量比达到 10.3%)、高的比表面积 (高达 $2583 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和大孔容量[30]。

硼酸在高温下分解, 产生的水蒸气可以起到活化石碳材料的目的, 有利于产生孔结构。利用酸洗可以去除嵌入到多孔碳材料内部的 B_2O_3 , 使孔结构完全暴露, 并且通过烘干酸洗废液, 能够回收 H_3BO_3 (反应方程式如 1-26 所示), 整个活化过程对环境十分友好。Lu 等人利用硼酸的固有层状结构首次构建层状 B/N 共掺杂的多孔碳, 并证实硼酸不仅可以用作产生 2D 层状结构的插层剂和模板, 还可以作为将 B 引入碳骨架的掺杂剂[20]。硼酸 (H_3BO_3) 工作原理如下:



目前, 科研人员的目光不再集中于使用单一活化剂, 而是倾向于利用不同活化剂之间的协同作用设计出比表面积, 元素组成、孔结构分布合理的多孔碳材料, 综合提高多孔碳材料的电化学性能。例如 Chen 等人通过将 2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) 和硝酸钠 (NaNO_3) 结合, 采用一步燃烧法制备出 N/O 共掺杂的多孔碳材料, 且比表面积明显优于单独 2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) 或硝钠 (NaNO_3) [46]。包括上述提到的 Guo 等人制备的 N、S、P、O 共掺杂的多孔碳也是通过磷酸和

硫脲共同作用下呈现的突出效果^[30]。综上所述，活化方式、活化剂的选择以及活化剂的用量均会对碳材料的孔径结构、比表面积以及表面润湿性具有显著影响。

1.4 本文的研究背景及研究内容

1.4.1 研究背景

随着社会的发展，人们对于便携式电子设备的需求越来越高，所以开发出具有高电化学性能且安全可靠的储能器件迫在眉睫。水系锌离子混合超级电容器（ZIHSC）兼具高能量密度和高功率密度、价格低廉且安全性高而引起了广泛的研究，成为最具发展潜力的储能器件之一。电容型电极对 Zn^{2+} 的吸附/脱附能力对 ZIHSC 能够存储的电量起决定性作用。然而，商业活性炭的原料通常为不可再生的石油和煤炭，制备过程会带来严重的环境问题，并且由于商业活性炭的比表面积低，孔径分布不当，导电性差，导致 Zn^{2+} 吸附活性位点较少和离子扩散阻力较高，因此商业活性炭在 ZIHSCs 的应用中，未能取得令人满意的结果。而生物质碳材料不仅循环可再生且价格低廉，通过优化试验条件包括调整活化剂比例或活化剂种类等方式即可对孔径结构进行有效调控。并且由于 N/O 等元素是植物生长过程中必备的元素，所以生物质基多孔碳一般具有 N/O 共掺杂的特征，不仅可以提供赝电容，而且有利于提高多孔碳材料的亲水性，使得生物质碳材料成为最理想的水系 ZIHSC 正极材料之一。但是，目前 ZIHSC 的发展仍面临以下挑战：

（1）2D 碳纳米片在应用过程中容易发生堆积，导致孔结构堵塞，使得储能器件循环性能难以令人满意。

（2）多孔碳材料的润湿性较差。大多数碳材料的亲水性较差，导致水系电解液和碳电极的表面电阻较大，使水系 ZIHSC 的倍率性能较低。

1.4.2 研究内容

本课题的研究内容主要包括以下二个内容：

（1）构筑高比表面积的 N/O 共掺杂弧形纳米片

以冷冻干燥的方式处理新鲜甘蔗，完美保留甘蔗的天然管状结构，再经过高温碳化和 KOH 活化处理简易制备出具有高比表面积的 N/O 共掺杂弧形纳米片（2DPCX）。对 2DPCX 的微观形貌、孔径结构、元素组成进行全面的分析，并对水系扣式及准固态 $\text{Zn}/2\text{DPC90}$ 器件电化学性能进行测试和计算。

（2）利用废弃 A4 纸作为碳源构筑高石墨化分级多孔碳

以废弃 A4 纸为碳源，并利用 A4 中钙盐在高温下分解产生的 CaO 为形成石墨结构的催化剂，构筑具有部分石墨化的分级多孔结构的先进多孔碳材料，分级多孔结构具有高比表面积和互连的多尺度通道、石墨结构和 N/O 共掺杂。石墨结构和多孔结构优势有效结合，体现出优异的电化学性能。

1.5 创新点

本课题通过优化多孔碳制备过程中的碳化、活化温度和活化剂比例，成功构建用于水系 ZIHSCs 阴极具有高比表面积、N/O 共掺杂的先进多孔碳材料。其创新之处在于：

（1）充分利用甘蔗天然结构和元素组成。通过冷冻干燥保留甘蔗的天然 3D 管状结构，活化后成功制备出 N/O 共掺杂的弧形二维纳米片，有效避免由于碳材料堆积导致的循环稳定性差的问题。充分利用生物质材料的天然结构和元素组成。

（2）利用废弃 A4 纸制备出具有部分石墨化的 N/O 共掺杂的多孔碳材料，A4 纸中的钙盐在高温下分解产生 CaO，对产生石墨结构具有自催化作用。石墨结构和多孔碳结构优势有效结合，体现出令人满意的电化学性能。

第2章 甘蔗衍生 N/O 共掺杂弧形 2D 纳米片用于超高循环稳定性水系锌离子混合超级电容器

2.1 引言

随着电子设备（包括便携式电子产品、电动汽车等）的蓬勃发展，对能量存储设备的功率以及能量密度具有更高的要求。近年来出现的水性锌离子混合超级电容器（ZIHSC）集超级电容器和蓄电池的储能优点于一身，被认为是最具潜力的能源储存设备之一[9,15,57-64]。

通常，ZIHSC 由电池型 Zn 阳极和电容器型碳基阴极组成，电池型 Zn 阳极通过可逆的 Zn^{2+} 沉积/剥离过程获得高能量密度，电容器型碳基阴极通过离子快速吸附/脱附提供高功率输出，温和的 ZnSO_4 水溶液作为电解质有利于提高储能器件的安全性[7,65-66]。锌阳极的理论容量高达 $823 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、导电性能优异、氧化还原电位较低（0.76 V），并且能够在水溶液中稳定存在，有助于实现相对宽的工作电压、降低成本、提高安全性、体现出良好的稳定性、提供优异的能量输出[67-78]。同时，碳正极材料具有发达的多孔结构、大的表面积、良好的导电性和化学稳定性，从而体现出快速电荷转移能力、良好的稳定性和高功率输出[7,9,15,64,65,70-72]。但是，较少的 Zn^{2+} 储存位点、缓慢的反应动力学和较差的结构稳定性导致 ZIHSC 的比电容较低且能量密度有限[28,72,73-76]。

优化碳基阴极材料的微观形貌、孔径结构和杂原子含量是提高 ZIHSC 电化学性能的有效途径[70-73]。二维（2D）结构不仅具有高的表面积可以捕获更多的电荷以获得高能量密度，而且具有丰富的开放空腔以缩短离子扩散路径，实现快速传输动力学[64,77]。然而，二维碳纳米片在应用过程中，易发生团聚和重叠，导致储能器件稳定性降低[78-80]。在碳基材料中掺杂杂原子则可有效提高碳材料的亲水性并产生额外的赝电容和缺陷位点，从而降低水系储能器件中碳电极与水系电解质溶液的界面电阻进而降低电压降，提升倍率性能[20,32,35,72,81,82]。因此，研究人员投入了大量的努力设计出具有上述优点的碳材料用于构建高性能 ZIHSC，但是利用多尺度模板构建分级多孔结构和利用各种化学试剂进行多杂原子掺杂

的繁琐合成程序严重阻碍了碳材料大规模生产^[82-88]。因此，通过简单和可扩展的策略处理绿色碳源制备出多杂原子掺杂的 2D 分级多孔碳，对于 ZIHSC 的发展具有重要意义。

本工作以新鲜甘蔗作为碳源，并通过简易的制备流程设计出具有高比表面积 of N/O 共掺杂弧形 2D 碳纳米片。众所周知，N/O 等元素是甘蔗生长过程中的必备元素，所以在不使用掺杂剂的情况下也能够通过自掺杂，提升杂原子含量，不仅如此，利用甘蔗自身具有独特的管状代谢通道，可以实现快速构建弧形 2D 纳米片。制备流程包括以下三个步骤：冻干（完美保留甘蔗的天然 3D 结构），碳化（制备出具有管状结构的碳气凝胶）和 KOH 活化（管状结构在反应过程中被炸开，形成具有高比表面积 of N/O 共掺杂的弧形二维纳米片）。正是由于弧形的微观机构、高比表面积和杂原子的协同作用，使以制备的碳纳米片材料（2DPC90）为阴极组装的水系 ZIHSC 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下显示出 $198.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量，即使电流密度扩大 100 倍，比电容仍然能够维持 57.2%，表现出优异的倍率性能，并且在 $199.4 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率密度下显示出 $155.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高能量密度。不仅如此，所构建的准固态 ZIHSC 具有 $166.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量、 $123.4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的出色能量密度以及优异的机械柔性。为了充分证明碳纳米片的弧形结构在提高碳材料循环稳定性方面的突出贡献，通过提高碳化温度（ 600°C 提升至 700°C ），构建具有高碳骨架硬度的弧形 2D 碳纳米片（SCA-79），Zn//SCA-79 经过 100,000 次充放电循环（ $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ）后，容量保持率为 105%。以上这些数值充分表明，将具有天然组成和结构的生物质材料转化为先进的碳基电极材料为储能领域开辟了一种全新的设计思路。

2.2 试验部分

2.2.1 主要原料及试剂

表 2-1 试验药品及试剂

Tab.2-1 The chemical regents for experiment

试剂名称	级别	生产厂家
氢氧化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	昆山金城试剂有限公司
七水合硫酸锌	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙炔黑	Denka Black Li250	赛博电化学材料网
PTFE 乳液	D210C	太原力之源科技有限公司
铝箔	-	-
甘蔗	-	安徽工程大学校园超市购买

2.2.2 主要仪器和设备

表 2-2 设备和仪器一览表

Tab.2-2 List of equipment and instrums

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	HZK-FA110	华嘉（福建）电子科技有限公司
马弗炉	HXL-1200	上海翰军实验设备有限公司
管式炉	608-12	上海马弗炉科技仪器有限公司
水浴锅	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
恒温加热磁力搅拌器	85-2A	常州越新仪器制造有限公司
循环式真空水泵	SHB-III	长沙明杰仪器有限公司
鼓风干燥机	XMTA-600	余姚市科技仪表有限公司
电化学工作站	CHI-60E	上海辰华仪器有限公司
蓝电电池测试系统	CT3002A	武汉市蓝电电子股份有限公司
辊压机	MSK-HRP-MR100A	合肥科晶材料技术有限公司
压样机	ZHY-401B	北京众合创业科技发展有限责任公司

2.2.3 多孔碳材料的制备

将紫皮甘蔗洗净削皮，切成大小均匀的方块，用液氮迅速冷冻后，在冷冻干燥机中充分干燥。在氮气氛围下，以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率直至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并持续 2 h，得到碳气凝胶（命名为 3DPC），将碳气凝胶和活化剂（KOH）按 1:4 在高温下进行混合，将混合物放入马弗炉中，并以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率，升温至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ （命名为 2DPC90）。为了形成对比，将活化温度分别调整为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ （2DPC70、2DPC80、2DPC95）。活化后，在水浴温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中，用 2 mol L^{-1} 的盐酸对材料进行充分洗涤，随后用蒸馏水对材料进行洗涤，直至材料呈中性。最后将材料放入 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中过夜，即可得到甘蔗衍生的多孔碳材料。

在氮气氛围下，以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率直至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ （2DPC7），将 SCA-7 与 KOH 按 4:1 重量比均匀混合后，在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮气条件下反应 2 h 后，再分别用 2M HCl 和蒸馏水充分洗涤，烘干，得到 2DPC79。

2.2.4 准固态电解质的制备

在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下，将 3 g 明胶溶解于 12 mL 1M ZnSO_4 中，搅拌至完全溶解后，保持 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下静置，直至溶液中气泡完全消失，再将溶液倒入自制模具中，冷却至室温，形成厚度约为 3 mm 的准固态电解质。

2.2.5 锌离子混合超级电容器的组装

将所制备的碳材料、乙炔黑、PTFE 乳液（粘结剂）按照 8:1:1 的比例混合，并加入适量的蒸馏水，搅拌均匀直至“橡皮泥”状，随后在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，擀成薄片后将其放置在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干，再将薄片放入辊压机中，反复碾压，直至直径为 12 mm 的碳电极材料重量约为 1-3 mg。随后，在 20 t 条件下，将碳电极压到石墨纸上，构成完整的正极。

水系扣式 ZIHSC 组装：将制备好的碳电极作为 ZIHSC 正极，打磨过的锌箔作为负极，用浸透 2M ZnSO_4 溶液 Whatman 隔膜将正负两极隔开，并用 CR2032 电池扣将整个体系密封，静置一段时间后进行测试。

准固态 ZIHSC 组装：将碳正极、明胶/ ZnSO_4 （gel）、锌箔依次堆叠，组成准固态 ZIHSC，并聚酰亚胺胶带密封。

2.2.6 锌离子混合超级电容器的电化学性能测试

本章采用的电化学性能测试主要包括循环伏安法（CV），交流阻抗（EIS），恒流充放电测试（GCD），蓝电测试系统。

（1）循环伏安法：电位扫描过程中，电位变化产生响应电流，获得响应电流随电位变化的连续曲线。通过对曲线进行分析，能够得到电极比电容、离子传输速率、表面电极反应等信息。

（2）交流阻抗谱：通过交流阻抗谱图曲线的形状，能够了解到材料阻抗相关信息。扩散系数等多种电化学特性。本章电化学阻抗测试频率范围是 0.1-100 kHz。

（3）恒流充放电测试：通过在不同电流密度下进行充放电测试，根据 GCD 曲线，通过一下公式可以计算出材料的比电容（ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ），能量密度（ $\text{Wh}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ）和功率密度（ $\text{kW}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ）：

$$C_s = I\Delta t / 3.6 \quad (2-1)$$

$$E = VI\Delta t / 3.6m \quad (2-2)$$

$$P = 3600E / \Delta t \quad (2-3)$$

其中 I 为充放电电流（A）， Δt 是放电时间（s）， m 是工作电极中活性物质质量（g）， V 是电压窗口（V）， E 是能量密度（ $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）， P 是功率密度（ $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）。

比电容保持率是指经过 n 次充放电循环后的比电容与初始比电容的比值，其中 η 是比电容保持率， C_n 是指经过 n 次充放电循环后的比电容（ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ）， C_0 是初始比电容（ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ），计算公式如下：

$$\eta = C_n / C_0 \times 100\% \quad (2-4)$$

2.3 结果与讨论

2.3.1 结构表征

2DPC90 的合成流程如图 2-1 所示，将去皮后的新鲜甘蔗的用液氮速冻、再经过碳化和 KOH 活化三个关键却简单的步骤即可制备出符合预期的弧形多孔碳纳米片材料。甘蔗茎主要由皮层包围的髓部组成，皮层由排列整齐的细胞构成，髓部由大量平行排列的维管束组成，共同构成天然的三维多孔骨架。相较于烘干的处理方式，利用液氮快速冷冻和冷冻干燥能够在完美保留甘蔗的天然 3D 骨架

的同时达到干燥的目的。

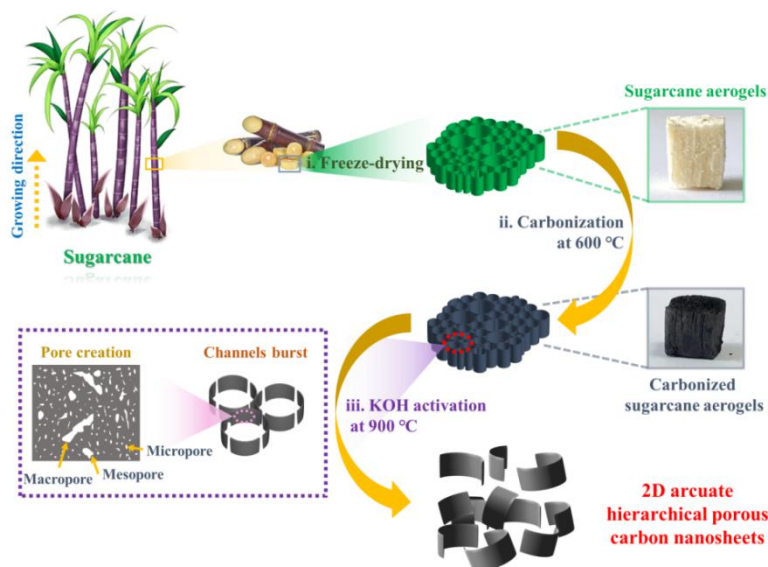


图 2-1 甘蔗衍生弧形二维纳米片的制备流程示意图

Fig. 2-1 Schematic illustration of the synthesis of two-dimensional arcuate hierarchical porous carbon nanosheets from sugarcane

从 SEM（图 2-2 a-f）可以看出，碳化过程没有破坏甘蔗茎中固有的三维管状结构，证实生物质中天然代谢网络在冷冻干燥过程中不会被破坏，并在经过碳化后，简易构建出碳气凝胶。随后加入 KOH 活化剂处理，反应产生的气体会对碳材料进行刻蚀，并且嵌入碳材料的 K 金属和 K_2O 在后续酸洗过程中会被彻底的去除，最终形成丰富的孔径结构（图 2-2 g-i）。KOH 的活化机理如下方程式：



此外，所形成的 2D 纳米片呈现出一种弧形结构，这种特殊的结构可以有效防止碳纳米片堆叠，暴露出更多的活性位点用来存储电荷。弧形纳米片在连接成导电网络的同时会形成允许电解质溶液通过的通道。不仅如此，在弧形纳米片表面上有大量的孔结构，有利于缩短离子传输途径，体现出高比电容和快速动力学。而采用烘干方式处理的甘蔗会出现收缩，导致甘蔗的天然管状中空结构被破坏（图 2-3a），与冷冻干燥处理的甘蔗基多孔碳体现出完全不同的微观形貌（图 2-3 b-d）。

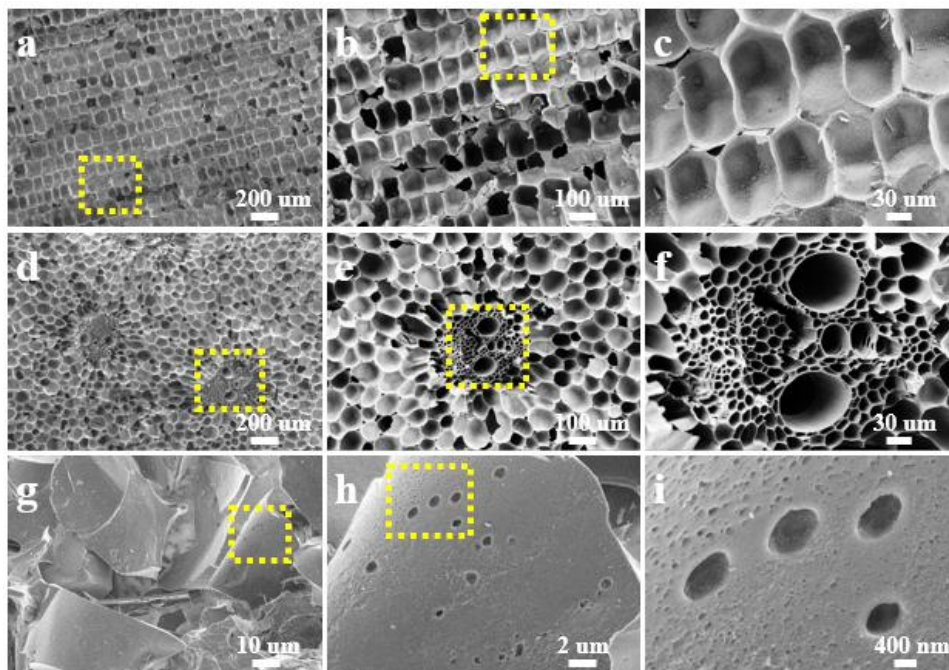


图 2-2 (a-c) 3DCA 横截面 SEM 图, (d-f) 3DCA 纵截面 SEM 图, (g-i) 2DPC90 的 SEM 图

Fig. 2-2 SEM images: (a-c) Lateral view of 3DCA, (d-f) Front view along growing direction of 3DCA, (g-i) 2DPC90

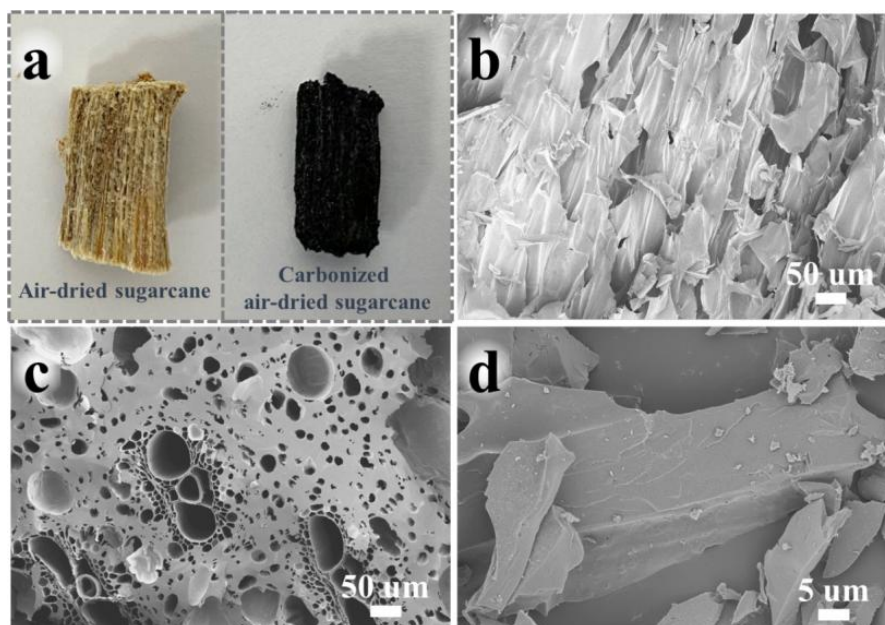


图 2-3 (a) 甘蔗烘干和经过碳化形成的碳气凝胶照片, (b-c) 烘干甘蔗碳化后的 SEM 图, (d) 烘干甘蔗活化后的 SEM 图

Fig. 2-3 (a) Digital photographs of air-dried sugarcane and carbonized air-dried sugarcane. SEM images: (b-c) Carbonized air-dried sugarcane, (d) Activated air-dried sugarcane

通过观察 2DPC90 的 TEM 图像（图 2-4 c），能够观察到明显的弧形多孔纳米片结构，并且还检测到大量的石墨烯结构（有利于提高碳材料的导电率和功率密度）。所制备材料的 AFM 结果如图 2-4 d-e 所示，3DPCA 和 2DPC90 中的相似的亮度表明材料的厚度相对均匀。从图 2-2 f 中可以看出，甘蔗气凝胶中的固有通道壁的厚度为约 6.31 nm，而在 900 °C 条件下用 KOH 活化后，厚度减小至 5.44 nm，这是由于 KOH 与碳材料之间发生化学反应，部分碳材料被消耗，并且反应过程中释放出的气体对碳材料形成了刻蚀作用而导致的。

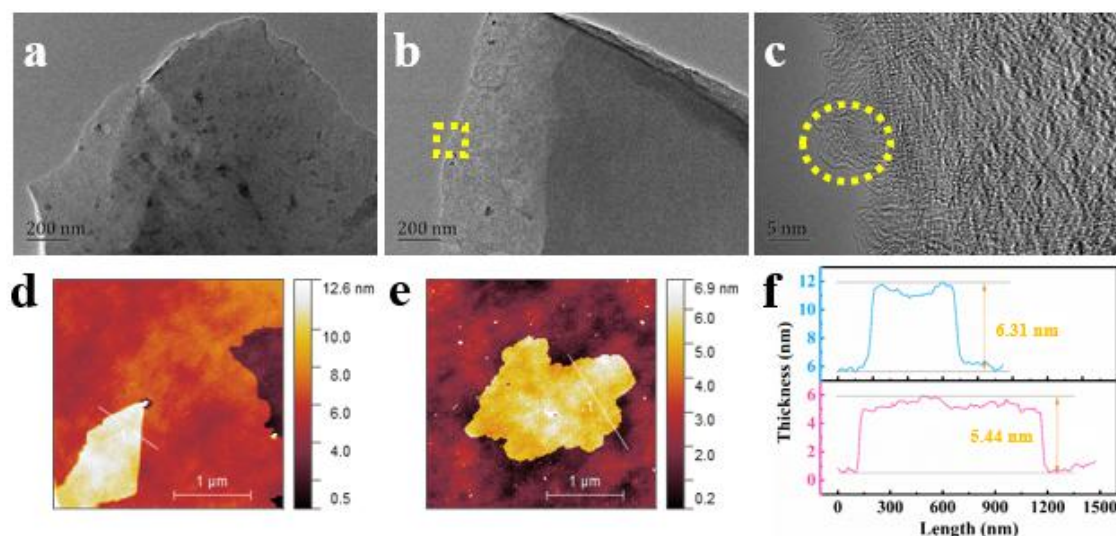


图 2-4 (a) 3DCA 的 TEM 图, (b-c) 2DPC90 的 TEM 图, (d) 3DCA 的 AFM 图, (e) 2DPC90 的 AFM 图, (f) 2DPC90 厚度

Fig. 2-4 TEM images: (a) 3DCA, (b-c) 2DPC90. AFM images: (d) 3DCA, (e) 2DPC90, (f) Thickness of as-prepared

通过 N_2 吸附/脱附测试进一步分析 2D 弧形纳米片的孔径分布以及比表面积等信息，如图 2-5a 所示， N_2 吸附/脱附等温线呈现出 I /IV 型混合等温线特征，表面丰富的微孔（增加碳材料的比表面积）和介孔共存（缩短了电极材料内部离子传输距离）。与其他三种样品相比，2DPC90 在相对低的压力 ($P/P_0 < 0.1$) 下显示出更大的 N_2 吸附容量，表明 2DPC90 具有更丰富的微孔 (1.1-1.7 nm)，这也通过图 2-5b 中的孔径分布曲线得到证实。对于直径为 0.86 nm 的水合 Zn^{2+} 和直径为 0.76 nm 的裸 Zn^{2+} ，多孔结构有利于 Zn^{2+} 的积累和运输。根据图 2-5c 中的详细数据，可以发现活化温度从 700 °C 增加到 900 °C 极大地提高了 S_{BET} 、 S_{Micro} 、 V_{Total} 和 V_{Micro} ，而活化温度进一步增加到 950 °C 以牺牲 S_{BET} 、 S_{Micro} 和 V_{Micro} 为代价略微增加了 V_{Total} 。

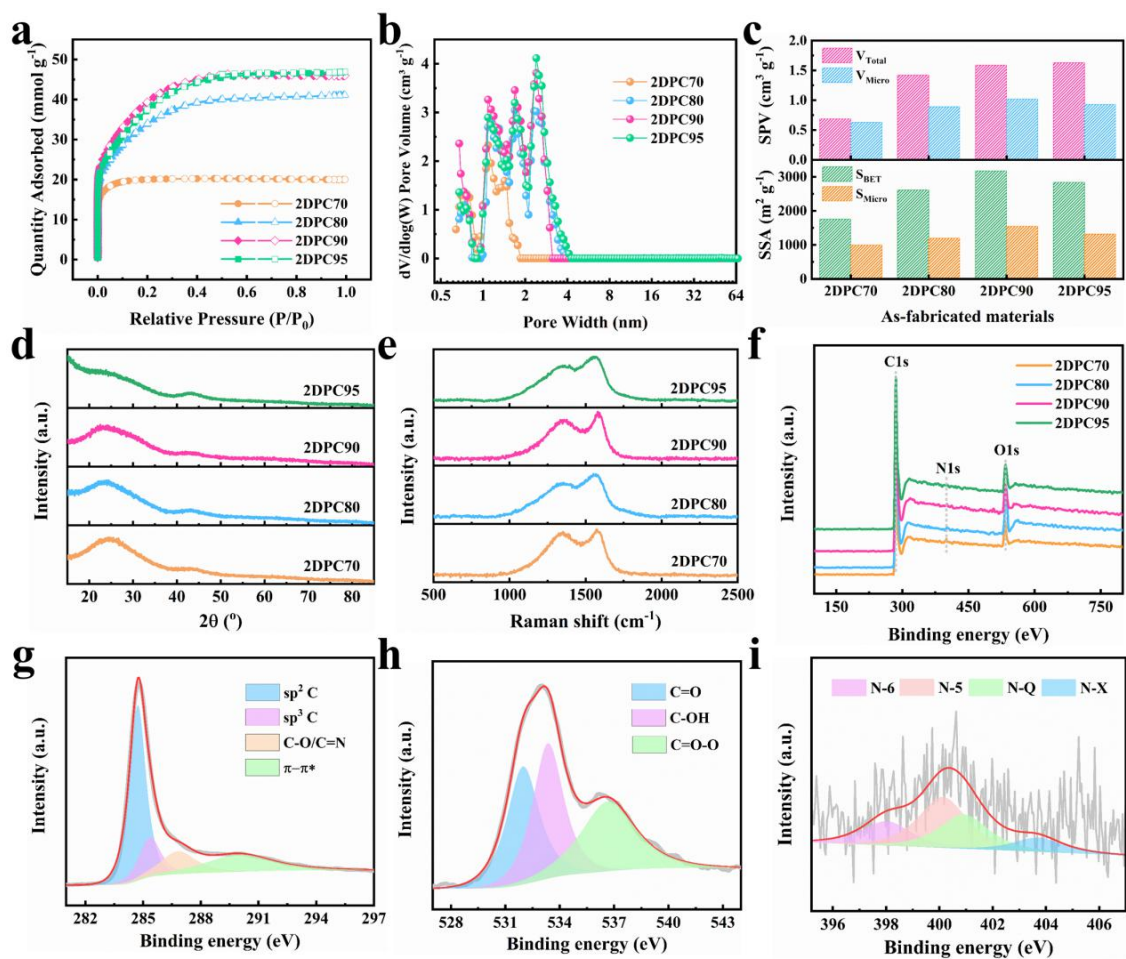


图 2-5 (a) N_2 吸附/脱附等温线, (B) 孔径分布曲线, (c) 比表面积和孔体积对比, (d) X 射线衍射图案, (e) 拉曼光谱, (f) 所制备材料的 X 射线光电子能谱(XPS)测量光谱, (g) 高分辨率 C1 s XPS 光谱, (h) 高分辨率 O1 s XPS 光谱, (i) 2DPC90 的高分辨率 N1 s XPS 光谱

Fig. 2-5 (a) N_2 adsorption/desorption isotherms, (b) Pore size distribution profiles, (c) Activation temperature-dependent changes in specific surface area (SSA) and specific pore volume (SPV), (d) XRD patterns, (e) Raman spectra, (f) XPS survey spectra of as-prepared materials. (g) High resolution C1 s XPS spectrum, (h) High resolution O1 s XPS spectrum, (i) High resolution N1 s XPS spectrum of 2DPC90

如图 2-5d 中的 XRD 图谱显示在 $\sim 25^\circ$ 和 $\sim 43^\circ$ 处有两个明显信号, 分别归属于石墨碳的(002)和(100)平面^[32,97-110], 并且在 $\sim 43^\circ$ 处明显衍射峰表明所制备的多孔碳纳米片具有相对高的石墨化度, 与 TEM 结论一致。拉曼光谱(图 2-5e)显示 D 带在 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ (对应于无序 sp^3 碳)和 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 处的 G 带(对应于石墨 sp^2 碳)^[111-112]。2DPC70、2DPC80、2DPC90 和 2DPC95 的无序碳与石墨碳的

数量级比 (I_G/I_D) 分别为 1.08、0.93、0.86 和 0.83。完整的 XPS 测量光谱 (图 2-5f) 在 ~284.5 eV、~400.1 eV 和 ~533.1 eV 处的三个信号, 分别对应于 C1s、N1s 和 O1s, O 和 N 元素的存在论证了利用生物质原料天然元素组成构建杂原子掺杂多孔碳的可行性。所制备的碳纳米片中的 C、O 和 N 具体含量在表 2-3 中, 其中 2DPC90 中的 C、O 和 N 含量分别为 90.94%、7.58% 和 1.48%。

将 2DPC90 的高分辨率 C1s 光谱 (图 2-5g) 拟合为四个单独的信号, 分别对应于 sp^2C (~284.7 eV)、 sp^3C (~285.4 eV)、C-N/C=O (~286.8 eV) 和 $\pi-\pi^*$ (~290 eV) [99-100]。每个 O1s 光谱 (图 2-5h) 可以分成三个峰, 以不同的比例分配给 C=O (~531.9 eV, 32.3%)、C-OH (~533.4 eV, 35.5%) 和 C=O-O (~536.6 eV, 32.2%) [101]。其中 C-OH 可以有效改善多孔碳材料表面润湿性并促进水系电解质离子传输以获得高功率输出。同样的方法, 高分辨率 N1s 光谱 (图 2-5i) 被分解为四种氮相关组分, 分别为吡啶 N (N-6, ~398 eV, 19.6%)、吡咯 N (N-5, ~400.1 eV, 40.9%)、石墨 N (N-Q, ~401 eV, 28.2%) 和氧化 N (N-X, ~403.7 eV, 11.3%) [103-104]。吡啶 N 和吡咯 N 为电荷吸附提供额外的活性位点, 贡献高能量密度的赝电容, 石墨 N 促进电子转移以获得更好的导电性, 贡献高倍率容量和高功率密度 [103,105]。综上所述, 可以得出结论, 2DPC90 具有多种独特性质, 包括 2D 弧形纳米片结构、高比表面积的分级孔隙率、合理的孔径分布以及 N/O 共掺杂性质, 由此推测出 Zn//2DPC90 应该具有优异的电化学性能。

表 2-3 所制备多孔碳材料中各个元素的含量

Tab.2-3 The element contents in the as-prepared carbon nanosheets determined by XPS.

Materials	Element content (at%)		
	C	O	N
2DPC70	89.38	8.30	2.32
2DPC80	90.56	7.47	1.97
2DPC90	90.94	7.58	1.48
2DPC95	91.34	7.59	1.07

2.3.2 电化学性能分析

以所制备 2DPC90 作为正极、锌箔为负极，并通过 whatman 隔膜将两极隔开，构建水系 ZIHSC 装置（图 2-6a）。还组装了 Zn//2DPC70、Zn//2DPC80 和 Zn//2DPC95 器件进行电化学性能比较。从 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线（图 2-6b）可以看出，所有 ZIHSC 器件均呈现出类似矩形的形状，具有明显的凸起，这是由于 N/O 共掺杂引起的氧化还原反应所导致的，表现出双层电容和赝电容的混合特征^[80,87]。并且 2DPC90 展现出最大的封闭面积，说明 2DPC90 具有更高的比电容，图 2-6c 展示了在 $0.2\text{-}20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度范围内 ZIHSC 器件的倍率性能，整体图像呈现出稳定的阶梯状，证明所制备的 2D 弧形碳纳米片的具有良好的电化学可逆性。图 2-6d 是 2DPC90 材料的恒流充放电曲线（GCD），在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，2DPC90 组装的 ZIHSC 器件比电容为 $198.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，电流密度扩大 100 倍（ $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ）后，比电容为 $113.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，容量保持率为 57.2%，优于 Zn//2DPC70（ $158.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 58.1%），Zn//2DPC80（ $158.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 56.1%）以及 Zn//2DPC95（ $193.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 54.6%），与图 2-6b 得出的结论一致。电流密度为 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 GCD 曲线（图 2-6e）显示，Zn//2DPC90 表现出最小的电压降（92 mV），证明了 2DPC90 具有快速的离子传输速率^[86]。此外，通过电化学阻抗谱进一步分析 ZIHSC 器件的离子迁移行为。如图 2-6f 所示，陡峭的斜率和小半径（直径表示电荷转移电阻），在低频和高频区分别检测到 $\text{Zn}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 离子的电荷转移，表明 $\text{Zn}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 离子在阴极材料中的扩散过程较快，电荷转移电阻较低。2DPC90 出现的半圆最小，说明电荷转移电阻最低（ 4.29Ω ），低于 2DPC70（ 10.45Ω ）、2DPC80（ 11.31Ω ）和 2DPC95（ 6.30Ω ）。Zn//2DPC90 具有出色的比容量、优异的倍率性能和 0.2-1.8V 的宽工作窗口，在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，体现出最大的功率密度和能量密度分别为 $199.4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $155.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，也表现出优秀的功率密度和能量密度（ $18.9 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, $85.1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）（图 2-6g）。

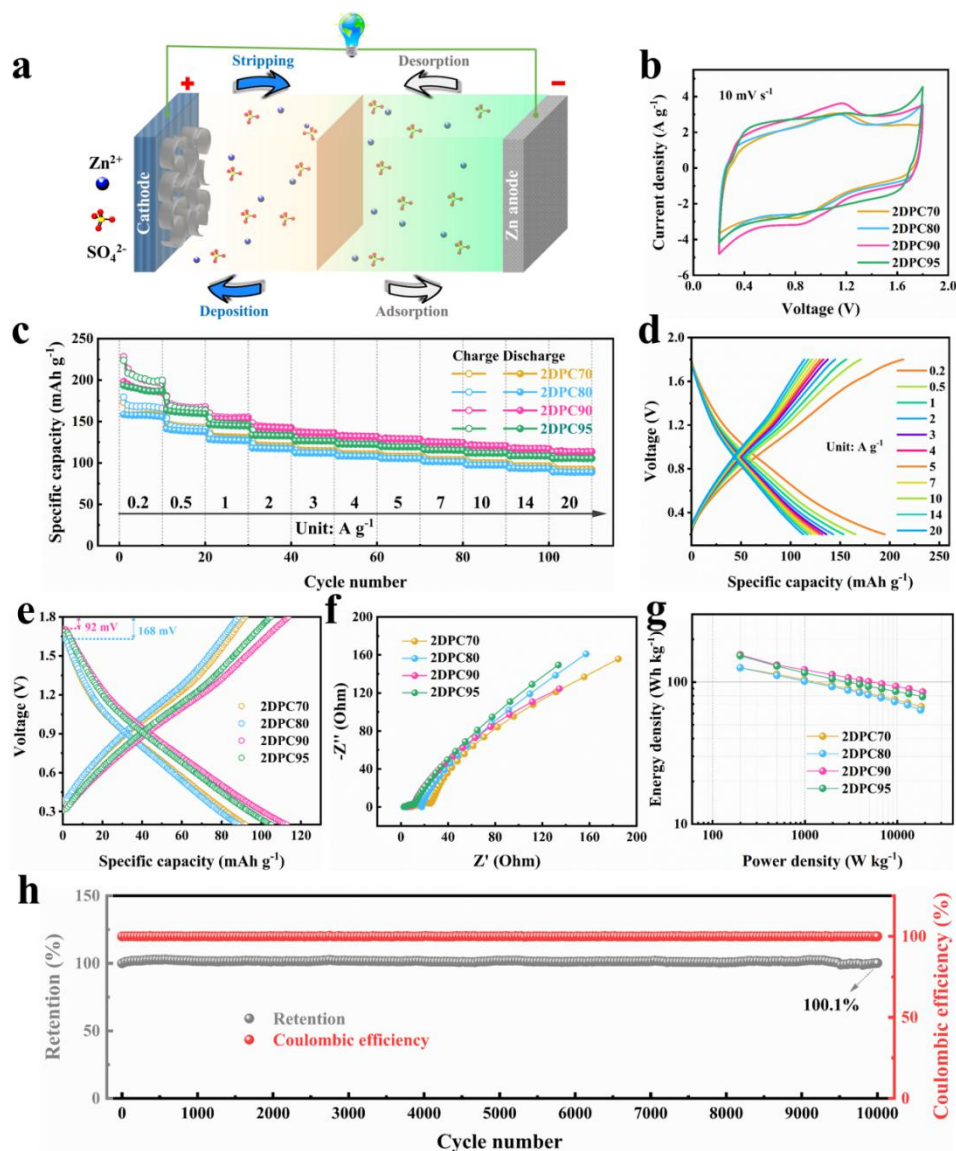


图 2-6 以 2 M ZnSO₄ 为电解质的水系锌离子混合电容器(ZIHSC)的电化学行为。(a) ZIHSC 器件结构示意图, (b) 在 10 mV·s⁻¹ 下的 CV 曲线, (c) 在 0.2-20 A·g⁻¹ 的电流密度范围下测量的倍率性能, (d) 基于 2DPC90 的 ZIHSC 装置在不同电流密度下的 GCD 曲线, (e) 在 20 A·g⁻¹ 下的 GCD 曲线, (f) Nyquist 图, (g) Ragone 图, (h) 2DPC 90//Zn 在 5 A·g⁻¹ 的电流密度下的循环稳定性和库仑效率

Fig.2-6 Electrochemical behaviors of aqueous ZIHSC devices with 2 M ZnSO₄ electrolyte. (a) Schematic configuration of as-assembled aqueous ZIHSC device, (b) CV curves at 10 mV·s⁻¹, (c) Rate capacity measured at a current density range from 0.2 to 20 A·g⁻¹, (d) GCD curves of 2DPC90-based ZIHSC device at different current densities, (e) GCD curves at 20 A·g⁻¹, (f) Nyquist plots, (g) Ragone plots, (h) Cycling stability and Coulombic efficiency of 2DPC90//Zn at a current density of 5 A·g⁻¹

与已发表的一些文章相比（表 2-4 中所示），本章中的数据具有一定的优势，基于 BN-ZIC-3 的水性 ZIHSC 器件 LDC ($382.1 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $97.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[20], WC 6 ZnN-12 U ($255 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $109.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[32], CSGC-700 ($100 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $111.1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[35], BC-CNa ($77 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $48.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[51], ($711.6 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $115.7 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[72], PZC-A750 ($382.1 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $107.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[74], HHPC-6 ($160 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $117.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[76], MEHC-3 ($160 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $106.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[83], HPC ($77.4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $118.0 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[84], NHCNbs-6 ($160 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $109 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[85]、PHCA ($1000 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $129.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[86]、和 PCNs-2 ($160 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, $119 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[106]。

Zn//2DPC90 装置在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，经过 10,000 次充放电循环后容量保持率为 100.1%，库仑效率接近 100%（图 2-6h），证实了 2D 弧形纳米片具有突出的循环性能。得益于其二维弧形结构、高比表面积以及 N/O 杂原子掺杂，Zn//2DPC90 器件的展现出高容量、优异的循环性能、突出的能量密度和功率密度，这意味着本研究所制备的 2DPC90 具有广阔的应用前景。

在 $3\text{-}200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的不同扫描速率下，通过 CV 测试分析 2DPC90 电极的电化学动力学。如图 2-7a 所示，即使在 $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高扫描速率下也保持了准矩形形状，具有快速动力学和优异速率性能的特征^[70,11]。通常，电荷存储机制可以通过电流密度 (i) 和扫描速率 (v) 之间的等式来研究：

$$i=av^b \quad (2-8)$$

其中 a 和 b ($0.5 < b < 1$) 是可变常数^[20,107]，还原峰和氧化峰的 b 值被确定为 0.88 和 0.82（图 2-7b），相对较大的 b 值揭示了在 Zn^{2+} 存储行为是由表面电容过程的主导。这是因为 2DPC90 具有不同尺寸的分级孔结构和丰富的 N/O 掺杂，这不仅提供了短的离子转移路线、优异的亲水性，而且还提供了额外的活性界面位点用于快速氧化还原反应。可以根据以下等式来定量电容/扩散贡献比：

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (2-9)$$

其中 k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别表示电容贡献和扩散贡献^[20,107]。如图 2-7d 所示，扫描速率从 $3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，电容贡献从 58%逐步增加到 84%，进一步证实了 2DPC90 主要以电容控制为主。

除了扣式水系锌离子混合超级电容器外，还以 2DPC90 为阴极、 $\text{ZnSO}_4(\text{gel})$

表 2-4 不同碳基阴极组装的水系 ZIHSC 的电化学性能比较

Tab. 2-4 Comparison of electrochemical properties of aqueous ZIHSCs assembled by diverse carbon-based cathode

材料名称	器件类型	电解质溶液	电流密度 ($A \cdot g^{-1}$)	比电容 ($mAh \cdot g^{-1}$)	比电容保持率 (%) /电流密度($A \cdot g^{-1}$)	能量密度 ($Wh \cdot kg^{-1}$)	功率密度 ($W \cdot kg^{-1}$)	Ref.
BN-ZIC-3	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	1	162.6	45.0%/1-10	115.7	711.6	80
PZC-A750	Aqueous ZIHSC	1 M $Zn(CF_3SO_3)_2$	0.25	124	65.9%/0.25-20	107.3	382.1	83
CSGC-700	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.1	138.8	61.7%/0.1-20	111.1	100	85
	Quasi-solid ZIHSC		0.1	117.8	29.5%/0.1-20	88.9	94.4	
LDC	Aqueous ZIHSC	1 M $ZnSO_4$	0.5	127.7	33.5%/0.5-20	97.6	382.1	86
	Quasi-solid ZIHSC		0.5	116.8	47.4%/0.5-20	86.8	429.6	
HHPC-6	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.2	147	48.3%/0.2-50	117.6	160	87
WC-6ZnN-12U	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.1	111	57.6%/0.1-3	109.5	255	94
	Quasi-solid ZIHSC		0.1	34.6	63.9%/0.1-2	27.7	35.7	
MEHC-3	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.2	132.9	49.1%/0.2-50	106.4	160	95
HPC	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$ with 1 M Na_2SO_4	0.2	204	49.5%/0.2-5	118	77.4	96
N-HCNbs-6	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.2	136.2	49.0%/0.2-50	109	160	97
PHCA	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	1	143.7	56.1%/1-20	129.3	1000	98
BC-CNa	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.2	51.4	39.9%/0.2-3	48.3	77.0	119
	Quasi-solid ZIHSC		0.2	48	46.7%/0.2-2	35.9	149.6	
PCNs-2	Aqueous ZIHSC	1 M $ZnSO_4$	0.2	149	50.3%/0.2-20	119	160	120
2DPC90	Aqueous ZIHSC	2 M $ZnSO_4$	0.2	198.4	57.2%/0.2-20	155.6	199.4	This work
	Quasi-solid ZIHSC		0.1	166.6	33.0%/0.1-10	123.4	95.6	

和 Zn 阳极来进一步构建准固态 Zn//ZnSO₄ (gel) //2DPC90 柔性器件 (图 2-8a), 用来评判 2DPC90 在柔性电子器件中的实际应用。图 2-8b 和图 2-8c 展示了准固体 ZIHSC 在 0.1 至 10 A g⁻¹ 的电流密度范围下, 在第 2 次循环、第 12 次循环、第 22 次循环、第 32 次循环、第 42 次循环、第 52 次循环、第 62 次循环、第 72 次循环、第 82 次循环和第 92 次循环的倍率性能和 GCD 曲线。

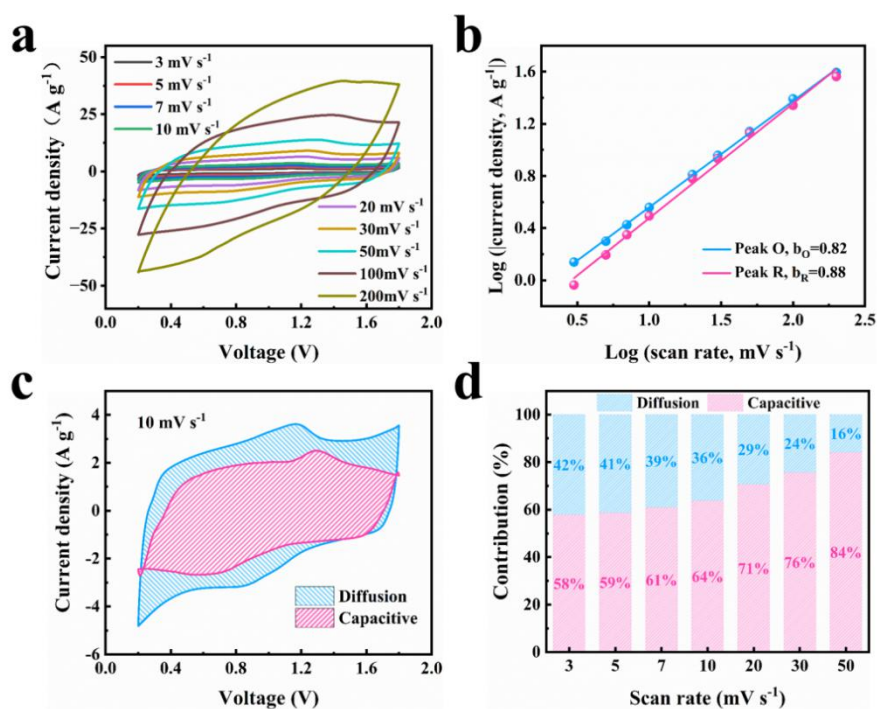


图 2-7 (a) 2DPC90 在扫描速率 3-200mV s⁻¹ 的 CV 曲线, (b) 峰电流与扫描速率关系, (c) 在 10mV s⁻¹ 下的电容关系, (d) 电容贡献与扩散控制在不同扫描速率下的占比示意图

Fig. 2-7 Electrochemical kinetics analysis of 2DPC90-based ZIHSC device. (a) CV curves at a scan rate range from 3 to 200 mV s⁻¹, (b) Fitting plots of log *i* versus log *v* from Peak O and Peak R of CV curves, (c) Diffusion and capacitive contributions at a scan rate of 10 mV s⁻¹, (d) Capacitive and diffusion contributions at different scan rates

通过仔细观察发现充放电电容几乎一致, 验证了 2DPC90 阴极具有优异的的电化学可逆性。将电流密度从 0.1 增加到 10 A·g⁻¹, 容量从 166.6 降低至 55.0 mAh·g⁻¹。当电流密度从 10 A·g⁻¹ 依次恢复到 1 A·g⁻¹ 和 0.2 A·g⁻¹ 时, 容量分别为 97.6 mAh·g⁻¹ 和 127.0 mAh·g⁻¹, 与初始容量 96.9 mAh·g⁻¹ (1 A·g⁻¹) 和 130.2 mAh·g⁻¹ (0.2 A·g⁻¹) 相比, 损失很小。这表明 2DPC90 在能量储存过程中具有良好的循环性。

如图 2-8d 所示, 准固体 ZIHSC 的 CV 曲线呈现出与水系 Zn//2DPC 90 器件 (图 2-7a) 类似但更变形的矩形形状, 说明两种不同的储能器件具有相似的能量存储行为, 但是准固态 ZIHSC 电荷传输具有明显延迟, 这是由于 ZnSO_4 (gel) 的导电性较弱引起的, 这也是导致相同电流密度下, 准固态器件比电容比扣式水系器件低。

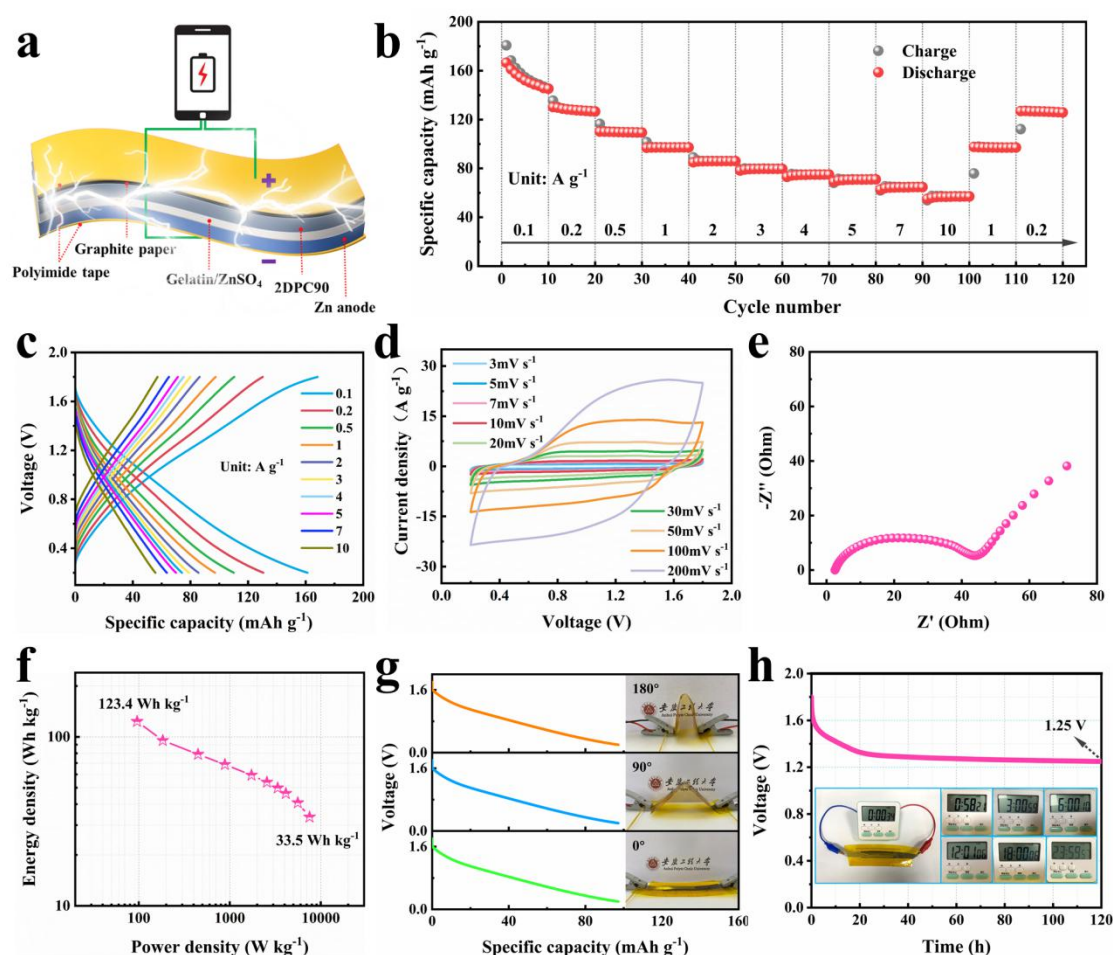


图 2-8 (a) 柔性器件示意图, (b) 倍率性能, (c) 在不同电流密度下 GCD 图, (d) 在不同扫描速率下的 CV 图, (e) 阻抗图, (f) Ragone 图, (g) 准固态器件折叠不同角度的放电曲线, (h) 自放电图

Fig. 2-8 Electrochemical behaviors of 2DPC90-assembled quasi-solid ZIHSC device. (a) Schematic configuration of as-assembled quasi-solid ZIHSC device, (b) Rate capacity measured at a current density range from 0.1 to 10 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, (c) GCD curves at different current densities, (d) CV curves at different scan rates, (e) Nyquist plot, (f) Ragone plot, (g) Discharge curves at 1 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ under different bending angles of 0° , 90° and 180° , (h) Self-discharging

根据以上数据,图 2-8f 中展示出了 Ragone 图,其中准固体 ZIHSC 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下给出 $123.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大能量密度和 $95.6 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的功率密度,并且在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下保持 $33.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大功率密度和 $7.5 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的最大功率密度,这些数据仍然优于许多已报到的 ZIHSC, Zn 基电池 [20,32,35,72,74,76,83-85,96,106,108,109] 和超级电容器 [97,99,110-124]。如图 2-8g 所示, $\text{Zn//ZnSO}_4(\text{gel})//2\text{DPC90}$ 在 0° 至 180° 范围内的不同弯曲角度下的放电曲线没有发生显著变化,证实了准固态 ZIHSC 具有优秀的机械柔性和超高实用价值。图 2-8h 给出了 $\text{Zn//ZnSO}_4(\text{gel})//2\text{DPC90}$ 器件的自放电测试曲线。先将准固态 ZIHSC 充电至 1.8 V 后静置,进行自放电测试。电压在 1 h 内急剧下降到 1.6 V ,然后在接下来的 29 h 内逐渐下降到 1.3 V ,并且在 120 h 的自放电后电压最终稳定在 1.25 V ,自放电速率为 $4.6 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$,表明 $\text{Zn//ZnSO}_4(\text{gel})//2\text{DPC90}$ 器件自放电率较低,这将更有利于碳基锌离子混合超级电容器的长远发展。此外, $\text{Zn//ZnSO}_4(\text{gel})//2\text{DPC90}$ 可以驱动 LED 灯远远超过 24 h (图 2-8h 中的插图),并在经过 100 次重复弯曲之后,容量保持率为 81.2% (图 2-9)。这些电化学性能进一步证明了甘蔗基 N/O 共掺杂 2D 分级多孔碳纳米片是一种有前途的可再生能源存储电极材料。

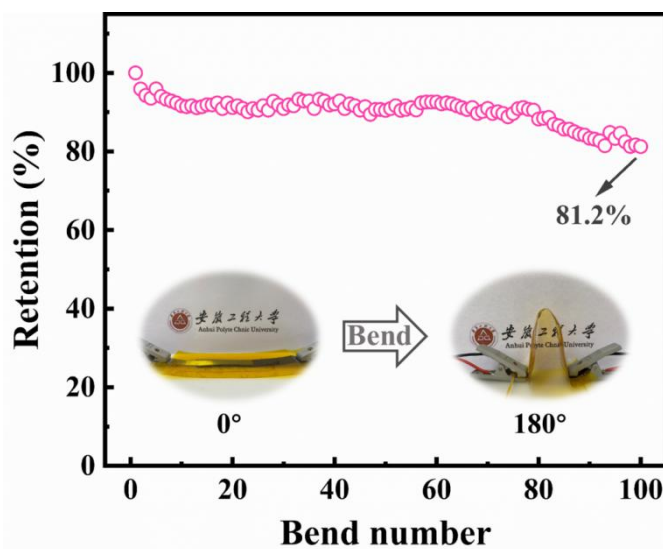


图 2-9 $\text{Zn//明胶/ZnSO}_4//2\text{DPC90}$ 重复折叠 100 次的容量保持率

Fig. 2-9 Capacitance retention after repeated bending 100 times

为了更加充分的验证弧形纳米片在循环稳定性中的突出优势,通过提高碳化温度(从 600°C 提升至 700°C)制备出具有较高碳骨架硬度的 N/O 共掺杂 2D 弧形分级碳纳米片(2DPC79)。通过对比 2DPC79 (图 2-10a-b) 和 2DPC90 (图

2-2g-i) 的 SEM 图, 发现两种材料的微观结构非常相似。

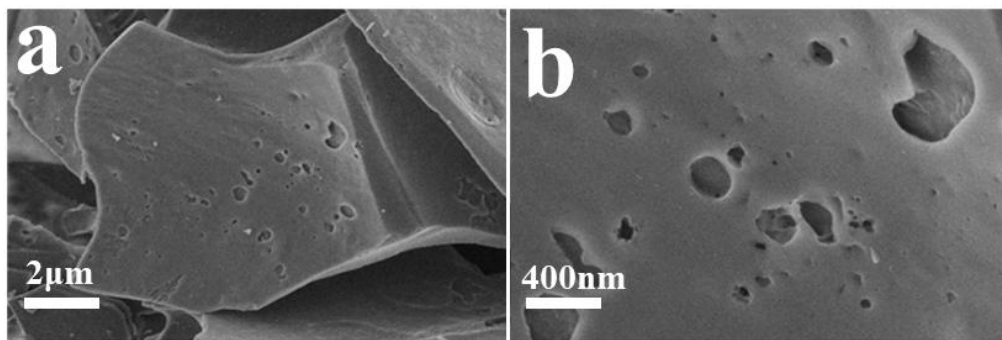


图 2-10 (a-b) 2DPC79 的 SEM 图

Fig. 2-10 (a-b) SEM images of 2DPC79

于是利用 N_2 吸/脱附测试定量分析 2DPC79 的比表面积和孔径结构 (图 2-11 a-b), 发现 2DPC79 的比表面积 ($2812 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 低于 2DPC90 ($3178 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 使得 2DPC79 的 Zn^{2+} 储存能力较低, 因此推测出 2DPC79 的比电容也会略低于 2DPC90。

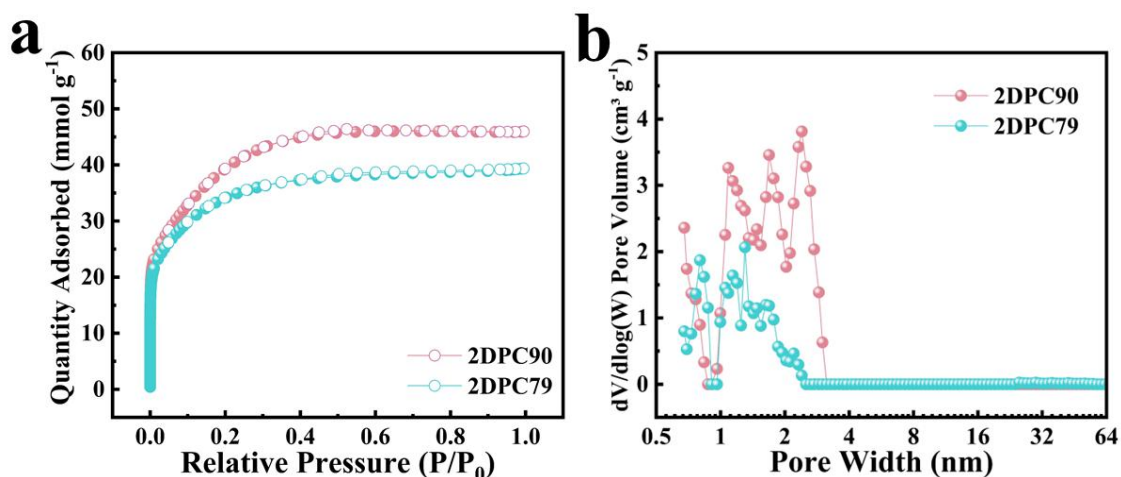


图 2-11 (a) N_2 吸附/脱附等温线, (b) 孔径分布曲线

Fig.2-11 (a) N_2 adsorption/desorption isotherms, (b) Pore size distribution profiles

通过图 2-12a 可以看出, 在相同电流密度下, 2DPC90 的比电容明显高于 2DPC79, 同时 2DPC90 的 CV 曲线封闭面积要大于 2DPC79 (图 2-12b), 这些数据能够得到相同的结论: 2DPC79 的比电容略低于 2DPC90, 不仅如此, 2DPC79 的能量密度和功率密度都低于 2DPC90 (图 2-12c), 这也与所预测的一致。但是, 令人出乎意料的是, 2DPC79 的循环性能极为突出 (100, 000 次充放电循环后, 比电容维持 105.1%, 并且经过 10, 000 次循环后的数据明显优于 2DPC90)

(图 2-12d)，这个数值超过了绝大多数已报道的文章（如表 2-5 所示）。

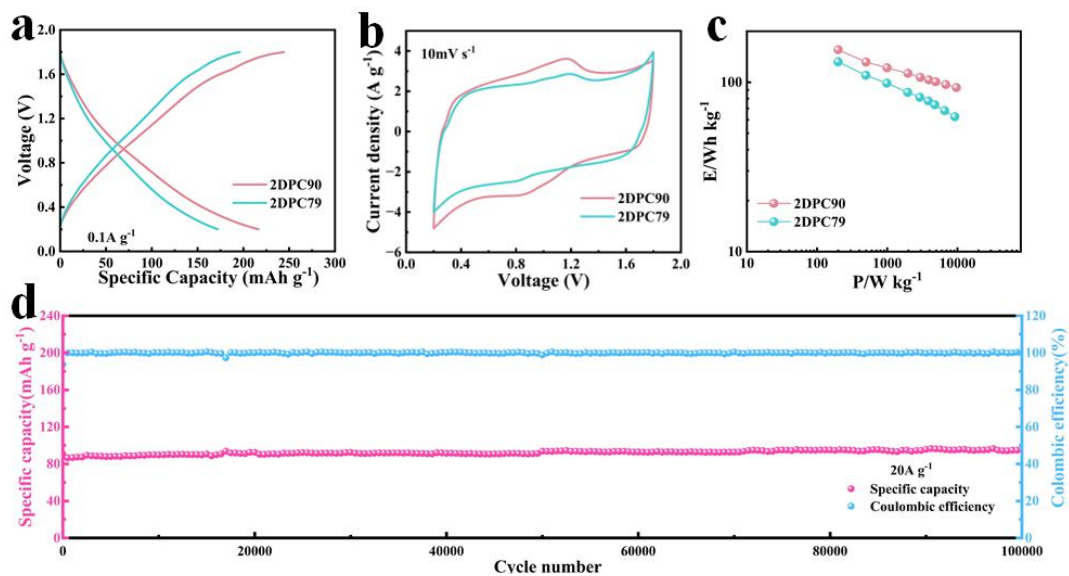


图 2-12 (a) 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，GCD 对比，(b) 在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下，CV 对比，(c) 2DPC90 和 2DPC79 的能量密度和功率密度对比，(d) 2DPC 79//Zn 在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环稳定性和库仑效率

Fig. 2-12 (a) GCD curves at $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, (b) CV curves at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (c) Ragone plots, (d) Cycling stability and Coulombic efficiency of 2DPC79//Zn at a current density of $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

表 2-5 不同碳基阴极组装的水系 ZIHSC 的循环性能比较

Tab. 2-5 Comparison of cycle performance of aqueous ZIHSCs assembled by diverse carbon-based cathodes

材料名称	电解质溶液	工作电压范围 (V)	碳材料形貌	比电容($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)@ 电流密度($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	比电容保持率(%)@ 循环次数@电流密度($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	能量密度 ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)	功率密度 ($\text{KW}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Ref.
AC	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Particles	121@0.1	91%/10, 000/1	84	14.9	[2]
HSC	1M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0.2-1.8 V	Porous carbon	170 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ @ 0.1	91%/20, 000/2	52.7	1.725	[7]
PSC-A600	1M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0.2-1.8 V	-	183.7@0.2	92.2%/10, 000/10	65.4	15.7	[17]
BC-Can	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Nanosheets	51.4@0.2	96%/90, 000/3	48.3	0.077	[18]
WC-6ZnN-12 U	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Nanosheets	111@0.1	92.7% /50, 000/2	109.5	6.75	[19]
HPC	2M ZnSO_4	0.01-1.8 V	Porous carbon	204@0.2	94.9% / 20, 000 / 2	63.7	3.15	[52]
BFCA	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Porous carbon	225.3@0.1	103%/Frist 20, 000/10 97.1%/Next 20,000/20	201.4	83.6	[53]
P&B-AC	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V		169.4@0.5	88%/30, 000/10	169.4	20	[57]
HNPC	1M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Porous carbon	177.8@4.2	73.6%/100, 000/16.7	107.3	24.9	[58]
NSPCK	1M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0-1.8 V	Nanosheets	136.3@0.1	99.5%/15, 000/5	77.9	14.46	[59]
GRPC-A13	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Porous carbon	441 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ @ 1	50%/270, 000/-	116	0.8	[60]
ICCN-10	6M KOH	0.2-1.8 V	Nanosheets	311.9 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ @0.5	94.3%/5000/2	9.7	0.25	[61]
AL-KNPC-80 0	1M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Nanosheets	360 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ @0.1	91%/10, 000/5	54.48	14.14	[62]
2DPC79	2M ZnSO_4	0.2-1.8 V	Nanosheets	183.5@0.1	105%/100, 000/20	137.24	16.98	This work

2.4 本章小结

在本章中，利用冷冻干燥完美保留天然甘蔗中的 3D 互联通道，碳化后再利用活化剂 KOH 刻蚀碳气凝胶，形成 N/O 共掺杂的弧形 2D 多孔碳纳米片。正是因为 2DPC90 具有弧形微观结构、高比表面积、合理的孔径分布，以及丰富的 N/O 共掺杂四点优势的协同作用，所以 2DPC90 组装的水溶液 ZIHSC 装置在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下显示出 $198.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异比容量，即使将电流密度扩大 100 倍，容量保留率为 57.2%，并提供 $155.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $18.9 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的出色的能量和功率密度。Zn//2DPC90 在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，充放电 10,000 次循环后，容量保持率为 100.1%，体现出较好的稳定循环寿命。此外，2DPC90 组装的准固态 ZIHSC 器件具有 $166.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量、 $123.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度和优异的机械柔性。为了进一步验证弧形结构在提高循环性能方面的显著优势，通过提升碳化温度，强化碳骨架硬度后，制备出的 2DPC79 体现出令人惊叹的循环性能，在 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，充放电 100,000 次，比电容保持率达到 105%，体现出极为优异的循环稳定性。这些数据充分证明，通过使用可再生的 3D 通道富集的甘蔗作为碳源制备的先进碳材料在能量存储领域具有显著的潜力。

第 3 章 废弃 A4 纸为碳源构建高石墨化多级分孔碳用于高性能水系锌离子混合超级电容器

3.1 引言

进入 21 世纪以来, 便携式电子产品的快速发展, 设计出兼具高功率密度和高能量密度的储能设备迫在眉睫。在各种能量存储设备中, 超级电容器可以提供高功率输出、长循环寿命和良好的倍率性能, 但能量密度较低^[9,15,72,129,130]。电池虽然具有较高的能量密度, 但其输出功率较低, 限制了电池的进一步发展和应用^[9,77,130]。近年来, 通过将电容型电极和电池型电极组合, 成功构建兼具高功率密度和能量密度的水系混合超级电容器^[80,79,131]。在金属离子混合超级电容器中, 锌离子混合超级电容器(ZIHSC)通常由锌阳极和碳基阴极以及锌离子电解液组成, 被认为是最具发展潜力的电化学储能装置之一^[76,78,131-133]。然而, 由于碳材料的孔隙率和元素组成设计不合理, 导致电极和电解质溶液之间的界面电阻较高, 再加上电导率较低, 导致可用于储存锌离子的活性位点显著减少, 电子/离子传输通道严重不足, 电化学动力学反应缓慢, 从而限制了 ZIHSC 的发展和应用^[32,134-144]。

大量的研究表明, 高性能碳基阴极通常具有三个不同功能的有利特征: (i) 具有互连的多尺度孔的结构层次, 微孔可以提供大的表面积, 提供活性位点用于 Zn^{2+} 积累, 而中/大孔的可以充当离子运输网络, 并作为电解质离子扩散到内部微孔的缓冲储存器^[145-147]。(ii) 多杂原子共掺杂。杂原子通过氧化还原反应引入额外的活性位点用于提供赝电容, 并且有利于提高碳基材料的亲水性, 从而降低碳材料与电解质溶液的界面电阻^[99,143,148-150]。(iii) 石墨烯结构, 这种具有高活化性能的结构, 不仅具有一定的机械强度并为电子/离子传输建立快速通道^[15,35,77,91,126], 提高碳材料的导电性。然而, 其合成策略通常需要多步过程、多尺度模板、多种杂原子缔合化学试剂和高温处理以及昂贵的碳前驱体, 这些处理方式均体现出复杂、耗时、高成本和低收率等若干问题, 使其在大范围应用受到严重限制^[138,152-155]。

在本章中，以废弃 A4 纸为原材料，通过一种简便和可拓展的方法成功构建具有高比表面积的 N/O 共掺杂的部分石墨化多孔碳材料。A4 纸作为一种典型的办公用品在世界各地被广泛使用，而废弃 A4 纸具有上述可回收和易于收集的特点。并且 A4 纸具有 22.73% 的高灰分含量，主要成分为 CaO，其可用作硬模板和原位催化剂在热解过程中同时产生孔结构和石墨结构^[191-193]。这些独特的结构使得所制备的碳阴极优异的 Zn^{2+} 存储能力，在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $244 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高的比容量，即使将电流密度增加到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (扩大 200 倍)，比容量为 $116.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (保持率为 47.7%)，最大能量、功率输出分别为 $190.4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $18 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，并且在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电循环 10,000 次后，比电容能够维持 93.8%，体现出优秀的循环稳定性。此外，组装后的准固态 ZIHSC 器件具有良好的机械柔性和抗自放电性能。这些数据充分证明了废弃 A4 纸作为生产用于 ZIHSC 应用的高性能碳阴极的碳源的突出优势。

3.2 实验部分

3.2.1 主要原料和试剂

表 3-1 实验药品及试剂

Tab. 3-1 The chemical reagents for this experiment

试剂名称	级别	生产厂家
氢氧化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	昆山金城试剂有限公司
七水合硫酸锌	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙炔黑	Denka Black Li250	赛博电化学材料网
PTFE 乳液	D210C	太原力之源科技有限公司
铝箔	-	-
A4 纸	-	得力爱琴海多功能复印纸

3.2.2 主要仪器和设备

表 3-2 设备和仪器一览表

Tab.3-2 List of equipments and instrums

仪器名称	型号	生产厂家
电子分析天平	HZK-FA110	华嘉（福建）电子科技有限公司
马弗炉	HXL-1200	上海翰军实验设备有限公司
管式炉	608-12	上海马弗炉科技仪器有限公司
水浴锅	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
恒温加热磁力搅拌器	85-2A	常州越新仪器制造有限公司
循环式真空水泵	SHB-III	长沙明杰仪器有限公司
鼓风干燥机	XMTA-600	余姚市科技仪表有限公司
电化学工作站	CHI-60E	上海辰华仪器有限公司
蓝电电池测试系统	CT3002A	武汉市蓝电电子股份有限公司
碾压机	MSK-HRP-MR100A	合肥科晶材料技术有限公司
压样机	ZHY-401B	北京众合创业科技发展有限公司

3.2.3 多孔碳材料的制备

将 A4 纸剪成大小约为 1 cm^2 的小片，并在 N_2 氛围下，以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温，直至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 1h，得到碳化料（Blank），然后将 Blank 与活化剂 KOH 按 1: 3 的质量比充分混合，在 N_2 气氛下以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1.5 h 进行活化，并将所得颗粒用 2 M HCl 溶液洗涤至中性，然后在烘箱中 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h，以获得 A4 纸衍生碳（A4CA3）。为了比较，还通过将活化剂 KOH/A4CA 重量比改变为 1: 1、2: 1 和 4: 1 用于活化过程来制备 A4CA1、A4CA2 和 A4CA4 材料。

3.2.4 准固态电解质的制备

在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下，将明胶和 1M ZnSO_4 按重量体积比 1:4 混合，搅拌 1.5 h，保持 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下静置，再将溶液倒入自制模具中，室温下冷却 4 h，形成厚度约为 3 mm 的准固态电解质。

3.2.5 ZIHSC 器件组装

将 A4CAs (s 是指活化剂和 A4CA 的重量比)、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液以 8: 1: 1 重量比充分混合 (加入适当的蒸馏水), 形成均匀糊状物。然后, 将糊状物干燥并同时辊压成薄片, 将其转移到烘箱中在 80 °C 条件下充分干燥 24 h, 然后切割成圆形和矩形两种形状, 再以 20 t 的压力将碳薄片压至石墨纸上, 形成 A4CAs 基阴极 (活性材料质量负载量为约 1.0 mg·cm⁻²)。

为了组装水系扣式 ZIHSC 器件, 将圆形 A4CAs 基阴极、Whatman 滤纸隔膜 (浸透 2M ZnSO₄) 和 Zn 箔阳极依次层叠在 CR2032 型电池壳中密封。

为了构建准固态 ZIHSC 器件, 采用矩形 A4CAs 基阴极、明胶/ZnSO₄ (gel) 和 Zn 箔阳极按顺序堆叠, 同时用聚酰亚胺胶带密封。

3.2.6 计算

通过循环伏安法 (CV)、在 CHI660E 电化学工作站上的阻抗谱 (EIS) 和在 Land CT3002A 电池测试仪上的恒流充放电 (GCD)、循环稳定性来评估电化学性能。此外, CV 和 GCD 测量的电位窗口设置在 0.2 至 1.8 V 的范围内, EIS 频谱的频率窗口设置在 100, 000 至 0.01Hz 的范围内 (振幅为 5 mV)。其中, 不同的参数分别代表放电电流 (I, A)、放电时间 (t, s)、活性材料的质量 (m, g) 和不包括放电时间期间的电压降的电压窗口 (V)。根据 GCD 数据, 通过以下方程计算比容量 (C_s, mAh·g⁻¹)、能量密度 (E, Wh·kg⁻¹) 和功率密度 (P, W·kg⁻¹) :

$$C_s = I\Delta t / 0.8 / 3.6 \quad (3-1)$$

$$E = VI\Delta t / 3.6m \quad (3-2)$$

$$P = 3600E / \Delta t \quad (3-3)$$

利用 VASP 进行所有的自旋极化的第一性原理计算。用投影缀加波 (PAW) 方法来分析离子-电子相互作用, 并采用广义梯度近似 (GGA) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法分析电子交换关联能的相互作用。本文采用 Monkhorst-Pack k 点网格尺寸为 7×7×1。平面波的截止能量为 700 eV。能量和力的收敛阈值分别为 10⁻⁵ eV 和 1×10⁻³ eV Å⁻¹。采用格里姆格式 (DFT-D3) 分析范德华力之间的相互作用。Zn²⁺ 在衬底表面的吸附能 (ΔE_{ads}) 定义为 ΔE_{ads} = E_{*Zn} - E_{*} - μ_{Zn} + n·μ_H, 其中 *Zn 和 * 表示 Zn²⁺ 在基底和裸基底上的吸附, μ_{Zn}

和 μ_{H} 分别表示 Zn^{2+} 和 H^{+} 的化学势， n 表示 H^{+} 的约化数。

3.3 结果与讨论

3.3.1 材料表征

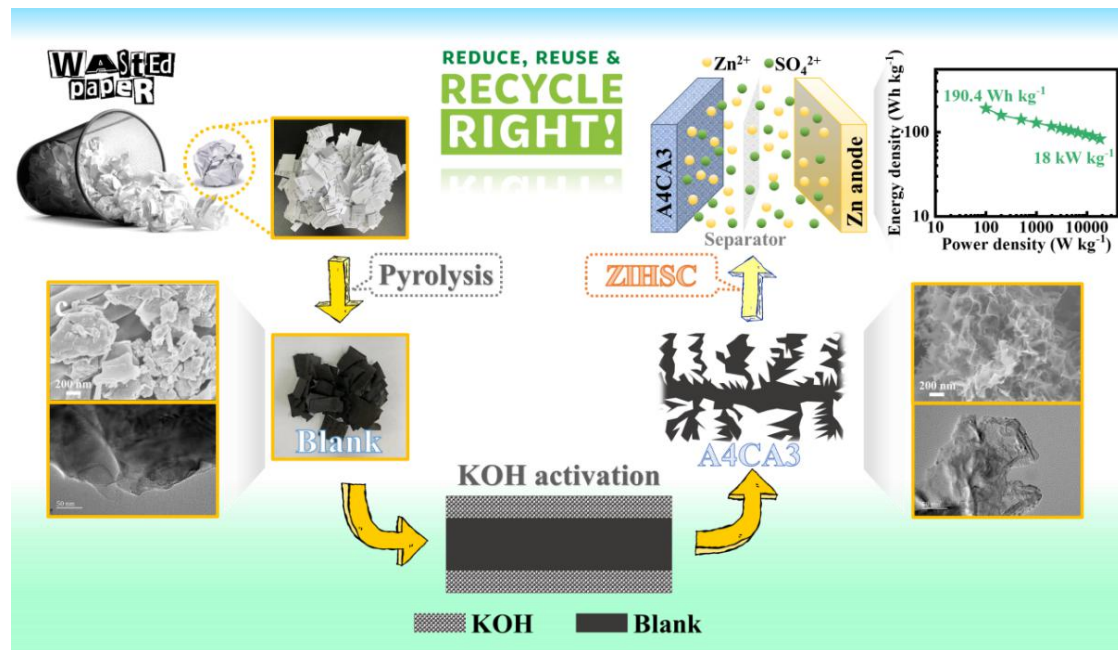


图 3-1 废弃 A4 纸衍生部分石墨化分级多孔碳的制备流程示意图

Fig. 3-1 Schematic illustration of the synthesis of partially graphitic hierarchical porous carbon from wasted A4 paper

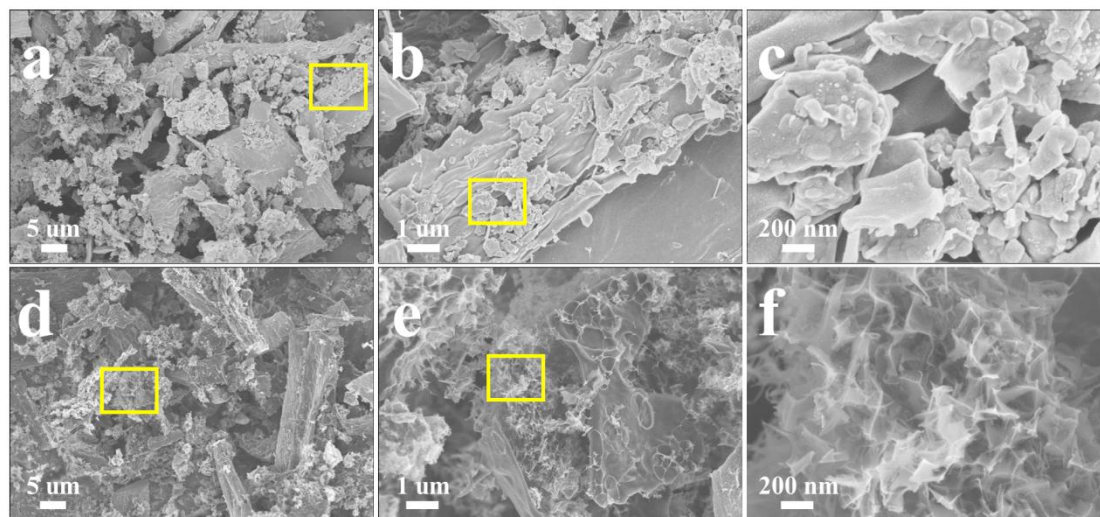


图 3-2 SEM 图：(a-c) Blank，(d-f) A4CA3

Fig.3-2 SEM images of (a-c) Blank, (d-f) A4CA3

利用废弃 A4 纸作为碳源，构建高石墨化的分级多孔碳流程如图 3-1 所示。首先通过 SEM 观察 A4 纸衍生的碳材料的微观形态（图 3-2, 3-3），不加活化剂

A4 衍生碳 (Blank) 呈现出具有光滑表面的不规则长条块状 (图 3-2a-c)。当活化剂 KOH 使用量较低时 (A4CA:KOH=1:1/1:2), 碳材料表面未发生显著变化 (图 3-2a-c, d-f) 随着活化剂比例升高至 3:1 时, 碳材料表面产生了大量孔结构, 导致活性炭表面粗糙程度增大 (图 3-2d-f), 并且 A4CA3 表面具有相互连接的大/中孔尺寸的珊瑚状网络 (图 3-2f), 这种特殊的网络结构, 可以显著增大界面面积并促进电解质溶液进入碳电极内部。但是当 KOH 与 Blank 的比例达到 4:1 时 (图 3-3g-i), 剧烈的刻蚀反应使得 3D 交联骨架被破坏^[112,153], 这导致碳材料的比表面积和孔结构大幅下降 (通过 N₂ 吸脱附试验得到验证, 如表 3-3 所示)。

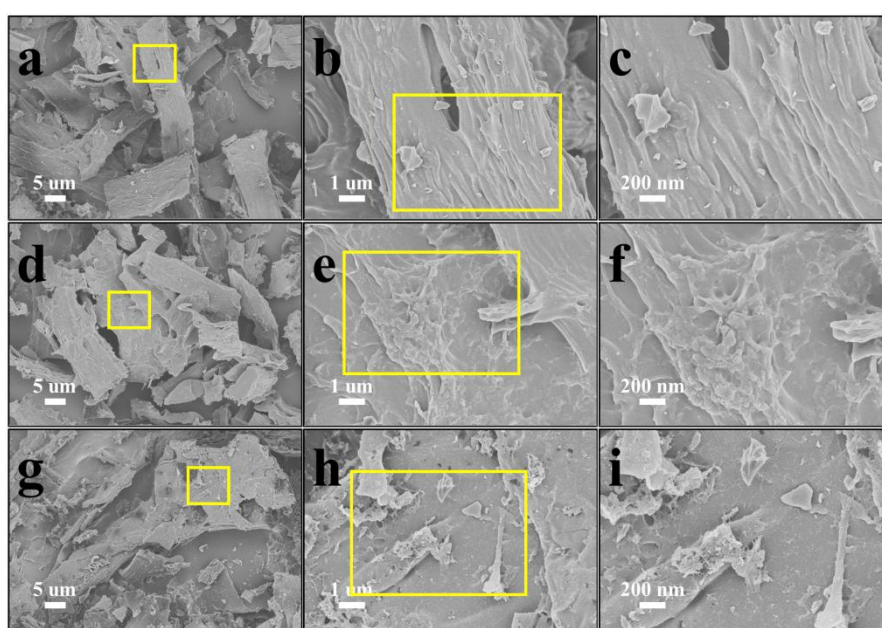


图 3-3 SEM 图: (a-c) A4CA1, (d-f) A4CA2, (g-i) A4CA4

Fig. 3-3 SEM images of: (a-c) A4CA1, (d-f) A4CA2, (g-i) A4CA4

表 3-3 所制备材料的比表面积和孔体积对比

Tab.3-3 The structure properties of as-prepared materials

Materials	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{Micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
A4CA	325.0	96.8	0.21	0.11
A4CA1	1243.8	655.5	0.53	0.44
A4CA2	1825.0	955.0	0.65	0.60
A4CA3	2902.5	1563.9	1.38	1.05
A4CA4	2096.2	1127.1	1.01	0.76

扫描电镜的有限分辨率导致难以观察到微孔, 因此利用透射电镜 (TEM) 对 A4 纸基碳材料的微观结构进行了深入研究。并且从图 3-3j-l 中可以观察到

A4CA3 呈现出具有许多微孔结构的无定形和石墨碳的混合结构，表明成功构建出具有部分石墨烯结构的分级孔隙率的多孔碳。KOH/空白重量比从 1: 1 到 4: 1 的活化过程产生了明显的微观结构差异。

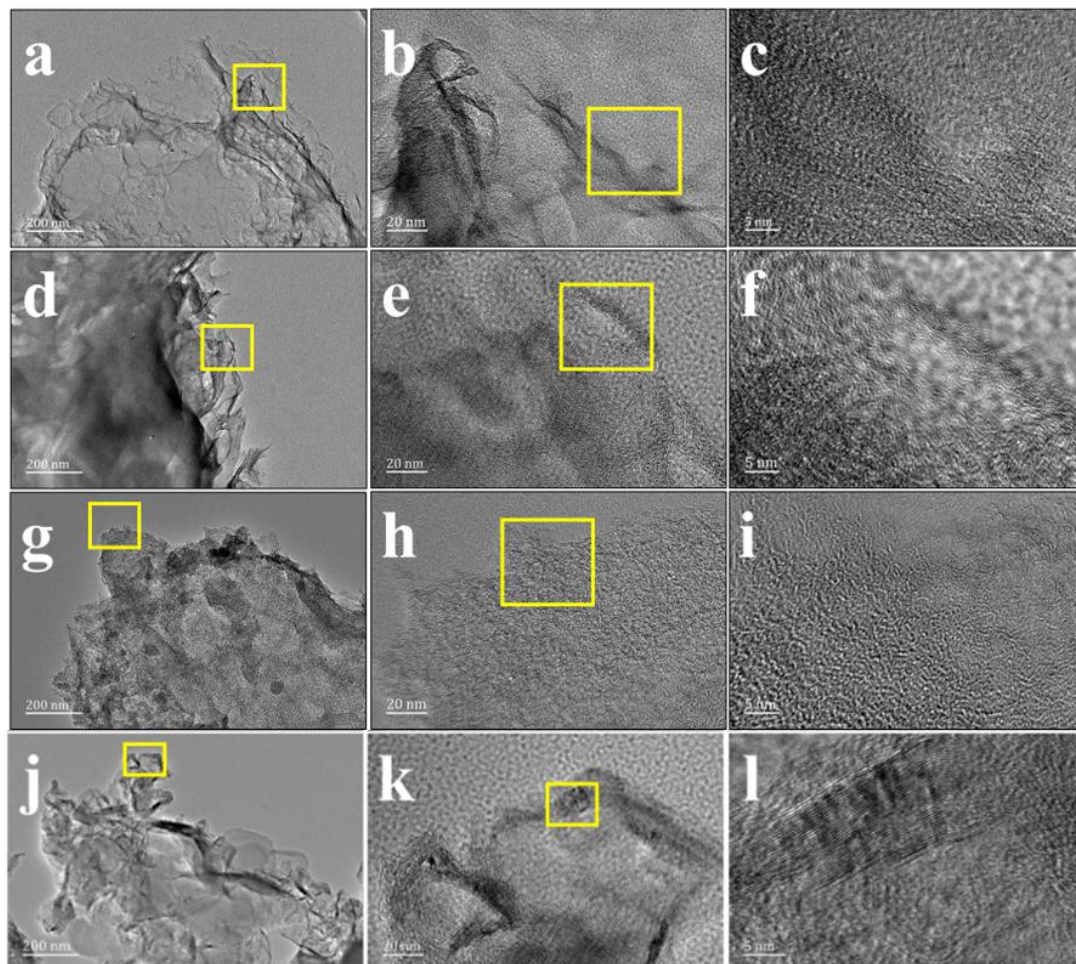


图 3-4 TEM 图 (a-c) A4CA1, (d-f) A4CA2, (g-i) A4CA4, (j-l) A4CA3

Fig. 3-4 TEM images of (a-c) A4CA1, (d-f) A4CA3, (g-i)A4CA4, (j-l)A4CA3

除了 A4CA3 (图 3-4j-l) 之外，如图 3-3a-i 所示，其他三个样品表现出具有丰富微孔的无定形碳加上许多扭曲的纳米级石墨微结构的典型特征。通过比较活性炭的形貌和微观结构可知，KOH 不仅可以形成多孔结构，而且可以通过改变 KOH 的用量来控制碳前驱体的厚度，甚至对石墨烯层的形成起到了至关重要的作用，这与文献报道的碳材料减薄过程是石墨烯结构生长的关键的结论一致 [154,155]。通过将 A4CA_x 的 TEM 图 (图 3-3) 进行对比能够看出，KOH 与 Blank 的重量比的增加对石墨烯层的生长具有积极地影响，但是当重量比达到 4:1 时，会破坏石墨烯结构。因此，多孔碳的形态和微观结构可以通过改变 KOH 的用量

来进行调节。A4CA3 具有开放、连通的孔道和石墨化结构，有利于锌离子的储存、电解质离子的扩散和电荷转移，进而显著提高 ZIHSC 的电化学性能。

采用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman)、N₂ 吸附/脱附等温线测试 (BET) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段对所制备的碳材料的微观结构、孔隙率和化学组成进行了详细分析。如图 3-5a 所示，所有 A4CAs 在 $\sim 25^\circ$ 和 $\sim 43^\circ$ 处有两个明显的两个宽峰，分别归因于石墨碳的 (002) 和 (100) 平面。随着 KOH 和 Blank 质量比的增加，会使两个峰的强度逐渐减弱，表明活化过程中使用 KOH 的量越多，碳材料会变得越薄。此外， $2\theta < 20^\circ$ 区域中的衍射强度证实了高密度微孔的存在^[112,156]，这与 TEM 分析结果一致。

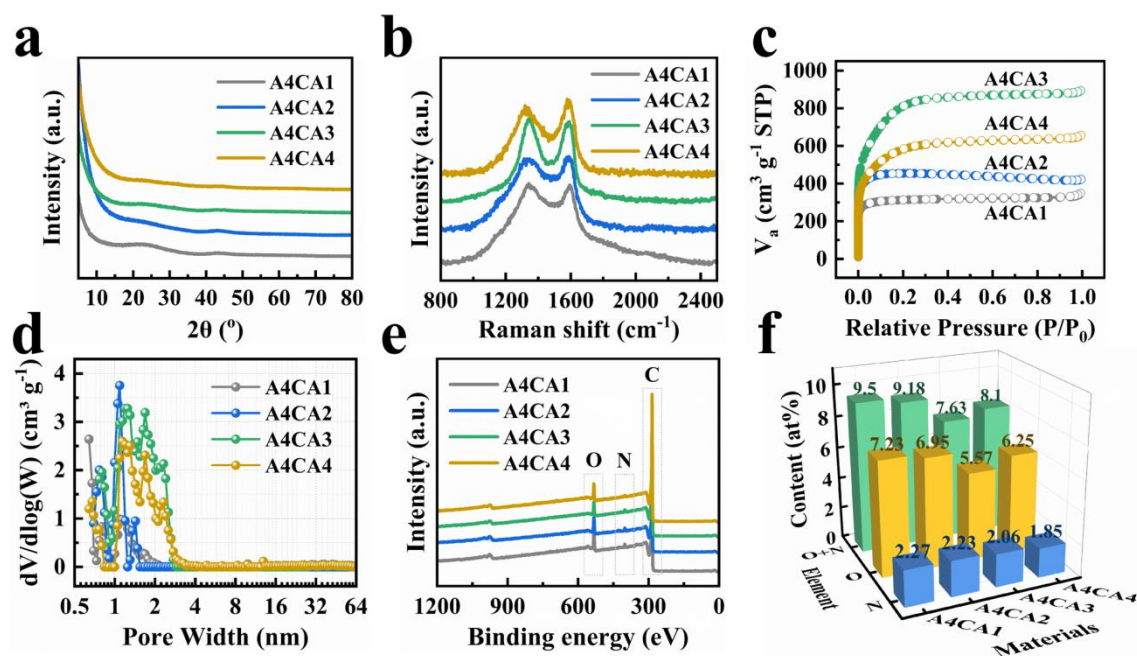


图 3-5 A4CAs 样品的: (a) XRD 图, (b) Raman 图, (c) N₂ 吸附/脱附等温线, (d) 孔径分布图, (e) XPS 图, (f) N/O 元素含量

Fig.3-5 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) N₂ adsorption/desorption isotherms, (d) Pore size distribution profiles, (e) XPS survey spectra, (f) The contents of N and O elements

图 3-5b 拉曼光谱在 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 处显示了两个清晰的信号，分别对应于 D 带 (sp^3 碳) 和 G 带 (sp^2 碳)^[122]。作为评价石墨化度的重要参数，Blank、A4CA1、A4CA2、A4CA3 和 A4CA4 的 D 带与 G 带的幅值比 (ID/IG) 分别被确定为 1.12、1.16、1.09、1.02 和 1.08，表明 KOH 活化剂用量的增加会导致无序结构和石墨化程度增加。

在图 3-5c 中的 N_2 吸附/解吸等温线中，检测到 I/IV 型等温线的混合性质，其中在 $P/P_0 < 0.1$ 时具有大量 N_2 吸附，在 $0.2 < P/P_0 < 0.8$ 时具有滞后回线，并且在 $0.9 < P/P_0 < 1.0$ 时具有明显的爬升，再次证明了具有微孔/中孔/大孔的分级多孔结构。不仅如此，从图 3-5d 中可以看出，KOH 用量的增加不仅拓宽了孔径分布，还增加了相应的孔体积，虽然 A4CA3 具有与 A4CA4 相似的孔径分布，但孔体积更大。A4CA3 和 A4CA4 的孔径分布主要集中在 1~2 nm 之间，大于裸 Zn^{2+} 直径 (0.86/0.76 nm)，因此这些孔结构有利于 Zn^{2+} 在碳电极内的传输和储存。如表 3-1 中所列，A4CA3 具有 $2902.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 的最高比表面积和孔体积，使得材料体现出更好的电化学性能。完整的 XPS 测量光谱中所描绘的 (图 3-5e)，C1s、N1s 和 O1s 的三个不同峰位于 284.6 eV、401 eV 和 533 eV 处，证明了 A4 衍生碳中具有 N/O 共掺杂的特征。通过 XPS 分析确定了 N/O 元素含量 (图 3-5f)，N 含量会随着 KOH/A4 CA 的质量比的增加而持续降低，但 O 含量先降低后又会有有一定的增加，这意味着 KOH 的蚀刻效应会剥离碳材料中的杂原子，但过量的 KOH 可能引入 O 原子。

在高分辨率 C1s 光谱 (图 3-6a) 中， $sp^2 \text{ C}$ 、 $sp^3 \text{ C}$ 、 C-N/C=O 和 $\pi-\pi^*$ 的四个峰分别在 ~284.6 eV、~285.3 eV、~286.7 eV 和 ~290 eV 处。通常， $sp^2 \text{ C}$ 与 $sp^3 \text{ C}$ 的比值 (sp^2/sp^3) 也用于评估石墨化程度，并且 sp^2/sp^3 比值 (图 3-6b) 表现出与从拉曼光谱导出的 ID/IG 值 (图 3-6b) 相似的变化趋势，进一步确认了 A4CA3 在所制备多孔碳中具有最高石墨化程度。

拟合的高分辨 N1s XPS 谱 (图 3-6c) 识别了吡啶 N 的三个 N-相关基团 (N-6, ~398.5 eV)，吡咯 N (N-5, ~400 eV) 和石墨 N (N-Q, ~401.5 eV) [143]，其中 N-6 和 N-5 能够提供额外的赝电容，而 N-Q 增强了电子导电性和电荷转移速率 [158,159]。根据高分辨率 O1s 谱 (图 3-6d) 可以拟合成三个峰，分别位于 ~531.5、~533.3 和 ~536.8 eV 处，分别归属于 C=O 、 CO 和 COOR 官能团 [112]。N/O 杂原子可以提供电化学活性中心，增强电解液在电极表面的润湿性、有效改善倍率性能和循环性能 [157]。如图 3-6 所示，A4CA1、A4CA2、A4CA3 和 A4CA4 的水接触角 (WCA) 分别为 ~133.2°、~108.7°、~99.8° 和 ~104.4°。这个结果与 N、O 元素总含量呈反比，但是比表面积和孔体积呈正比，说明丰富的孔结构有利于电解质溶液进入碳电极内部，从而有效降低界面电阻。

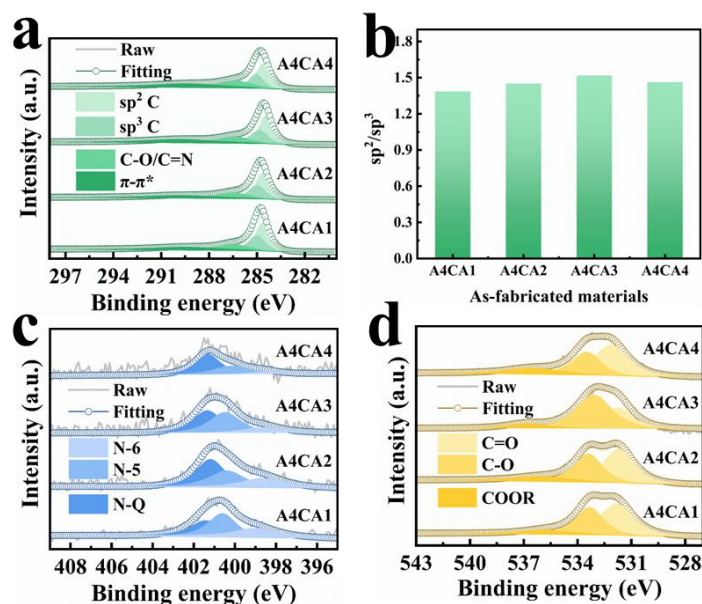


图 3-6 (a) C1s 高分辨图, (b) A4CAs 中 sp^2 和 sp^3 的比值, (c) N1s 高分辨图, (d) O1s 高分辨图

Fig. 3-6 (a) C1s XPS spectra, (b) The ratios of sp^2 C to sp^3 C (sp^2/sp^3) of as-fabricated carbons, (c)

N1s XPS spectra, (d) O1s XPS spectra

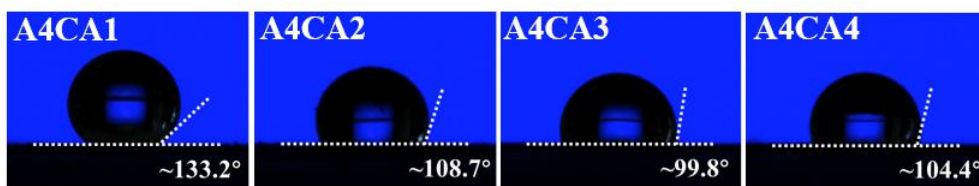


图 3-7 A4CAx 接触角示意图

Fig. 3-7 Water contact angles of wasted A4 paper-derived carbon materials

综上所述, 废弃 A4 纸基分级多孔碳材料, 具有 N/O 共掺杂、高比表面积以及高石墨化结构, 体现出优异的亲水性, 具有短的电荷转移路径和更多的电荷存储活性位点, 成为极具潜力的电极储能材料。

3.3.2 扣式 ZIHSC 电化学性能

以 Zn 箔、2M ZnSO₄ 溶液和 A4CA3 分别为负极、电解质溶液和正极, 并用 whatman 隔膜将正负极隔开, 组装成扣式 ZIHSC (Zn//A4CA3), 并组装 Zn//A4CA1、Zn//A4CA2、Zn//A4CA4 用以比较。图 3-8a 为 Zn//A4CAs 的倍率性能 (0.1-20 A·g⁻¹), 所有的 ZIHSC 测试图形都呈现出规则的阶梯状, 表现出高库伦效率和稳定的充放电容量, 证明了 A4CAs 具有良好的电化学可逆性和稳定性。在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下, Zn//A4CA3 表现出 244 mAh·g⁻¹ 的超高比电容, 并且在电流密度扩大 200 倍 (20 A·g⁻¹) 后, 其比电容为 116.4 mAh·g⁻¹ (保持率为 47.7%), 明显优

于 Zn//A4CA1（电流密度为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，比电容为 $90.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，电流密度为 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，比电容为 $25.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，保持率仅为 28.6%），Zn//A4CA2（电流密度为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，比电容为 $183.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，电流密度为 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，比电容为 $90.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，保持率仅为 49.5%）and Zn//A4CA4（电流密度为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，比电容为 $238.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，电流密度为 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，比电容为 $108.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，保持率仅为 45.2%）。在 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 充放电后，又分别返回到 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ，比电容分别为 $179.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $159.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，与初始容量相比分别保持了 89%和 97%。如图 3-8b 所示，Zn//A4CA3 的 GCD 曲线均呈现出对称图形，证实了其具有出色的电化学可逆性。Zn//A4CA1、Zn//A4CA2、Zn//A4CA3 和 Zn//A4CA4 的电压降分别为 369.72, 162.3, 160.9 和 207.1 mV（图 3-8c-d），这得益于 A4CA3 具有高石墨化程度，有效提高材料的亲水性，碳电极和电解质溶液之间的表面电阻较小，表现出优异的电荷转移能力。利用电化学阻抗图（EIS）对 A4CAs 的电荷转移行为进行详细的分析（图 3-8f），其中高频区存在小的半圆，通过圆的直径可以计算出电荷转移电阻（ R_{ct} ），A4CA1、A4CA2、A4CA3 和 A4CA4 的 R_{ct} 分别为 33.37, 17.32, 14.12, 21.50 Ω ，这与图 3-8a 得出的结论一致。并且 EIS 图在低频区的具有陡峭的斜率，这意味着碳材料具有快速的电荷转移和离子扩散能力。

如图 3-8g 所示，Zn//A4CA3 兼具高功率密度和高能量密度，在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，功率密度为 $99.3 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，最大的能量密度为 $190.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在 $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下，功率密度为 $18 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，最大的能量密度为 $83.1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，这些数据超过了许多已报道的不同类型的碳材料（表 3-4）。例如 Zn//LDC ($97.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[20], Zn//CSGC-700 ($111.1 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[35], Zn//BN-ZIC-3 ($115.7 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[80], Zn//3DPC ($156 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[138], Zn//HHPC-6 ($117.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[140], Zn//PHCA ($129.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[146], Zn//N-HCNbs-6 ($109 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[161], Zn//NPCN 750 ($143 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[162], Zn//PCNs-2 ($119 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[163], Zn//CFE ($120.2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[164]等。不仅如此，Zn//A4CA3 还表现出优异的循环稳定性（经 10,000 次充放电循环后（ $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ）），比容量为 $117.7 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ，保持了初始比电容的 93.8%，库仑效率接近 100%（图 3-8h）。

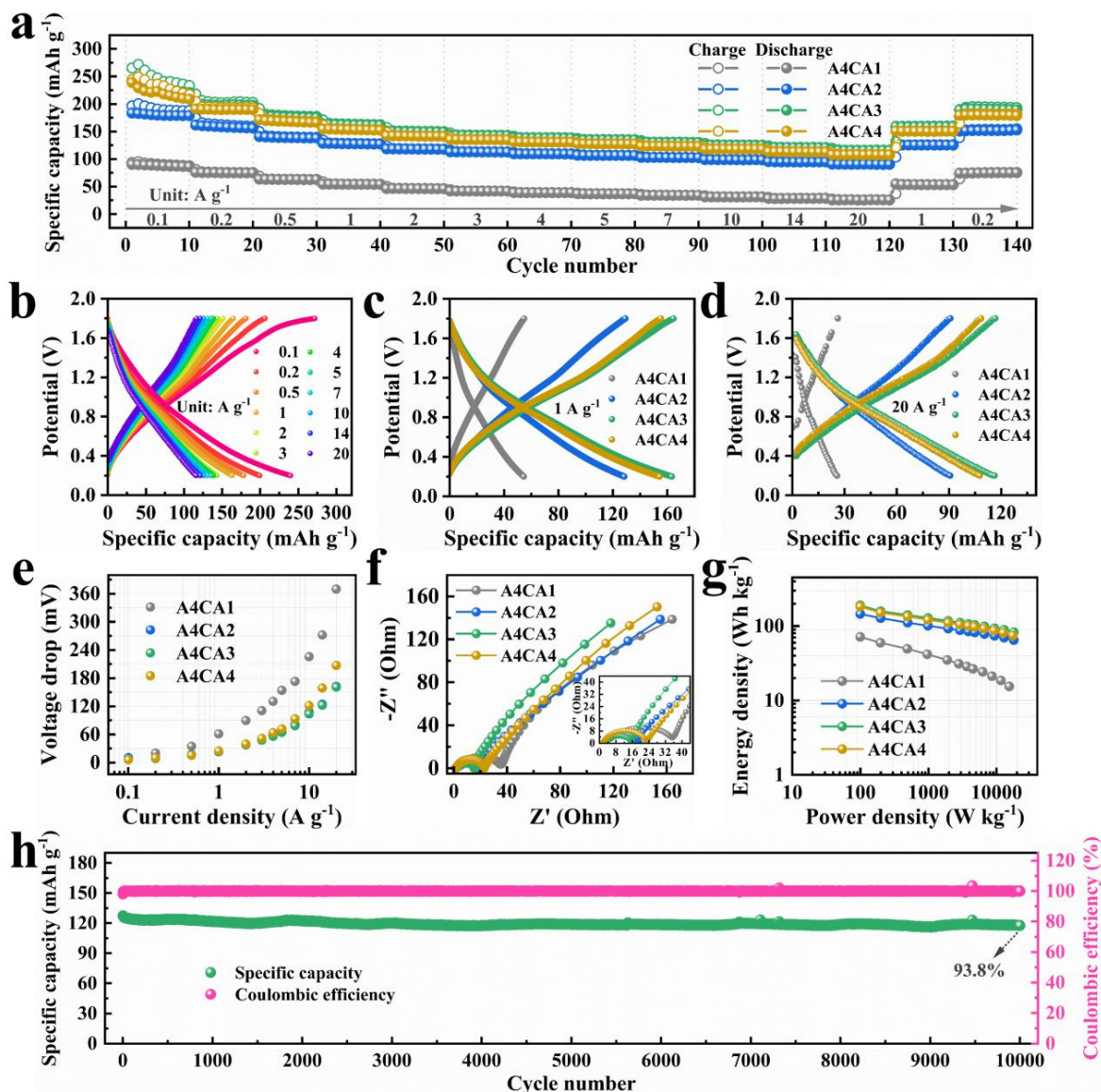


图 3-8 水系扣式 ZIHSC 器件的电化学性能. (a) 电流密度范围为 0.1 至 20 A·g⁻¹ 时的倍率性能, (b) Zn//A4CA3 在不同电流密度下的 GCD 曲线, (c) 1 A·g⁻¹ 时的 GCD 曲线, (d) 20 A·g⁻¹ 时的 GCD 曲线, (e) 电压从 0.1 降到 20 A·g⁻¹, (f) 奈奎斯特图, (g) Ragone plots, (h) Zn//A4CA3 在 10 A·g⁻¹ 的高电流密度下的循环稳定性和库仑效率

Fig. 3-8 Electrochemical performances of aqueous coin-type ZIHSC devices. (a) Rate performances at a current density range from 0.1 to 20 A·g⁻¹, (b) GCD curves of Zn//A4CA3 at different current densities, (c) GCD curves at 1 A·g⁻¹, (d) GCD curves at 20 A·g⁻¹, (e) Voltage drops from 0.1 to 20 A·g⁻¹, (f) Nyquist plots, (g) Ragone plots, (h) Cycling stability and Coulombic efficiency of Zn//A4CA3 at a high current density of 10 A·g⁻¹

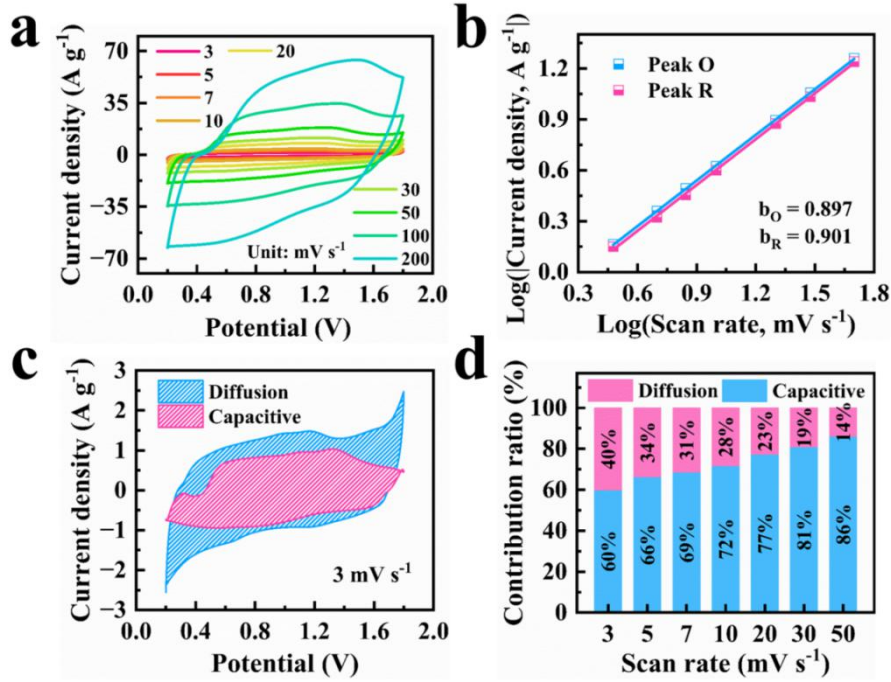


图 3-9 (a) 扣式 Zn//A4CA3 在扫描速率 3-200 mV·s⁻¹ 的 CV 曲线, (b) 峰电流与扫描速率关系, (c) 在 3 mV·s⁻¹ 下的电容关系, (d) 电容贡献与扩散控制在不同扫描速率下的占比示意图

Fig. 3-9 Electrochemical kinetics study of A4CA3-based ZIHSC device. (a) CV curves at a scan rate range from 3 to 200 mV·s⁻¹, (b) Fitting plots of $\log i$ vs $\log \nu$ from Peak O and Peak R of CV curves at a scan rate range from 3 to 50 mV·s⁻¹, (c) Diffusion and capacitive contributions at a scan rate of 3 mV·s⁻¹, (d) Capacitive and diffusion contributions at different scan rates

图 3-9a 为 Zn//A4CA3 器件在不同扫描速率下的 CV 曲线, 呈现出类矩形, 揭示了 Zn²⁺存储机制包括对应于碳阴极的快速离子吸/脱附的双层电容和对应于 Zn 阳极的可逆 Zn²⁺沉积/剥离的伪电容^[20, 153], 并且 CV 曲线即使在 200 mV·s⁻¹ 的高扫描速率下也没有表现出明显的畸变, 这表明其具有快速的电动力学和快速的电子/离子传输速率。

为了详细分析 A4CA3 组建的 ZIHSC 器件的电荷存储机制, 可以通过电流密度 (i) 和扫描速率 (ν) 之间的等式进行全面的分析:

$$i = a\nu^b \quad (3-4)$$

如图 3-9b 所示, A4CA3 碳电极的氧化和还原峰 b 值分别为 0.897 和 0.901, 说明 Zn//A4CA3 ZIHSC 由电容和扩散过程共同控制, 并且是由电容控制主导的。可以通过以下等式对电容/扩散贡献比进行定量分析:

$$i = k_1\nu + k_2\nu^{1/2} \quad (3-5)$$

表 3-4 已报道的不同碳材料性能对比

Tab.3-4 Comparison of Zn^{2+} storage capacities of aqueous ZIHSCs assembled by different carbon-based cathodes

材料名称	比容量 ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) @ 电 流密度 ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	倍 率 (%) / 电流密度($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	能量密度 ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)	容量保持率(%) / 循环次数 @电流密度 ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
BN-ZIC-3	162.6@1	45.0%/1-10	115.7	99.2%/10000@10	68
PZC-A750	124.0@0.25	65.9%/0.25-20	107.3	100%/10000@10	117
HHPC-6	147.0@0.2	48.3%/0.2-50	117.6	88.0%/20000@5	118
CSGC-700	138.8@0.1	61.7%/0.1-20	111.1	87.2%/10000@5	128
LDC	127.7@0.5	33.5%/0.5-20	97.6	81.3%/6500@5	120
BFCA	225.3@0.1	32.8%/0.1-100	201.4	100.3%/20000@20	121
WC-6ZnN-12U	111.0@0.1	57.6%/0.1-3	109.5	92.7%/50000@2	72
N-HCNbs-6	136.2@0.2	49.0%/0.2-50	109.0	96.0%/25000@5	123
PHCA	143.7@1	56.1%/1-20	129.3	92.0%/10000@5	124
MEHC-3	132.9@0.2	49.1%/0.2-50	106.4	94.7%/20000@15	125
NSPCN-800	95.2@0.1	68.4%/0.1-5	59.0	82.6%/5000@2	126
BC-CNa	51.4@0.2	39.9%/0.2-3	48.3	96.0%/90000@3	127
OLCK4	121.7@0.3	40.0%/0.3-20	94.3	86.7%/10000@0.3	7
3DPC	194.0@0.5	53.0%/0.5-30	156.0	88.0%/15000@10	128
NPCN750	204.7@0.1	62.8%/0.1-10	143.0	95.5%/20000@5	132
HPC	204.0@0.2	49.5%/0.2-5	118.0	94.9%/20000@2	129
PCNs-2	149.0@0.2	50.3%/0.2-20	119.0	91.0%/10000@10	72
CFe0.2	178.8@0.5	46%/0.5-10	120.2	101.5%/35000@10	9
A4CA3	244.0@0.1	47.7%/0.1-20	190.4	93.8%/10000@10	This work

其中, k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别代表电容控制和扩散控制过程^[122]。根据图 3-9c, 电容行为在 $3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下操纵总电荷存储的 60%。随着扫描速率从 $3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电容贡献从 60% 增加到 86% (图 3-9d), 这也证明了基于 A4CA3 的阴极在电荷存储过程期间的电容控制行为和快速电化学动力学。

为了深入研究 A4CA3 阴极中 Zn^{2+} 的存储机理, 进行了密度泛函 (DFT) 计算。采用 C-OH 作为研究模型, 研究其与 Zn^{2+} 离子相互作用形成 C-O-Zn, 以及游离 H^+ 的释放 (图 3-10a, c) ^[138], 其中 ΔE_{ads} 为 0.511 eV。对于 N 和 O 杂原子的共掺杂, 模型简化为 N-C-OH (图 3-10b, d), 高电负性的 N 原子从附近的 C 原子吸引电子, 导致 C 原子周围的电子密度较低, 相邻的 O 原子倾向于接受电子, 加强了 O-H 的极化^[145]。因此, O-H 键容易断裂产生 H^+ , 并有 C-O-Zn 产生, 这一点可以通过 ΔE_{ads} 降低为 0.258 eV 得到证明, 表明氮和氧杂原子的共存有利于 Zn^{2+} 的吸附。并且, 以 N-6、N-5 和 N-Q 掺杂的石墨烯为研究模型, 以探测它们与 Zn^{2+} 离子之间的相互作用 (图 3-11)^[128, 154], 它们的吸附能 (ΔE_{ads}) 分别为 -0.562、-1.614 和 -0.297 eV。

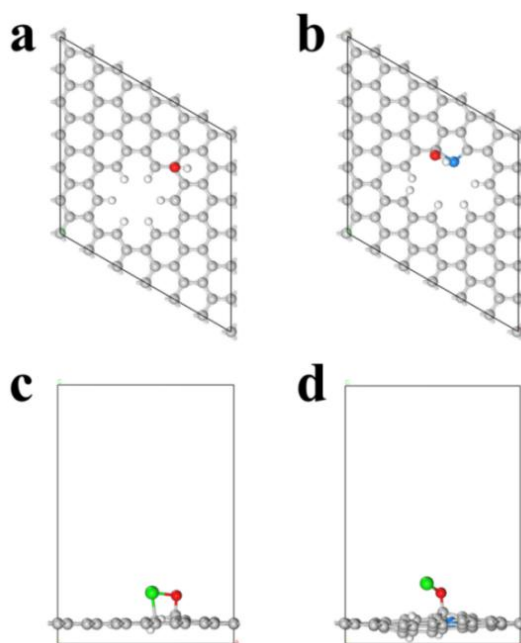


图 3-10 (a,c) Zn^{2+} 与 C-OH 和 (b,d) Zn^{2+} 与 N-C-OH 的吸附相互作用 (棕色、白色、红色、蓝色和绿色小球分别代表 C、H、O、N 和 Zn 原子)

Fig. 3-10 The adsorption interaction of Zn^{2+} with (a, c) C-OH and (b, d) N-C-OH. (Brown, white, red, blue and green balls represented C, H, O, N and Zn atoms, respectively)

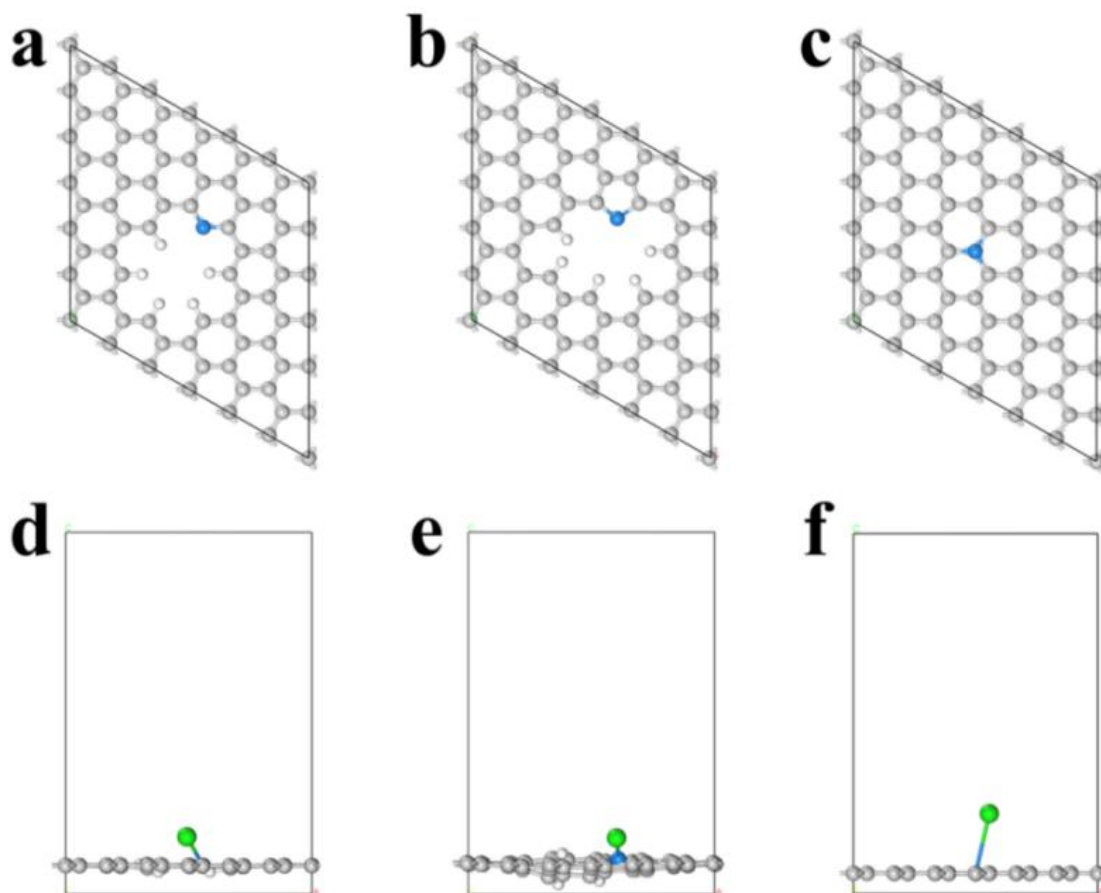


图 3-11 (a,d) Zn^{2+} 与 N-6 的吸附相互作用, (b, e) Zn^{2+} 与 N-5 的吸附相互作用, (c, f) Zn^{2+} 与 N-Q 的吸附相互作用

Fig. 3-11 The adsorption interaction of Zn^{2+} with (a,d) N-6, (b, e) N-5(c, f) N-Q

3.3.3 准固态 ZIHSC 器件的电化学性能

通过将锌箔、 ZnSO_4 (gel)、A4CA3 基阴极依次堆叠 (图 3-13a) 构成准固态 ZIHSC 器件, 用于研究 A4CA3 材料在准固态储能器件中的潜力。图 3-12a 是在 $\text{Zn} // \text{ZnSO}_4$ (gel) // A4CA3 在不同扫描速率下的 CV 曲线, 明显能够看出与水系 ZIHSC 相比, 准固态 ZIHSC 的 CV 曲线变形更加严重, 围成的封闭面积也略有减小。图 3-12b-d 的分析方法与图 3-9 相同, 随着扫描速率从 $3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电容贡献从 33% 增加到 75% (图 3-12d)。

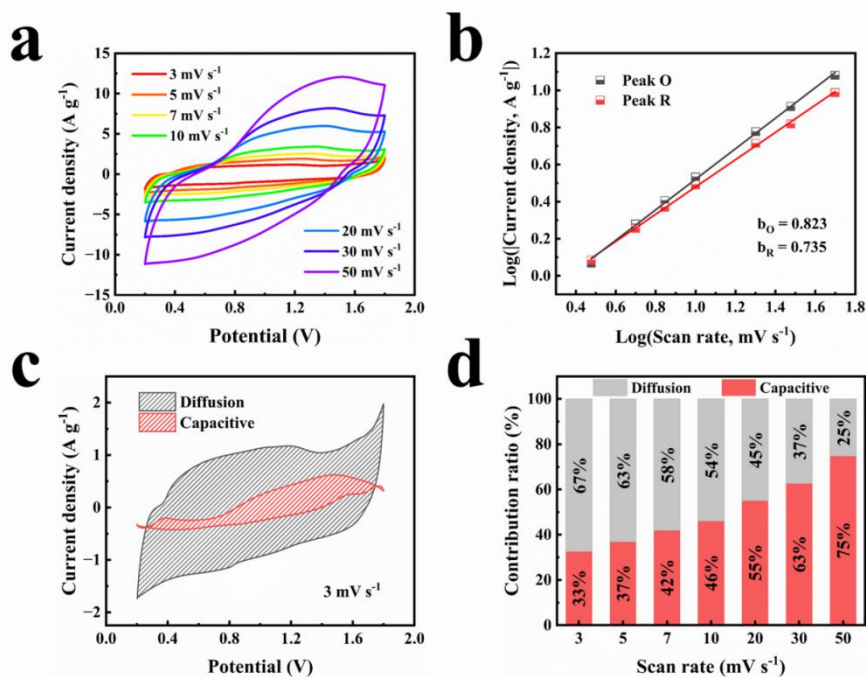


图 3-12 (a) 准固态 Zn//A4CA3 在扫描速率 3-50 $mV \cdot s^{-1}$ 的 CV 曲线, (b) 峰电流与扫描速率关系, (c) 在 3 $mV \cdot s^{-1}$ 下的电容关系, (d) 电容贡献与扩散控制在不同扫描速率下的占比示意图

Fig. 3-12 Electrochemical kinetics study of A4CA3-based quasi-solid ZIHSC device. (a) CV curves at a scan rate range from 3 to 50 $mV \cdot s^{-1}$, (b) Fitting plots of $\log i$ vs. $\log v$ from Peak O and Peak R of CV curves at a scan rate range from 3 to 50 $mV \cdot s^{-1}$, (c) Diffusion and capacitive contributions at a scan rate of 3 $mV \cdot s^{-1}$ and (d) Capacitive and diffusion contributions at different scan rates

如图 3-13b-c 所示, 整体图形与扣式 ZIHSC 器件相似, 说明明胶电解质并没有影响 ZIHSC 的储能机制, 但是比容量出现了一定程度的下降。尽管如此, 在 $0.1 A \cdot g^{-1}$ 和 $15 A \cdot g^{-1}$ 电流密度下, 仍然实现了 211.7 和 $89.2 mAh \cdot g^{-1}$ 的高比容量, 即使电流密度扩大 150 倍, 仍然表现出 42.1% 的容量保持率。然后将电流密度依次返回到 $1 A \cdot g^{-1}$ 和 $0.2 A \cdot g^{-1}$, 容量恢复到 $128.5 mAh \cdot g^{-1}$ 和 $159.5 mAh \cdot g^{-1}$, 数值几乎等于初始容量 ($124.3 mAh \cdot g^{-1}$ 、 $161.0 mAh \cdot g^{-1}$), 证实了 A4CA3 阴极具有出色的稳定性和电化学可逆性。如图 3-14d 所示, 准固体 ZIHSC 装置在 $98.4 W \cdot kg^{-1}$ 功率密度下提供 $159.3 Wh \cdot kg^{-1}$ 的最大能量密度, 并且在 $12.1 kW \cdot kg^{-1}$ 的最大功率密度下提供 $56.9 Wh \cdot kg^{-1}$ 的能量密度, 超过了许多碳基水系扣式 ZIHSC 装置 (表 3-2)。从图 3-14e 可以看出, 在 0° 至 180° 的弯曲角度范围内, 在 $10 mV \cdot s^{-1}$ 扫描速率下测试出的 CV 曲线几乎完全相同。

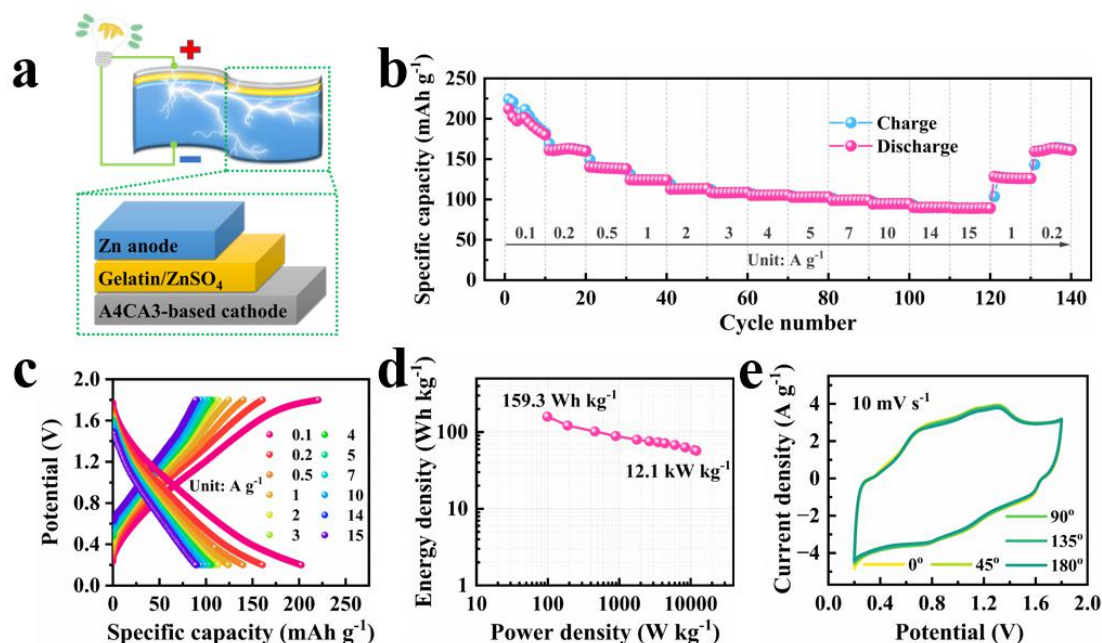


图 3-13 A4CA3 型准固态 ZIHSC 器件的电化学性能。(a) 准固态 ZIHSC 器件的示意图, (b) 在 0.1 至 15 A·g⁻¹ 电流密度范围内测试的倍率性能, (c) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (d) Ragone 图, (e) 在 0°至 180°不同弯曲角度下的 CV 曲线

Fig. 3-13 Electrochemical performances of A4CA3 built quasi-solid ZIHSC device. (a) Schematic configuration of the quasi-solid ZIHSC device, (b) Rate performance tested at a current density range from 0.1 to 15 A·g⁻¹, (c) GCD curves at different current densities, (d) Ragone plot, (e) CV curves with different bending angles from 0° to 180°

在实际应用中,可以通过将不同个数将准固态 ZIHSC 器件从 0°至 180°连续重复弯曲 100 次循环,容量保持率保持率 90.2% (图 3-14a)。在 10 A·g⁻¹ 电流密度下,第 1 次和第 100 次循环呈现出相似的 GCD 曲线 (图 3-14b),证实了 Zn//ZnSO₄ (gel) //A4CA3 具有良好的机械柔性和电化学稳定性,可以承受不同程度的变形。将准固态 Zn//A4CA3 充电至 1.8 V 后,用来测试其自发电行为。通过观察图 3-14c 可以发现,电压在前 4 小时内快速下降,随后电压下降速率明显减缓,趋于稳定,200 小时后,电压保持在 1.21 V,表现出 67.2% 的电压保持率和 2.95 mV·h⁻¹ 的自放电速率。最后,在 10 A·g⁻¹ 的高电流密度下进行充放电循环测试 (图 3-14d),在 2000 次循环后容量保持率为 94.3% 和接近 100% 的库仑效率证明了基于 A4CA3 的碳阴极具有优异的结构稳健性以及快速动力学。

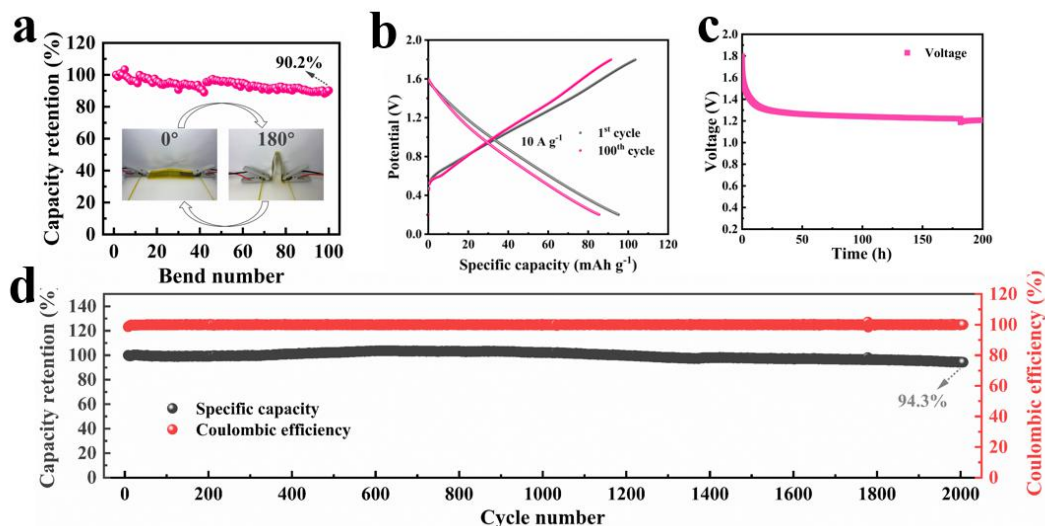


图 3-14 (a) 在 $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下从 0° 至 180° 重复弯曲后的容量保持, (b) 准固态 Zn//A4CA3 折叠第 1 次和第 100 次的 GCD 对比, (c) 自放电 200 h 后的漏电流曲线, (d) 在 $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环稳定性和库仑效率

Fig. 3-14 (a) Capacity retention after repeated bending from 0° to 180° at $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, (b) 1st and 100th GCD curves at $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ of A4CA3-assembled quasi-solid ZIHSC device during 100 repeated bending cycles, (c) Leakage current curve after self-discharging for 200 h and (d) Cycling stability and Coulombic efficiency at $10\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$

将准固态 ZIHSC 串联, 为不同的电子器件提供相应的工作电压 (图 3-15a)。例如, 三个串联的准固态 ZIHSC 器件可以为发光手镯供电约 2 h (图 3-15b), 两个串联的准固态 ZIHSC 器件可以点亮 LED 灯泡约 8 h (图 3-15c), 一个准固态 ZIHSC 器件可以连续驱动电子计时器超过 24 h (图 3-15d)。由此可见, 这种准固态 ZIHSC 装置具有巨大的实用价值。总而言之, 这些数据充分证明了以废弃 A4 纸作为碳源来构建具有高石墨率的 N/O 掺杂分级多孔碳, 具有快速的离子/电子传输速率和优异的亲水性, 是一种极具发展潜力的实用型多孔碳材料。

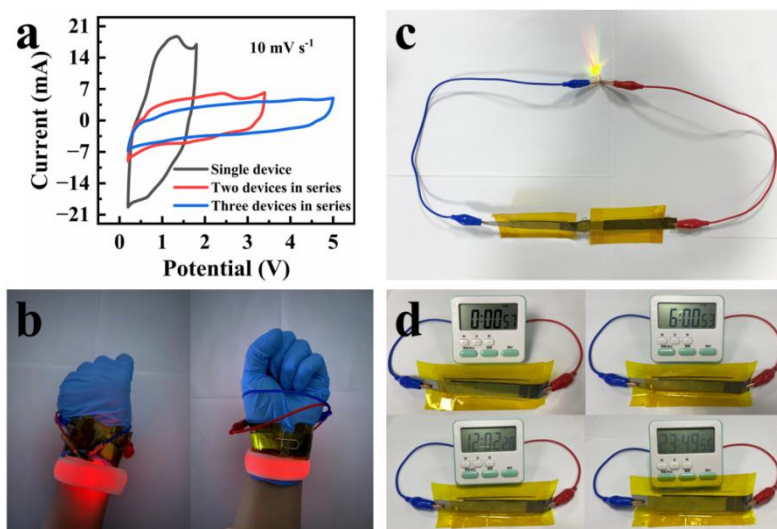


图 3-15 (a) 不同个数准固态 Zn//A4CA3 串联的 CV 图, (b) 三个准固态 Zn//A4CA3 串联成功为发光手环供电, (c) 两个准固态 Zn//A4CA3 串联成功为 LED 供电, (d) 一个准固态 Zn//A4CA3 串联成功为秒表供电

Fig. 3-15 (a) CV curves of single, two-in-series and three-in-series of A4CA3-based quasi-solid devices. Digital photographs of (b) Electro-luminescent bracelet driven by three devices in series, (c) LED lamp lightened by two devices in series and (d) Electronic timer powered by single device

3.4 本章小结

本章以废弃 A4 纸作为碳源，成功构建具有部分石墨化的 N/O 共掺杂分级多孔碳。A4 纸中的钙盐在高温下分解生产 CaO，对石墨结构的形成具有催化作用。在这些有利性质的协同作用下，提供了多尺度离子传输通道、快速的电子传输途径和众多的活性位点，从而有效缩短离子扩散路线、加快电荷转移速率、降低界面电阻、增强 Zn²⁺ 存储能力。组装后的水系扣式 ZIHSC 器件在 0.1 A·g⁻¹ 电流下的容量高达 244 mAh·g⁻¹，即使在 200 倍电流下仍保持 116.4 mAh·g⁻¹。不仅如此，Zn//A4CA3 能够提供优异的能量密度为 190.4 W·kg⁻¹ 和功率密度为 18 kW·kg⁻¹，并且在充放电超过 10,000 次循环后，体现出 93.8% 的突出循环稳定性。重要的是，准固态 ZIHSC 器件提供了出色的电化学性能（在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下，提供 211.7 mAh·g⁻¹ 的高容量，以及 159.3 Wh·g⁻¹ 的出色能量输出，良好的机械柔性和抗自放电能力）。这些结果证实了废弃 A4 纸作为碳源制备用于 ZIHSC 的高性能阴极材料的可行性。

第 4 章 结论与展望

4.1 主要结论

本课题以新鲜甘蔗和废弃 A4 纸作为碳源，成功制备出了可应用于锌离子混合超级电容器（ZIHSC）阴极的先进多孔碳材料，有效降低制备成本，提高储能器件循环稳定性和能量密度，并论证杂原子掺杂和石墨率分别对提高多孔碳材料润湿性和导电性具有重要意义。主要结论如下：

（1）以新鲜甘蔗为碳源，通过冷冻干燥的方式完美保留甘蔗天然的 3D 管状结构，再经过碳化制备出碳气凝胶，接着以 KOH 为活化剂与碳气凝胶按重量比 4:1 均匀混合后，通过活化制备出 N/O 共掺杂弧形二维碳纳米片（2DPCs）。为了制备出具有高比表面积、高能量密度和超长循环性能的二维多孔纳米片，对碳化和活化温度进行优化。结果表明，当碳化和活化温度分别为 600 °C 和 900 °C 时，2DPC90 的比表面积高达 3178 m²·g⁻¹，这种特性提高了碳材料对 Zn²⁺ 的存储量，加快离子/电子传输速率，进而优化碳材料电化学性能。不仅如此，N、O 总含量达到 9.06%，有效提高多孔碳材料的润湿性，而且为材料提供部分赝电容，证明了合理的 N、O 掺杂对提高电化学性能有积极影响。在电流密度为 0.1 A·g⁻¹ 时，水系扣式 Zn//2DPC90 ZIHSCs 的放电比电容为 216 mAh·g⁻¹ 以及 155.6 Wh·kg⁻¹ 和 18.9 kW·kg⁻¹ 的能量和功率密度，在 10 A·g⁻¹ 电流密度下，Zn//2DPC90 充放电循环 10,000 次，比电容几乎没有损失。不仅如此，所得的碳基准固体 ZIHSC 器件具有 166.6 mAh·g⁻¹ 的比容量，123.4 Wh·kg⁻¹ 的出色能量密度和优异的机械柔性。通过优化碳化温度（700 °C），增加多孔碳的骨架硬度（SCA-79），成功构建具有超长循环稳定性的储能器件。（水系 Zn//SCA-79 ZIHSCs 经过 100,000 次充放电循环后，比电容保持 105%）。

（2）以废弃 A4 纸为碳源，具有易收集、价格低廉和绿色环保的优势，再经过碳化和活化步骤，简易制备出具有部分石墨化的分级多孔碳（A4CAs）。当活化剂 KOH 与碳化料重量比为 3:1 时，构建的多孔碳（A4CA3）具有高比表面积和互连的多尺度通道、石墨化结构和良好的 N/O 共掺杂水平，在上述优势的

协同作用下, 实现了快速动力学的快速电子/离子转移速率、较短的电子/离子传输路径, 大量的活性位点和优异的电化学稳定性。因此, 水系扣式 Zn//A4CA3 ZIHSC 器件展现出十分优异的电化学性能 (在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 提供 $244 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高容量, 即使将电流密度放大 200 倍, 容量保持为 $116.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高能量密度为 $190.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最高功率输出为 $18 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下经过 10,000 次充放电循环后比电容保持 93.8%)。不仅如此, 准固态 ZIHSC 器件还表现出 $211.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量, 以及 $159.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, 并成功驱动手环、秒表、LED。充分证明了废弃 A4 纸作为制备应用于 ZIHSC 阴极的先进多孔碳材料碳源的可行性。

4.2 展望

本文设计了两种不同的多孔碳材料, 将它们应用到水系扣式 ZIHSCs 和准固态 ZIHSCs, 均展现出超常的电化学性能。但是, ZIHSCs 能量密度与锂离子电池之间仍然存在明显差距, 并且不同形貌的碳正极材料均存在一定的缺陷, 导致它们的发展面临严重阻碍。此外, 准固态 ZIHSCs 中的准固态电解质 (明胶/ ZnSO_4 凝胶) 长时间暴露在空气中体积会缩小, 导致正负极接触效果不好, 进而影响准固态 ZIHSCs 的电化学稳定性。

基于这些不足, 在以后的工作中建议对一下几个方面进行探索:

- (1) 开发更加环保、简易的活化方式。例如选用能够重复利用的 H_3BO_3 作为活化剂, 或者设计出更好的物理活化方案, 目前大多数利用物理活化的方法制备出的碳材料普遍比表面积不高。
- (2) 将多种类型的碳材料组合形成复合材料, 有希望将不同碳材料的优势结合, 避免单一类型碳材料带来的弊端, 进一步提高 ZIHSCs 的电化学性能。
- (3) 开发出具有高导电率、高机械强度的准固态电解质是发展柔性储能器件的关键。

参考文献

- [1] Amatucci G G , Badway F , Du Pasquier A ,etc. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(8): A930-A939.
- [2] Yuan Z, Wang H, Shen J, etc. Hierarchical Cu₂S@NiCo-LDH Double-shelled Nanotube Arrays with Enhanced Electrochemical Performance for Hybrid Supercapacitors[J]. J. Mater. Chem. A, 2020, 8: 22163-22174.
- [3] Sun L, Gong Y. N, Li D. L, etc. Biomass-derived Porous Carbon Materials: Synthesis, Designing, and Applications for Supercapacitors[J]. Green Chem., 2020, 24: 3864.
- [4] Wang H , Zhu C , Chao D ,etc. Nonaqueous Hybrid Lithium-Ion and Sodium-Ion Capacitors[J]. Adv. Mater., 2017, 29(46):1702093.
- [5] Ding J, Hu W, E. Paek, etc. Review of Hybrid ion Capacitors: from Aqueous to Lithium to Sodium[J]. Chem. Rev., 2018, 118 (14): 6457-6498.
- [6] Jia R, Shen G, Chen D. Recent Progress and Future Prospects of Sodium-ion Capacitors[J]. Sci. China Mater., 2020, 63: 185-206.
- [7] Dong L, Yang W, Yang W, etc. Multivalent Metal ion Hybrid Capacitors: A Review with a Focus on Zinc-ion Hybrid Capacitors[J]. J. Mater. Chem. A, 2019, 7: 13810-13832.
- [8] He P, Chen Q, Yan M, etc. Building Better Zinc-ion Batteries: A Materials Perspective[J]. Energy Chem., 2019, 1 (3): 100022.
- [9] Wang H. Y, Ye W.Q, Yang Y, etc. Zn-ion Hybrid Supercapacitors: Achievements, Challenges and Future Perspectives[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105942.
- [10] Wang G. P, Zhang L, Zhang J. J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors[J]. Chem. Soc. Rev., 2012, 41 (2): 797-828.
- [11] Li Z, Chen D, An Y, etc. Flexible and Antifreezing Quasi-solid-state Zinc ion Hybrid Supercapacitors Based on Pencil Shavings Derived Porous Carbon[J]. Energy Storage Mater., 2020, 28: 307-314.

- [12] Dong L , Ma X , Li Y ,etc. Extremely Safe, High-rate and Ultralong-Life Zinc-ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Energy Storage Mater.*, 2018,13: 96-102.
- [13] Jin J, Geng X. S, Chen Q, etc. A Better Zn- Ion Storage Device: Recent Progress for Zn-Ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Nano-Micro Lett.*, 2022, 14: 64.
- [14] Chen W, Xia Z, J.Cullen P, etc. The Rise of Flexible Zinc-ion Hybrid Capacitors: Advances, Challenges, and Outlooks[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9 (35): 19054-19082.
- [15] Li Z , An Y , Dong S ,etc. Progress on zinc ion hybrid supercapacitors: Insights and challenges[J]. *Energy Storage Mater.*, 2020, 31: 252-266.
- [16] Huang Z, Wang T, Song H, etc. Effects of Anion Carriers on Capacitance and Self Discharge Behaviors of Zinc ion Capacitors[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60 (2) : 1011-1021.
- [17] Shao Y, Sun Z, Tian Z, etc. Designing 3D Biomorphic Nitrogen-Doped MoSe₂/Graphene Composites toward High-Performance Potassium-Ion Capacitors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30 (4): 1903878.
- [18] Lu Y , Li Z , Bai Z ,etc. High energy-power Zn-ion hybrid supercapacitors enabled by layered B/N co-doped carbon cathode[J]. *Nano Energy*, 2019(66): 104132.
- [19] Yang K, Fan Q W, Song C Y, etc. Enhanced Functional Properties of Porous Carbon Materials as High-performance Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Green Energy and Resources*, 2023, 1 (3): 100030.
- [20] Yang X, Wu W, Hou J, etc. Symmetrical Growth of Carbon Nanotube Arrays on FeSiAl Micro-flake for Enhancement of Lithium-ion Battery Capacity[J]. *Carbon*, 2022, 189 (15): 93-103.
- [21] Li J, Wang L, Wei T, etc. Nitrogen and Sulfur Co-doped Porous Carbon Nanosheets Derived from Willow Catkin for Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 165-175.
- [22] Zhang C, Wu B, Yuan C, etc. Confining Sulfur in Double-shelled Hollow Carbon Spheres for Lithium-sulfur Batteries[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 9592-9595.
- [23] Fang R, Chen K, Yin L , etc. Lithium Batteries: The Regulating Role of Carbon

Nanotubes and Graphene in Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31 (9): 1800163.

[24] Huang P, C. Lethien, S. Pinaud, etc. On-chip and Freestanding Elastic Carbon Films for Micro-supercapacitors[J]. *Science*, 2016, 351 (6274): 691-695.

[25] Wu S, Chen Y, Jiao T, etc. An aqueous Zn-ion Hybrid Supercapacitor with High Energy Density and Ultrastability up to 80 000 cycles[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9 (47): 1902915.

[26] Li S, A. Pasc, V. Fierro, etc. Hollow Carbon Spheres, Synthesis and Applications a Review[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4 (33): 12686-12713.

[27] Wang W, Zhou P, Fu L, etc. A $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -assisted Approach Towards Green Synthesis of Cuttlefish Ink-derived Carbon Nanospheres for High-performance Supercapacitors[J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2023, 638: 695-708.

[28] Liu G, Liu F, Huang Y P, etc. Mesoporous Hollow Carbon Spheres Boosted, Integrated High Performance Aqueous Zn-Ion Energy Storage[J]. *Energy Storage Mater.*, 2020, 25: 858-865.

[29] Lou G B, Pei G, Wu Y T, etc. Combustion Conversion of Wood to N, O co-doped 2D Carbon Nanosheets for Zinc-ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 413: 127502.

[30] Guo D F, Li Z J, Liu P, etc. N, P, S Co-doped Biomass-derived Hierarchical Porous Carbon through Simple Phosphoric Acidassisted Activation for High-performance Electrochemical Energy Storage[J]. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2021, 46(11): 8197-8209.

[31] Lu S, Yang W, Zhou M, etc. Nitrogen and Oxygen-doped Carbon with Abundant Micropores Derived from Biomass Waste for All-solid-state Flexible Supercapacitors[J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2022, 610 (15): 1088-1099.

[32] Liu H, Chen W, Peng H, etc. Bioinspired Design of Graphene-based N/O Self-doped Nanoporous Carbon from Carp Scales for Advanced Zn-ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Electrochim. Acta*, 2022, 434(1): 141312.

[33] Manasa P, Sambasivam S, Ran F. Recent Progress on Biomass Waste Derived Activated Carbon Electrode Materials for Supercapacitors Applications: A Review[J].

J. Energy Storage, 2022, 54: 105290.

[34] Luo L, Lan L, Zhang Q, etc. A Review on Biomass-derived Activated Carbon as Electrode Materials for Energy Storage Supercapacitors[J]. J. Energy Storage, 2022, 55: 105839.

[35] Sinan N, Unur E. Hydrothermal Conversion of Lignocellulosic Biomass into Highvalue Energy Storage Materials[J]. J. Energy Chem., 2017, 26 (4): 783-789.

[36] Son Y, Park S. Preparation and Characterization of Mesoporous Activated Carbons from Nonporous Hard Carbon via Enhanced Steam Activation Strategy[J]. Mater. Chem. Phys., 2020, 242 (15): 122454.

[37] Selvam S, Paramasivan B. Microwave Assisted Carbonization and Activation of Biochar for Energy Environment Nexus: A Review[J]. Chemosphere, 2022, 286 (1) 131631.

[38] Hui D, Guo L, Hong Y, etc. Preparation of Activated Carbons from Cotton Stalk by Microwave Assisted KOH and K_2CO_3 Activation[J]. Chem. Eng. J., 2010, 163 (3): 373-381.

[39] Hesas RH, Wan Daud WMA, Sahu JN, etc. The Effects of a Microwave Heating Method on the Production of Activated Carbon from Agricultural Waste: A Review[J]. J. Anal. Appl. Pyrol., 2013, 100: 1-11.

[40] Yuen FK, Hameed BH. Recent Developments in the Preparation and Regeneration of Activated Carbons by Microwaves[J]. Adv. Colloid Interf. Sci., 2009, 149: 19-27.

[41] Sajjadi B, Zubatiuk T, Leszczynska D, etc. Chemical Activation of Biochar for Energy and Environmental Applications: A Comprehensive Review[J]. Rev. Chem. Eng., 2019, 35 (7): 777-815.

[42] Usha Rani M, Nanaji K, Rao T, etc. Corn Husk Derived Activated Carbon with Enhanced Electrochemical Performance for High-voltage Supercapacitors[J], J. Power Sources, 2020, 471 (30): 228387.

[43] Yang V, Senthil R, Pan J, etc. Highly Ordered Hierarchical Porous Carbon Derived from Biomass Waste Mangosteen Peel as Superior Cathode Material for High Performance Supercapacitor[J]. J. Electrochim. Chem., 2019, 855 (15): 113616.

- [44] Norouzi S, Heidari M, Alipour V, etc. Preparation Characterization and Cr(VI) Adsorption Evaluation of NaOH Activated Carbon Produced from Date Press Cake; An Agro-industrial Waste[J]. Bioresour. Technol., 2018, 258: 48-56.
- [45] Fockinka D, Sánchezb J, Ramos L, Comprehensive Analysis of Sugarcane Bagasse Steam Explosion Using Autocatalysis and Dilute Acid Hydrolysis (H_3PO_4 and H_2SO_4) at Equivalent Combined Severity Factors[J]. Ind. Crop. Prod., 2018, 123 (1): 563-572.
- [46] Chen H, Zheng Y, Zhu X Q, etc. Bamboo-derived Porous Carbons for Zn-ion Hybrid Supercapacitors[J]. Mater. Res. Bull., 2021, 139: 111281.
- [47] Duignan T, Zhao X. Impurities limit the capacitance of carbon-based supercapacitors[J]. J. Phys. Chem. C, 2019, 123 (7): 4085-4093.
- [48] Poochai C, Sriprachuabwong C, Srisamrarn C, etc. High Performance Coin-cell and Pouch-cell Supercapacitors Based on Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide Electrodes with Phenylenediamine Mediated Organic Electrolyte[J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 489 (30): 989-1001.
- [49] Wei K, Zhang F, etc. Oxygenated N-doped Porous Carbon Derived from Ammonium Alginate: Facile Synthesis and Superior Electrochemical Performance for Supercapacitor[J]. J. Energy Storage, 2022, 51: 104342.
- [50] Chu M, Zhai Y, Shang N, etc. N-doped Carbon Derived from the Monomer of Chitin for High Performance Supercapacitor[J]. Appl. Surf. Sci., 2020, 517: 146140.
- [51] Ghosh S, Barg S, Jeong S, etc. Heteroatom-doped and Oxygen Functionalized Nanocarbons for High Performance Supercapacitors[J]. Adv. Energy Mater., 2020, 10 (32): 2001239.
- [52] Shao J, Zhu G, Xie L, etc. One-step Production of N, S Co-doped Honeycomb-like Activated Carbon from Instant Dry Yeast for High Gravimetric and Volumetric Performance Supercapacitors[J]. Diam. Relat. Mater., 2022, 127: 109165.
- [53] Bi Z, Huo L, Kong Q, etc. Structural Evolution of Phosphorus Species on Graphene with a Stabilized Electrochemical Interface[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11 (12): 11421-11430.
- [54] Hua P, Bin Y, Xi W, etc. Pore and Heteroatom Engineered Carbon Foams for

- Supercapacitors[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(19): 1803665
- [55] Luo X, Chen Y, Mo Y, A Review of Charge Storage in Porous Carbon-based Supercapacitors[J]. *Carbon*, 2021, 177(15): 427-428.
- [56] Wang B, Ruan T T, Chen Y, etc. Graphene-based Composites for Electrochemical Energy Storage[J]. *Energy Storage Mater.*, 2020, 24: 22-51.
- [57] Yin J, Zhang W, N.A. Alhebshi, etc. Electrochemical zinc-ion Capacitors: Fundamentals, Materials, and Systems[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(21): 2100201.
- [58] Pomerantseva E, Bonaccorso F, Feng X, etc. Energy Storage: The Future Enabled by Nanomaterials[J]. *Science*, 2019, 366 (6468): 8285.
- [59] He L, Sun W, Sun K, etc. Nitrogen and Sulfur Co-doped Hierarchically Mesoporous Carbon Derived from Biomass as High Performance Anode Materials for Superior Sodium Storage[J]. *J. Power Sources*, 2022, 526: 231019.
- [60] Yang C, Chen J, Ji X, etc. Aqueous Li-ion Battery Enabled by Halogen Conversion Intercalation Chemistry in Graphite[J]. *Nature*, 2019, 569: 245-250.
- [61] Yu P, Zeng Y, Zhang H, etc. Flexible Zn-ion Batteries: Recent Progresses and Challenges[J]. *Small*, 2019, 15 (7): 1804760.
- [62] Dubal D, Jayaramulu K, Sunil J, etc. Metal-Organic Framework (MOF) Derived Electrodes with Robust and Fast Lithium Storage for Li-ion Hybrid Capacitors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 28 (19): 1900532.
- [63] Fan L, Lin K, Wang J, etc. A Nonaqueous Potassium-based Battery Supercapacitor Hybrid Device[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30 (20): 1800804.
- [64] Liu Q, Zhang H, Xie J, etc. Recent Progress and Challenges of Carbon Materials for Zn-ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Carbon Energy*, 2020, 2 (4): 521-539.
- [65] Sui D, Wu M, Shi K, etc. Recent Progress of Cathode Materials for Aqueous Zinc-ion Capacitors: Carbon-based Materials and Beyond, *Carbon*, 2021, 185 (15) 126-151.
- [66] Yu M, Chandrasekhar N, Raghupathy R, etc. A High-rate Two-dimensional Polyarylimide Covalent Organic Framework Anode for Aqueous Zn ion Energy Storage Devices[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142 (46): 1957-19578.

- [67] Fang G, Zhou J, Pan A, etc. Recent Advances in Aqueous Zinc-ion Batteries[J]. ACS Energy Lett., 2018, 3 (10): 2480-2501.
- [68] Wang X, Zheng S, Zhou F, etc. Scalable Fabrication of Printed Zn//MnO₂ Planar Micro-Batteries with High Volumetric Energy Density and Exceptional safety[J]. Nat. Sci. Rev., 2020, 7 (1): 64-72.
- [69] Xu W, Wang Y. Recent Progress on Zinc-ion Rechargeable Batteries [J]. Nano-Micro Lett., 11 (2019) 90.
- [70] Li Y, Lu P, Shang P, etc. Pyridinic Nitrogen Enriched Porous Carbon Derived from Bimetal Organic Frameworks for High Capacity Zinc ion Hybrid Capacitors with Remarkable Rate Capability[J]. J. Energy Chem., 2021, 56: 404-411.
- [71] Jin J, Geng X, Chen Q, etc. A Better Zn-ion Storage Device: Recent Progress for Zn-ion Hybrid Supercapacitors[J]. Nano-Micro Lett., 2022, 14 (64): 158-206.
- [72] Han L, Zhang X, Li J, etc. Enhanced Energy Storage of Aqueous Zinc-carbon Hybrid Supercapacitors via Employing Alkaline Medium and B, N Dual Doped Carbon Cathode[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2021, 599: 556-565.
- [73] Chen S, Ma L, Zhang K, etc. A Flexible Solid-state Zinc ion Hybrid Supercapacitor Based on Co-polymer Derived Hollow Carbon Spheres[J]. J. Mater. Chem., 2019, 7: 7784-7790.
- [74] Zhu X, Guo F, Yang Q, etc. Boosting Zinc-ion Storage Capability by Engineering Hierarchically Porous Nitrogen-doped Carbon Nanocage Framework[J]. J. Power Sources, 2021, 506 (15): 230224.
- [75] Keqi Q, Xuejun L, Zhanhua H, etc. Synthesis Strategies of Optimized Cathodes and Mechanisms for Zinc ion Capacitors[J]. Mater. Today Energy, 2022, 30: 101188.
- [76] Chen G, Hu Z, Pan Z, etc. Design of Honeycomb-like Hierarchically Porous Carbons with Engineered Mesoporosity for Aqueous Zinc-ion Hybrid Supercapacitors Applications[J]. J. Energy Storage, 2021, 38: 102534.
- [77] Mendoza-Sanchez B, Gogotsi Y, etc. Synthesis of two-dimensional Materials for Capacitive Energy Storage[J]. Adv. Mater., 2016, 28 (29): 6104-6135.
- [78] Guo Q, Chen N, Qu L. Two-dimensional Materials of Group-IVA Boosting the Development of Energy Storage and Conversion[J]. Carbon Energy, 2020, 2(1):

54-71.

[79] Yao L, Wu Q, Zhang P, etc. Scalable 2D Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for Flexible Supercapacitors with Ultrahigh Energy Density [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30: 1706054.

[80] Li J, Jiang Q, Wei L, etc. Simple and Scalable Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Derived from Cornstalk Without Pith for High Capacitance and Energy Density [J]. *J. Mater. Chem.*, 2020, 8: 1469-1479.

[81] Wang H, Shao Y, Mei S, etc. Polymer-derived Heteroatom-doped Porous Carbon Materials [J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120: 9363-9419.

[82] Zheng Y, Zhao W, Jia D, etc. Porous Carbon Prepared via Combustion and Acid Treatment as Flexible Zinc-ion Capacitor Electrode Material [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 387: 124161.

[83] Wang D, Pan Z, Chen G, etc. Glycerol Derived Mesopore Enriched Hierarchically Carbon Nanosheets as the Cathode for Ultrafast Zinc-ion Hybrid Supercapacitor Applications [J]. *Electrochim. Acta*, 2021, 379: 138170.

[84] Yu P, Zeng Y, Zeng Y, etc. Achieving High-energy-density and Ultra-stable Zinc-ion Hybrid Supercapacitors by Engineering Hierarchical Porous Carbon Architecture [J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 327: 134999.

[85] Chen G, Hu Z, Zhang J, etc. A Template-engaged, Self-doped Strategy to N-doped Hollow Carbon Nanoboxes for Zinc-ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Chem. Electrochim. Chem.*, 2021, 8: 4096-4107.

[86] Fan H, Zhou S, Chen Q, etc. Phosphorus in Honeycomb Like Carbon as a Cathode Boosting Pseudocapacitive Properties for Zn-ion Storage [J]. *J. Power Sources*, 2021, 493: 229687.

[87] Zhang H, Liu Q, Fang Y, etc. Boosting Zn-ion Energy Storage Capability of Hierarchically Porous Carbon by Promoting Chemical Adsorption [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31: 1904948.

[88] He H, Lian J, Chen C, etc. Super Hydrophilic Carbon Fiber Film for Freestanding and Flexible Cathodes of Zinc-ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 421: 129786.

- [89] Zhang Y, Liu S, Zheng X, etc. Biomass Organs Control the Porosity of their Pyrolyzed Carbon [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27: 1604687.
- [90] Tang Z, Wang Y, Zheng Z, etc. Insitidual Growth of Graphitic Structures in Biomass Carbon to Yield a Potassium-ion Battery Anode with High Initial Coulombic Efficiency [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9: 9191-9202.
- [91] Liu H, Chen W, Zhang R, etc. Biomass derived CaO in Situ Catalyzing Approach Towards Hierarchical Porous Graphene Nanosheets for High Performance Supercapacitors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 884: 161127.
- [92] Bijoy G, Rajeev R, Benny L, etc. Enzyme Immobilization on Biomass-derived Carbon Materials as a Sustainable Approach Towards Environmental Applications [J]. *Chemosphere.*, 2022, 307: 135759.
- [93] Zhu Z, Xu Z. The Rational Design of Biomass-derived Carbon Materials to Wards next Generation Energy Storage: A Review, Renew, Sustain [J]. *Energy Rev.*, 2020, 134: 110308.
- [94] Abioye A M, Ani F N. Recent Development in the Production of Activated Carbon Electrodes from Agricultural Waste Biomass for Supercapacitors: Are view, Renew. Sustain [J]. *Energy Rev.*, 2015, 52: 1282-1293.
- [95] Gopalakrishnan A, Badhulika S. Gelatinization Assisted Synthesis of Multi-heteroatoms Enriched 3D Honeycomb-like Porous Carbon for High-voltage Supercapacitor Device [J]. *Energy Storage*, 2021, 43: 103261.
- [96] Zhang H, Chen Z, Zhang Y, etc. Boosting Zn-ion Adsorption in Cross-linked N/P Co-incorporated Porous Carbon Nanosheets for the Zinc-ion Hybrid Capacitor [J]. *Mater. Chem.*, 2021, 9: 16565-16574.
- [97] Liu Z, Xiao K, Guo H, etc. Nitrogen-doped Worm-like Graphitized Hierarchical Porous Carbon Designed for Enhancing Area-normalized Capacitance of Electrical Double Layer Supercapacitors [J]. *Carbon*, 2017, 117: 163-173.
- [98] Tang C, Li B.Q, Zhang Q, etc. CaO-templated Growth of Hierarchical Porous Graphene for High-power Lithium-sulfur Battery Applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26: 577-585.
- [99] Zhao G, Chen C, Yu D, etc. One-step Production of O-N-S Co-doped

Three-dimensional Hierarchical Porous Carbons for High-performance Supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 547-555.

[100] Yang W, Zhou J, Wang S, etc. A Three-dimensional Carbon Framework Constructed by N/S Co-doped Graphene Nanosheets with Expanded Interlayer Spacing Facilitates Potassium Ionstorage [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5: 1653-1661.

[101] Sun K, Yu S, Hu Z, etc. Oxygen-containing Hierarchically Porous Carbon Materials Derived from Wild Jujube Pit for High Performance Supercapacitor [J], *Electrochim. Acta*, 2017, 231: 417-428.

[102] Zhao Y Q, Lu M, Tao P Y, etc. Hierarchically Porous and Heteroatom Doped Carbon Derived from Tobacco Rods for Supercapacitors [J]. *Power Sources*, 2016, 307: 391-400.

[103] Shi X, Zhang H, Zeng S, etc. Pyrrolic-dominated Nitrogen Redox Enhances Reaction Kinetics of Pitch-derived Carbon Materials in Aqueous Zinc ion Hybrid Supercapacitors [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3: 1291-1299.

[104] Gopalakrishnan A, Sharma C S. High-performance Dual Carbon Li-ion Hybrid Capacitor Constructed from N, S Co-doped Candle Soot Derived Carbon Nanoparticles Anode and Porous Carbon Cathode [J]. *Energy Storage*, 2022, 55: 105788.

[105] Song Z, Zhu D, Li L, etc. Ultrahigh Energy Density of a N, O Codoped Carbon Nanosphere Based All-solid-state Symmetric Supercapacitor [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 1177-1186.

[106] Wang D, Pan Z, Lu Z. From Starch to Porous Carbon Nanosheets: Promising Cathodes for High-performance Aqueous Zn-ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2020, 306: 110445.

[107] Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H, etc. Ordered Mesoporous A-MoO₃ with Iso-oriented Nanocrystalline Walls for Thin-film Pseudocapacitors [J], *Nat. Mater.*, 2010, 9: 146-151.

[108] Wang Q, Wang S, Guo X, etc. MXene-reduced Graphene Oxide Aerogel for Aqueous Zinc-Ion Hybrid Supercapacitor with Ultralong Cycle Life [J]. *Adv. Electronchim. Mater.*, 2019, 5: 1900537.

- [109] Pan Z, Lu Z, Xu L, etc. A robust 2D Porous Carbon Nanoflake Cathode for High Energy-power Density Zn-ion hybrid Supercapacitor Applications [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 510: 145384.
- [110] Li Y, Ou Y, Xu X, etc. Micro-/meso-porous Carbon Nanofibers embedded with Ordered Carbon for Flexible Supercapacitors [J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 271: 591-598.
- [111] Tan H, Fan Y, Pan X, etc. Fabrication of Tobacco-stem-derived Hierarchical Porous Carbon via Synergistic Gas Exfoliation Effect for High-performance Supercapacitors [J]. *Ind. Crop. Prod.*, 2023, 191: 115981.
- [112] Miao F, Shao C, Li X, etc. Polyaniline-coated Electrospun Carbon Nanofibers with High Mass Loading and Enhanced Capacitive Performance as Freestanding Electrodes for Flexible Solid-state Supercapacitors [J]. *Energy*, 2016, 95: 233-241.
- [113] Liu H, Liu R, Xu C, etc. Oxygen-nitrogen-sulfur Self-doping Hierarchical Porous Carbon Derived from Lotus Leaves for High-performance Supercapacitor Electrodes [J]. *Power Sources*, 2020, 479: 228799.
- [114] Gong Y, Li D, Luo C, etc. Highly Porous Graphitic Biomass Carbon as Advanced Electrode Materials for Supercapacitors [J]. *Green Chem.*, 2017, 19: 4132-4140.
- [115] Yang S, Wang S, Liu X, etc. Biomass Derived Interconnected Hierarchical Micro-Meso-Macro-Porous Carbon with Ultrahigh Capacitance for Supercapacitors [J]. *Carbon*, 2019, 147: 540-549.
- [116] Peng Y, Yin Z, Hao Z, etc. Flexible Zn-Ion Batteries: Recent Progresses and Challenges [J]. *Small*, 2019, 15: 1804760.
- [117] Kuai L, Liu S, Cao S, etc. Atomically Dispersed Pt/Metal Oxide Mesoporous Catalysts from Synchronous Pyrolysis-Deposition Route for Water-Gas Shift Reaction [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30: 5534-5538.
- [118] Liu W, Zhang X, Xu Y, etc. 2D Graphene/MnO Heterostructure with Strongly Stable Interface Enabling High-Performance Flexible Solid-State Lithium-Ion Capacitors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32: 2202342.
- [119] Yin J, Zhang W, Alhebshi N. A, etc. Electrochemical Zinc Ion Capacitors:

- Fundamentals, Materials, and Systems [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11: 2100201.
- [120] Bi Z, Kong Q, Cao Y, etc. Biomass-Derived Porous Carbon Materials with Different Dimensions for Supercapacitor Electrodes: A Review [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 16028-16045.
- [121] Pomerantseva E, Bonaccorso F, Feng X, etc. Energy Storage: the Future Enabled by Nanomaterials [J]. *Science*, 2019, 366: 8285.
- [122] Pang Z, Li G, Xiong X, etc. Molten Salt Synthesis of Porous Carbon and its Application in Supercapacitors: A Review [J]. *Energy Chem.*, 2021, 61: 622-640.
- [123] Kim T, Song W, Son D, etc. Lithium-Ion Batteries: Outlook on Present, Future, and Hybridized Technologies [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 2942-2964.
- [124] Nitta N, Wu F, Lee J, etc. Li-Ion Battery Materials: Present and Future [J]. *Mater. Today*, 2015, 18: 252-264.
- [125] Tian Y, Zeng G, Rutt A, etc. Promises and Challenges of Next-Generation “Beyond Li-Ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121: 1623-1669.
- [126] Sun J, Luo B, Li H. A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future [J]. *Adv. Energy Sust. Res.*, 2022, 3: 2100191.
- [127] Chatterjee D, Nandi A. A Review on the Recent Advances in Hybrid Supercapacitors [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9: 15880-15918.
- [128] Liang C, Lu X, Kühne T, etc. A High-Rate Two-dimensional Polyarylimide Covalent Organic Framework Anode for Aqueous Zn Ion Energy Storage Devices [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142: 19570-19578.
- [129] Kuai L, Kan E, Cao W, etc. Mesoporous $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Perovskite from Spray-Pyrolysis with Superior Performance for Oxygen Reduction Reaction and Zn-Air Battery [J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 81-90.
- [130] Fang G, Zhou J, Pan A, etc. Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3: 2480-2501.
- [131] Wang C, Yan B, Zheng J, etc. Recent Progress in Template-Assisted Synthesis of Porous Carbons for Supercapacitors [J]. *Adv. Powder Mater.*, 2022, 1: 100018.

- [132] Xu Y, Wang K, Han J, etc. Scalable Production of Wearable Solid-State Li-Ion Capacitors from N-Doped Hierarchical Carbon [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32: 2005531.
- [133] Liu Q, Zhang H, Xie J, etc. Recent Progress and Challenges of Carbon Materials for Zn - Ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Carbon Energy*, 2020, 2: 521-539.
- [134] Fan W, Ding J, Ding J, etc. Identifying Heteroatomic and Defective Sites in Carbon with Dual-Ion Adsorption Capability for High Energy and Power Zinc Ion Capacitor [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2021, 13: 59.
- [135] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, etc. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer [J]. *Science*, 2006, 313: 1760-1763.
- [136] Zhu X, Guo F, Yang Q, etc. Boosting Zinc-Ion Storage Capability by Engineering Hierarchically Porous Nitrogen-doped Carbon Nanocage Framework [J]. *Power Sources*, 2021, 506: 230224.
- [137] Liu P, Gao Y, Tan Y, etc. Rational Design of Journal Pre-proof Nitrogen Doped Hierarchical Porous Carbon for Optimized Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Nano Res.*, 2019, 12: 2835-2841.
- [138] Wang Y, Yang J, Liu S, etc. 3D Graphene-like Oxygen and Sulfur-doped Porous Carbon Nanosheets with Multilevel Ion Channels for High-Performance Aqueous Zn-Ion Storage [J]. *Carbon*, 2023, 201: 624-632.
- [139] Wang H, Shao Y, Mei S, etc. Polymer-Derived Heteroatom-doped Porous Carbon Materials [J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120: 9363-9419.
- [140] Chen G, Hu Z, Pan Z, etc. Design of Honeycomb-like Hierarchically Porous Carbons with Engineered Mesoporosity for Aqueous Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors Applications [J]. *J. Energy Storage*, 2021, 18: 102534.
- [141] Huang X, Chen W, Liu H, etc. Overall Upgrading Zn-Ion Storage Capability by Engineering N/O Co-doped Hydrophilic Hierarchical Porous Carbon [J]. *J. Energy Storage*, 2023, 72: 108794.
- [142] Kwon Y, Park H, Jeon Y. Graphite-Graphene Architecture for Zn-Ion Hybrid Supercapacitor Electrodes [J]. *Carbon Lett.*, 2022, 32: 1307-1313.
- [143] Hao P, Zhao Z, Leng Y, etc. Graphene-Based Nitrogen Self-doped Hierarchical

Porous Carbon Aerogels Derived from Chitosan for High Performance Supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 9-23.

[144] Tang Z, Wang Y, Zheng Z, etc. Insitidual Growth of Graphitic Structures in Biomass Carbon to Yield a Potassium-Ion Battery Anode with High Initial Coulombic Efficiency [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9: 9191-9202.

[145] Liu Y, Umar A, Wu X. Metal-Organic Framework Derived Porous Cathode Materials for Hybrid Zinc Ion Capacitor [J]. *Rare Met.*, 2022, 41: 2985-2991.

[146] Fan H, Zhou S, Chen Q, etc. Phosphorus in Honeycomb-like Carbon as a Cathode Boosting Pseudocapacitive Properties for Zn-Ion Storage [J]. *Power Sources*, 2021, 493: 229687.

[147] Wang D, Pan Z, Chen G, etc. Glycerol Derived Mesopore-Enriched Hierarchically Carbon Nanosheets as the Cathode for Ultrafast Zinc Ion Hybrid Supercapacitor Applications [J]. *Electrochim. Acta*, 2021, 379: 138170.

[148] Song P, Li C, Zhao N, etc. Molten Salt-Confined Pyrolysis Towards Heteroatom-doped Porous Carbon Nanosheets for High-Energy-Density Zn-Ion Hybrid Supercapacitors [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, 633: 362-373.

[149] Deng J, Li M, Wang Y. Biomass-Derived Carbon: Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion [J]. *Green Chem.*, 2016, 18: 4824-4854.

[150] 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. Sust. Energ. Rev.*, 2015, 52: 1282-1293.

[151] Chen W, Huang X, Zhou M, etc. Rose-Petal-Inspired Fabrication of Conductive Superhydrophobic/Superoleophilic Carbon with High Adhesion to Water from Orange Peels for Efficient Oil Adsorption from Oil-Water Emulsion [J]. *Colloid. Surface A*, 2023, 661: 130920.

[152] Liu H, Huang X, Chen W, etc. From Wasted Polymers to N/O Co-doped Partially Graphitic Carbon with Hierarchical Porous Architecture as a Promising Cathode for High Performance Zn-Ion Hybrid Supercapacitors [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12: 1012-1025.

[153] Yun S, Cho Y, Shim J. Y, etc. Microporous Carbon Nanoplates from

- Regenerated Silk Proteins for Supercapacitors [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 1993-1998.
- [154] Zhao Y, Huang S, Xia M, etc. N-P-O Co-doped High Performance 3D Graphene Prepared through Red Phosphorous-Assisted “Cutting-Thin” Technique: A Universal Synthesis and Multifunctional Applications [J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 346-355.
- [155] Zhou Q, Wang Q, Zhang Y, etc. Transfer-Free Synthesis of Doped and Patterned Graphene Films [J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 594-601.
- [156] Bommier C, Xu R, Wang W, etc. Self-Activation of Cellulose: A New Preparation Methodology for Activated Carbon Electrodes in Electrochemical Capacitors [J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 709-717.
- [157] Li L, Zhao M, Zhang B, etc. One-Pot Synthesis of Nitrogen-doped Porous Carbon Derived from the *Siraitia Grosvenorii* Peel for Rechargeable Zinc-Air Batteries [J]. *Energy Fuels*, 2023, 37: 5412-5420.
- [158] Wu X, Shi Z, Tjandra R, etc. Nitrogen-Enriched Porous Carbon Nanorods Templated by Cellulose Nanocrystals as High Performance Supercapacitor Electrodes [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 23768-23777.
- [159] Li J, Han K, Wang D, etc. Fabrication of High Performance Structural N-doped Hierarchical Porous Carbon for Supercapacitors [J]. *Carbon*, 2020, 164: 42-50.
- [160] Fu R, Yu C, Li S, etc. A Closed-Loop and Scalable Process for the Production of Biomass-Derived Superhydrophilic Carbon for Supercapacitors [J]. *Green Chem.*, 2021, 23: 3400-3409.
- [161] Chen G, Hu Z, Zhang J, etc. A Template-Engaged, Self-doped Strategy to N-doped Hollow Carbon Nanoboxes for Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Chem. Electrochim. Chem.*, 2021, 8: 4096-4107.
- [162] Wei F, Zhang H, Hui X, etc. N Doped Porous Carbon Nanosheets with Enhanced Zinc Ion Storage Capability [J]. *J. Power. Sources*, 2023, 554: 232348.
- [163] Wang D, Pan Z, Lu Z. From Starch to Porous Carbon Nanosheets: Promising Cathodes for High-Performance Aqueous Zn-Ion Hybrid Supercapacitors [J]. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2020, 306: 110445.
- [164] Huang L, Gu Z, He W, etc. Solvothermal Synthesis and Pyrolysis Toward

Heteroatom-doped Carbon Microspheres for Zinc-Ion Hybrid Capacitors[J]. Small, 2023, 20: 2308788.

附录 攻读硕士期间发表的学术论文目录

学术论文：

1. Liu H, **Li S**, Huang X, Chen W, Xu M, Ren Y, Zhang R, Miao Z, Zhu J. High energy-power zinc-ion hybrid supercapacitors achieved by 3Dchannels enriched biomass-derived N/O co-doped 2D arcuate carbon nanosheets. *Mater. Today Chem.* 2023, 29: 101476.
2. **Li S**, Chen W, Huang X, Ding L, Ren Y, Xu M, Zhu J, Miao Z, Liu H. Enabling Wasted A4 Papers as Promising Carbon Source to Construct Partially Graphitic Hierarchical Porous Carbon for High Performance Aqueous Zn-Ion Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16: 10126-10137.
3. Huang X, Chen W, Liu H, **Li S**, Zhang W, Ren Y, Zhang R, Xu M, Zhu J. Overall upgrading Zn-ion storage capability by engineering N/O co-doped hydrophilic hierarchical porous carbon, *J. Energy Storage*, 2023, 72: 108794.
4. Liu H, Chen W, Peng H, Huang X, **Li S**, Jiang L, Zheng M, Xu M, Zhu J. Bioinspired design of graphene-based N/O self-doped nanoporous carbon from carp scales for advanced Zn-ion hybrid supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2022, 434: 141312.

专利：

1. 刘欢, 陈伟, 朱江, 顾建平, 黄秀丽, 姜璐, 郑茂清, **李诗**, 彭慧, 晏飞霞, 徐茂东, 张荣莉, 霍朝飞, 李芳, 一种超疏水生物基碳材料的构筑方法, 申请号 CN 114212789

致谢

三年的研究生生涯转瞬即逝，硕士开学报道仿佛还在昨天，转眼已经即将毕业了。研一浪费了很多时间，第一个体系做了很久才完成，主要是自己没有科研的经验，缺乏专业知识，数据是否正确也没有能力做出判断，加上做试验的态度不够严谨，导致第一篇文章比我自己所期望的晚了很久。但是经过三年的学习，让我的性格变得沉稳，能力得到了提升，也让我对电化学领域产生了浓厚的兴趣。

这三年里，最应该感谢的就是我的导师刘欢老师。刘老师对科研严谨的态度，深深的影响了我，是我的学习对象。一路上遇到了无数次困难，每次都是在刘老师的帮助和指导下才顺利完成。在论文完成之际，学生在此向刘老师表达最真诚的祝福和感谢！

感谢课题组的张荣莉老师、张翠歌老师、夏春苗老师在组会上耐心的指导，总是能在指出我的错误，为我提供新的研究思路。

感谢黄秀丽、丁雷、姜路、郑茂清等同学对我的帮助，在我遇到困难时，他们一直为我提供帮助，虽然我才是大师姐。特别是陈凯同学，一直在各个方面帮助我，如果没有他，很多事情都没办法完成。我们课题组是最开心，最团结，也是让我最不舍的离开的大家庭。无比真诚的祝愿各位前程似锦，学业有成。

特别感谢我的家人，永远坚定的支持我的任何决定。他们是最坚实的后盾，不太优秀的我在他们的心里却始终是最棒的，我爱我的家人。我一直觉得自己是一个很幸运的人，家人、朋友都特别“惯”着我，他们一直包容我的很多坏脾气，又支持我，鼓励我去追寻最好的自己。

最后，感谢各位论文评审与答辩老师对我论文的批评指正，使我能够及时完善论文。

李诗

2024年5月31日