

分类号：O613

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220610107

题 目 基于低值碳源构筑高效碳基电极材料

TITLE Construction of Efficient Carbon-Based Electrode
Materials from Low-value Carbon Sources

论 文 作 者 黄秀丽

校 内 导 师 刘 欢

校 外 导 师 贾海峰

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 无机功能材料及其应用

论文答辩日期：2025 年 05 月 10 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： 2025 年 05 月 10 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：

黄秀丽

指导教师签名：

刘政

日期： 2025 年 5 月 10 日

日期： 2025 年 5 月 10 日

基于低值碳源构筑高效碳基电极材料

摘要

碳基水系锌离子混合超级电容器 (ZIHSCs) 作为新型电化学储能器件, 整合了二次电池高能量密度与超级电容器高功率密度特性, 展现出独特的电化学优势。其中金属锌阳极成本低、理论比容量高 (820 mAh g^{-1})、标准电极电位较低 (-0.76 V vs. SHE)、水相容性好、能够在中性/弱酸性锌盐电解液下实现可逆地溶解沉积过程, 为构建高能量密度 ZIHSCs 提供了理想基础。而碳材料凭借其导电性好、化学稳定性优异及结构可调性, 已成为 ZIHSCs 主要的阴极材料。但相较于锌阳极, 碳阴极存储容量小, 动力学缓慢, 严重限制了 ZIHSCs 的能量密度和倍率性能的进一步提升, 因此设计出高效的碳阴极材料至关重要。本文针对上述问题, 提出基于低值碳源资源化利用的碳阴极设计策略。分别以生物质废弃物橘子皮、羽毛, 工业废弃物丁腈手套为碳源, 通过预炭化辅助的 KOH 化学活化策略的绿色制备工艺, 成功构建具有分级多孔结构和丰富杂原子掺杂的碳阴极材料。对所制得的碳材料进行物理化学表征和电化学性能测试。主要研究内容和实验结果如下:

(1) **基于废弃橘子皮构筑 N/O 共掺杂分级多孔碳。**橘子皮富含天然含氮有机物和具有独特的三维互联海绵状骨架, 通过内源性自掺杂协同化学活化策略, 其中, 橘子皮中固有的 N/O 元素有效地保留在碳骨架中, KOH 为活化剂以产生具有相互交联的多尺度孔隙, 成功地制备出了具有 N/O 共掺杂分级多孔碳。电化学性能测试显示, 该材料在 6 M KOH 电解液中展现出卓越的储能特性。在 5 A g^{-1} 的电流密度下, 具有高比电容 352 F g^{-1} ; 电流密度扩大 100 倍, 电容保持率

为 71.6%。在 50 A g^{-1} 的电流密度下，经 10,000 次充放电循环后，电容仍能保留 99.5%，体现了优异的循环稳定性。

(2) **基于废弃羽毛构筑亲水性 N/O 共掺杂分级多孔碳。**羽毛具有天然的三维螺旋结构的角蛋白，结合预炭化辅助的 KOH 化学活化策略，其中蛋白质中的 N/O 元素有效地自掺杂到碳基质中，KOH 为活化剂以产生具有相互交联的多尺度孔隙。通过改变炭化温度，调控碳材料孔道结构、比表面积和杂原子含量，制备出结构稳定、N/O 共掺杂亲水性分级多孔碳，作为锌离子混合超级电容器的阴极，在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下比容量为 225.3 mAh g^{-1} (506.925 F g^{-1})，电流密度放大 1000 倍，仍能保持 73.8 mAh g^{-1} (166.05 F g^{-1}) 比容量，从而提供 201.4 Wh kg^{-1} 和 83.6 kW kg^{-1} 的高能量密度和高功率密度。在前后分别进行 20 A g^{-1} 和 50 A g^{-1} 20,000 次循环，比容量没有损失，实现超长的循环寿命。

(3) **基于废弃蓝色丁腈手套构筑部分石墨化 N/O 共掺杂分级多孔碳。**以废弃医疗高分子聚合物丁腈手套为碳前驱体，丁腈中含有 $\text{C}=\text{C}$ 的长碳链和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的侧链基团，结合预炭化辅助的 KOH 化学活化策略，制备出部分石墨化结构、N/O 共掺杂的分级多孔碳。作为锌离子混合超级电容器的阴极，在 0.1 A g^{-1} 时的比容量为 257.9 mAh g^{-1} (580.275 F g^{-1})， 50 A g^{-1} 时的比容量为 117.4 mAh g^{-1} (264.15 F g^{-1})，提供了高能量密度和功率密度，分别为 226.5 Wh kg^{-1} 和 47.1 kW kg^{-1} ；在 20 A g^{-1} 的高电流密度下，经过 15,000 次循环后，容量保持率为 97.8%；用于准固态 ZIHSCs 器件的阴极，在 0.1 A g^{-1} 下比电容为 219.0 mAh g^{-1} (492.75 F g^{-1}) 和 186.7 Wh kg^{-1} 的高能量密度，体现碳阴极在准固态器件中也具有优异的 Zn^{2+} 存储能力，在 20 A g^{-1} 下比容量为 61.2 mAh g^{-1} (137.7 F g^{-1})；同时通过比较不同弯曲角度下 10 mV

s⁻¹ 的 CV 曲线，未发现明显的变形，展现出优异的倍率性能和良好的机械柔韧性。

关键词：废弃物，碳材料，N/O 共掺杂，分级多孔结构，锌离子混合超级电容器

Construction of High-Performance Carbon-Based Electrode Materials from Low-value Carbon Sources

Abstract

As a novel electrochemical energy storage device, carbon-based aqueous zinc ion hybrid supercapacitors (ZIHSCs) integrate the high energy density of secondary batteries with the high power density characteristics of supercapacitors, demonstrating unique electrochemical advantages. Among them, the metal zinc anode has low cost, high theoretical specific capacity (820 mAh g^{-1}), low standard electrode potential (-0.76 V vs. SHE), good water phase capacitance, and can achieve reversible dissolution and deposition processes in neutral/weakly acidic zinc salt electrolytes, providing an ideal foundation for constructing high-energy density ZIHSCs. Carbon materials have become the main cathode materials for ZIHSCs due to their good conductivity, excellent chemical stability, and tunable structure. However, carbon cathodes have a smaller storage capacity and slower kinetics compared to zinc anodes, which severely limits the further improvement of energy density and rate performance of ZIHSCs. Therefore, designing efficient carbon cathode materials is crucial. This article proposes a carbon cathode design strategy based on the resource utilization of low-value carbon sources to address the aforementioned issues. Using biomass waste such as orange peel and feathers and industrial waste such as nitrile gloves as carbon sources, a green preparation process with pre-carbonization-assisted KOH chemical activation strategy was successfully constructed to create a carbon cathode material with a hierarchical porous structure and rich heteroatom doping. Perform physical and chemical characterization and electrochemical

performance testing on the carbon materials produced. The main research content and experimental results are as follows:

(1) Constructing N/O co-doped graded porous carbon based on a discarded orange peel. Orange peel is rich in natural nitrogen-containing organic compounds and has a unique three-dimensional interconnected sponge-like skeleton. Through an endogenous self-doping and synergistic chemical activation strategy, the inherent N/O elements in the orange peel are effectively retained in the carbon skeleton, and KOH is used as an activator to generate multi-scale pores with mutual crosslinking, successfully preparing graded porous carbon with N/O co-doping. Electrochemical performance tests show that the material exhibits excellent energy storage properties in a 6 M KOH electrolyte. At a current density of 5 A g^{-1} , it has a high specific capacitance of 352 F g^{-1} ; The current density is increased by 100 times, and the capacitance retention rate is 71.6%. At a current density of 50 A g^{-1} , after 10000 charge-discharge cycles, the capacitor can still retain 99.5%, demonstrating excellent cycling stability.

(2) Constructing hydrophilic N/O co-doped hierarchical porous carbon based on discarded feathers. Feathers have a natural three-dimensional helical structure of keratin, combined with a pre-carbonization assisted KOH chemical activation strategy, in which N/O elements in the protein are effectively self-doped into the carbon matrix, and KOH is used as an activator to generate multi-scale pores with mutual cross-linking. By changing the carbonization temperature, regulating the pore structure, specific surface area, and heteroatom content of carbon materials, structurally stable, N/O co-doped hydrophilic graded porous carbon was prepared as the cathode of zinc ion hybrid supercapacitors. At a current density of 0.1 A g^{-1} , the specific capacity was 225.3 mAh g^{-1} (506.925 F g^{-1}), and the current density was increased by 1000 times, still maintaining a

specific capacity of 73.8 mAh g^{-1} (166.05 F g^{-1}), thereby providing high energy density and high power density of 201.4 Wh kg^{-1} and 83.6 kW kg^{-1} . Perform 20000 cycles of 20 A g^{-1} and 50 A g^{-1} before and after, with no loss in specific capacity, achieving an ultra-long cycle life.

(3) Constructing partially graphitized N/O co-doped graded porous carbon based on discarded blue nitrile gloves. Using discarded medical polymer nitrile gloves as carbon precursors, nitrile contains long carbon chains of $\text{C}=\text{C}$ and side chain groups of $\text{C}\equiv\text{N}$. Combined with pre-carbonization assisted KOH chemical activation strategy, partially graphitized structure and N/O co-doped hierarchical porous carbon were prepared. As the cathode of a zinc ion hybrid supercapacitor, it has a specific capacity of 257.9 mAh g^{-1} (580.275 F g^{-1}) at 0.1 A g^{-1} and 117.4 mAh g^{-1} (264.15 F g^{-1}) at 50 A g^{-1} , providing high energy density and power density of 226.5 Wh kg^{-1} and 47.1 kW kg^{-1} , respectively; After 15000 cycles at a high current density of 20 A g^{-1} , the capacity retention rate is 97.8%; The cathode used for quasi solid state ZIHSCs devices has a high energy density with specific capacitance of 219.0 mAh g^{-1} (492.75 F g^{-1}) and 186.7 Wh kg^{-1} at 0.1 A g^{-1} , demonstrating the excellent Zn^{2+} storage capability of carbon cathodes in quasi solid state devices. The specific capacity is 61.2 mAh g^{-1} (137.7 F g^{-1}) at 20 A g^{-1} ; At the same time, by comparing the CV curves of 10 mV s^{-1} at different bending angles, no significant deformation was found, demonstrating excellent rate performance and good mechanical flexibility.

KEY WORDS: Waste, Carbon Materials, N/O Co-doping, Hierarchical Porous Structure, Zinc ion Hybrid Supercapacitor

目录

摘要	I
Abstract	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器概述	2
1.3 锌离子混合超级电容器简介	7
1.3.1 概述及组成	7
1.3.2 锌离子混合超级电容器储能机制	8
1.3.3 碳阴极材料研究进展	10
1.4 本文的研究背景与研究内容	16
1.4.1 研究背景	16
1.4.2 研究内容	17
第 2 章 实验试剂、仪器和分析测试方法	19
2.1 实验试剂	19
2.2 实验仪器	19
2.3 材料表征	20
2.4 电极材料制备与器件组装	21
2.4.1 工作电极的制备	21
2.4.2 三电极超级电容器的组装	21
2.4.3 锌离子混合超级电容器的组装	22
2.4.4 电化学性能测试	22
第 3 章 基于废弃橘子皮构筑 N/O 共掺杂分级多孔碳	24
3.1 引言	24
3.2 实验部分	26
3.2.1 N/O 共掺杂分级多孔碳的制备	26
3.2.2 电极材料的制备及性能测试	26
3.3 结果与讨论	27

3.3.1	材料表征	27
3.3.2	三电极 SCs 的电化学性能	33
3.4	本章小结	38
第 4 章	基于废弃羽毛构筑亲水性 N/O 共掺杂分级多孔碳	39
4.1	引言	39
4.2	实验部分	41
4.2.1	亲水性 N/O 共掺杂分级多孔碳的制备	41
4.3	结果与讨论	42
4.3.1	材料表征	42
4.3.2	扣式 ZIHSCs 器件的电化学性能	49
4.4	本章小结	55
第 5 章	基于废弃丁腈手套构筑 N/O 共掺杂部分石墨化分级多孔碳	57
5.1	引言	57
5.2	实验部分	59
5.2.1	N/O 共掺杂部分石墨化分级多孔碳的制备	59
5.3	结果与讨论	60
5.3.1	材料表征	60
5.3.2	扣式 ZIHSCs 器件的电化学性能	66
5.3.3	准固态 ZIHSC 器件的电化学性能	71
5.4	本章小结	75
第 6 章	结论与展望	76
6.1	主要结论	76
6.2	展望	77
参考文献		79
附录 攻读硕士期间发表的学术论文目录		101
致谢		102

第1章 绪论

1.1 引言

随着社会经济的不断进步，人们的生产生活产生了大量的废弃物，废弃物的不当处理会对人类健康和经济环境造成严重的影响，还会造成资源的流失。目前，人类每年产生超过 20 亿吨的城市固体废物，包括塑料、纺织品、腐烂的食物、废弃的电子产品，以及矿场和建筑垃圾，其中 45%没有经过妥善处理。随着国务院审议通过《国家可再生资源中长期发展规划》，我国在废弃物资源化利用领域的研究呈现持续深化态势。在此政策背景下，如何通过跨学科技术整合，实现废弃物高效转化与新能源开发应用的协同创新，已成为当前循环经济研究的重点方向。

与此同时，随着工业的快速发展，对化石能源的过度使用造成的能源短缺和生态环境恶化，为了解决这些问题，实现双碳目标，通过开发绿色可持续能源改变现有的能源供应体系，例如太阳能、风能、潮汐能等，由于这些可再生能源具有间歇性和波动性的特点，转换效率不理想，需要大规模的储能系统以调节电能的输出，很难实现商业化^[1-3]。因此迫切需要清洁、可持续、易于获得能源的电源设备。随着手机、电子计算机、电动汽车等电子产品应用的不断发展，对储能器件的能量密度和功率密度提出了更高的要求。自 20 世纪 90 年代至今，可充电锂离子电池（LIBs）的发展取得了重大突破。由于 LIBs 具有容量大、能量密度高、自放电率低、储存寿命长等优势，被广泛地应用于便携式电子产品、电动汽车和储能电站，目前已占据市场 63%的市场份额，占据储能市场的主导地位。但 LIBs 仍然存在功率密度低、循环寿命短、安全性能差等问题^[4, 5]。因此，开发具有更高性能的下一代储能设备取代锂离子电池至关重要^[6]。超级电容器具有功率密度高、充放电速度快、循环稳定性好、安全性高等优点，被认为是可媲美锂离子电池的能源存储技术^[2, 7-10]。但超级电容器能量密度极大地低缩小了它的应用范围。因此通过整合电池型电极材料的法拉第反应特性与电容型电极的双电层储能机

制,成功实现了高能量密与高功率密的协同提升,同时兼具循环稳定性和快速充放电能力,创新性地设计了复合型储能器件——混合超级电容器(HSCs)。

目前主要有一价阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)和多价阳离子(Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+})的混合超级电容器。碱金属Li、Na、K及碱土金属Mg化学性质活泼,需要用到易燃的有机电解质,仍然存在安全性能低、离子迁移速度慢等问题,且锂金属资源短缺、储量分布不均,阻碍了商业化的发展。因此,开发出水系混合电容器满足现在对储能器件的需求变得尤为重要^[11,12]。而多价离子HSCs更能吸引人们的研究,一摩尔的离子参与反应会转移更多的电子数^[13],这些HSCs允许使用活性较低的金属作为阳极,同时使用具有高离子导电性的水系电解质。进而可以缓解潜在的安全问题并提高功率输出^[14,15]。其中,锌离子混合超级电容器(ZIHSCs)作为新型储能器件,锌可直接作为ZIHSCs的电池型阳极,金属锌资源丰富,成本低廉,理论比容量高(820 mAh g^{-1})、标准电极电位较低(-0.76 V vs. SHE),安全性高,能够在中性/弱酸性锌盐电解液下实现可逆地溶解沉积过程,受到了广泛地关注。由于碳基材料成本低、来源广泛、电子导电性和化学稳定性优异等优势被作为ZIHSCs的主要阴极材料^[16,17]。尽管拥有这些优势,但目前设计的碳材料作为ZIHSCs的阴极,比容量和能量密度都相对较低,无法与锌阳极超高的理论比容量相匹配,因此设计出高比容量和长循环性能的阴极材料对于增强ZIHSCs的电化学性能至关重要。

1.2 超级电容器概述

超级电容器(Supercapacitors: SCs)是指介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置,它既具有电容器快速充放电的特性,同时又具有电池的储能特性。SCs是通过电极与电解质之间形成的界面双层来存储能量的新型元器件,可以实现能量存储,致力于在短时间内以高电流快速提供能量。SCs的快速能量输出标志着在混合动力汽车、不间断电源和内存备份方面有许多潜在的应用。此外,超级电容器表现出无限的循环寿命,具有更高功率密度、更宽的工作温度范围、更快的充放电速度等^[18]。

从结构的角度来看,超级电容器由两个多孔电极组成,这两个电极由离子渗透膜(也称为隔膜)隔开,如图1-1所示。电极与离子液体电解质电耦合。当向

电解质施加电压时，电解质中的正离子被吸引到正电极，而当向负电极施加电压时，负离子被吸引到负电极。这些离子沉积在电极表面附近，形成连接电极的双电层桥^[19]。

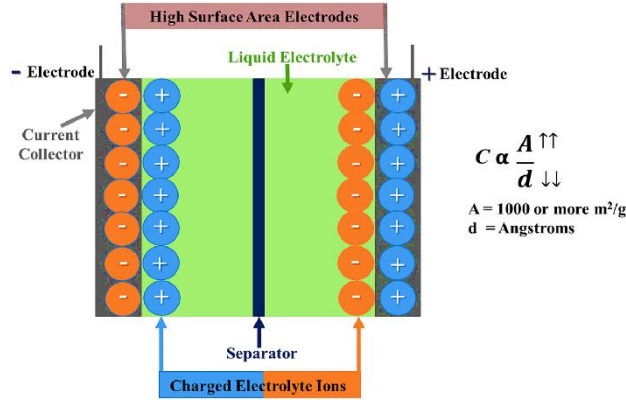


图 1-1 超级电容器基本原理^[20]。

Fig. 1-1 Fundamentals of supercapacitor^[20]

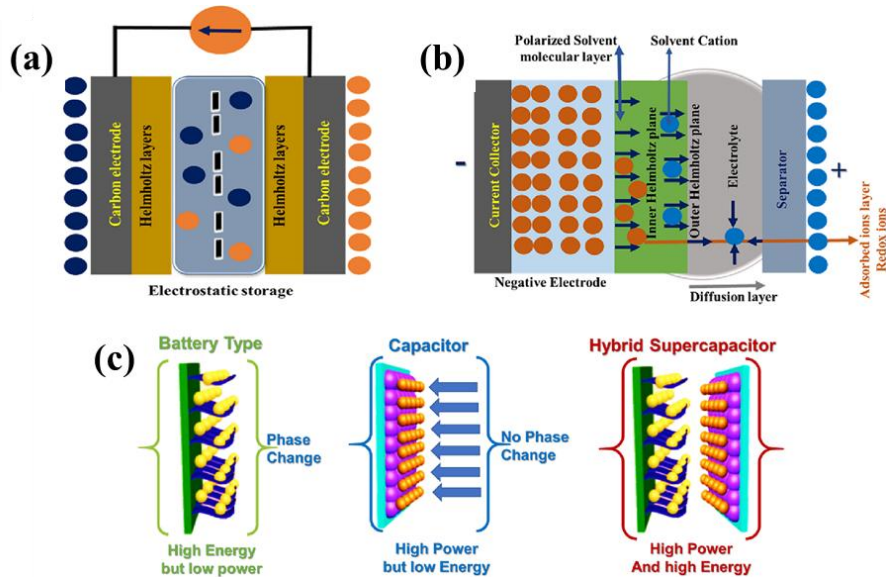


图 1-2 (a) 双电层电容器，(b) 赝电容器，(c) 混合超级电容器（HSCs）的电荷存储机制的示意图^[19]。

Fig. 1-2 Schematic presentation of (a) electrical double-layer capacitor, (b) pseudo capacitors, (c) charge storage mechanism of hybrid supercapacitor (HSC)^[19]

超级电容器按照不同的储能机理可以分为双电层超级电容器（Electrical double-layer capacitors: EDLCs）、赝电容超级电容器（Pseudocapacitors: PCs）以及混合超级电容器（Hybrid supercapacitors: HSCs）^[18]。

EDLCs 的储能机制基于物理吸附主导的电荷存储过程，其工作原理如图 1-2 (a) 所示。该器件以高比表面积碳基材料（如多孔活性炭、碳纳米管等）作为电

极, 通过电极-电解质界面处离子的物理吸附/脱附实现能量存储。其核心特征在于非法拉第反应机制, 即储能过程中不发生氧化还原反应导致的电荷转移现象。充电时, 电解液中的阴阳离子在电场驱动下分别向正、负电极迁移, 于电极表面形成由 Helmholtz 层(紧密层)和扩散层构成的双电层结构。特别值得注意的是, 在电化学极化与浓差极化的协同作用下, 离子通过隔膜向具有相反电荷的电极孔隙内迁移, 并沿电极材料的三维孔隙网络进行空间电荷分布, 从而实现能量的快速存储与释放^[20]。由于在整个过程中没有发生化学变化, 不涉及法拉第过程, 这使得 EDLCs 充放电时间更短且具有更高的功率密度, 同时也确保了循环的稳定性和高度的可逆性。

赝电容器(PCs)作为一种新型储能器件, 其储能机制基于电极-电解质界面处的准法拉第反应, 工作原理如图 1-2 (b) 所示。该器件通过表面受限的可逆氧化还原反应实现电荷存储, 具体包含三种作用机制: (1) 欠电位沉积(Underpotential Deposition, UPD), (2) 表面氧化还原反应(如 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的水合氧化物体系), (3) 离子插层反应(典型代表如 Nb_2O_5 等过渡金属氧化物)。与传统双电层电容器不同, PCs 通过可逆的法拉第电荷转移实现能量存储。化学反应发生在 PCs 的电极上。在 PCs 中, 电容是由于电荷转移和在法拉第反应的共同作用下存储电荷。该机制涉及电子转移而发生的活性电极材料的价态变化。二氧化钌是最早显示出显著赝电容的材料之一^[8]。此外, CV 曲线与 EDLCs 的 CV 曲线接近(近似是矩形), 赝电容是指其电化学性能与 EDLCs 相似但电荷存储发生在法拉第反应中的活性电极材料。基于氧化还原反应的赝电容: 电子从氧化物向还原物的转移。由于离子插入到层状晶体材料中, 也可以发生赝电容。由于嵌入技术的赝电容导致快速的离子传输, 非常短的充电时间和长的循环稳定性。由于这些优点, 赝电容器引起了人们的广泛关注。因此, 赝电容主要存在三种机制:

(1) 从本体到离子嵌入过程的法拉第贡献, (2) 在活性材料表面的氧化还原电荷转移以及快速离子扩散, 以及 (3) 非法拉第 EDLCs 对静电吸附-解吸的贡献^[20,21]。然而, 电化学反应是在电极表面或近表面发生, 未发生体相改变, 因此与电池型法拉第反应相比较, 储能能力低于电池。目前研究最多的赝电容材料主要有金属氧化物、金属氮化物以及导电聚合物等^[22-24]。

混合超级电容器(HSCs)作为第三代储能器件, 通过耦合电池型电极的法拉

第储能机制与电容型电极的双电层储能行为,成功构建了协同增效的能量存储体系(图 1-2 (c))。该器件采用非对称电极设计:负极通常选择具有氧化还原活性的电池型材料(如 NiCo_2O_4 、 MoS_2 等),通过体相法拉第反应提供高能量密度;正极则采用电容型材料(如活性炭、石墨烯等),依托表面离子吸附/脱附机制保障高功率特及长循环寿命。在充放电过程中,电解液中的阴阳离子分别向两极迁移,电池型电极发生体相氧化还原反应的同时,电容型电极进行快速表面电荷存储,通过电极间的电荷补偿效应实现协同储能。实验数据表明, HSCs 的工作电压窗口可拓宽至 3.0 V 以上,其能量密度较传统双电层电容器提升 3-5 倍,同时保持优于锂离子电池的耐久性。HSCs 可根据电极、电解质和装置规格来设计。

HSCs 的电极由电池(法拉第)型电极和电容型(非法拉第)电极组成,具有的电极材料有石墨烯、金属氧化物、导电聚合物、MOF、Mxene 和活性炭等^[24-30]。根据正负极电极材料的组成不同, HSCs 可分为非对称型、电池型和复合型。非对称型 HSCs 由一个 EDLCs 电极和一个 PCs 电极组合而成,在两个电极的界面上各自发生非法拉第和法拉第过程。比如利用导电聚合物正极与活性碳基负极搭配组装的 HSCs 已经受到了极大的关注,与对称的 PCs 相比它们具有更好的循环稳定性^[31]。电池型 HSCs 和非对称型在电极组合方面有着相似之处,同样使用两种不同的电极材料,一个是基于 SCs 的电极材料,另一个电极则从电池类型材料中挑选。这种组合将电池的能量密度高的特点与超级电容器的功率密度优异的特点更好地结合起来,更加满足了未来市场对兼具高能量密度和高功率密度的储能器件的需求^[32]。复合型混合超级电容器电极采用多机制协同的界面工程设计策略,通过将碳基材料(如三维石墨烯、分级多孔活性炭)与赝电容材料(如 NiO 纳米片、PPY 纳米纤维)进行微纳尺度复合,在单电极内实现了双电层储能与准法拉第反应的动态协同。该复合体系通过以下机制提升储能性能:①碳基骨架构建三维连续导电网络;②金属氧化物/导电聚合物在 2-5 nm 尺度与碳基体形成强界面耦合;③多级孔道结构。一些有关于这一类型混合电容器的研究显示,这种复合型的电极材料可以使其组装的混合超级电容器具备更为优异的电容性能^[33]。各种能量存储和转换设备的 Ragone 图如图 1-3,包括 ZIHSCs。

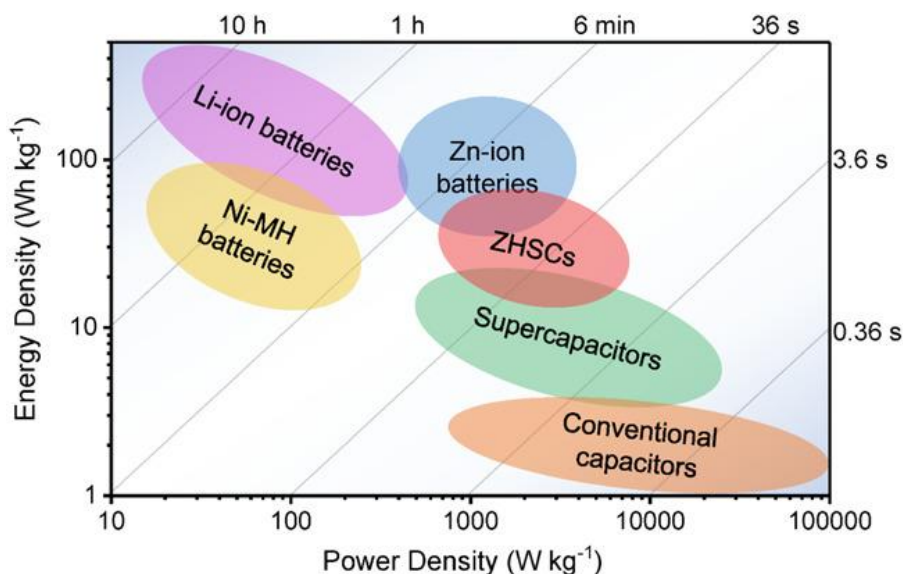


图 1-3 各种能量存储和转换设备的 Ragone 图，包括 ZHSCs^[34]。

Figure 1-3. Ragone plot for various energy storage and conversion devices, including ZHSCs^[34].

在混合型超级电容器中，通常采用双电极设计：一个电极由电容型非法拉第材料构成以用于高功率输出，另一个电极由电池型法拉第材料构成以产生高能量存储^[35,36]。这种结构类似于可再充电电池，例如锂离子电池（LIB）、钠离子电池（NIB）和钾离子电池（KIB）。而混合型超级电容器通常基于阳离子的内部传输而被称为锂离子混合型电容器^[37]、钠离子混合型电容器^[38]和钾离子混合型电容器^[39]。前两类一价金属离子混合电容器已经得到了广泛研究^[40,41]。随着移动的电子设备和电动汽车的迅速发展，对电化学储能系统（EESS）的高能量/功率密度、稳定性、安全性和生产成本提出了更高的要求。在传统混合电容器中使用的碱金属如 Li、Na 和 K 具有高化学活性，且有机电解质存在易燃易爆的风险，这给系统安全性带来了很大的挑战^[40-42]。此外，锂资源的稀缺性和地理分布不均也导致其成本居高不下。在此背景下，二价离子存储技术应运而生，为新型电化学储能系统的发展提供了新的方向^[43,44]。与一价金属离子 EESS（ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等）相比，二价金属离子 EESS（例如， Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ）具有快速电荷转移、高比容量和大能量密度。与单价离子相比，二价离子由于其双电子转移特性，与单价离子相比可提供两倍的理论容量。例如，Zn 二价离子本质上是双电子，与一价离子相比，仅一半数量的 Zn^{2+} 需要从主体电极材料插入/抽出，并且该现象导致递送高的理论容量^[45,46]。与一价离子相比，二价 Zn^{2+} 对阴极材料表现出更强的静电吸引力，这直接影响稳定性并产生缓慢的离子嵌入动力学。基于二价离子的

SCs 的阴极材料的选择和设计标准与单价的 SC 显著差异，只有少数材料被报道作 ZIHSCs 的阴极，包括碳材料、石墨烯、氧化锰、氧化钒和金属碳化物(MXene)。

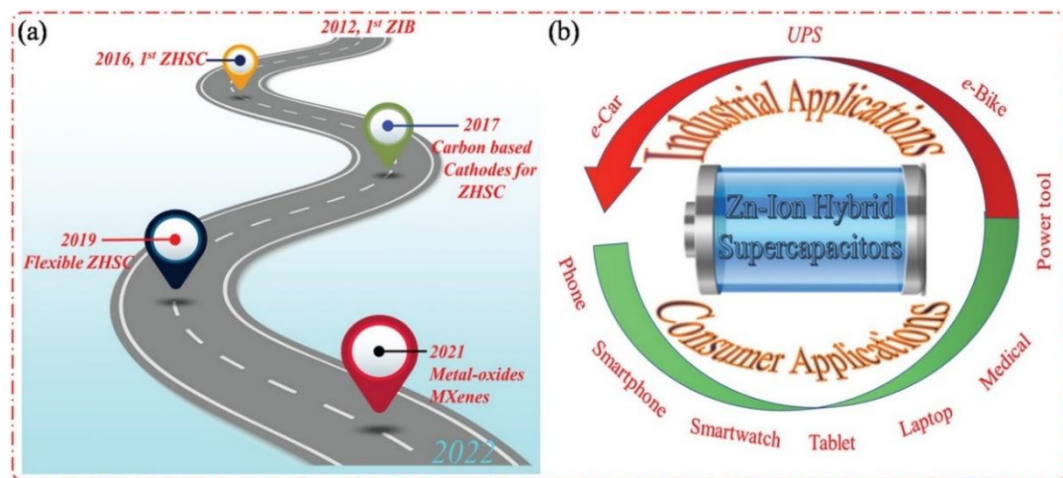


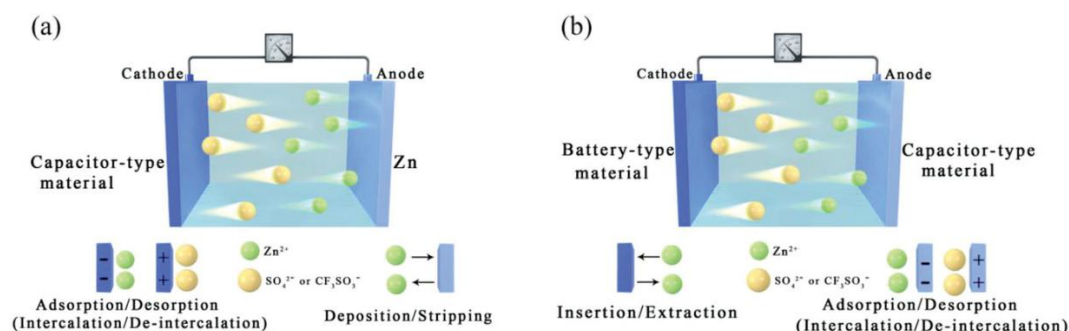
图 1-4 (a) 锌离子混合超级电容器 (ZIHSCs) 的发展路线图。 (b) ZHSC 在各种工业和消费应用中的示意图^[47]。

Figure 1-4. (a) Roadmap of ZHSC. (b) Schematic illustration of ZHSC in various industrial and consumer application^[47].

1.3 锌离子混合超级电容器简介

1.3.1 概述及组成

锌离子混合超级电容器 (ZIHSCs) 由于金属锌的相对高丰度和优异的性能而有望成为一种有前景的能量存储装置，其性能优于锂离子混合超级电容器。ZIHSCs 具有与非对称 SCs 类似的结构，由通过内部的离子和外部的电子路径连接的阴极和阳极组成。金属锌板或锌箔直接用作阳极材料，同时用作阳极集流体。金属 Zn 理论质量/体积容量高 ($823 \text{ mAh g}^{-1}/5845 \text{ Ah L}^{-1}$)、氧化还原电位低 (相对于标准氢电极为 -0.76 V)，但 Zn/Zn^{2+} 的剥离沉积导致锌枝晶的形成如绝缘的氧化锌/氢氧化锌，这会降低在碱性电解质 (如 KOH 水溶液) 中的循环稳定性^[48, 49]。但其能够在中性/弱酸性锌盐电解液下实现可逆地溶解沉积过程^[50]，相比于活泼性极强的金属锂、钠和钾更安全^[16, 51, 52]。对环境友好且成本低廉^[53]。

图 1-5 (a) (b) ZIHSCs 充电/放电过程的示意图^[54].Fig. 1-5 (a) (b) Schematic diagram of ZHSCs charging/discharging process^[54].

电解质是 ZIHSCs 的重要组成部分，电解质能够实现锌的快速剥离/沉积，对于具有高库伦效率（CE）的金属锌阳极的循环稳定性十分重要。因此，Zhang 等^[55]在 $ZnCl_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 和 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 电解质中探究 Zn 的剥离/沉积效率。进一步阐述了电解质浓度的影响，并得出结论，CE 随着电解质浓度的增加而改善。当 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 的浓度增加到 3 M 时，平均 CE 不再受到影响。阴极是 ZHSCs 的另一个关键组分，通常由高导电碳基材料（如石墨烯量子点修饰的碳布）、赝电容金属氧化物（如 MnO_2 纳米花）、二维 MXenes（如 $Ti_3C_2T_x$ ）、金属有机框架（MOF，如 ZIF-8 衍生物）及导电聚合物（如 PEDOT:PSS）等构成多机制协同的复合电极。其工作机制表现为：放电过程中，锌离子（ Zn^{2+} ）从金属锌阳极经电解质向阴极迁移，伴随外部电路中电子的定向流动产生电能输出；充电时，阴极中的 Zn^{2+} 通过电化学脱嵌作用返回电解质，并在电场驱动下向锌阳极迁移，通过电沉积反应（ $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ ）完成储能再生。ZHSCs 充电/放电过程的示意图及储能机制如图 1-5 所示。

1.3.2 锌离子混合超级电容器储能机制

通常，ZIHSCs 的能量储存主要是根据在充电/放电过程中阴极表面上的快速离子吸附和解吸以及阳极上 Zn^{2+} 的可逆沉积和剥离^[56]（图 1-5，1-6）。以碳基锌离子混合超级电容器为例，对于 Zn 阳极，在充电过程中，锌离子移动并存储在阳极表面，而 Zn^{2+} 在放电过程中通过锌的剥离形成 Zn^{2+} 并进入电解液中（式 1-1）^[57]。与锌阳极相比，碳阴极的储能机理更为复杂。一般认为， Zn^{2+} 的吸附和脱附发生在碳阴极（式 1-3）^[56]。也有研究者认为阴离子的吸附和脱附形成了双电层，导致了容量的增加。（式 1-2）^[58]。近年来的研究表明，含氧官能团可以促

进锌离子的吸附，形成 C-Zn-O 键，提供额外的赝电容（式 1-4）^[59]。此外，大量研究表明，在 ZnSO_4 或 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液中，水先发生电离，然后在碳阴极上形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，而在 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 中形成 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 3[\text{Zn}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 溶液)，这表明发生了副反应，并且不完全可逆^[54, 60, 61]。锌盐的形成可以归因于 pH 值的变化，证明 H^+/OH^- 参与了锌盐的形成和溶解^[62]。

锌阳极：



碳阴极：

(1) 物理吸附/解吸过程



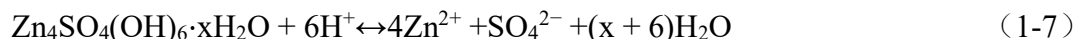
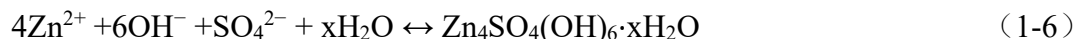
(2) 化学吸附/解吸过程



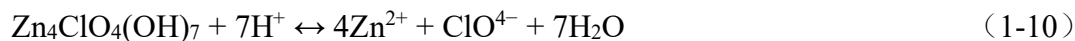
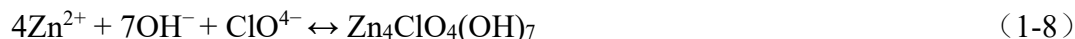
(3) 沉淀/溶解过程



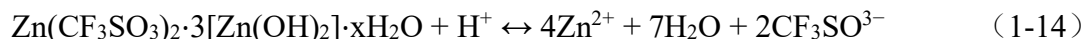
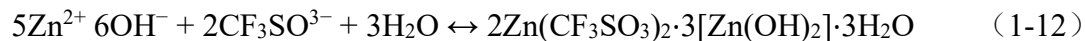
$\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ 电解液：



$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 电解液：



$\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 电解液：



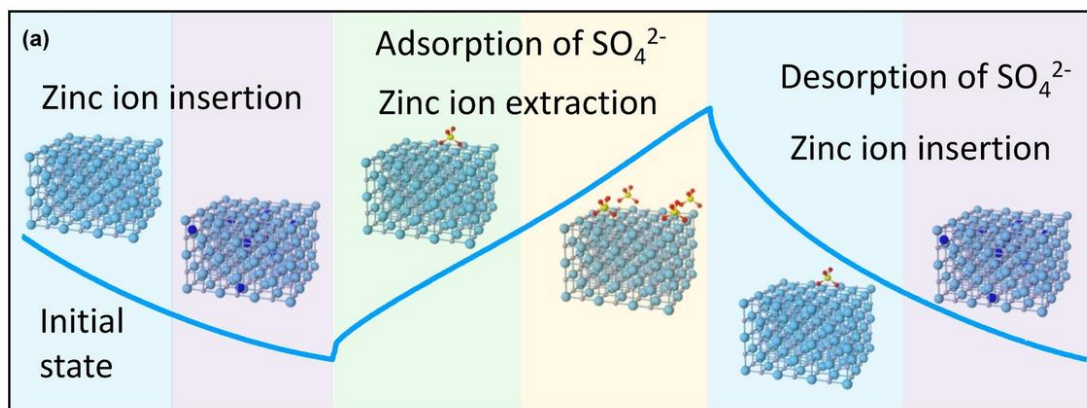


图 1-6 以 ZnSO_4 为电解质 ZIHSCs 充放电过程中的储能机理图^[63]

Fig. 1-6 Illustration of the energy storage mechanism during the charging and discharging process of the ZIHSCs with ZnSO_4 as electrolyte^[63].

为了研究杂原子掺杂碳阴极的工作原理，基于 CV 曲线分析了 ZIHSCs 的电化学反应动力学，其可以由 $i = a v^b$ 描述，其中 i (A g^{-1}) 表示电容/扩散控制电流， v (mV s^{-1}) 是扫描速率， b 值来自线性 $\log i$ 对 $\log v$ 的斜率^[64]。通常，扩散控制过程由 $b = 0.5$ 表示，而电容控制过程由 $b = 1$ 表示^[65]。当 b 在 0.5 和 1 之间时，意味着扩散和电容控制过程在控制能量存储过程中是协同的。根据 $i(V) = k_1 v + k_2 v^{0.5}$ 或 $i(V)/v^{0.5} = k_1 v^{0.5} + k_2 v$ 的方程，可以计算电容和扩散控制的贡献^[66]。大量的研究表明，在低扫描速率下，电荷存储是由扩散控制的过程，而在高扫描速率下，电荷存储是由电容控制的过程。Lu 等^[17]的研究表明，在 3 mV s^{-1} 时，电容主导过程占总存储电荷的 47%，而在 50 mV s^{-1} 时，电容主导过程占总存储电荷的 92%。上述结果验证了杂原子掺杂碳阴极在高扫描速率下的电容主导特征和快速离子传输特征。

1.3.3 碳阴极材料研究进展

电容型电极是提升 ZIHSCs 能量密度和电容性能的关键，因此，开发高效的电容型电极材料对 ZIHSCs 的发展具有重要意义。关于电容型电极材料的研究工作被报道^[67]，电容型电极材料主要包括碳材料和赝电容材料，其中，赝电容材料主要有二氧化钨^[68]、 Mxene ^[69]等，而碳材料由于其比表面积大、导电性好、成本低、无污染和稳定性高等优点使其成为非常适宜的电容型电极材料。提升碳阴极储锌能力策略主要集中在三个方面：（1）分级孔道结构。碳材料高比表面积可以

为更多的电解液离子提供吸附位置，从而产生更多的双电层电容；调节孔结构及孔径大小，微孔能增强离子吸附/解吸，介孔可促进电解质扩散，大孔则作为离子储存器能为离子容纳提供足够的空间。因此，合理的孔径分布可以显著提高材料的储能效率。（2）表界面改性。碳材料的表面功能化也引起了研究者的关注，表界面改性如杂原子掺杂可以提供有效的方法来调整碳材料固有的物理和化学性质，改变表面极化作用，增加材料表面润湿性，有效地改变电子结构和碳网络的电荷分布并调节它们的反应活性，从而进一步提高储能性能。（3）石墨化。有效降低电阻，促进电子转移，加快反应动力学以获得高功率输出。

来自生物体的生物质资源由许多复杂的成分组成，通常由 C、H、O、N、P、S 和微量元素组^[70]。从碳前驱体来源角度，生物质资源可分为两大体系：植物基生物质（如秸秆、竹材）与动物基生物质（如蚕丝蛋白、甲壳素）。在碳材料制备过程中，通常优选碳元素占比高、结构稳定性好的生物组分作为前驱体。典型植物源前驱体包含纤维素、木质素等组分，而动物源则多采用角蛋白、卵清蛋白等富氮组分。两类衍生碳材料在物化特性上呈现显著差异：①植物基碳普遍保留原料的宏观形貌（如木材的定向孔道结构），其元素组成以 C、O 为主；②动物基碳多形成无序介孔结构，因含硫氨基酸（如半胱氨酸）的存在呈现 S 掺杂特性，同时具备 N 自掺杂优势。由于高分子聚合物的碳含量高，目前也有很多研究人员以高分子聚合物作为碳前驱体，高分子聚合物合步骤复杂，收率低。但与其它原料相比，高分子材料具有化学结构可设计、拓扑形貌可调控和易于加工的优点，是制备碳材料常用的碳源之一。ZIHSCs 的阴极材料和性质如图 1-7。

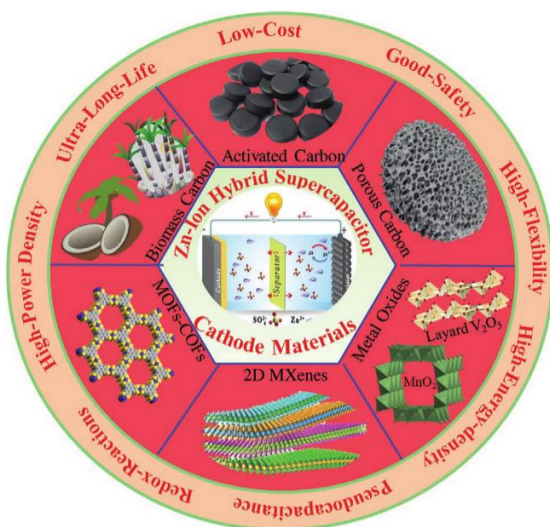


图 1-7 ZIHSCs 的阴极材料和性质的概述^[47].Figure 1-7. Summary of cathode materials and properties of the ZIHSCs^[47].

(1) 基于植物生物质及其衍生物构筑的高效电极材料研究进展

目前有研究人员以植物生物质作为碳前驱体, 如 Liu^[71]以荷叶为碳源, 荷叶具有天然的三维骨架结构, 蛋白质和脂质含量丰富, 且灰分含量高, 利用这些天然的特征优势, 可控的制备碳材料具有高比表面积 ($3601 \text{ m}^2/\text{g}$)、分级多孔结构和适宜的 O-N-S 杂原子掺杂。Lou 和 Liu 等^[72, 73]分别以杨树和甘蔗作为碳前驱体, 如图 1-8 (a) (b), 杨树和甘蔗具有发达的 3D 代谢通道, 3D 结构被有效地转化为具有稳定的 2D 结构, 实现了 N/O 共掺杂的 2D 碳纳米片, 其中甘蔗具有管状结构, 在后续的活化过程中管状结构炸裂, 转变成弧形 2D 碳纳米片, 可有效防止碳纳米片的堆叠。应用于锌离子混合超级电容器中具有优异的电化学性能。Diego Ramon Lobato-Peralta 等人^[74]以玉米壳作为碳前驱体, 玉米壳具有天然的海绵结构, 在碳酸钾一步热解中保留了玉米壳天然的海绵状结构, 进而得到高比表面积, 丰富孔道结构碳材料, 应用于超级电容器中具有优异的电化学性能。Fan^[75]以发霉粉为碳前驱体, 如图 1-8 (c), 利用硼酸, 三聚氰胺引入 B/N/O 杂原子, 耦合水热和高温热解的方式制备出具有 B/N/O 共掺杂的花状碳。应用于 ZIHSC 的阴极, 在 890 W kg^{-1} 时能量密度高达 119.7 Wh kg^{-1} , 即使在 16.5 kW kg^{-1} 时也能保持 63.5 Wh kg^{-1} , 展现出优异的电化学性能。Zhu 等^[76]以碱性木质素为碳前驱体, 如图 1-8 (d) 利用氨水和双氧水对碱性木质素表面进行改性, 随后利用碳酸钙为硬模板剂结合高温热解制备出具有高比表面积, 丰富介孔的分级多孔碳。

(2) 基于动物生物质及其衍生物构筑的高效电极材料研究进展

有研究人员以动物生物质作为碳前驱体, 如图 1-9 (a), 蚂^[75]是由甲壳素组成的外骨骼(低聚糖生物聚合物)在热解过程中提供坚固的 3D 骨架, 同时蚂蚁中含有丰富的钙、铁、镁、锰和锌盐, 灰分含量高, 可作为天然模板; 富含蛋白质, 在活化过程中提供杂原子自掺杂。采用 KOH 一步活化法得到具有 N/O/S 杂原子自掺杂的分级多孔结构。Liu 等^[77]以鱼鳞作为碳前驱体, 如图 1-9 (b), 鱼鳞是由外层的羟基磷灰石结构和内层的编织胶原纤维蛋白层组成, 内层的蛋白质提供碳源和微量的杂原子, 外层的羟基磷灰石结构作为催化剂催化石墨烯的生成, 加速离子运输。应用于锌离子混合超级电容器的阴极, 在 0.1 A g^{-1} 时具有 138.8 mAh g^{-1} 高比电容, 倍率性能、循环性能优异, 应用于准固态器件也表现出良好的电

化学性能。Chen^[78]以壳聚糖为碳前驱体,如图 1-9 (c),醋酸为交联剂提供含氧官能团,过硫酸铵为引发剂和氧化剂增加活性位点,通过水热和 KOH 活化的方式制备出了具有高比表面积、孔隙度丰富和丰富杂原子掺杂的分级多孔碳。将生物质转化为碳材料主要的方式如图 1-7 (d)。

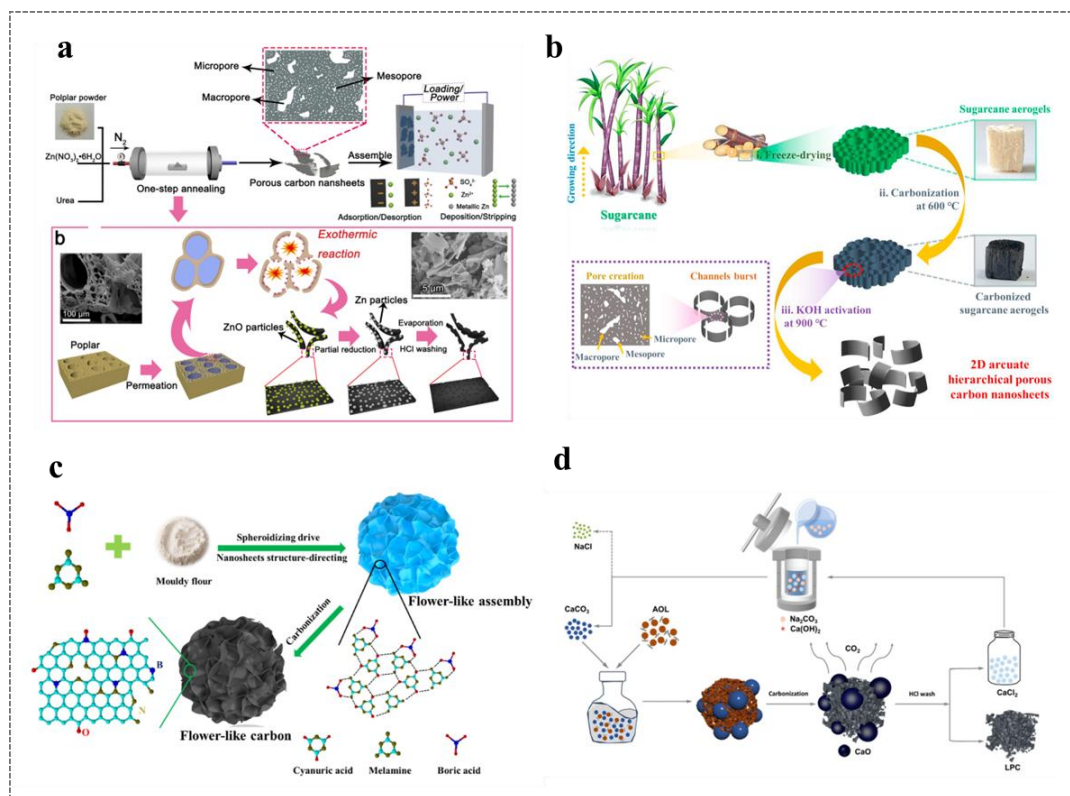


图 1-8 (a) WC-6ZnN-12U 碳纳米片的合成示意图和锌离子混合超级电容器系统的工作原理、WC-6ZnN-12U 碳纳米片的可能形成机制^[72](b) 具有固有三维互连通道的甘蔗茎转化为二维弧形分级多孔碳纳米片的示意图和形成机制^[73](c) B、N 和 O 共掺杂花状碳的形成过程示意图^[75](d) LPC 和纳米 CaCO_3 制备的绿色可持续制备工艺示意图^[79]。

Fig. 1-8 (a) Schematic illustration for the synthesis of carbon nanosheets of WC-6ZnN-12U and the working principle of the Zinc-ion hybrid supercapacitor system. The possible formation mechanism of carbon nanosheets of WC-6ZnN-12U^[72]. (b) The schematic illustration and formation mechanism for the conversion of sugarcane stems with inherent three-dimensional interconnected channels to two-dimensional arcuate hierarchical porous carbon nanosheets^[73]. (c) Schematic illustration of the formation process of B, N and O co-doped flower-like carbon^[75]. (d) Schematic diagram of the green sustainable preparation process for the preparation of LPC and nano- CaCO_3 ^[79].

(3) 基于有机化合物、高分子聚合物构筑的高效电极材料研究进展

高分子聚合物也被广泛地作为碳前驱体,杜等^[80]以盐酸聚多巴胺为碳/氮前驱体,如图 1-10 (a),采用乳液聚合法制备了 PDA 碳微球,以 CTAB 为表面活性

剂, 均匀地包覆一层介孔二氧化硅, 得到 PDA@mSiO_2 。通过控制热处理方法和热处理时间来精细调节 HCS 碳球的结构和孔隙分布。所得 HCS 具有双孔壳, 微孔和中孔分布一致, 具有有效的氮掺杂, 具有优异的电化学性能。田等人^[81]以间苯二酚、尿素和糠醛为原料, 如图 1-10 (b), 在一定量的 KOH 催化剂下制备间苯二酚/尿素-糠醛复合树脂, 随后进行高温活化, 成功制备了具有高比表面积、蚁巢结构的氮掺杂分级多孔碳。Zhang 等^[82]以柠檬酸钠、柠檬酸钾和尿素均匀分散, 在 600°C 下煅烧 1 h。如图 1-9 (c), 在此过程中, 柠檬酸钠、柠檬酸钾原位生成自模板, 尿素的热分解产生 NH_3 , NH_3 提供 N 源和气体膨胀剂的双重作用, 形成三维交联网络。Hou 等^[83]采用含有丰富官能团的明胶作为凝胶态生物质碳前驱体, 如图 1-9 (d), 结合硬模板法和化学活化法, ZnCl_2 同时作为模板和活化剂。在冷冻干燥过程中暂时分离水溶前体, 将 ZnCl_2 集中在溶剂晶体之间的区域, 避免了自聚集。制备出的碳材料具有丰富的孔隙度, 孔隙相互连通的分级多孔碳。

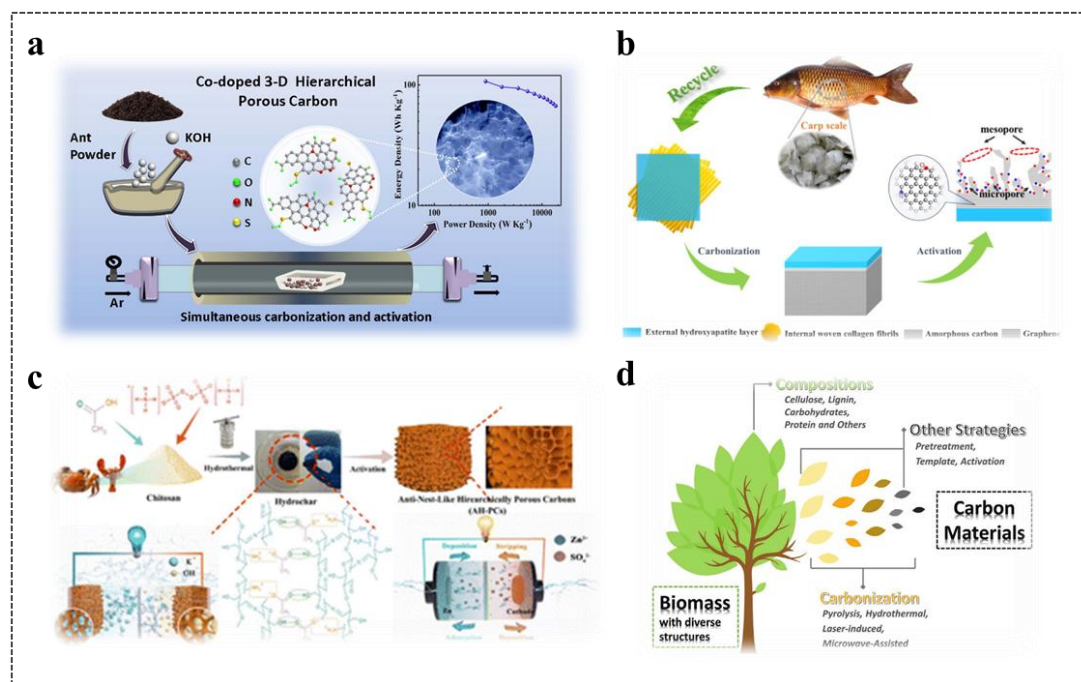


图 1-9 (a) 三维分级多孔碳的制备工艺示意图^[75](b) 石墨烯基 N/O 共掺杂多孔碳制备工艺示意图^[84](c) 复合 AH-PCs 形成过程的示意图^[76](d) 将生物质转化为碳材料。主要因素: 成分, 碳化过程和附加处理策略^[70]

Fig. 1-9 (a) Schematic illustration of the production processes for the 3D hierarchical porous carbons^[75]. (b) Schematic illustration of the fabrication process for graphene-based N/O co-doped porous carbon^[84]. (c) Schematic illustration of the formation process of composite AH-PCs^[76]. (d) Transformation of biomass to carbon materials. The main factors: Compositions, carbonization

processes, and additional processing strategies^[70].

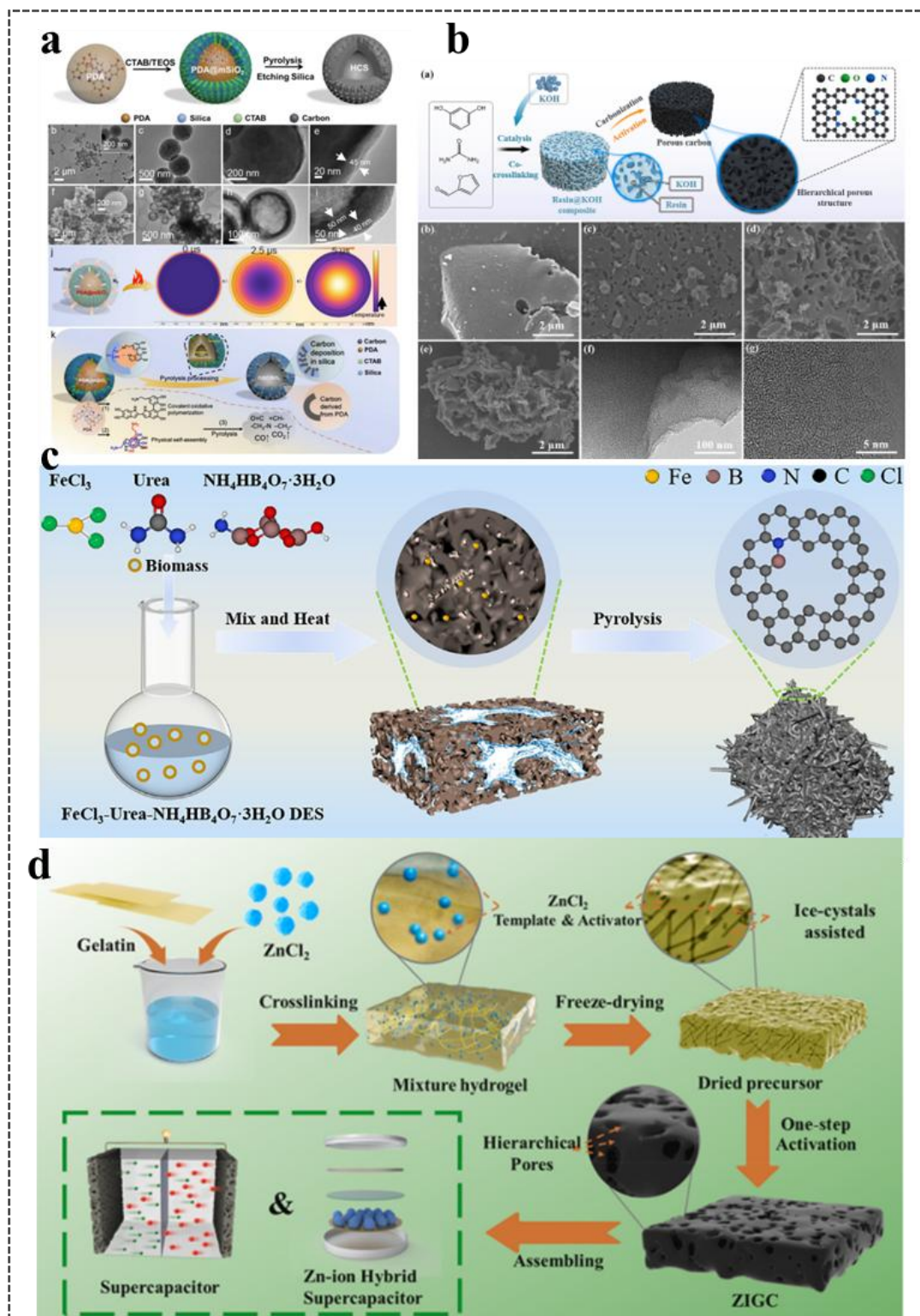


图 1-10 (a) HCS 合成示意图; PDA 球的 TEM 图和 PDA@mSiO₂ 的 TEM 图^[80]; PDA@mSiO₂-T1.0 的有限元分析; HCST1.0 前驱体热解的 SEM 和 TEM 图像; 受限热解条件下形成空心双壳结构的机理图. (b) 氮掺杂生物质衍生碳的制备过程及 SEM 图像, TEM 图像, HRTEM 图像^[81]. (c) NBPC 的合成过程^[82]. (d) 模板活化和冰晶辅助下多孔碳合

成过程的示意图.

Fig. 1-10 (a)Schematic of HCS synthesis; TEM images of PDA spheres^[80] (b) and PDA@mSiO₂ Finite element analysis ofPDA@mSiO₂-T1.0; SEM and TEM images of HCST1.0 precursor pyrolysis; Mechanism diagram of forming hollow double-shell structure under confined pyrolysis condition. (b) Preparation process of nitrogen-doped biomass derived carbo. SEM image. TEM and HRTEM images of CNK5^[81]. (c) The synthetic procedure of the NBPCs^[82]. (d) Schematic illustration of the synthesis procedure of porous carbon with template-activated and ice crystal assisted.

但由于 ZIHSCs 的能量密度相较于二次电池仍有不小差距, 功率密度和循环寿命也逊于双电层超级电容器, 这可能由于 ZIHSCs 是由两个具有不同能量存储机制的电极组成, 这可能导致 ZIHSCs 的电池型和电容器型电极之间的动力学不平衡。而且 Zn^{2+} 较大的原子质量阻碍了其在体电极中的扩散, 严重限制了锌的倍率性能。ZIHSCs 正极通常采用物理吸脱附的表面储能机制, 因而普遍具有较低的比容量; 相反地, ZIHSCs 的负极通常采用的是拉第体相储能过程, 往往具有更高的比容量, 导致正负极容量不匹配。

1.4 本文的研究背景与研究内容

1.4.1 研究背景

随着工业的快速发展, 化石能源的过度使用造成的能源短缺和生态环境恶化, 基于“双碳”背景下, 通过开发绿色可持续能源改变现有的能源供应体系, 例如太阳能、风能、潮汐能等, 由于这些可再生能源具有间歇性和波动性的特点, 转换效率不理想, 需要大规模的储能系统以调节电能的输出, 很难实现商业化。因此迫切需要清洁、可持续、易于存储能源的电源设备。随着手机、电子计算机、电动汽车等电子产品应用的不断发展, 对储能器件的能量密度和功率密度提出了更高的要求。相比较而言, 碳基水系锌离子混合超级电容器 (ZIHSCs) 通常以碳基材料为阴极, 锌箔为阳极, 水系中性电解液为电解质, 兼具电池的高能量密度和超级电容器的高功率密度 (如图 1-5 所示), 同时具有成本低、安全性高等优势, 成为最具有发展潜力的电化学储能设备之一。金属锌资源丰富, 成本低廉, 理论比容量高 (820 mAh g^{-1})、标准电极电位较低 (-0.76 V vs. SHE), 安全性高, 能够在中性/弱酸性锌盐电解液下实现可逆地溶解沉积过程; 碳基材料成本低、来

源广泛、导电性好和化学稳定性优异等优势被作为 ZIHSCs 的主要阴极材料。但碳基阴极存储容量小,无法与锌阳极超高的理论比容量相匹配,同时动力学缓慢,严重限制了 ZIHSCs 的能量密度和倍率性能的进一步提升。因此设计出高效的碳基阴极材料对于提升 ZIHSCs 的电化学性能至关重要。提升碳阴极储锌能力策略主要集中在两个方面:(1)分级孔道结构。碳材料高比表面积可以为更多的电解液离子提供吸附位置,从而产生更多的双电层电容;调节孔结构及孔径大小,微孔能增强离子吸附/解吸,介孔可促进电解质扩散,大孔则作为离子储存器能为离子容纳提供足够的空间。因此,合理的孔径分布可以显著提高材料的储能效率。(2)表界面改性。碳材料的表面功能化也引起了研究者的关注,表界面改性如杂原子掺杂可以提供有效的方法来调整碳材料固有的物理和化学性质,改变表面极化作用,增加材料表面润湿性,有效地改变电子结构和碳网络的电荷分布并调节它们的反应活性,从而进一步提高储能性能。(3)石墨化。有效降低电阻,促进电子转移,加快反应动力学以获得高功率输出。

1.4.2 研究内容

以低值碳源为碳前驱体,结合碳前驱体的本征组分及结构,通过一步高温炭化和 KOH 活化耦合的方法,制备了分级多孔碳,对所制得的碳材料进行物理化学表征和电化学性能测试。研究分级多孔碳孔隙度、杂原子掺杂、石墨化程度对 SCs 和 ZIHSCs 电化学性能的影响,并讨论了 ZIHSCs 的储能机理。主要研究内容如下:

(1) 基于废弃橘子皮构筑 N/O 掺杂分级多孔碳。以橘子皮为碳源,通过预炭化辅助的 KOH 化学活化策略,合成具有 N/O 共掺杂的分级多孔碳。对 N/HPC 的微观形貌、孔径结构、元素组成进行进一步测试及分析,并对三电极超级电容器的电化学性能进行测试和分析。

(2) 基于废弃羽毛构筑亲水性 N/O 共掺杂分级多孔碳。以生物质废弃物羽毛为碳前驱体,通过预炭化辅助的 KOH 化学活化策略,制备出具有结构稳定、N/O 共掺杂亲水性分级多孔碳。改变炭化温度,调控碳材料孔道结构、比表面积和杂原子含量。对其进行表征和电化学性能测试,体现出优异的电化学性能。

(3) 基于废弃丁腈手套构筑 N/O 共掺杂部分石墨化分级多孔碳。以废弃医

疗高分子聚合物丁腈手套为碳前驱体，通过两步法高温热解碳化和 KOH 活化的策略，改变活化剂的用量，调控碳材料孔道结构、比表面积、杂原子含量和石墨化程度，制备出了具有 N/O 共掺杂部分石墨化分级多孔碳。对碳材料进行表征，以及对水系扣式锌离子混合超级电容器以及准固态器件进行电化学性能测试及分析。

第2章 实验试剂、仪器和分析测试方法

2.1 实验试剂

实验所用试剂名称、纯度及生产厂家如表 2-1 所示。

表 2-1 实验试剂

Tab. 2-1 Experiment reagents

试剂名称	级别	生产厂家
砂糖橘皮	-	-
羽毛	-	-
丁腈手套	-	Ammex
锌箔	≥99.99%	-
氢氧化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
七水合硫酸锌	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
明胶	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙炔黑	Denka Black Li 250	赛博电化学材料网
PTFE	分析纯	太原力之源科技有限公司
PTFE 乳液	D210C	太原力之源科技有限公司
泡沫镍	-	赛博电化学材料网
无水乙醇	≥99%	国药集团化学试剂有限公司
异丙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

2.2 实验仪器

实验所用仪器名称、型号及生产厂家如表 2-2 所示

表 2-2 实验仪器

Tab. 2-2 List of equipment and instruments

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

表 2-2 （续）实验仪器

Tab. 2-2 (continue) Experiment instruments

仪器名称	型号	生产厂家
马弗炉	HXL-1200	上海翰军实验设备有限公司
管式炉	608-12	合肥市科晶材料技术有限公司
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
鼓风干燥箱	XMTA-600	余姚市科技仪表有限公司
电化学工作站	CHI660E	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	合肥市科晶材料技术有限公司
压样机	ZHY-401B	北京众和创业科技发展有限责任公司
纽扣电池手动冲片机	PX-CP-20	深圳鹏翔运达
封装机	MSK-110	合肥市科晶材料技术有限公司

2.3 材料表征

元素分析仪（Elementar, vario MACRO CHN）用于测定原料和合成后原样的碳的元素分析。采用扫描电子显微镜（SEM, Hitachi, TM 3000）、透射电子显微镜（TEM, FEI, Tecnai-G2-F30）、X 射线衍射仪（XRD, Panalytical, Xpert PRO MPD）、拉曼散射光谱仪（拉曼, Renishaw, InVia）和 X 射线光电子能谱仪（XPS, Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250 Xi）对所制备的炭的微观形貌、微观结构和组成进行了观察分析；使用 N₂ 吸附/脱附测量（Micrometric, 型号 ASAP 2460）来测量所得碳材料的 BET 表面积、孔体积和孔径；使用热重测量样品的质量与温度变化，用来分析材料的热稳定性。

2.4 电极材料制备与器件组装

2.4.1 工作电极的制备

(1) 三电极体系工作电极的制备

三电极体系工作电极的制备过程如图所示,将多孔碳材料、乙炔黑(导电剂)、聚四氟乙烯(PTFE, 粘结剂)按照 8: 1: 1 的比例混合,用异丙醇作为溶剂,均匀混合成浆糊状,均匀涂覆在 1x1 的泡沫镍上,在 85°C 鼓风干燥机干燥 8 h,干燥后将泡沫镍表面易于掉落的电极材料扫去,即可制成工作电极。将制得的电极在电解液中浸渍 3 h。

(2) ZIHSCs 正极的制备

纽扣状 ZIHSCs 正极的制备过程如下:将碳材料、乙炔黑(导电剂)、PTFE 乳液(粘结剂)按照 8: 1: 1 的比例混合均匀,在混合过程中加入适量的蒸馏水,均匀混合成“橡皮泥”状,然后将获得的电极材料在 55 °C 条件下擀成薄片,在 85°C 鼓风干燥机干燥 8 h,干燥后将薄片在辊压机下进行压片,直至薄片的厚度为 15 μm 左右,扣式器件用纽扣电池手动冲片机裁成 12 mm 直径的小圆片,烘干称重,活性物质的负载量约为 1-1.5 mg;准固态器件将厚度为 15 μm 左右的薄片剪成 1x3 的长条状,利用压样机将剪切好的电极片负载到石墨纸上,用压样机在 20 吨的压力下压紧,得 ZIHSCs 正极。

(3) 准固态电解质的制备

准固态电解质的制备:将 1.5 g 明胶置于 6 mL 1M ZnSO_4 溶液中,在 65°C 水浴锅中搅拌 1.5 h,直至溶液呈现黄色澄清透明状且气泡完全消失,将得到的溶液倒入模具中,冷却至室温,得到厚度为 3 mm 的准固态电解质。

2.4.2 三电极超级电容器的组装

SCs 三电极体系主要有工作电极、参比电极、对电极及电解液构成,其中,参比电极起到稳定电极电位的作用,对电极主要是在测试过程中起到构成电流回路的作用。在本文的三电极测试体系中,工作电极为 2.4.1 (1) 方法制备的多孔碳电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂片电极,电解液为 6 M KOH。

2.4.3 锌离子混合超级电容器的组装

(1) 扣式锌离子混合超级电容器的组装

将制备好的电极材料作为正极、打磨过的锌箔作为负极，2 M ZnSO_4 作为电解液、玻璃纤维（Whatman 隔膜）作为隔膜组装成 CR2032 扣式 ZIHSCs。

(2) 准固态 ZIHSCs 的组装

将长条状电极片和打磨过的锌箔分别贴合在明胶/ ZnSO_4 凝胶电解质的两侧，然后利用聚酰亚胺胶带密封，以供准固态器件长时间运行。

2.4.4 电化学性能测试

本文所有的电化学性能测试均在室温下进行，SCs 的电化学性能采用电化学工作站(CHI660E)进行测试，ZIHSCs 的电化学性能采用电化学工作站(CHI660E)和蓝电测试系统（CT3002A）进行测试。

(1) 循环伏安法（CV）

循环伏安法（Cyclic voltammetry, CV）作为电极过程动力学研究的重要手段，通过控制扫描速率（通常 0.1-100 mV/s）在设定电压窗口内诱导可逆电化学反应，其曲线形态可直观反映储能机制差异。双电层电容器典型 CV 曲线呈现准矩形特征，而赝电容器则显示弱氧化还原驼峰。锌离子混合超级电容器（ZIHSCs）的 CV 曲线兼具二者特征，在 0.2-1.8 V（vs. Zn^{2+}/Zn ）窗口内呈现轻度极化变形的类矩形轮廓，其积分面积与质量比容量呈正相关。

(2) 恒电流充放电测试

恒电流充放电（Galvanostatic charge-discharge, GCD），作为评估多孔碳基超级电容器电极性能的核心方法。通过对被测电极材料在恒流条件下进行充放电测试，将其电压随时间的变化情况绘制成图谱，即 GCD 图谱，以描述电极的电化学性能，计算电极材料的比容量，该方法主要用来探究电极电位随时间的函数变化的规律，以推测电极材料的电化学性能。一般来说，一个理想的 GCD 曲线是一个标准的“等腰三角形”，但是，在实际的应用中，由于电容器内阻的存在，在放电的过程中会出现压降的情况。本论文利用 CT-3002 型蓝电测试系统和 CHI660E 型电化学工作站对制备的电容器进行 GCD 测试。

在双电层超级电容器三电极体系中，比电容（ C_g , F g^{-1} ）、能量密度（ E , Wh

kg^{-1})、功率密度 ($P, \text{W kg}^{-1}$) 的计算可根据以下公式得到:

$$C_g = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2-1)$$

$$E = \frac{C_g \Delta V^2}{2 \times 3.6} \quad (2-2)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (2-3)$$

其中, $I (\text{mA})$ 为恒电流充放电过程中放电电流, $\Delta t (\text{s})$ 为放电时间, $m (\text{g})$ 为工作电极上活性物质的质量, $\Delta V (\text{mV})$ 为放电过程中除去压降后的工作电压。

在锌离子混合超级电容器体系中, 比容量 ($C_s, \text{mAh g}^{-1}$)、能量密度 ($E, \text{Wh kg}^{-1}$)、功率密度 ($P, \text{W kg}^{-1}$) 的计算可根据以下公式得到:

$$C_g = \int I\Delta t / 3.6m \quad (2-1)$$

$$E = \int \Delta V I \Delta t / 3.6m \quad (2-2)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (2-3)$$

其中, $I (\text{mA})$ 为恒电流充放电过程中放电电流, $\Delta t (\text{s})$ 为放电时间, $m (\text{g})$ 为工作电极上活性物质的质量, $\Delta V (\text{mV})$ 为放电过程中除去压降后的工作电压。

(3) 电化学阻抗测试

电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 也称为交流阻抗谱, 是研究电容电阻性能和电极过程动力学的一种重要方法。本文通过 CHI660E 型电化学工作站对超级电容器及锌离子混合超级电容器的交流阻抗进行测试, 频率范围是 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 施加的交流信号振幅为 5 mV 。

(4) 循环寿命测试

循环稳定性是评价超级电容器性能的一个重要指标。循环性能是指在某一恒定电流下对电容器进行多次反复的充放电, 分析其比电容/比容量和库伦效率等性能随着循环次数的增加的变化。本文均采用 CA-3002 型蓝电测试系统进行循环性能的测试。

第3章 基于废弃橘子皮构筑 N/O 共掺杂分级多孔碳

3.1 引言

随着经济和工业的快速发展导致有限的不可再生的化石能源的持续使用导致资源严重稀缺, 从而对生态系统、人类健康和其他生物的生存造成了一系列问题^[45, 67, 85-88]。与此同时, 随着近年来电动汽车和便携式电子产品的消费激增, 开发可再生能源以取代传统化石能源具有重要意义^[89-96]。因此, 为了开发绿色可持续的能量存储和转换系统, 改变当前的能源供应体系应对即将到来的能源短缺危机和生态污染问题, 人们做出了巨大努力, 如地热能, 风能, 潮汐能, 太阳能和水能等, 被认为是清洁和可持续能源供应的潜在替代品^[97-99]。然而, 由于地理位置因素偏僻和能源转换效率较低, 极大地限制了其广泛应用和产业化。因此, 迫切需要易于存储和输出能源的储能设备, 旨在利用可再生和可持续的电力。超级电容器凭借其独特的性质, 包括快速充电/放电能力、优异的可逆性、长循环寿命和良好的倍率性能, 引起了人们的广泛关注, 被认为是储能装置最有前景的候选者之一^[57, 94, 100-107]。

多孔碳材料由于其表面积高、化学惰性和导电性优异等优点而被广泛用作超级电容器的电极^[108-115]。为了实现双碳目标, 多孔碳的生产原料由传统的煤炭、石油等化石燃料逐渐向常见的生物质前驱体转变。生物质是光合作用过程中 CO_2 与水反应的产物, 是一种可再生的资源。因此, 将生物质转化为具有不同结构和形貌的高附加值碳材料, 对于能量转换和储存具有重要意义。大量的前期研究表明, 超级电容器高电化学性能的碳基电极材料一般具有两个重要的特征: (1) 高比表面积的分级多孔结构, 以及互连的微/介/大孔, 为电荷存储提供了众多的活性位点, 缩短了离子扩散路径, 实现了快速传质^[115-118]; (2) 杂原子掺杂 (如 O、N、P 和 S), 导致表面极化以获得更好的润湿性, 并为赝电容提供缺陷位点^[102, 108, 119-122]。与其他杂原子相比, 由于 N 和 C 原子的原子半径相似, N 原子可以很容易地取代 C 原子并与碳骨架中的 C 原子结合。当嵌入碳基质中时, N 原子中的孤对电子不仅增强了表面极性, 改善了亲水性, 而且与碳晶格中的石墨 π 键相互作用, 为电荷存储创造了更多的缺陷位置^[123-125]。此外, 由于 N 和 C 原子之间的带隙值较低, 在碳材料中掺杂 N 可以提供更快的电荷转移速率, 从而获得优

异的导电性^[75, 126-128]。因此,大量的研究致力于构建具有高电化学性能的 N 掺杂碳材料^[57, 75, 98, 102, 111, 112, 115, 119, 121, 125-128]。众所周知,生物质中含有不同比例的多种元素,并继承了其独特的代谢通道,不仅提供了一系列 O、N、S、P 的自掺杂,还赋予了三维骨架以及特殊的分级多孔结构。因此,通过选择特定的生物质,可以获得具有理想微观结构和适当杂原子掺杂的碳材料,从而使其在实际应用中具有优异的电化学性能。

橘子在中国广泛种植,2020 年产量约为 5121 万吨。作为柑橘植物的副产品,每年都会产生大量的橘子皮,但其中大部分被当作生活垃圾处理,导致资源浪费和环境污染。橘子皮的天然海绵状骨架可能在碳化过程中提供一种分级结构。此外,橘子皮作为碳源时,富含氮元素的成分(表 3-1)可能会作为结构氮自掺杂剂,改善赝电容可逆性、速率性能和循环稳定^[129, 130]。因此,橘子皮被认为是生产高附加值多孔碳的理想碳源,它不仅将废物进行利用,还为废物管理开辟了新技术。

本章通过一种简单的策略,利用其富含天然含氮有机物和且具有独特的三维互联海绵状骨架,使用橘子皮作为碳源,制备了具有分级多孔结构的 N/O 共掺杂多孔碳(如图 3-1)。以 KOH 为活化剂,产生具有相互连接的多尺度孔隙,生物质中固有的杂原子赋予碳基质结构氮掺杂和良好的氧掺杂。这些独特特性的集成提供了更多的电荷存储位点、更快的电荷传输和更稳定的结构,从而具有优异的超级电容器性能,在 0.5 A g^{-1} 下具有 352 F g^{-1} 的高比电容,在 100 倍的电流密度下具有 71.6% 的电容保持率。尤其在 50 A g^{-1} 的超高电流密度下,经过 10,000 次循环后,实现了 99.5% 的电容保留率,具有超高循环稳定性。上述这些优异的性能表明,生物质废弃物可以有效地转化为高附加值的碳,从而获得高电化学性能的电极材料。

3.2 实验部分

3.2.1 N/O 共掺杂分级多孔碳的制备

从生活垃圾中收集橘子皮，用蒸馏水洗净后，在 60°C 的鼓风干燥箱中干燥 72 h。随后，将干燥的橘子皮粉碎成粉末，100 目过筛。本实验中，N/O 共掺杂分级多孔碳的制备过程分为两个步骤：炭化和活化。制备过程如图 3-1。炭化过程：将橘子皮粉末放入固定床中，在氮气氛围下以 $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率，升温至 600°C ，保持 1h，得到橘子皮炭化料，收率为 29.1%。活化过程：首先在研钵中均匀混合质量比为 1: 4 橘子皮炭化料/KOH，然后将混合物转移到管式炉中，在流动的 N_2 中以 $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 900°C 并保持 1 h。活化后，用稀 HCl 溶液和蒸馏水洗涤所得到的样品，随后在 105°C 下干燥过夜，得到 N/O 共掺杂的分级多孔碳，记为 N/HPC。为了进行比较，使用质量比 1:1 的橘子皮炭化料/KOH，利用相同的活化条件得到橘子皮衍生碳，记为 HPC。HPC、N/HPC 的活化收率分别为 31.7%和 20.6%。

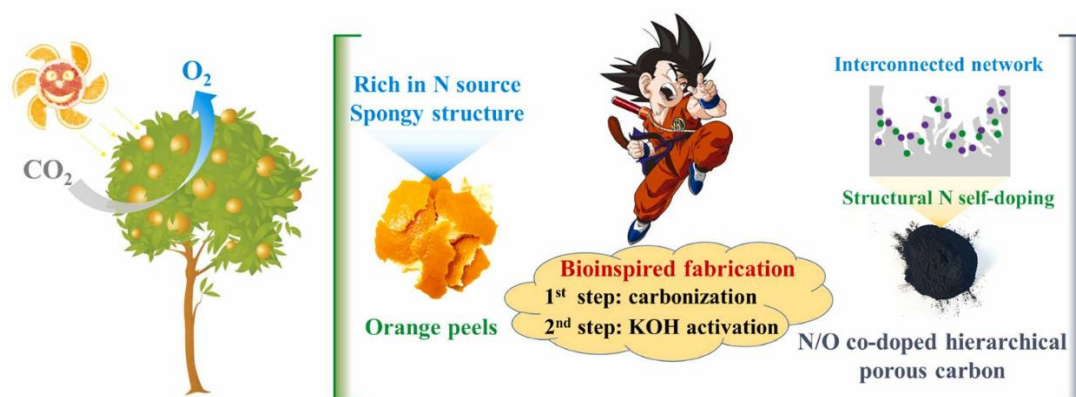


图 3-1 基于橘子皮的 N/O 共掺杂分级多孔碳的制备过程示意图

Fig. 3-1 Schematic illustration of the fabrication procedure for orange peels-based N/O co-doped hierarchical porous carbon.

3.2.2 电极材料的制备及性能测试

通过简单的制备工艺制备了碳基电极。将制备的碳材料、乙炔黑和聚四氟乙烯以 8: 1: 1 的质量比混合并充分研磨，在适量异丙醇的帮助下，形成均匀的浆料，然后均匀地涂覆在泡沫镍 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) 上 (活性材料的重量约为 3 mg cm^{-2})。

(泡沫镍的处理方式: 首先用 0.5 M HCl 溶液超声处理 30 min, 随后用蒸馏水洗至中性后用体积比为 1: 1 的水和乙醇的混合溶液超声清洗泡沫镍 10 min, 最后在 60°C 下干燥过夜。) 在 6 M KOH 水溶液为电解液的三电极测试系统中, 分别以制备的碳电极、铂箔 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 和 Ag/AgCl 为工作电极、对电极和参比电极。用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗法对电容器进行了电化学性能测试。

3.3 结果与讨论

3.3.1 材料表征

通过 SEM 和 TEM 初步分析所得碳材料的微观形态和微观结构, 结果分别如图 3-2 和图 3-3 所示。HPC 的 SEM 图像 (图 1 (a) 和 (b)) 表现出不规则的形状, 有许多中孔和丰富微孔的短毛绒状表面。而对于 N/HPC, 观察到具有交联的多尺度孔隙的 3D 分级多孔结构 (图 3-1 (c))。通过仔细观察图 3-1 (d), N/HPC 显示出具有波状多孔互连网络的粗糙表面。其原因可以归结为当 KOH 用量较大时, $6 \text{ KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ 的反应更剧烈, 即更多的 KOH 参与活化过程, 更多的碳被刻蚀掉以生成多孔结构^[131, 132], 这也可以通过 N/HPC 的活化产率低于 HPC 得到证实。另一方面, N/HPC 中具有广泛互连空腔的分级多孔结构有利于离子传输, 并为电荷存储提供高表面积^[133]。图 3-3 (a) 和 (c) 中的低放大倍率下 TEM 图像揭示 HPC 和 N/HPC 由碳骨架中许多微孔的无序无定形结构组成。电子衍射 (图 3-4) 进一步证实了 HPC 和 N/HPC 的无定形结构。HPC 的高倍 TEM 图像 (图 3-3 (b)) 显示褶皱石墨烯碎片的存在。然而, 在 N/HPC 中仅发现了对应于石墨烯型层的扭曲的晶格条纹 (图 3-3 (d)), 这表明在活化过程中使用的 KOH 越多, 石墨烯结构就被破坏, 并且产生了更多的缺陷碳。重要的是, 石墨结构的存在有利于电子转移以获得良好的导电性, 而更多缺陷的产生有利于电荷捕获以获得高电容^[107, 115, 119, 130]。因此, N/HPC 具有微孔/介孔/大孔相互连通的三维分级多孔结构, 以及纳米石墨烯结构和较多的缺陷位, 这可能使其应用于超级电容器的电极材料具有优异的电化学性能。

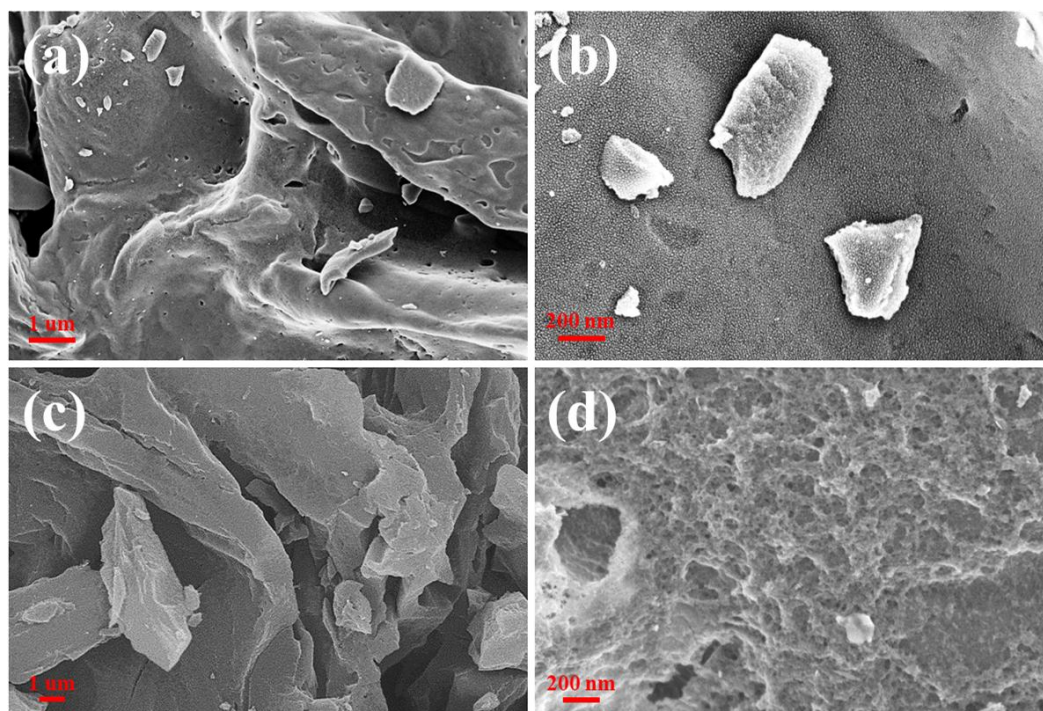


图 3-2 (a, b) HPC 和 (c, d) N/HPC 的 SEM 图

Fig. 3-2 SEM images of (a, b) HPC and (c, d) N/HPC

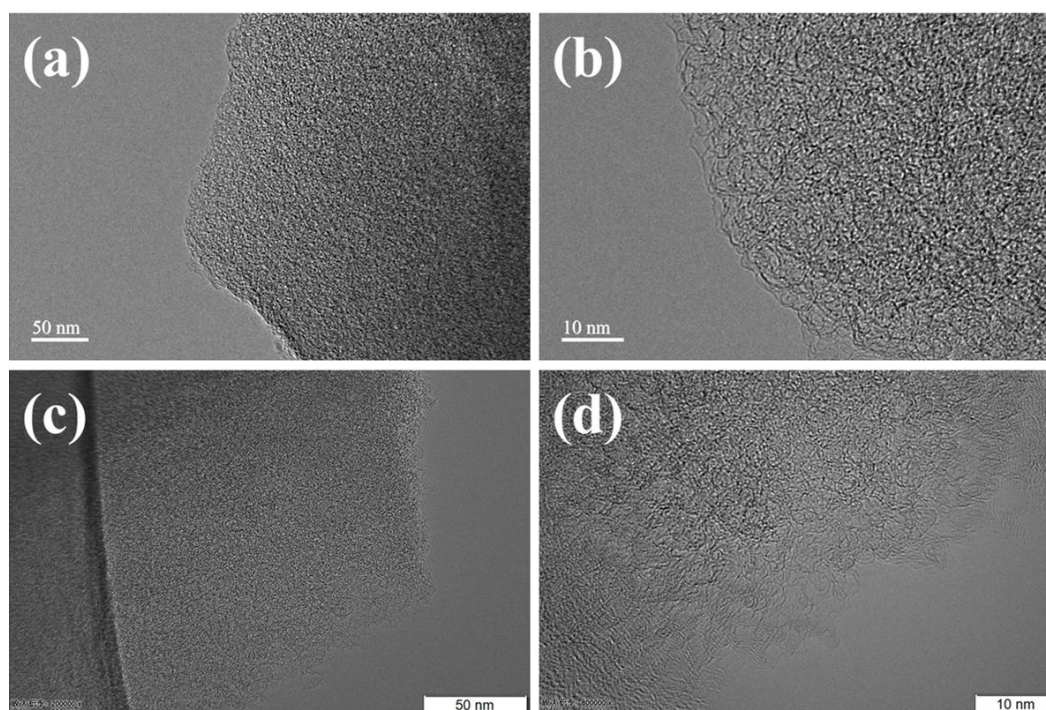


图 3-3 (a, b) HPC 和 (c, d) N/HPC 的 TEM 图

Fig. 3-3 TEM images of (a, b) HPC and (c, d) N/HPC

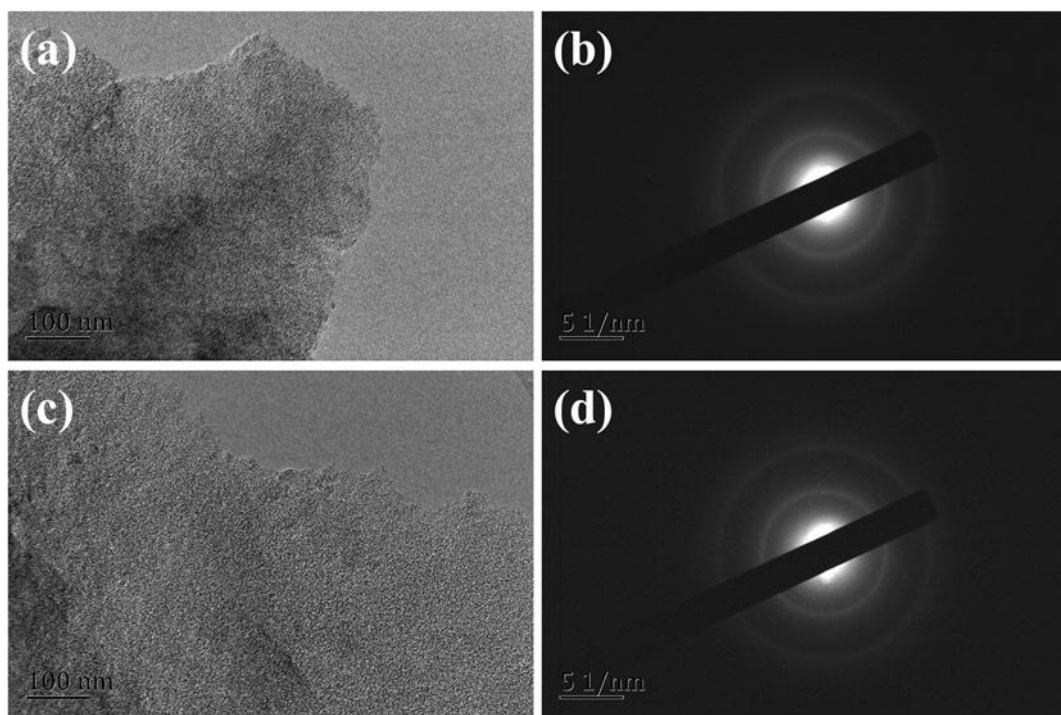


图 3-4 (a, b) HPC 和 (c, d) N/HPC 的 TEM 和 SAED 图像

Fig. 3-4 The TEM and SAED images of (a, b) HPC and (c, d) N/HPC.

采用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、氮气吸附-脱附、元素分析、X 射线光电子能谱等方法对材料的显微结构、孔隙率和化学组成进行了分析。HPC 和 N/HPC 的 XRD 图谱（图 3-5 (a)）显示，石墨碳的（002）和（100）晶面分别在 $\sim 25^\circ$ 和 $\sim 43^\circ$ 处有两个信号，宽而弱的峰表明了其无定形碳性质^[100, 132]，而 N/HPC 在 $\sim 43^\circ$ 处的衍射比 HPC 弱，这证实了 N/HPC 具有更高的缺陷密度，这与 TEM 图像分析一致。如图 3-5 (b) 所示，在 HPC 和 N/HPC 的拉曼光谱中识别出约 1350 cm^{-1} 处的 D 峰（缺陷或无序结构/ sp^3 ）和约 1580 cm^{-1} 处的 G 峰（石墨碳/ sp^2 ）^[105, 110, 134]。D 峰与 G 峰的比值（ I_D/I_G ）可以用来判断石墨结构的无序到有序的程度，HPC 和 N/HPC 的 I_D/I_G 值分别为 1.04 和 1.13，说明 N/HPC 中较高的缺陷密度是由于较为剧烈的活化反应引起的，这与 TEM 和 XRD 的分析结果一致。从图 3-5 (c) 中的 N_2 吸附/脱附等温线可以看出，HPC 和 N/HPC 均表现出 I 型和 IV 型等温线的组合特征，在 $0 < P/P_0 < 0.4$ 时，微孔可为电荷储存提供表面积，而中/大孔可作为离子缓冲储库，通过缩短离子传输距离来促进物质传输^[95, 135, 136]。通过观察，在 $P/P_0 < 0.1$ 时， N_2 吸附量较小，但在 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 时， N_2 吸附滞后环较大，这反映了 N/HPC 比 HPC 具有更少的微孔，更多的介孔，这可以通过图 3-5 (d) 中的孔径分布曲线进一步验证。这些结果表明，使用更多的 KOH 促进孔隙

结合，比孔隙膨胀。详细的结构性能列于表 3-1 中，其中 HPC 和 N/HPC 表现出相似的 S_{BET} ，分别为 $3122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $3253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，但不同的 $V_{\text{总}}$ 分别为 $1.43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 和 $1.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ， $V_{\text{微}}$ 分别为 $1.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 和 $0.73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。因此，可以通过调节活化剂比例来获得具有合适孔径分布的分级多孔结构。图 3-6 (a) 中完整的 XPS 图谱表明了 N/HPC 中成功共掺杂了 N (1.55 at%) 和 O (11.77 at%) 杂原子，并且氮元素的存在为使用橘子皮作为碳前驱体时的初始设计提供了直接证据。通过元素分析仪测量的元素组成 (表 3-3) 进一步验证了 N 和 O 的成功共掺杂。基于 XPS 和元素分析仪的 N 含量的差异表明 N 在橘子皮衍生碳中分布不均匀。与 HPC 相比，N/HPC 中 N 掺杂含量更高是由于 KOH 的深度刻蚀使橘子皮碳基体中的 N 原子暴露在表面。由此推断，KOH 发挥了两个作用：一是创建高表面积和互连的多尺度孔隙的分级多孔结构；同时挖掘埋藏在生物质中的固有氮源，用于结构 N 掺杂。

N/HPC 的高分辨率 C1 s 能谱 (图 3-6 (d)) 拟合为四个峰，分别为 $\text{sp}^2 \text{ C}$ ($\sim 284.8 \text{ eV}$)、 $\text{sp}^3 \text{ C}$ ($\sim 285.7 \text{ eV}$)、C-N/C-O ($\sim 288.2 \text{ eV}$) 和 $\pi-\pi^*$ ($\sim 291.3 \text{ eV}$) [133]。为了进行比较，HPC 的高分辨率 C1 s 能谱如图 3-6 (e) 所示。图 3-6 (f) 进一步计算出 $\text{sp}^3 \text{ C}$ 与 $\text{sp}^2 \text{ C}$ 的比值 (sp^3/sp^2)，其根据 TEM、XRD 和 Raman 数据证实了在使用更多 KOH 的活化过程中边缘碳密度增加。在 N/HPC 的高分辨率 O 1s 能谱 (图 3-6 (b)) 中，约 531.9 eV 和 533.1 eV 处的两个信号属于 C=O 和 C-O [135]。O 原子的存在可以改善表面润湿性，随后加速离子运输并提高有效表面积以获得高能量存储能力 [135]。N/HPC 的高分辨率 N 1s 能谱 (图 3-6 (c)) 拟合为三个峰，分别为吡啶 N ($\sim 398.4 \text{ eV}$, 34.2%)、吡咯 N ($\sim 400.2 \text{ eV}$, 37.0%) 和石墨 N ($\sim 401.4 \text{ eV}$, 28.8%) [112]。对于吡啶 N，在六边形框架中与两个 C 原子连接的 N 原子与低能带协同作用，从而有利于电荷容纳和电子转移 [17, 137]。而对于吡咯 N，N 原子处于五元环中，吡咯结构的缺陷本质解释了缺陷密度的增加，有利于电荷吸附 [17, 138]。对于石墨 N，N 原子与石墨 sp^2 网络中的三个 C 原子杂化，有利于增强导电性和电荷迁移率 [139, 140]。这些 N-缔合基团的协同作用赋予了大的存储容量和高倍率性能。重要的是，掺杂的氮源在热解过程中从生物质本身继承，并位于内部碳基质中以构筑结构 N 掺杂，从而使得制备的碳材料稳定性优异以及循环性能良好。总之，N/HPC 中 N 和 O 的共掺杂打破了表面静电势的平衡，增强了

表面的极性,改善了材料的润湿性,增加了有效比表面积,从而提供了更多的活性位点;同时也引起了可逆的氧化还原反应(法拉第反应),提供了额外的赝电容。根据上述实验数据,提出了 N/HPC 的形成机理(图 3-5 (e))。

众所周知,高性能超级电容器电极的理想特性是比电容高、倍率能力优异和可逆性高。在本实验中,橘子皮衍生的 N/HPC 为超级电容器应用带来了多种优势,包括具有交联多尺度孔隙的分层结构,用于快速离子传递,具有高缺陷密度的超高比表面积用于电荷吸附,纳米级石墨烯段具有良好的导电性,高 N/O 共掺杂用于高可及表面积和额外的赝电容。因此,当采用 N/HPC 作为电极时,可以预期超级电容器具有出色的性能。

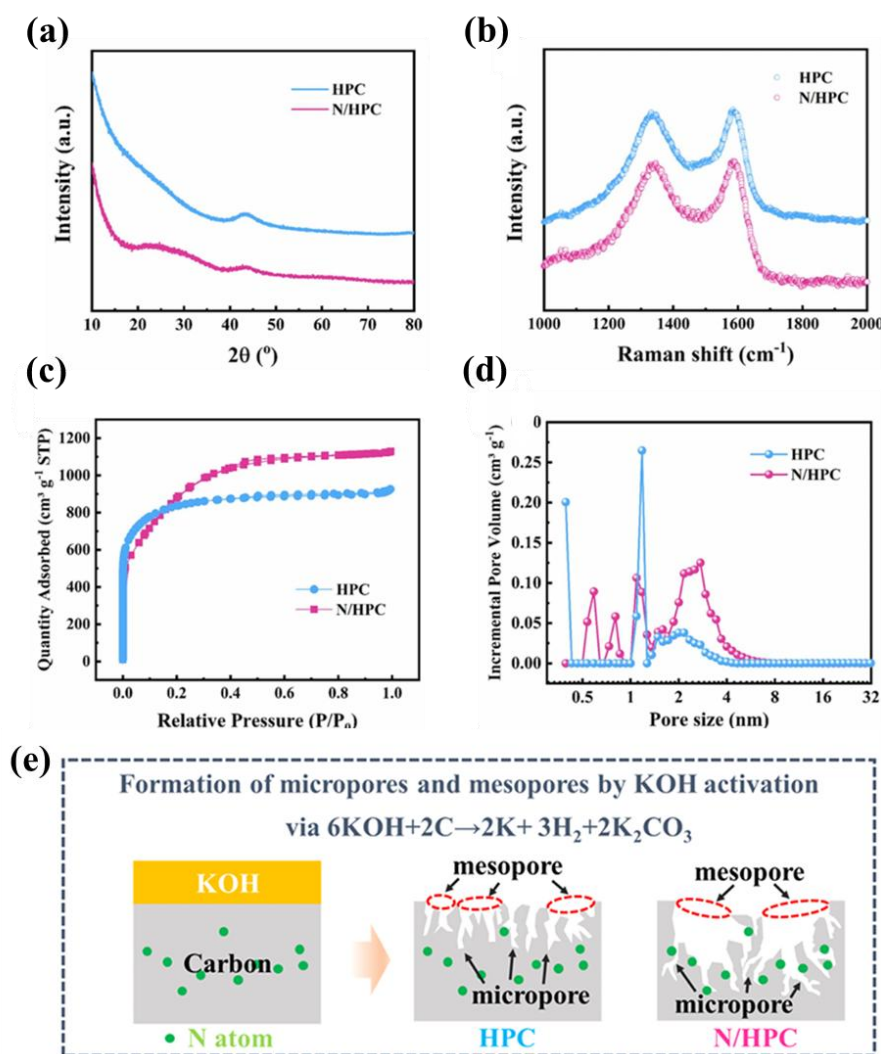


图 3-5 (a) XRD 图谱, (b) 拉曼光谱, (c) N₂ 吸附/解吸等温线, (d) 孔径分布曲线, (e) HPC 和 N/HPC 的形成机制。

Fig.3-5. (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) N₂ adsorption/desorption isotherms, (d) Pore size distribution curves, (e) Formation mechanism of the resultant HPC and N/HPC.

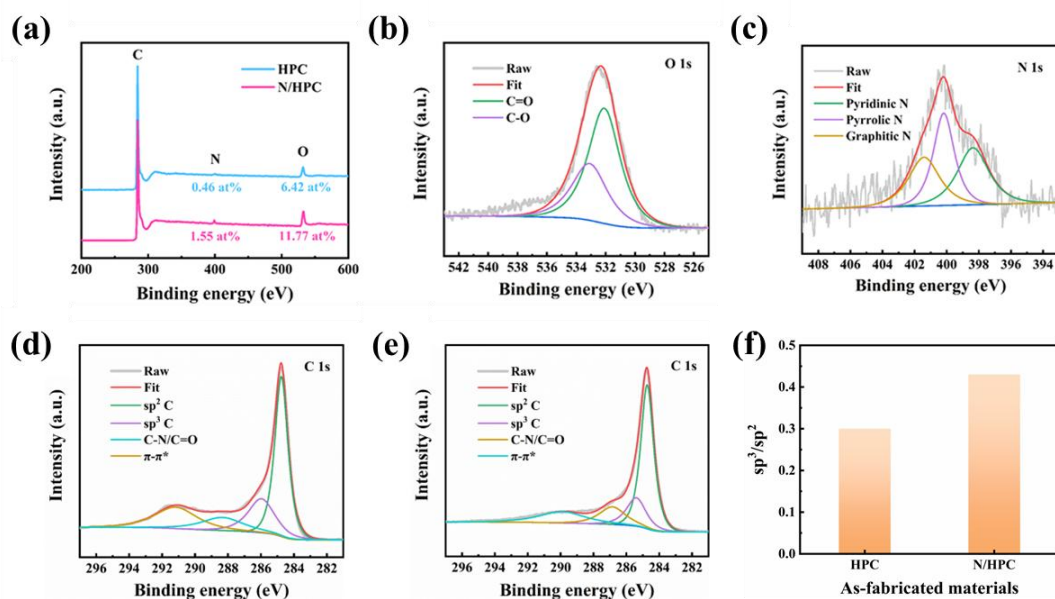


图 3-6 (a) 所制备 HPC 和 N/HPC 的完整 XPS 测量能谱, (b) N/HPC 的 O 1s XPS 能谱, (c) N/HPC 的 N 1s XPS 能谱, (d) N/HPC 的 C 1s XPS 能谱, (e) HPC 的 C 1s XPS 能谱, (f) 不同材料的 sp^3 C 与 sp^2 C 之比 (sp^3/sp^2)

Fig.3-5. (a) Full XPS survey spectra of as-fabricated HPC and N/HPC. (b) O 1s XPS spectrum, (c) N 1s XPS spectrum of N/HPC. High-resolution XPS C 1s spectra of (a) N/HPC and (b) HPC. (f) Ratios of sp^3 C to sp^2 C (sp^3/sp^2) of different materials

表 3-1 材料的结构特性

Table 3-2 The structure properties of as-prepared materials.

Materials	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{Micro} ($m^2 g^{-1}$)	V_{Total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{Micro} ($cm^3 g^{-1}$)
HPC	3122	1697.5	1.43	1.16
N/HPC	3253	1432.9	1.75	0.73

表 3-2 橘子皮元素含量分析 (wt%)

Table 3-3 Ultimate analyses of orange peels (wt%).

C	H	O	N	S
42.50	6.41	49.54	1.25	0.30

表 3-3 HPC 和 N/HPC 的元素组成 (wt%)

Table 3-4 Elemental compositions of HPC and N/HPC (wt%).

Materials	C	H	O	N
HPC	91.77	1.74	5.64	0.85
N/HPC	86.79	2.82	8.93	1.46

3.3.2 三电极 SCs 的电化学性能

使用三电极体系来评估 HPC 和 N/HPC 的电化学性能, 以 6 M KOH 水溶液作为电解质, 结果如图 3-7 所示。扫描速率为 5 mV s^{-1} 时的所有 CV 曲线 (图 3-7 (a)) 均呈现出类矩形形状, 在 -1.0 V 至 -0.4 V 的电压范围内具有驼峰, 表明存在双电层电容和赝电容^[129, 130, 135, 138]。与 HPC 相比, N/HPC 的循环伏安曲线呈现出较大的包围面积, 表明其具有较高的储能容量。N/HPC 和 HPC 具有相似的比表面积, 但 N/HPC 微孔比表面积较小, 为电荷容纳提供了活性位点更少, 由此推断, N/HPC 具有较好的电容性能是由于 N 和 O 杂原子含量较高, 不仅改善了材料的润湿性, 增加了电荷存储的有效表面积, 而且使得赝电容对总电容的贡献更大, 导致 N/HPC 的 CV 曲线比 HPC 的 CV 曲线更扭曲。图 3-7 (b) 显示了电流密度为 0.5 A g^{-1} 时, N/HPC 的 GCD 曲线更为扭曲, 进一步证明了双电层电容和赝电容的组合电容。与 HPC 的 GCD 曲线相比, N/HPC 的 GCD 曲线表现出更长的放电时间, 表明其具有更好的电荷储存能力, 这与 CV 分析结果一致。从图 3-7 (c) 中可以看出, 即使在 20 A g^{-1} 和 50 A g^{-1} 的超高电流密度下, GCD 曲线仍保持近似等腰三角形, 这表明 N/HPC 在充放电过程中具有快速的离子转移速率和高度可逆的电化学行为。如图 3-7 (d) 所示, 在 $0.5 \text{ A g}^{-1} \sim 50 \text{ A g}^{-1}$ 的电流密度下, 由 GCD 曲线确定的小 IR 表明它们的等效串联电阻较低, 与 HPC 相比, N/HPC 展现出更低的界面电阻 (IR) 和适度的石墨化特性, 这归因于其优化的多孔结构与 N/O 双原子掺杂的协同效应。图 3-7 (e) 总结了在 0.5 A g^{-1} 至 50 A g^{-1} 的电流密度范围内, 根据 GCD 图计算的 HPC 和 N/HPC 的比电容, 其中 N/HPC 的比电容高于 HPC。N/HPC 在 0.5 A g^{-1} 时的比电容为 352 F g^{-1} , 在 50 A g^{-1} 时的比电容为 252 F g^{-1} , 电流密度放大 100 倍, 电容保持率为 71.6%, 高于 HPC 的电容保持率 (69.4%), 其倍率性能高于大量的生物质衍生碳 (表 3-4)。如图 3-7 (f) 所示, N/HPC 在 0.5 A g^{-1} 时提供的最大能量密度为 $48.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 功率密度为 $311.6 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, 即使在 50 A g^{-1} 时能量密度仍为 $22.1 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最大的功率密度为 $2.5 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这些优异的性能是由于制备的 N/HPC 材料的独特性能, 即具有良好的孔径分布和丰富的缺陷位点的分级孔道结构, 以及丰富的 N、O 杂原子, 不仅为高比电容和高能量输出提供了丰富的界面活性位点, 而且缩短了电解质的离子传递路径, 提高了超级电容器的倍率性能和输出功率。

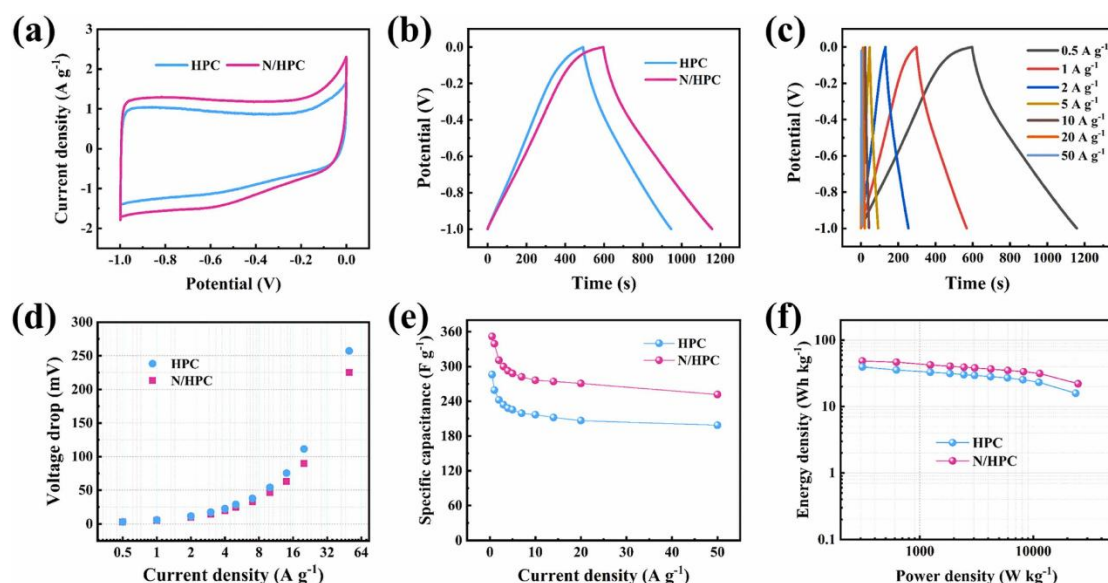


图 3-7 在使用 6 M KOH 电解质的三电极系统中测试合成材料的电化学性能: (a) 5 mV s^{-1} 下的 CV 曲线, (b) 0.5 A g^{-1} 下的 GCD 曲线, (c) $0.5\text{-}50 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度范围内 N/HPC 的 GCD 图, (d) 不同电流密度下的 IR 降, (e) $0.5\text{-}50 \text{ A g}^{-1}$ 中不同电流密度的比电容, (f) Ragone 图。

Fig. 3-7. Electrochemical performance of as-synthesized materials tested in a three electrode system using 6 M KOH electrolyte: (a) CV curves at 5 mV s^{-1} , (b) GCD curves at 0.5 A g^{-1} , (c) GCD curves of N/HPC at a current density range of $0.5\text{-}50 \text{ A g}^{-1}$, (d) IR drop at different current densities, (e) Specific capacitances at different current densities from $0.5\text{-}50 \text{ A g}^{-1}$, (f) Ragone plots.

利用电化学阻抗谱 (EIS) 探究了该材料的电化学性能和离子传输行为。结果如下, 在 10 kHz 至 10 mHz 的频率范围内的 Nyquist 曲线如图 3-8 (a) 所示, 其中 HPC 和 N/HPC 的本征欧姆电阻分别为: (由高频区实轴的截距确定) 分别为 0.61Ω 和 0.63Ω , 这与 TEM、拉曼和 XPS 的分析一致, 即石墨化程度越高, 本征欧姆电阻越低。N/HPC 的电荷转移电阻为 0.07Ω , 而 N/HPC 的电荷转移电阻为 0.06Ω , 表明 N/HPC 具有更快的电荷转移速率, 这归因于具有多尺度互联变量优化的孔隙率和 N/O 杂原子的适宜共掺杂。在低频区, 几乎垂直于实轴的线揭示几乎完美的电化学行为。通过将垂直线延伸至在实轴处相交, N/HPC 表现出与 HPC 相比更小的等效串联电阻, 与图 3-8 (d) 中的结果一致, 这归因于增加的分级结构与交联的微/介孔/大孔道和优化的孔径分布加上适宜的 N/O 共掺杂的协同作用。此外, 图 3-8 (b) 显示了 Bode 图揭示了相位角与频率之间的相关性, 其中低频区域中接近 -90° 的角度进一步证明了理想的电容特性。

为了更深入地理解超级电容器的电化学反应，通过方程 $C = -\frac{1}{2\pi f Z'_m}$ 和 $C_{im} = -\frac{Z'}{2\pi f Z'_m(Z'^2 + Z''^2)}$ 描述了电容实部和电容虚部与频率之间的关系，其中 C ($F g^{-1}$)， C_{im} ($F g^{-1}$)， f (Hz)， m (g)， Z' (Ω) 和 Z'' (Ω) 分别表示比电容，电容虚部，操作频率、活性材料的重量、阻抗的实部和虚部^[73, 141]。从图 3-8 (c) 中可以看出，随着频率的增加，比电容逐渐减小，表明高工作频率限制了离子的传输。N/HPC 的比电容在低于 1 Hz 时接近饱和，在 0.01 Hz 时达到 $333 F g^{-1}$ ，表明在 1 s 内即可达到离子吸附平衡，整个系统充满电仅需 100 s。虚电容达到峰值的频率 (f_0) 反映了阻抗和容抗相等的状态，其计算的时间常数 ($\tau_0 = 1/f_0$) 对应于整个储能系统的弛豫时间，代表了超级电容器在效率超过 50% 时总能量释放的最短时间。从图 3-8 (d) 中可以发现，HPC 和 N/HPC 显示出极快的频率响应，具有相同的 0.26 Hz ($\tau_0 = 3.85 s$) 的 f_0 ，再次证实了快速的离子转移速率。

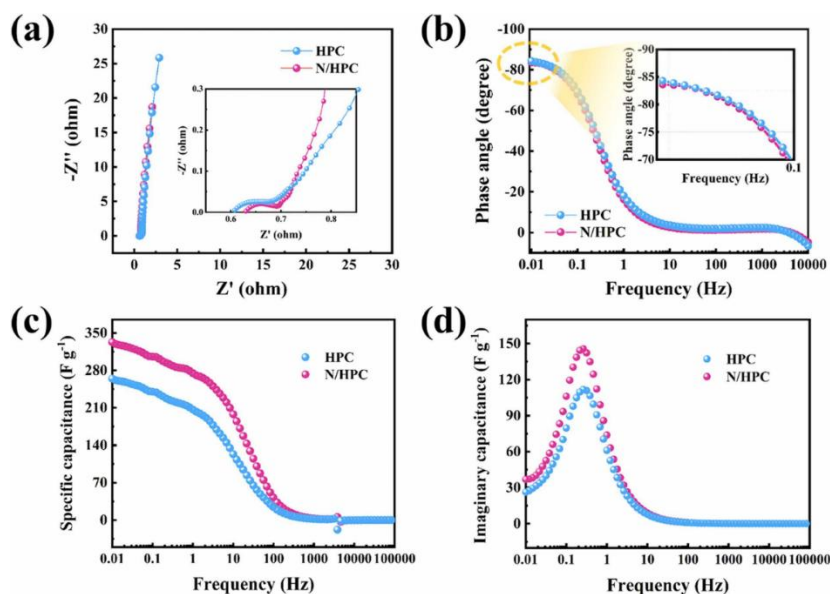


图 3-8 (a) 奈奎斯特图，(b) 相位角与频率的波特图（插图：相位角约 -90° 时波特图的放大图），(c) 比电容与频率的相关性，(d) 所获得的 HPC 和 N/HPC 材料的虚电容与频率之间的关系。

Fig. 3-8 (a) Nyquist plots, (b) Bode plots of phase angle vs. frequency (inset: the enlarged views of bode plots at phase angles about -90°), (c) Correlation of specific capacitances with frequency, (d) Relationship of imaginary capacitances with frequency of as-obtained HPC and N/HPC materials.

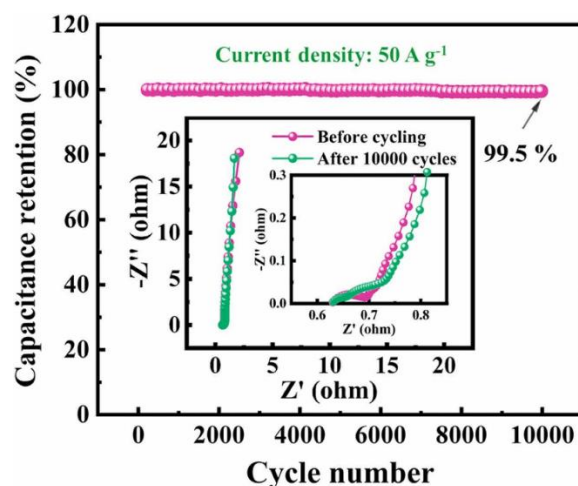


图 3-9 N/HPC 在 50 A g^{-1} 电流密度下的循环稳定性性能，插图：10000 次循环前后的 Nyquist 图。

Fig. 3-9 Cycling stability performance of N/HPC at a current density of 50 A g^{-1} , inset: Nyquist plots before and after 10, 000 cycles.

除了高比电容和优异的倍率性能之外，循环稳定性是体现先进超级电容器的另一个关键因素，并且通过在 50 A g^{-1} 的电流密度下长循环次数高达 10, 000 次进行充电/放电循环来评估 N/HPC 的可逆性。与开始电容相比时，在 10, 000 次循环后实现了 99.5% 的电容保持率，这表现出出色的循环稳定性。显然，进行 10, 000 次循环前后的 Nyquist 曲线（图 3-9 插图）可以看出，在循环后，仅观察到本征欧姆电阻、电荷转移电阻和等效串联电阻的轻微变化，进一步验证了所制备的 N/HPC 的结构稳定性。这可以归因于具有合适的孔隙率和高结构 N 掺杂的 3D 分级结构。综上所述，通过对上述电化学特性的分析，可以推断本章成功制备的 N/HPC 具有比电容高、倍率性能优异循环稳定，是一种潜在的高性能电化学储能材料。

表 3-4 以 6M KOH 水溶液为电解质的三电极系统中各种生物质衍生碳的超级电容器性能比较。

Fig. 3-4 Comparison of supercapacitor performances of various biomass-derived carbons in a three-electrode system with 6 M KOH aqueous solution as electrolyte.

Biomass precursors	Current density (A g ⁻¹)	Specific capacitance (F g ⁻¹)	Capacitance retention (%)/Current density range (A g ⁻¹)	Ref.
Ginkgo leaf	0.5	374	74/0.5-4	[142]
Corn husk	1.0	356	84/1-20	[143]
Ant powder	1.0	576	46/1-20	[144]
Lotus leaf	1.0	523	69/1-20	[71]
Corn cob	1.0	395	56/1-20	[145]
Silk cocoon	0.5	408	79/0.5-10	[146]
Stem bark	0.5	320	78/0.5-20	[147]
Elm samara	1.0	470	57/1-20	[148]
Loofah sponge	1.0	310	66/1-50	[149]
Moringa oleifera	0.5	374	61/0.5-50	[150]
Shrimp shells	0.5	239	--	[129]
Chingma abutilon seeds	0.5	389	72/0.5-20	[151]
Feather finger grass flower	1.0	315	83/1-100	[152]
Bamboo fungi	0.5	367	74/0.5-20	[153]
Camphor leaf	1.0	397	74/1-20	[154]
Orange peel	0.5	352	71.6/0.5-50	This work

3.4 本章小结

本章基于橘子皮生物质资源的高值化利用，通过绿色可持续工艺成功制备了 N/O 共掺杂分级多孔碳 (N/HPC)。该材料展现出显著的结构优势：具有 $3253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的超高比表面积、互连的多级孔道及 N/O 双杂原子协同掺杂特性。这种独特的结构组合有效提升了电荷存储能力，高比表面为电荷吸附提供丰富活性位点，分级孔隙缩短了离子传输路径（微孔储荷+介孔传质），N/O 掺杂则通过赝电容贡献与电子传导增强协同优化电荷转移过程。得益于三维稳定框架与结构 N 的协同作用，N/HPC 展现出优异的电化学性能：在 0.5 A g^{-1} 电流密度下获得 352 F g^{-1} 的高比电容，100 倍电流密度提升后仍保持 71.6% 的容量保持率，特别是在 50 A g^{-1} 超高速循环 10,000 次后容量衰减仅 0.5%。这些性能指标表明该生物质衍生碳材料在储能领域具有重要应用潜力。更值得关注的是，利用生物质内源氮构建结构型氮掺杂位点的策略，为开发高倍率、长循环稳定的功能碳材料提供了新思路，对推动绿色能源器件发展具有启示意义。

在本章我们基于橘子皮构筑了 N/O 共掺杂分级多孔碳，上述研究主要聚焦于碳材料的本征储能特性优化，而如何将其与实物锌离子混合超级电容器 (ZIHSCs) 的器件需求深度耦合，仍需解决电极/电解液界面适配性等关键问题。因此，在下一章以羽毛为碳前驱体，通过表面极性调控增强碳阴极的亲水性，进而控制吸附 Zn^{2+} 的有效比表面积和电解质离子在碳基电极内部多孔结构中的传输动力学，以进一步提升电化学性能。

第4章 基于废弃羽毛构筑亲水性 N/O 共掺杂分级多孔碳

4.1 引言

目前,新出现 ZIHSCs 由电池型锌金属阳极和电容型阴极组成,电池型锌金属阳极通过 Zn^{2+} 离子的可逆沉积/剥离反应以获得高能量密度,电型阴极通过 $\text{Zn}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ 离子的快速吸附/脱附以获得高功率密度,中性硫酸锌水溶液作为电解质以获得可靠的安全性,它继承了电池的高能量密度和超级电容器的高功率输出的储能优势,被认为是下一代储能器件最有潜力的候选者^[45, 155-157]。

由于化学/热稳定性、良好的导电性和具有大比表面积的发达的多孔结构的多重优势,碳材料被证明是用于能量存储和转换且具有高效率 and 突出稳定性的理想阴极材料^[67, 87, 158-165]。然而,碳材料的窄孔径分布和较差的润湿性不仅限制了 Zn^{2+} 捕获的可及表面积,而且阻碍了反应动力学,从而导致容量低、能量密度差和倍率性能差,严重限制了 ZIHSCs 的快速发展和推广^[17, 55, 84, 166-169]。为了解决这些关键的瓶颈问题,最有效的策略之一就是合理提升碳基正极材料的理化性能,全面提升 ZIHSCs 的容量、能量密度以及倍率性能^[87, 155, 164]。分级多孔结构具有多尺度、功能不同的孔隙结构,对储能性能有很大的影响^[87, 164]。一般来说,微孔为大量活性位点提供了大的界面,以积累电荷,从而实现高容量和高能量输出,而中孔/大孔主要充当质量缓冲储存器,并缩短了扩散距离,以使电解质快速渗透到内部孔中,从而实现高倍率容量和高功率输出^[170, 171]。作为另一个重要性质,对电解质溶液的润湿行为通过改变固液界面的接触状态,进而控制吸附 Zn^{2+} 的有效比表面积和电解质离子在碳基电极内部多孔结构中的传输动力学,极大地影响了电化学性能^[71, 114, 166, 172]。如杂原子的引入(例如 O、N、B、P 和 S),进入碳骨架中可有效地改变表面极化,使润湿性靠近极性电解质离子,这不仅能够实现快速离子转移和用于电荷存储的大的可及界面,而且还为赝电容创造额外的活性位点^[17, 67, 73, 84, 87, 161, 173]。因此,如何构建具有分级孔结构、合适的孔径分布、良好的亲水性,掺杂杂原子的碳基阴极材料,为 Zn^{2+} 的捕获提供更大的可及界面和更多的活性中心,并提高其动力学性能,从而获得更好的倍率性能,成为碳基阴极材料研究的热点。

随着羽毛球运动在世界各地的普及，羽毛球运动产生了大量的废羽毛球，但其中大部分不可避免地被当作垃圾处理。本文以废弃羽毛为碳源，成功制备了对电解液具有良好润湿性的 N/O 共掺杂分级多孔碳。羽毛中具有特殊 3D 结构的固有蛋白质可以充当 N 和 O 杂原子的天然掺杂剂和原始 3D 框架，以实现 N、O 共掺杂以及稳定 3D 碳骨架。所制备的碳材料具有分级多孔结构、中孔富集、N/O 杂原子双掺杂和良好的亲水性等多重优势的碳材料，从而为高能量密度和高功率密度的输出提供了大量的 Zn^{2+} 吸附位点和额外的 Zn^{2+} 化学结合位点。作为 ZIHSCs 的负极，组装后的 ZIHSCs 扣式器件在 0.1 A g^{-1} 下提供 225.3 mAh g^{-1} 的比容量，最大能量和功率密度达到 201.4 Wh kg^{-1} 和 83.6 kW kg^{-1} ，即使电流密度放大 1000 倍，仍保留了 73.8 mAh g^{-1} 的高比容量。此外，即使在 50 A g^{-1} 的高电流密度下，也实现了超长的循环寿命且几乎没有容量损失。这些优异的电化学数据验证了生物质的固有特性赋予了其在构建高性能碳基电极方面向储能领域发展的巨大潜力。

4.2 实验部分

4.2.1 亲水性 N/O 共掺杂分级多孔碳的制备

羽毛球羽毛（鹅毛）从芜湖（中国安徽省）的 Yule 俱乐部提供的用过的羽毛球（ZJSTAR, 3 星）。收集的羽毛首先用蒸馏水清洗以去除灰尘颗粒，在 60°C 下干燥 24 小时，然后剪成小块。采用炭化-KOH 辅助活化法制备羽毛炭化料（图 4-1）：(i) 羽毛球羽毛在石英制的固定床中，在氮气气流下，以 $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 600°C 并保持 1 h，(ii) 将羽毛炭化料（BFC）与 KOH 以 1: 4 的质量比充分混合，随后将混合物转移到管式炉中并在氮气流下以 $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 700°C 反应 2 h；(iii) 活化后，将所得粉末用稀 HCl 水溶液和蒸馏水充分洗涤直至呈中性，最后在 110°C 下干燥过夜，得到羽毛衍生碳（记为 BFCA）。制备过程如图 4-1 所示。

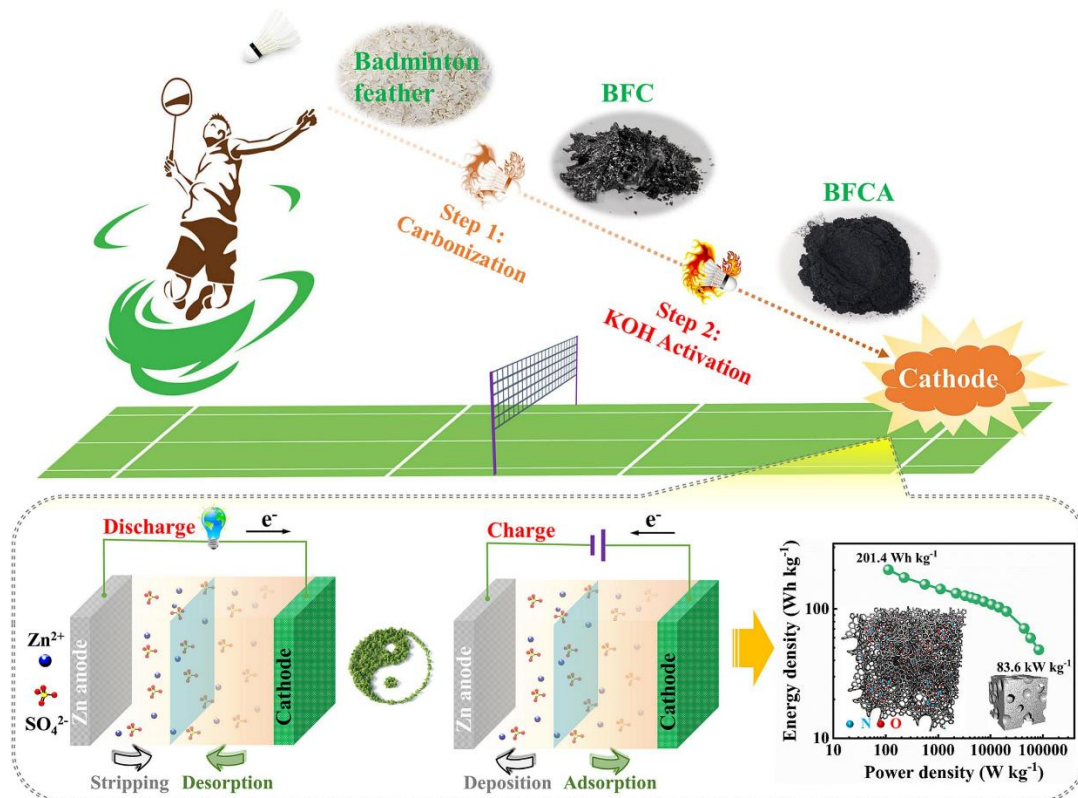


图 4-1 羽毛亲水性碳的合成过程及其作为锌离子混合超级电容器阴极的应用示意图。

Fig. 4-1 Schematic illustration for the synthesis process of hydrophilic carbon from badminton feathers and its application as cathode for Zn-ion hybrid supercapacitor.

为了比较,将羽毛球炭化料(BFC)在氮气流下以 $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 700°C ,进一步热解 2 小时,与活化过程相同,记为 BFCC。此外,羽毛还在 500°C 和 700°C 下进行了炭化,分别记录为 BFC-a 和 BFC-b,它们在上述相同条件下进行活化,并表示为 BFCA-a 和 BFCA-b,它们与 BFCA 一起是具有不同炭化温度的活性炭,并归类为 BFCAs。

4.3 结果与讨论

4.3.1 材料表征

首先通过 SEM 和 TEM 表征所制备的碳材料的微观形态和结构,如图 4-2 所示。从图 4-2 (a) 中可以看出, BFC 表现出不规则致密的块体形状,具有光滑的表面且没有明显的孔,这通过 TEM 图像进一步证实(图 4-2 (b))。在 700°C 进一步热解后,未观察到 BFCC 的表面发生明显变化(图 4-2 (c) 和 (d))。并且在活化过程为 BFCA 合成创建了 3D 多孔结构(图 4-2 (e) 和 (f)),这归因于碳和 KOH 之间发生反应: $6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ [131]。此外,如低放大率 TEM 图像所示(图 4-2 (g)), BFCA 还具有众多的微孔孔隙。尽管 BFC、BFCC 和 BFCA 的 TEM 图像(图 4-2 (b)、(d) 和 (g))证明了其无定形碳的结构性质,但通过 BFCA 的高放大率 TEM 图像(图 4-2 (h)),能观察到碳材料具有大量的纳米级石墨烯型碎片。通过表征 BFC、BFCC 和 BFCA 的 XRD 图谱(图 4-5 (a)),进一步揭示了它们无定形碳结构的本质,在 $\sim 25^{\circ}$ 和 $\sim 43^{\circ}$ 处有两个宽峰,对应无定形石墨碳的(002)和(100)平面。从 BFC 到 BFCC 再到 BFCA,在 $\sim 25^{\circ}$ 处的峰有明显的减弱趋势,在较高温度下的连续热解并经过了 KOH 的活化过程,碳变薄[113]。显然,与 BFC 和 BFCC 相比, BFCA 在小角度区域($2\theta < 20^{\circ}$)的强度大大增强,表明存在大量微孔[75],与 TEM 结果一致。因此,高密度暴露、相互交联的孔道和纳米尺寸的石墨结构不仅可以提供和大量的活性位点以存储高能量的 Zn^{2+} ,而且可以构建快速电荷转移路径以实现高倍率性能和高功率输出。

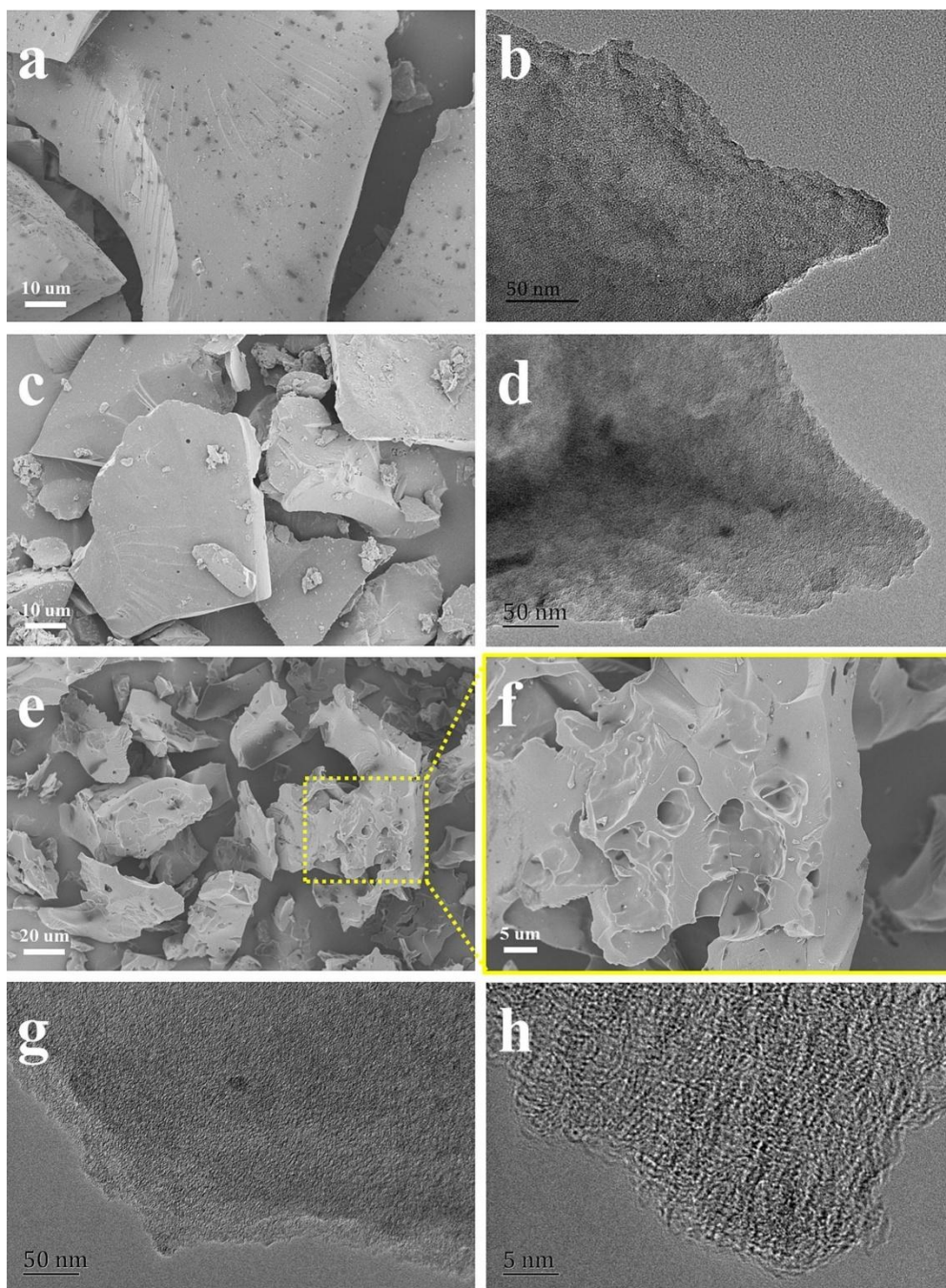


图 4-2(a) BFC 的 SEM 图, (b) BFC 的 TEM 图, (c) BFCC 的 SEM 图, (d) BFCC 的 TEM 图, (e, f) BFCA 的 SEM 图, (g, h) BFCA 的 TEM 图。

Fig. 4-2. (a) SEM and (b) TEM images of BFC. (c) SEM and (d) TEM images of BFCC. (e, f) SEM and (g, h) TEM images of BFCA.

通过热重分析曲线(图 4-4 (a))揭示羽毛经历了三个失重峰,分别对应于 200°C 以下的脱水, 200-500°C 蛋白质变性和含-NH₃、-COOH 基团的分解, 以及 500-700°C 碳骨架的形成。在 600°C 的炭化温度下, 失重率最大。炭化过程的研究表明, 炭化

温度对炭基体的结构起着重要作用。因此,除了 600°C 炭化温度外,还制备了炭化温度为 500°C 和 700°C 的炭化料,以更高层次探索炭化温度对羽毛炭化料的形态和微观结构的影响。炭化温度升高对样品的微观形态无明显影响(图 4-2 (a) 和图 4-3 (a) (b)),但在~25°和~43°处的 XRD 衍射峰强度逐渐增强(图 4-4),表明随着炭化温度升高羽毛炭化料的结晶度增加。结果表明,较高的炭化温度可使炭化产物的碳晶格致密化,这与 TG 分析结果及 BFC-a、BFC 和 BFC-b 的收率降低(29.4%, 26.4%和 24.0%)的结果相一致。然而,活化后 BFCA-a 和 BFCA-b 显示出相对较少的多孔结构(图 4-3 (c-f)),但与 BFCA 相比具有相似的无定形碳的特征(图 4-3 (c-f))。从图 4-5 (c) 中的拉曼光谱可以看出,分别检测到~1350 cm^{-1} 处的 D 峰(无序 sp^3 碳)和~1580 cm^{-1} 处的 G 峰(石墨 sp^2 碳)^[58,62],并且 D 峰与 G 峰的拟合面积比(I_D/I_G)通常用作衡量结构无序程度到良好排列的石墨结构的参数。BFC、BFCC、BFCA-a、BFCA 和 BFCA-b 的 I_D/I_G 计算值分别为 1.16、1.05、1.02、0.94 和 0.91,表明 BFCA 最佳地平衡了碳材料缺陷和石墨化的程度。活性炭的石墨化程度有增加的趋势,说明高温炭化有利于炭基体的纳米级石墨烯型碎片的生成。此外,与 BFC 和 BFCC 相比,BFCA 的石墨化度较高是由于 KOH 刻蚀后杂原子的减少,BFC 和 BFCC 在 XRD 图谱中(002)晶面的信号更强也证实了这一点(图 4-5 (b)),通过元素分析仪(表 4-2)和 XPS(表 4-3)测定的 BFC 和 BFCC 中较高的 N 和 O 杂原子总含量。通过 N_2 吸附/脱附测试,探究了 BFC、BFCC 和 BFCA 的孔隙结构特征。相比之下,BFC 和 BFCC 显示出极低的 N_2 吸附能力,分别为 0.6 和 258.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 小的比表面积(图 4-5 (d-e))。然而,从 N_2 吸附脱附等温线(图 4-5 (d-e))可以看出,BFCA 均表现出混合的 I/IV 型吸附等温线特征,在 $P/P_0 < 0.1$ 时 N_2 吸附量显著增加,滞留环在 $0.35 < P/P_0 < 0.95$,表明 BFCA 中孔和微孔共存。这一结果与 SEM 图像中大孔的观察结果共同证明了 BFCA 中的分级结构的实现,其中微孔增大了界面面积以积累电荷,而介孔/大孔缩短了离子扩散路径以减小传质阻力。通过仔细比较 N_2 吸附/脱附等温线,可以发现 BFCA 在相对较低的压力下具有相似的 N_2 吸收,但滞留环大于 BFCA-a 和 BFCA-b,这意味着 BFCA 中的中孔更丰富,这一点通过孔径分布曲线(图 4-5 e)得到了进一步验证。BFCA 的更详细结构特征总结于表 4-1 中,其中 BFCA 表现出约 3000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 的相似 S_{BET} 和约

$0.93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 的相似 V_{Micro} ，但 BFCA 具有最大的 $1.93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 的 V_{Total} ，其由介孔结构主导，这可能有利于离子传输以提高倍率性能和高功率输出。因此，可以通过改变炭化温度来调节具有适当孔隙率的分级多孔结构。

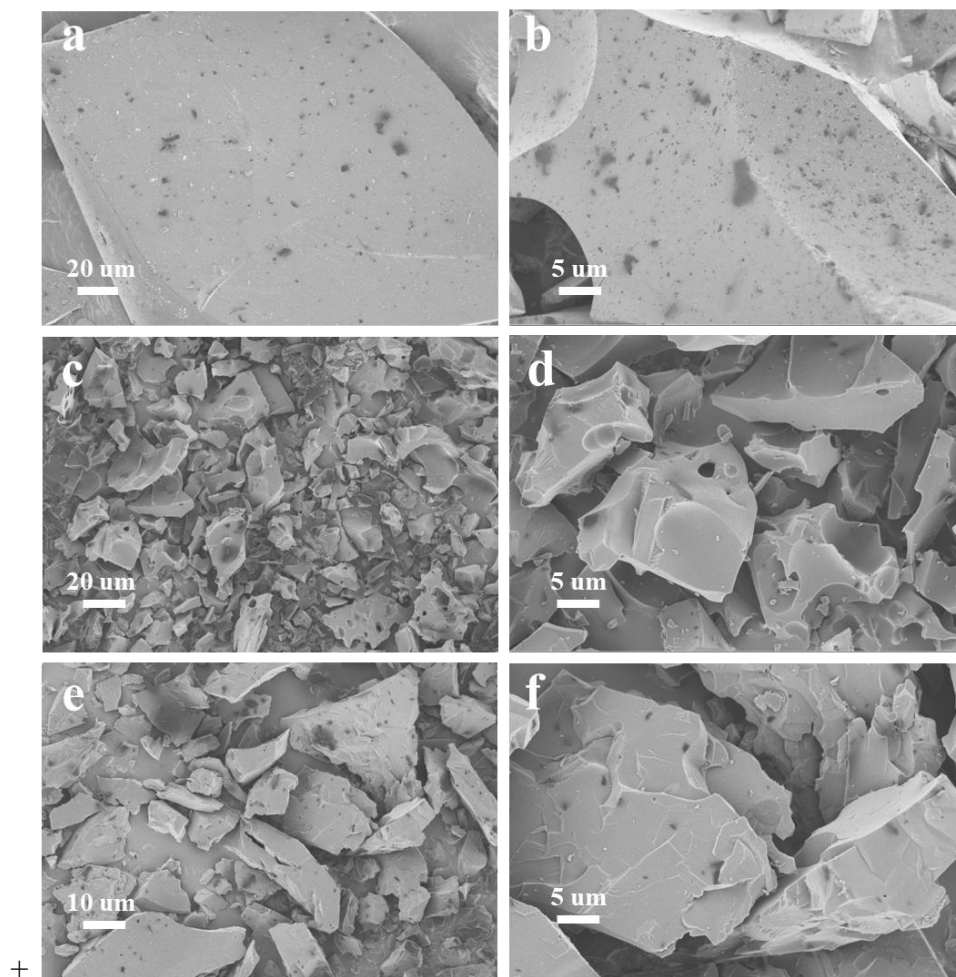


图 4-3 (a) BFC-a 的 SEM 图，(b) BFC-b 的 SEM 图，(c, d) BFCA-a 的 SEM 图，(e, f) BFCA-b 的 SEM 图。

Fig. 4-3 SEM images of (a) BFC-a and (b) BFC-b; SEM images of (c, d) BFCA-a and (e, f) BFCA-b.

表 4-1 制备材料的结构特性数据

Table 4-1 The structure properties of as-prepared materials.

Materials	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{Total}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
BFCA-a	3139.2	1295.9	1.74	0.97
BFCA	3224.9	1257.6	1.93	0.93
BFCA-b	2993.2	1291.5	1.71	0.91

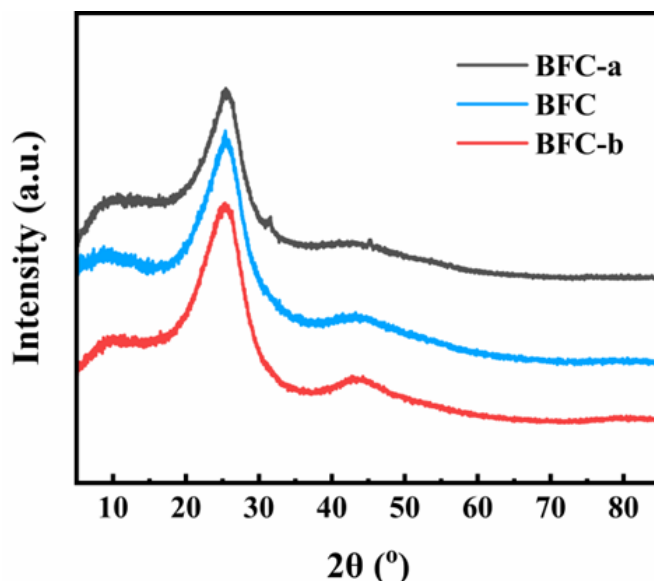


图 4-4 羽毛球在不同温度下碳化的 XRD 图谱

Fig. 4-4 The XRD patterns of badminton feature carbonized at different temperatures.

通过 XPS 分析了所制备的 BFC、BFCC 和 BFCA 的表面化学组成和相应的化学状态（图 4-5 (f-i)），证明了在羽毛衍生碳中 N 和 O 杂原子共掺杂的实现，与元素分析仪的数据一致（表 4-2）。此外，氮掺杂的成功应用，实现了以富含蛋白质的羽毛为碳前驱体的设计。羽毛衍生碳中的 N 和 O 杂原子含量总结在表 4-3 中，其中 BFCA 中的 N 含量低于 BFC 和 BFCC 中的 N 含量，但 O 含量高于 BFC 和 BFCC 中的 O 含量，这归因于 KOH 活化不仅减少了碳骨架中的 N 含量，而且还将 O 杂原子引入到碳骨架中，在 BFCA 中，BFCA 具有最高的 N 含量，为 3.05 at.%，且具有 12.89 at.% 的相对较高的 O 含量。对于 BFCA，高分辨率 C 1s 能谱（图 4-5 (g)）在~284.6 eV、~285.3 eV、~286.7 eV 和~290 eV 处拟合为四个峰，分别对应于 sp^2 C、 sp^3 C、C-N/C-O 和 $\pi-\pi^*$ [137]。高分辨 N 1s 能谱（图 4-5 (i)）在~398.5 eV、~400 eV 和~401.5 eV 拟合为三个单独的信号，分别为吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N [111]，其对电化学性能做出不同贡献：(i) 吡啶 N 的低能带，与六元环中的两个 C 原子偶联，有利于 Zn^{2+} 的捕获和电子传输 [17, 139]；(ii) 吡咯 N 的缺陷特征，位于五边形结构中，产生更多的活性位点用于高功率输出 [130, 139]；(iii) 石墨 N 具有石墨 sp^2 性质，与三个 C 原子连接，改善电子导电性和电荷迁移率 [73, 140]。因此，三个 N-官能团的协同作用可以同时实现大的能量存储能力和高倍率性能。由此可以得到生物质中的固有 N 源实现了了羽毛衍生碳的碳骨架中结构 N 自掺杂，这可能导致循环

稳定性十分优异。在高分辨率 O 1s 能谱(图 4-5 (h))中,拟合的三个峰分别在~531.5 eV、~533.3 eV 和~536.8 eV 对应 C-O、C=O 和 COOR,这可以改善材料表面亲水性,提高离子传输速率,并增加有效比表面积以实现高能量存储^[73, 166, 174]。对水系电解质的润湿性极大地影响了电极内的离子扩散/传输。通过水接触角(WCA)测量对其进行了分析(图 4-6)。其中 BFC、BFCC、BFCA-a、BFCA 和 BFCA-b 的 WCA 值分别为 128.6°、90.5°、63.3°、46.8°和 50.8°。在所有的 BFCAs 中, BFCA 表现出最佳的亲水性,推测其为以介孔为主的分级多孔结构、丰富的 N/O 共掺杂的最高的 N 含量的羽毛衍生碳材料。通过比较 BFC、BFCC 和 BFCA 的孔隙率、杂原子含量和 WCA, BFCA 具有良好亲水性和良好的孔隙率,但 N 和 O 杂原子的总含量相对较低,这表明在活化过程中产生的多孔结构可以促进质量传输和吸附,导致亲水性更好^[73, 114, 166]。总而言之, N/O 杂原子在 BFCAs 中的共掺杂使表面静电势不平衡并增强表面极性,有助于通过可逆氧化还原反应补充活性位点以增加赝电容,而且极好亲水性有助于获得更大的有效比表面积以储存能量和电荷快速转移动力学。鉴于上述特征,具有可控比表面积和孔隙率的分级多孔结构、N/O 共掺杂和优异的润湿性可以使不同炭化温度合成的 BFCAs 具有优异的能量储存能力。在 BFCAs 中具有分级多孔结构,具有相似的表面积但富含中孔,最高的 N 含量自掺杂,以及对水系电解质的最高亲水性,被期望提供优异的比容量、倍率性能、能量密度和功率密度。

表 4-2 基于元素分析的所制备材料的元素组成 (wt%)

Table 4-2 The elemental compositions of as-prepared materials based on elemental analysis (wt%).

Materials	O	N
BFC	13.89	12.98
BFCC	17.29	10.17
BFCA-a	15.26	2.14
BFCA	13.98	2.74
BFCA-b	13.34	1.88

表 4-3 XPS 能谱测定的制备材料中的元素含量

Table 4-3 The element content in the as-prepared materials determined by XPS spectra.

Materials	Element content (at%)	
	O	N
BFC	10.93	11.02
BFCC	11.85	8.07
BFCA-a	15.55	2.61
BFCA	12.89	3.05
BFCA-b	10.45	2.44

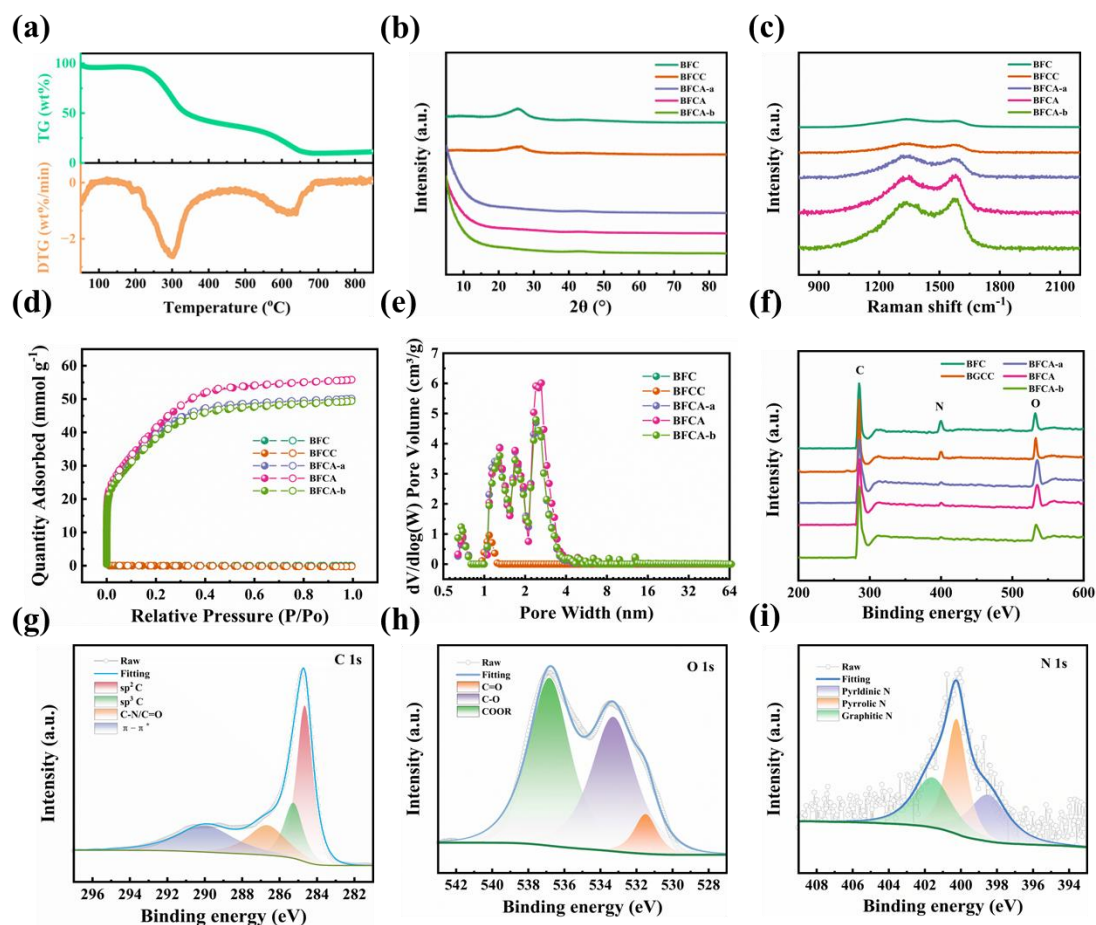


图 4-5 (a) 在 50 mL min^{-1} 的氮气流中以 $5^\circ \text{C min}^{-1}$ 的加热速率测量羽毛的 TG 和 DTG 曲线, (b) XRD 图谱, (c) 所制备材料的拉曼光谱, (d) BFCA 的 N_2 吸附/解吸等温线, (e) 孔径分布曲线, (f) 制备材料的全 XPS 图谱, BFCA 的 (g) C 1s、(h) O 1s、(i) N 1s 的高分辨率 XPS 能谱。

Fig. 4-4. (a) TG and DTG curves of badminton feather measured at a heating rate of $5^\circ \text{C min}^{-1}$ in a

nitrogen flow of 50 mL min^{-1} , (b) XRD patterns, (c) Raman spectra of as-fabricated materials. (d) N_2 adsorption/desorption isotherm of as-synthesized BFCA, (e) pore size distribution profile, (f) Full XPS spectra of as-fabricated materials. High resolution XPS spectra of (g) C 1s, (h) O 1s, (i) N 1s for as-synthesized BFCA.

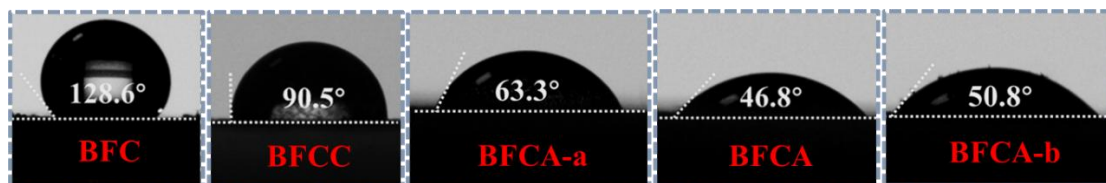


图 4-6 水滴在制备材料上的接触角

Fig 4-6. Contact angles of a water droplet on as-produced materials.

4.3.2 扣式 ZIHSCs 器件的电化学性能

利用羽毛球羽毛中固有的蛋白质成分,通过炭化和 KOH 辅助活化的方法制备了具有良好亲水性的 N/O 共掺杂多级多孔碳。基于上述特性,通过使用 BFCA 基阴极和锌箔阳极,以 $2 \text{ M Zn}_2\text{SO}_4$ 水溶液作为电解质,并使用 Whatman 隔膜隔离阴极和阳极,构建了水性 ZIHSCs 器件(图 4-1)。为了进行性能比较,还组装了 Zn//BFC、Zn//BFCC、Zn//BFCA-a 和 Zn//BFCA-b 的水系 ZIHSCs 器件。如图 4-7 (b) 所示,在 10 mV s^{-1} 的扫描速率下,在 CV 曲线中观察到有氧化还原峰的扭曲矩形,(由 N/O 共掺杂的氧化还原反应引起),这表明电容是由双层电容和赝电容共同组成^[161, 167]。此外,没有检测到指示 O 和 H 形成的可见峰进一步表明,所构造的 ZIHSCs 器件可以在 0.2 V 至 1.8 V 的电压范围内良好工作^[16]。通过比较 Zn//BFC、Zn//BFCC 和 Zn//BFCA 的循环伏安曲线,发现 Zn//BFCA 具有较大的包围面积,说明了多孔结构在电极材料中的重要作用。结果表明,Zn//BFCA 具有比其他 ZIHSCs 更大的包围面积,表明其具有更好的储能性能。不同 ZIHSCs 器件在 0.1 至 100 A g^{-1} 的极宽电流密度范围内的倍率性能如图 4-7 (a) 所示,其中所有 ZIHSCs 器件均表现出具有高库仑效率的稳态充电/放电容量,这表明所制备的 BFCAs 具有高度的电化学可逆性。特别地,Zn//BFCA 在 0.1 A g^{-1} 时表现出 225.3 mAh g^{-1} 的优异比容量,即使电流密度放大 1000 倍仍保持 73.8 mAh g^{-1} (100 A g^{-1}),高于 Zn//BFCA-a (在 0.1 A g^{-1} 时为 189.4 mAh g^{-1} ,在 100 A g^{-1} 时为 59.4 mAh g^{-1}) 和 Zn//BFCA-b (在 0.1 A g^{-1} 时 193.0 mAh g^{-1} ,在 100 A g^{-1} 时为 70.2 mAh g^{-1})。从 0.1 到 100 A g^{-1} 的高

容量存储清晰地表明了高电流速率密度下的稳定的碳骨架结构。通过将电流密度依次从 100 返回到 1 A g^{-1} 和 0.2 A g^{-1} , Zn//BFCA-a、Zn//BFCA 和 Zn// BFCA-b 在 1 A g^{-1} 下的恢复容量分别为 124.8 mAh g^{-1} 、 159.0 mAh g^{-1} 、 126.7 mAh g^{-1} 和在 0.2 A g^{-1} 时为 148.0 mAh g^{-1} 、 186.8 mAh g^{-1} , 148.4 mAh g^{-1} , 与 1 A g^{-1} 时的初始电容 126.9 mAh g^{-1} 、 160.7 mAh g^{-1} 、 129.9 mAh g^{-1} 和 0.2 A g^{-1} 时的初始电容 159.8 mAh g^{-1} 、 197.2 mAh g^{-1} 、 160.6 mAh g^{-1} 相比, 损耗可忽略不计。进一步证明了 BFCAs 构建的阴极材料在储能过程中的高度可逆性。BFCA 构成的 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下的对称 GCD 分布 (第 2 次循环), 0.2 A g^{-1} (第 12 次循环), 0.5 A g^{-1} (第 22 次循环), 1 A g^{-1} (第 32 次循环), 2 A g^{-1} (第 42 次循环), 3 A g^{-1} (第 52 次循环), 4 A g^{-1} (第 62 次循环), 5 A g^{-1} (第 72 次循环), 7 A g^{-1} (第 82 次循环), 10 A g^{-1} (第 92 次循环)、 14 A g^{-1} (第 102 次循环)、 20 A g^{-1} (第 112 次循环)、 50 A g^{-1} (第 122 次循环)、 70 A g^{-1} (第 132 次循环) 和 100 A g^{-1} (第 142 次循环) (图 4-7 (a)) 进一步证实了 BFCAs 构建的阴极材料在储能过程中高度可逆的充电/放电转换。得益于超高容量、出色的倍率性能和 0.2 至 1.8 V 的宽电压窗口, Zn//BFCA 器件在 0.1 A g^{-1} 时的最大能量密度为 201.4 Wh kg^{-1} , 功率密度为 112.0 W kg^{-1} , 在 100 A g^{-1} 时的最大能量密度为 48.4 Wh kg^{-1} , 功率密度为 83.6 kW kg^{-1} 。高于 Zn//BFCA-a (166.1 Wh kg^{-1}) 和 Zn//BFCA-b (168.4 Wh kg^{-1}) (图 4-7 (d))。如表 4-4 所总结, 这些数据超过了之前报告的基于的绝大多数水系 ZIHSCs 器件, BN-ZIC-3 ($115.7 \text{ Wh kg}^{-1}/711.6 \text{ W kg}^{-1}$)^[161], PZCA ($107.3 \text{ Wh kg}^{-1}/750 \text{ W kg}^{-1}$)^[166], HHPC-6 ($117.6 \text{ W kg}^{-1}/160 \text{ Wh kg}^{-1}$)^[167], CSGC-700 ($111.1 \text{ Wh kg}^{-1}/100 \text{ W kg}^{-1}$)^[84], LDC ($86.8 \text{ Wh kg}^{-1}/382.1 \text{ W kg}^{-1}$)^[17], WC-6 ZnN-12 U ($109.5 \text{ Wh kg}^{-1}/255 \text{ W kg}^{-1}$)^[73], MEHC-3 ($106.4 \text{ Wh kg}^{-1}/160 \text{ W kg}^{-1}$)^[175], NHCNbs-6 ($109 \text{ Wh kg}^{-1}/160 \text{ W kg}^{-1}$)^[176], PHCA ($129.3 \text{ Wh kg}^{-1}/1000 \text{ W kg}^{-1}$)^[177], HPC ($118.0 \text{ Wh kg}^{-1}/77.4 \text{ W kg}^{-1}$)^[178], BC-CNa ($48.3 \text{ Wh kg}^{-1}/77 \text{ W kg}^{-1}$)^[179], OLCK 4 ($94.3 \text{ Wh kg}^{-1}/391 \text{ W kg}^{-1}$)^[180], NPCN 750 ($143 \text{ Wh kg}^{-1}/71.6 \text{ W kg}^{-1}$)^[56]、3DPC ($156 \text{ Wh kg}^{-1}/400 \text{ W kg}^{-1}$)^[181]、NSPCN-800 ($59.0 \text{ Wh kg}^{-1}/62.1 \text{ W kg}^{-1}$)^[182]和 PCN-2 ($119 \text{ Wh kg}^{-1}/160 \text{ W kg}^{-1}$)^[183]。

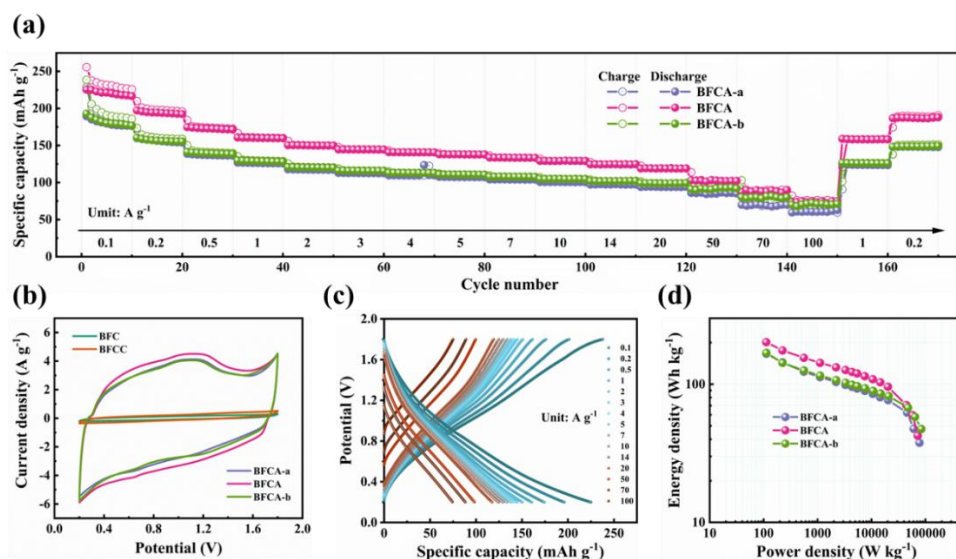


图 4-7 (a) 在 0.1 至 100 A g⁻¹ 的不同电流密度下的倍率性能, (b) BFC、BFCC、BFCA-a、BFCA、BFCA-b 材料在 10 mV s⁻¹ 下的 CV 曲线, (c) Zn//BFCA 器件在 0.1 至 100 A g⁻¹ 电流密度范围内的 GCD 曲线, (d) Ragone 图。

Fig. 4-7 (a) Rate performances at different current densities from 0.1 to 100 A g⁻¹, (b) CV curves at 10 mV s⁻¹ of as-fabricated materials, (c) GCD curves of Zn//BFCA device at a current density range from 0.1 to 100 A g⁻¹ (d) Ragone plots.

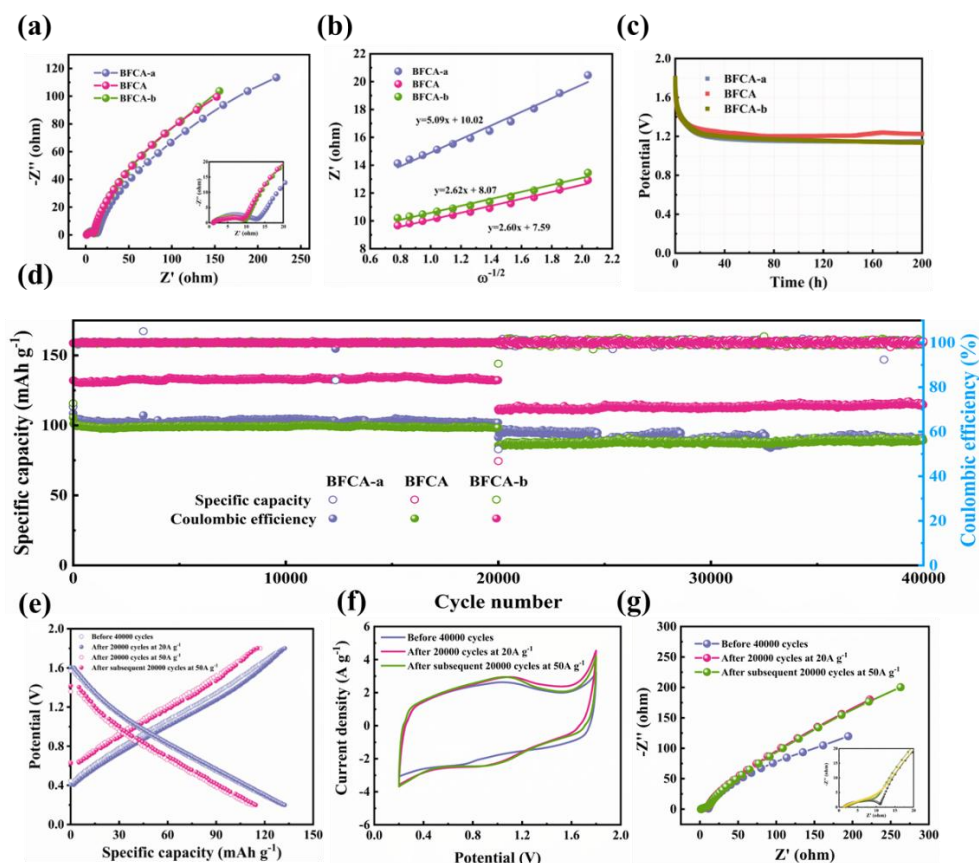


图 4-8 (a) Nyquist 图, (b) 低频区 Z' 值与 $\omega^{-1/2}$ 的拟合图, (c) 自放电行为, (d) 基于 BFCA 的 ZIHSCs 的循环稳定性和库仑效率在前 20000 个循环中为 20 A g^{-1} , 然后在接下来的 20000 个循环中将为 50 A g^{-1} , (e, f, g) 循环前后 GCD, CV, EIS 曲线

Fig. 4-8. (a) Nyquist plots, (b) The fitting plots of Z' value vs $\omega^{-1/2}$ at the low frequency zone, (c) Self-discharge behaviors, (d) Cycling stability and Coulombic efficiency of BFCA-based ZIHSCs at 20 A g^{-1} in the first 20,000 cycles and then at 50 A g^{-1} in the next 20,000 cycles, (e, f, g) CV curves at 5 mV s^{-1} 、Nyquist and GCD Zn//BFCA device before and after the initial 20000 cycles at 20 A g^{-1} and then the next 20000 cycles at 50 A g^{-1} .

为了详细了解 BFCA 构建的 ZIHSCs 的离子和电荷迁移行为, 进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 如图 4-8 (a) 中的 Nyquist 图, 其中在低频区斜率较大和在高频区的小波形的轮廓揭示了正极材料中的离子扩散过程快速和电荷转移电阻小。在实轴处的较小截距和圆的直径分别表示本征欧姆电阻 (R_s) 和电荷转移电阻 (R_{ct})。通过计算, Zn//BFCA-a、Zn//BFCA 和 Zn//BFCA-b 的 R_s 和 R_{ct} 值分别为 1.24、1.12、1.06 Ω 和 11.55、7.84、8.62 Ω 。通过拉曼光谱和 WCA 分析, 可以发现, 样品的 R_s 和 R_{ct} 值的变化趋势分别与 I_D/I_G 和 WCA 值的变化趋势呈正相关, 这充分证实了石墨化程度越高, 导电性越强, 电子传输越快; 亲水性越好, 离子扩散越快。在低频区域, 其扩散尾与实轴形成 45° 角斜率线代表瓦尔堡扩散阻力 (R_w), 其反映了正极材料内的离子扩散阻力。瓦尔堡系数 (σ) 与瓦尔堡扩散系数呈负相关, 一般用于评价 R_w ^[183, 184]。由 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性关系斜率来确定的 BFCA-a、BFCA 和 BFCA-b 的 σ 值分别为 5.09、2.60 和 2.62 (图 4-8 (b)), BFCA 的最小 σ 值与相应的最大瓦尔堡扩散系数表明了快速离子扩散动力学。结果表明, BFCA 具有最小电荷转移速率和离子扩散电阻, 本征欧姆电阻很小, 再次证明了其优异的电化学性能。图 4-8 (c) 可以看出基于 BFCA 器件在完全充电至 1.8V 之后的抗自放电行为, 其中 Zn//BFCA 器件在初始阶段呈现出明显的电压降, 但即使在 200 小时自放电之后仍然保持相对高的 1.23 V 的电压, 高于 Zn//BFCA-a 的电压 (1.15 V) 和 Zn//BFCA-b (1.13 V), 表现出出色的抗自放电性能, 具有 68.3% 的电压保留率和 2.9 mV h^{-1} 自放电速率。最后, 通过连续的 40, 000 次循环的恒电流充放电测试来评估 BFCA 构造的器件的长循环寿命, 其中包括 20 A g^{-1} 的前 20, 000 次循环和 50 A g^{-1} 的后 20, 000 次循环 (图 4-8 (d))。特别地, Zn//BFCA 在 20 A g^{-1} 下的前 20, 000 次循环后达到了 122.3 mAh g^{-1} 的高容量, 容量保持率为 100.3% (图 4-8 (e)), 库仑效率接

近 100%，高于 Zn//BFCA-a 和 Zn//BFCA-b 的容量保持率，分别为 95.8%和 97.1%。此外，即使在 50 A g^{-1} 的恒定电流密度下持续 20,000 次循环后， 101.5 mAh g^{-1} 的初始容量也略微上升至 104.4 mAh g^{-1} 的高容量（图 4-8 (e)），库仑效率接近 100%，进一步验证了 BFCA 在快速充放电过程中的结构稳定性。此外，循环测试前后，在 5 mV s^{-1} 的 CV 曲线（图 S11 a）和 Nyquist 曲线（图 4-8 (f-g)）中未检测到明显变化，满足 Zn//BFCA 器件优异的循环稳定性。

为了进一步探索 BFCA 组装的器件中的 Zn^{2+} 存储动力学，在 $3\text{-}300 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫描速率范围内测试 CV 曲线（图 4-9 (a) (d) (g)）。通过清晰的观察，基于 BFCA-a、BFCA 和 BFCA-b 的 ZIHSC 的 CV 曲线即使在 300 mV s^{-1} 的高扫描速率下仍呈现类矩形形状，但变形程度 $\text{BFCA-a} > \text{BFCA-b} > \text{BFCA}$ ，包围面积为 $\text{BFCA-a} < \text{BFCA-b} < \text{BFCA}$ ，这再次证明了 BFCA 的快速动力学和显著的 Zn^{2+} 存储能力。此外，将阴极峰值电流 (i) 和扫描速率 (v) 绘制到幂律方程 $\log i = b \log v + \log a$ 中，在 $3\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫描速率范围内的 CV 曲线来评价所制备的 BFCA 基正极的动力学，其中 a 和 b 是可变参数，根据拟合线的斜率计算 b ($0.5 < b < 1$) [17, 161, 185]。当 b 值接近 0.5 时，储能过程以扩散控制为主，当 b 值接近 1 时，储能过程以电容控制为主。因此，可以从图 4-9 (b) (e) (h) 中看出，BFCA-a、BFCA 和 BFCA-B 的 b 值分别为 0.862 ± 0.002 、 0.899 ± 0.005 和 0.869 ± 0.003 ，当 b 值在 0.5-1.0 的范围内，这证实了扩散行为和电容行为的共存，而较大的 b 值则揭示了 Zn^{2+} 存储过程是以电容控制过程为主。此外， b 值的变化趋势与亲水性的变化趋势呈正相关，结合容量的变化趋势相似且表面积相似，证明较好的亲水性可以促进离子扩散，增大 Zn^{2+} 积累的有效比表面积。通过公式 $i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2$ 量化扩散和电容贡献，其中 $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别表示电容贡献和扩散贡献 [17, 161, 185]。如图 4-9 (c) (f) (i)，将扫描速率从 3 mV s^{-1} 增加到 50 mV s^{-1} ，由 BFCA 构建的所有 ZIHSCs 的电容贡献逐渐增加，进一步揭示了高扫描速率下电容控制机制和快速电化学动力学的性质。因此 Zn//BFCA 卓越的电化学性能可归因于以下多因素的协同作用：具有高比表面积的分级多孔结构及优化的孔径分布，高含量 N/O 共掺杂与结构 N 嵌入特性，以及优化的电极润湿性。这种独特组合不仅通过增大有效比表面积提供了丰富的活性位点以增强电荷存储能力，并通过引入额外赝电容效应实现高容量与高能量密度；同

时构建了更短且高效的离子/电子传输路径，从而显著提升动力学性能以实现优异倍率性能与高功率密度；加之稳固的结构设计更确保了器件在长期循环中的超强稳定性。这些优异的电化学数据进一步证明，以天然富含蛋白质的羽毛球羽毛为前驱体制备的 N/O 共掺杂亲水性分级多孔碳材料，是可再生能源存储领域中极具潜力的电极材料。

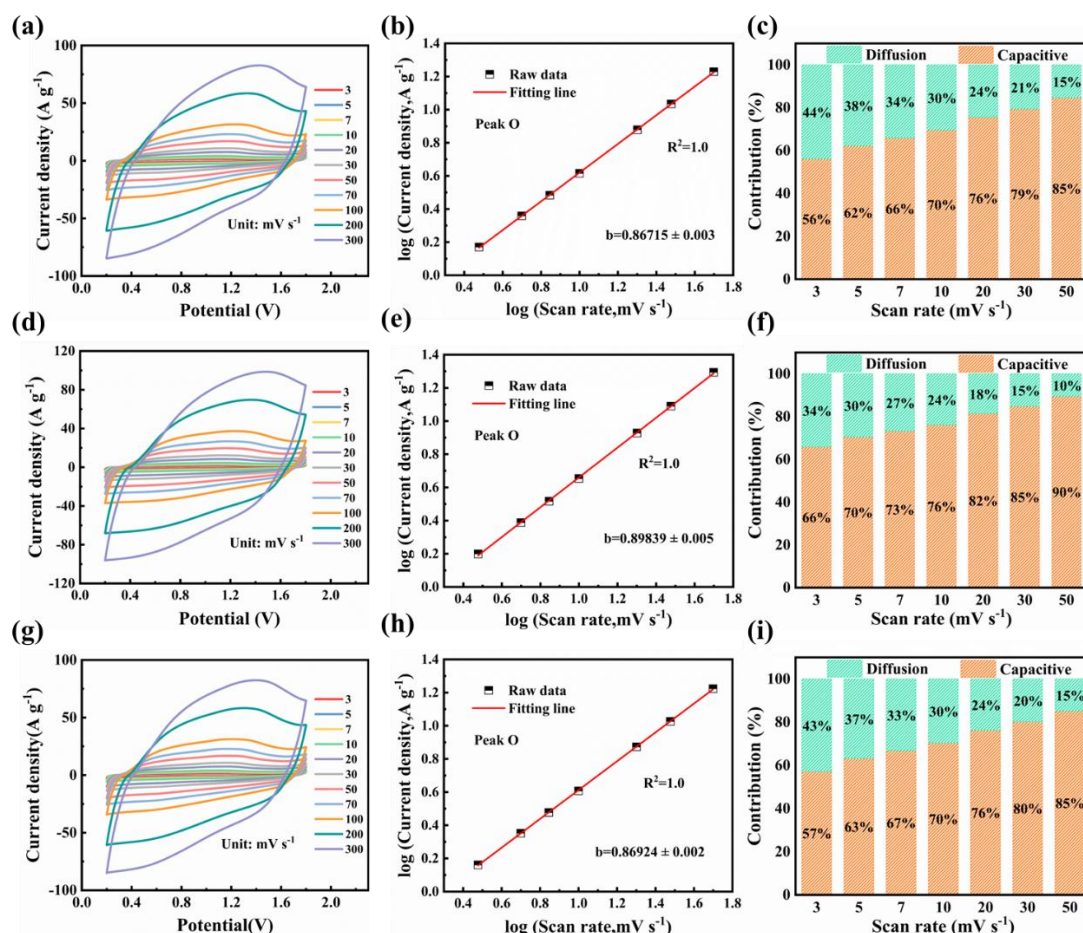


图 4-9 (a) 扫描速率范围为 3 至 300 mV s⁻¹ 的 CV 曲线, (b) 对数 i 与对数 v 的拟合图, 以及 (c) Zn//BFCA-a 在 3 至 50 mV s⁻¹ 的不同扫描速率下的归一化容量贡献。(d) 扫描速率范围为 3 至 300 mV s⁻¹ 的 CV 曲线, (e) 对数 i 与对数 v 的拟合图, 以及 (f) Zn//BFCA-b 在 3 至 50 mV s⁻¹ 的不同扫描速率下的归一化容量贡献。

Fig. 4-9 (a) CV profiles in the scan rate range of 3 to 300 mV s⁻¹, (b) The fitting plot of log i vs log v and (c) Normalized capacity contributions at different scan rates from 3 to 50 mV s⁻¹ of Zn//BFCA-a. (d) CV profiles in the scan rate range of 3 to 300 mV s⁻¹, (e) The fitting plot of log i vs log v and (f) Normalized capacity contributions at different scan rates from 3 to 50 mV s⁻¹ of Zn//BFCA. (g) CV profiles in the scan rate range of 3 to 300 mV s⁻¹, (h) The fitting plot of log i vs log v and (i) Normalized capacity contributions at different scan rates from 3 to 50 mV s⁻¹ of Zn//BFCA-b.

4.4 本章小结

本章通过简捷的方法成功将富含蛋白质的羽毛球羽毛转化为 N/O 共掺杂亲水性分级多孔碳材料(BFCA)。经优化的 BFCA 具备超高比表面积的分级多孔结构、以介孔为主的孔径分布、高含量 N/O 共掺杂特性以及优异的水系电解质润湿性,从而赋予锌离子混合超级电容器(ZIHSCs)多重性能优势:一方面,其构建的短程高效电荷传输路径可支撑快速充放电以实现高功率输出;另一方面,丰富的界面活性位点为 Zn^{2+} 存储提供充足空间,从而获得高能量密度。得益于这些协同优势,基于 BFCA 组装的水系 ZIHSC 展现出卓越的电化学性能:在 0.1 A g^{-1} 电流密度下具有 225.3 mAh g^{-1} 的超高比容量,即使电流密度放大 1000 倍至 100 A g^{-1} 时仍保持 73.8 mAh g^{-1} 的比容量(容量保持率显著,倍率性能优异),能量密度与功率密度分别达到 201.4 Wh kg^{-1} 和 83.6 kW kg^{-1} 。尤为突出的是,该器件在 50 A g^{-1} 的超高电流密度下循环 40,000 次后容量仍无衰减,表现出极长的循环稳定性。这些优异性能充分表明,通过合理利用生物质废弃物的固有成分特性,可将其作为高性能碳前驱体用于先进储能材料的开发,为可持续能源存储技术提供了创新解决方案。

除了通过分级多孔结构与杂原子掺杂提升 ZIHSCs 性能外,构建石墨化结构可建立电子传输的快速通道,显著增强动力学特性以实现高功率输出与优异倍率性能。基于前两章无定形分级多孔碳材料的研究积累,下一章创新性引入石墨化调控策略。通过碳源的本征组分,保留其原始特性,促进石墨结构的合成。

表 4-4 不同组装方式组装的水性 ZIHSCs 的电化学性能比较

Table 4-4 Comparison of electrochemical properties of aqueous ZIHSCs assembled by diverse carbon-based cathodes.

Materials	Electrolyte	Current density / A g ⁻¹	Specific capacity / mAh g ⁻¹	Capacity retention / % /Current density range / A g ⁻¹	Energy density / Wh kg ⁻¹	Power density / W kg ⁻¹	Ref.
BN-ZIC-3	2 M ZnSO ₄	1	162.6	45.0%/1-10	115.7	711.6	[161]
PZC-A750	1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.25	124	65.9%/0.25-20	107.3	382.1	[166]
HHPC-6	2 M ZnSO ₄	0.2	147	48.3%/0.2-50	117.6	160	[167]
CSGC-700	2 M ZnSO ₄	0.1	138.8	61.7%/0.1-20	111.1	100	[84]
LDC	1 M ZnSO ₄	0.5	127.7	33.5%/0.5-20	97.6	382.1	[17]
WC-6ZnN-12U	2 M ZnSO ₄	0.1	111	57.6%/0.1-3	109.5	255	[73]
MEHC-3	2 M ZnSO ₄	0.2	132.9	49.1%/0.2-50	106.4	160	[175]
N-HCNbs-6	2 M ZnSO ₄	0.2	136.2	49.0%/0.2-50	109	160	[176]
PHCA	2 M ZnSO ₄	1	143.7	56.1%/1-20	129.3	1000	[177]
HPC	2 M ZnSO ₄ with 1 M Na ₂ SO ₄	0.2	204	49.5%/0.2-5	118	77.4	[178]
BC-CNa	2 M ZnSO ₄	0.2	51.4	39.9%/0.2-3	48.3	77.0	[179]
OLCK4	ZnSO ₄	0.3	121.7	40%/0.3-20	94.3	391	[180]
NPCN ₇₅₀	1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.1	204.7	62.8/0.1-10	143	71.6	[56]
3DPC	2 M ZnSO ₄	0.5	194	53%/0.5-30	156	400	[181]
NSPCN-800	2 M ZnSO ₄	0.1	95.2	68.4%/0.1-5	59	62.1	[182]
PCNs-2	1 M ZnSO ₄	0.2	149	50.3%/0.2-20	119	160	[183]
BFCA	2 M ZnSO₄	0.1	225.3	32.8%/0.1-100	201.4	112	This work

第5章 基于废弃丁腈手套构筑 N/O 共掺杂部分石墨化分级多孔碳

5.1 引言

为应对当前经济加速增长与化石能源资源有限、环境污染加剧之间的矛盾，开发绿色可靠的能源供应系统势在必行^[72, 94, 186-191]。ZIHSCs 成功整合了超级电容器的高功率输出特性与电池的高能量密度优势，被视为下一代储能技术的理想候选方案^[96, 155-157, 192, 193]。ZIHSCs 具有低成本、高安全性、宽电位窗口、长循环寿命和高能量容量等综合优势^[87, 158, 159, 161]。在众多阴极材料中，多孔碳材料因其发达的孔隙结构、高比表面积、优异导电性及化学/热稳定性，已成为能源存储与转换领域备受青睐的电极材料^[67, 162-165]。然而，传统碳材料普遍存在的孔径分布范围狭窄、导电性欠佳及亲水性不足等问题，导致活性位点利用率低下且电化学动力学迟滞，最终造成 ZIHSCs 器件的储能性能低于理论预期^[17, 84, 166, 168, 194-196]。

研究证实构建分级多孔结构可通过增强电解质离子的扩散与可及性来提升电荷存储能力^[67, 87, 155]。普遍认为，微孔能够提供高比表面积以促进界面反应和离子捕获，而相互连通的介孔/大孔则作为离子缓冲库发挥作用：一方面缩短离子扩散距离以加速电解质向微孔内部的渗透，另一方面为材料提供机械支撑以保障长期循环稳定性。基于此，研究者开发了多种策略（如化学/物理活化多步法、多尺度模板辅助法或金属盐熔融法）来构建具有高比表面积的分级多孔碳材料。除结构优化外，向碳骨架中引入多种杂原子（如 B、N、O、P、S）是提升 ZIHSC 器件电化学性能的另一有效途径。杂原子掺杂可通过调控表面极性增强碳材料与极性电解质离子的界面相容性，从而加速离子传输、扩大有效反应界面，并诱导 Zn^{2+} 化学吸附相关的赝电容反应，进而提升整体储能性能^[73, 84, 164, 173]。在杂原子掺杂工艺中，通常需使用含杂原子的化学试剂（如尿素、三聚氰胺、硼酸、硫脲、植酸）甚至涉及危险化学反应。除了通过分级多孔结构与杂原子掺杂提升 ZIHSCs 性能外，构建石墨化结构可建立电子传输的快速通道，显著增强动力学特性以实现高功率输出与优异倍率性能^[84, 111, 197-199]。目前，石墨化结构的形成常需依赖过渡金属催化石墨

化或高温热处理工艺。总体而言，研究者致力于同时实现碳材料的分级孔隙、杂原子掺杂与石墨化结构的三重优化。然而，现有合成方法普遍依赖高温后处理、多种模板及含杂原子化学试剂，导致工艺复杂、产率低、成本高、耗时久且环境污染严重^[163, 175, 177, 200-203]。因此，大规模制备兼具多杂原子掺杂、分级多孔结构与石墨化特性的碳材料仍面临重大挑战。

本章以废弃一次性蓝色丁腈手套为碳源，通过碳化-KOH 活化两步策略（如图 5-1 所示），成功制备出 N/O 共掺杂的部分石墨化分级多孔碳材料（NGCA）。系统表征分析发现，所得 NGCA 材料兼具分级多孔结构（多级孔道互联贯通）、超高比表面积（ $2849.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）、石墨化晶格特征及 N/O 共掺杂特性，并展现出优异的亲水润湿性。这种结构-组分协同效应不仅提供了丰富的活性位点以实现高能量密度存储，还建立了快速的电荷与离子传输通道以支撑高功率输出。基于 NGCA 组装的水系 ZIHSCs 展现出卓越的电化学性能：在 0.1 A g^{-1} 电流密度下具有 257.9 mAh g^{-1} 的超高比容量，即使电流密度放大 500 倍至 50 A g^{-1} 时仍保持 117.4 mAh g^{-1} 的比容量；最大能量密度与功率密度分别达到 226.5 Wh kg^{-1} 和 47.1 kW kg^{-1} ；在 20 A g^{-1} 大电流密度下循环 15,000 次后容量保持率仍达 97.8%，展现出超强循环稳定性。此外，所构建的准固态器件在可穿戴设备应用中同样表现优异： 0.1 A g^{-1} 下比容量高达 219.0 mAh g^{-1} ，能量密度达 186.7 Wh kg^{-1} ，同时具备良好的抗自放电特性与机械柔韧性。这些性能指标充分验证了将废弃高分子转化为高附加值储能碳材料的可行性，成功实现了“变废为宝”的绿色转化理念。

5.2 实验部分

5.2.1 N/O 共掺杂部分石墨化分级多孔碳的制备

本实验所用废弃聚合物为实验室收集的 Ammex 品牌（型号 XNFRT）一次性蓝色丁腈手套。具体制备流程如下（图 5-1）：首先，将收集的丁腈手套用蒸馏水清洗去除表面杂质，60℃ 烘干后剪切成碎片；随后，取 2.5 g 碎片置于管式炉中，在氮气气氛下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 500℃ 碳化 1 小时，得到碳化丁腈手套（记为 NGC）；接着，将 2.0 g NGC 与 6.0 g KOH（质量比 1:3）充分研磨混合后，在氮气保护下以 $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 700℃ 活化 2 小时；最后，将所得产物用 2 M HCl 水溶液和蒸馏水反复洗涤至中性，110℃ 干燥后获得丁腈手套衍生碳材料（记为 NGCA）。为对比研究，采用相同活化工艺但调整 NGC 与 KOH 质量比（1:2 和 1:4）制备的样品分别记为 NGCA-a 和 NGCA-b。

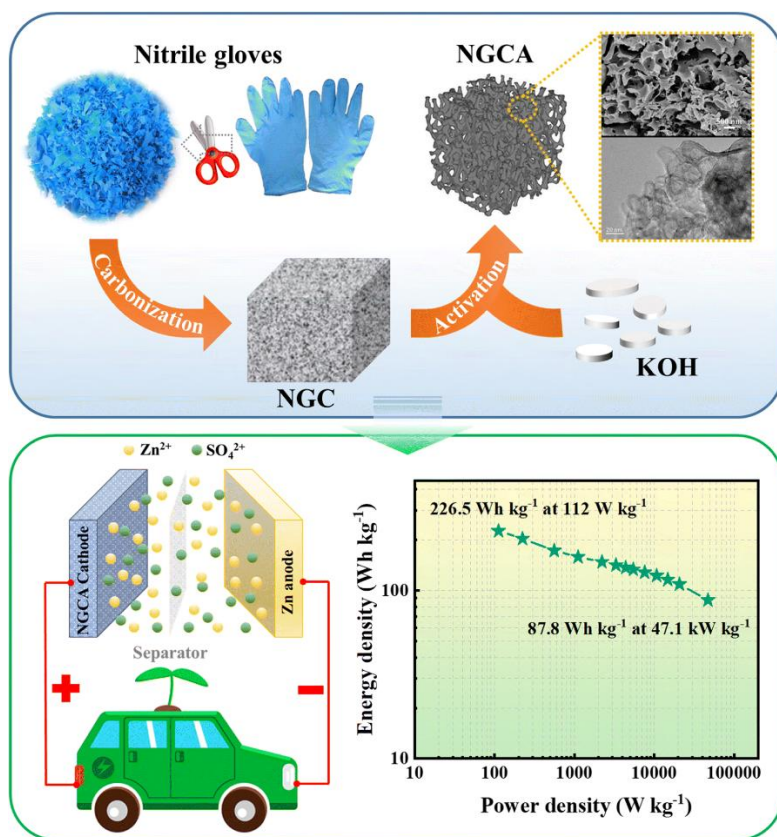


图 5-1. 废丁腈手套转化为具有分级多孔结构的 N/O 共掺杂石墨碳及其作为锌离子混合超级电容器阴极材料的应用示意图。

Fig. 5-1. Schematic diagram of the conversion of spent nitrile gloves to N/O co-doped graphitic carbon with structural hierarchy and its application as a cathode material for a Zn-ion hybrid supercapacitor.

5.3 结果与讨论

5.3.1 材料表征

废弃一次性蓝色丁腈手套的热解行为如图 5-5 (a) 所示。在 200°C 至 500°C 的热解温度范围内，仅观察到约 84.6 wt% 的质量损失，对应于丁腈橡胶的热分解过程。此外，500°C 以上未发现明显失重，表明丁腈橡胶已完全分解形成碳基质，这也是选择 500°C 作为碳化温度的原因。如图 5-1 所示，我们提出了回收丁腈手套在碳化及活化过程中可能的结构演变机制。丁腈手套作为丁腈橡胶的产物，其结构为含 C=C 键的长碳链与 C≡N 侧链基团组成的交联聚合物网络。在碳化过程中，丁腈橡胶分解生成碳、二氧化碳和水。其中部分碳原子从含 C=C 或 C≡N 键的碳链交联骨架中解离，原位结合形成石墨化结构；其余碳原子无序堆积形成无定形碳，最终形成部分石墨化碳材料。此外，-CN 基团分解为 C 和 N 原子，部分 N 原子仍保留在碳基质中，形成氮自掺杂碳材料。在高温活化过程中，KOH 与碳发生反应 ($6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$)，通过刻蚀作用构建多孔结构，同时将 O 原子引入碳骨架，最终获得具有分级多孔结构和氧掺杂的碳材料。通过扫描电子显微镜 (SEM) 初步分析了丁腈手套衍生的分级多孔碳的形态和微观结构如图 5-2 所示。为了进行比较，通过 SEM 观察了在 500°C 碳化的丁腈手套 (NGC)。如图 5-2 (a) 和 (b) 所示，NGC 显示出不均匀的块状结构，表面覆盖有颗粒状物质，没有明显的多孔结构。正如预期，活化过程生成了具有交联大孔/中孔的三维多孔网络，这归因于碳与 KOH 之间的蚀刻反应。由于 SEM 的分辨率有限，难以观察到微孔。从图 5-2 (c) 可以看出，NGCA-a 显示出一种多孔结构的混合形态，表面相对光滑。当 KOH/NGC 的质量比增加到 3 时，NGCA 显示出珊瑚状骨架，具有广泛互连的大孔/中孔 (图 5-2 (d) 和 (e))。EDS mapping (图 5-3) 表明，NGCA 中 C、N 和 O 元素均匀分布，表明实现了 N 和 O 的共掺杂，其中 N 元素来自丁腈手套，O 元素来自活化剂 KOH。然而，进一步增加 KOH/NGC 的重量比会导致多孔支架框架的部分破坏 (图 5-2

(f)，这归因于在较高 KOH/NGC 重量比下更剧烈的 KOH 蚀刻效应。此外，透射电子显微镜（TEM）图像（图 5-2 (g-i)）证实了大尺寸孔隙、中尺寸空腔和微尺寸孔隙的共存，表明实现了分级多孔结构。从图 5-2 (h) 和 (i) 的高分辨率 TEM 图像中，可以轻易找到大量排列良好的晶格条纹，对应于石墨烯结构。因此，通过活化过程，可以获得具有高表面积和石墨烯结构的分级多孔碳，这种开放互连的多尺度孔隙和有序的石墨烯型层不仅可以为存储 Zn^{2+} 提供大量的活性位点以实现高能量输出，还可以为电荷和电解质离子的传输构建快速且短的路径，从而实现高倍率性能和高功率输出。

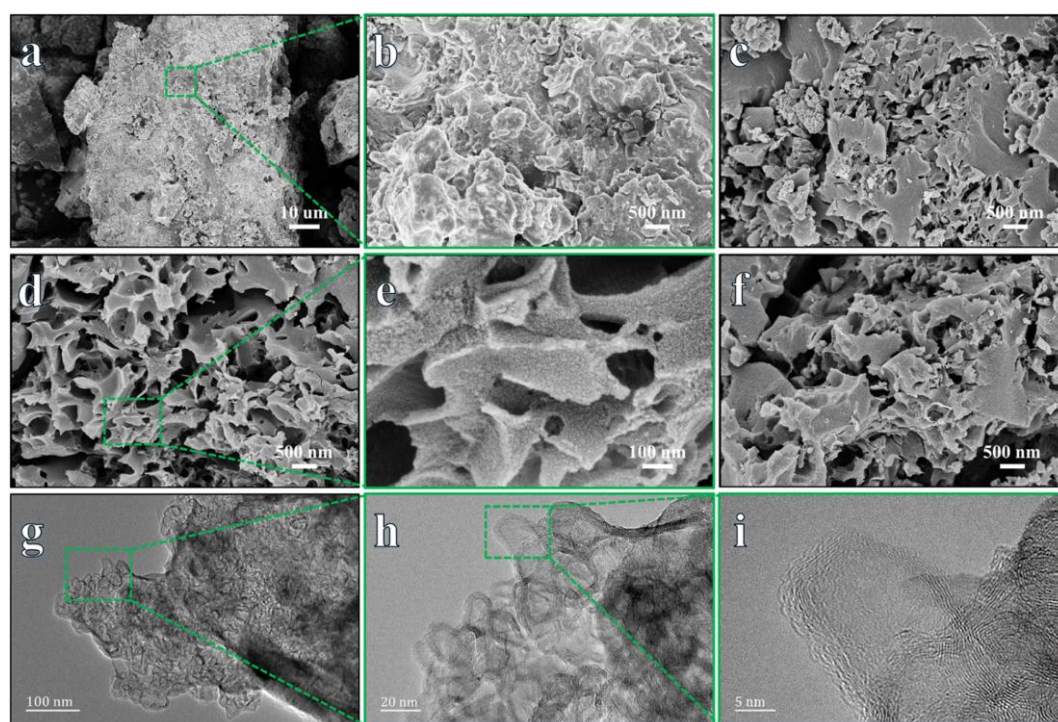


图 5-2 (a、b) NGC 的 SEM 图，(b) NGCA-a 的 SEM 图，(d、e) NGCA 的 SEM 图，(f) NGCA-b 的 SEM 图。(g-i) NGCA 的 TEM 图。

Fig. 5-2. SEM images of (a and b) NGC, (c) NGCA-a, (d and e) NGCA, and (f) NGCA-b. (g-i) TEM images of NGCA.

表 5-1 制备材料的结构特征

Table 5-1 The structure properties of the as-prepared materials

Materials	SBET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Smicro ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Vtotal ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Vmicro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
NGCA-a	1393.7	682	0.51	0.44
NGCA	2849.3	1484.7	1.38	1.03
NGCA-b	2840.3	1356.6	1.57	0.99

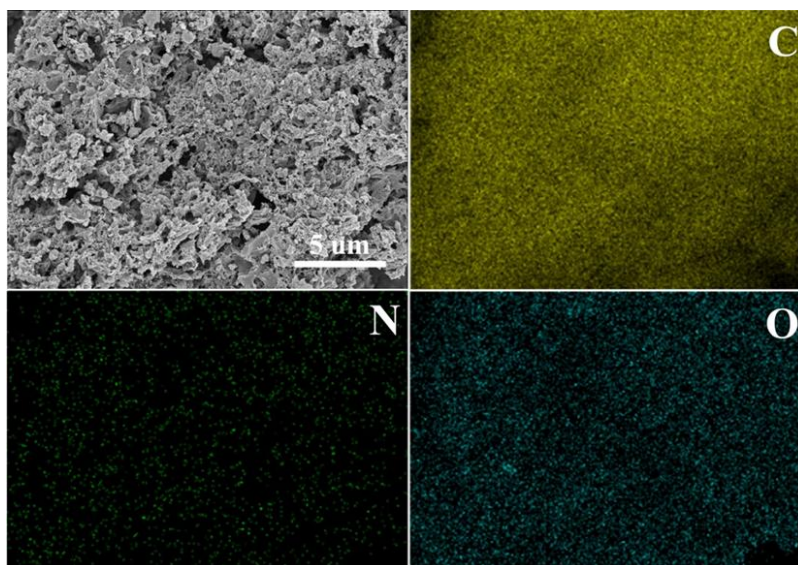


图 5-3 NGCA 材料的 C、N 和 O 元素的 SEM 图像和相应的 EDS mapping 图。

Fig. 5-3. SEM image and the corresponding EDS mappings of C, N and O elements of NGCA material.

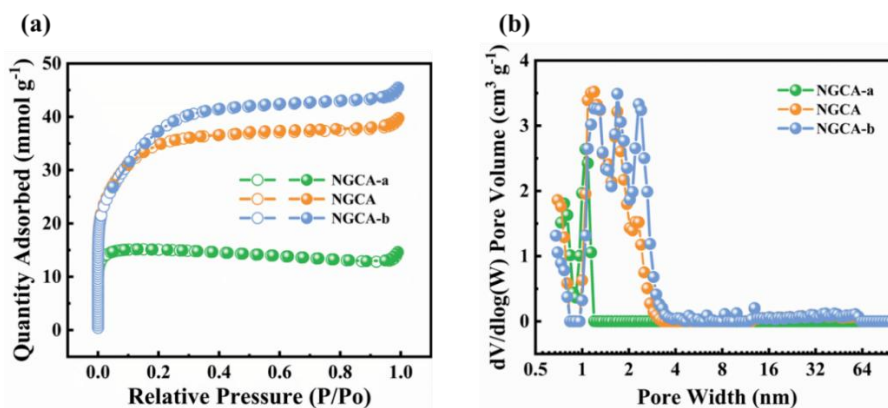


图 5-4 (a) N_2 吸附/解吸等温线, (b) 孔径分布曲线。

Fig. 5-4 (a) N_2 adsorption/desorption isotherms, (b) pore size distribution curves, (c) Raman spectra,

为了进一步探究所制备碳材料的孔隙特性,进行了 N_2 吸附/脱附测试。 N_2 吸附/脱附等温线 (图 5-4 (a)) 显示出 I/IV 型等温线的组合特征,在 $P/P_0 < 0.1$ 时具有较大的吸附量,在 $0.2 < P/P_0 < 0.8$ 时出现滞后环,同时在 $0.9 < P/P_0 < 1.0$ 时出现明显的上升尾部,表明微孔、中孔和大孔的共存,这与图 5-2 中 SEM 和 TEM 的分析结果一致。这一结果进一步证实了废弃聚合物衍生碳材料中分级多孔结构的实现,其中微孔为电荷存储提供了更大的界面面积,而中孔和大孔则作为离子缓冲库,缩短了离子扩散路径,促进了离子的扩散和传输。如图 5-4 (b) 所示,所制备的 NGCA 材料以微孔为主,其中 NGCA-a 的孔径为 0.8 和 1.1 nm,而 NGCA 和 NGCA-b 的

孔径为 0.8、1.2、1.7 和 2.3 nm，即 KOH 用量的增加拓宽了孔径分布。考虑到水合 Zn^{2+} (0.86 nm) 或未溶剂化 Zn^{2+} (0.76 nm) 的尺寸，NGCA 和 NGCA-b 的多孔结构可以捕获更多的 Zn^{2+} 以实现高能量输出，并促进离子传输以实现高功率密度。根据表 5-1 中的详细结构特性，可以发现 KOH 用量的增加首先在孔隙扩展中起到了重要作用，从而提高了比表面积和孔体积，而 KOH 用量的进一步增加则主要促进了孔隙的合并并减少了微孔的数量，导致微孔比表面积和体积的减少。因此，在 NGCA 材料中，NGCA 表现出最大的比表面积 (S_{BET})、微孔比表面积 (S_{micro}) 和微孔体积 (V_{micro})，分别为 $2849.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1484.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $1.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ，这有望使其具备更好的能量存储能力。

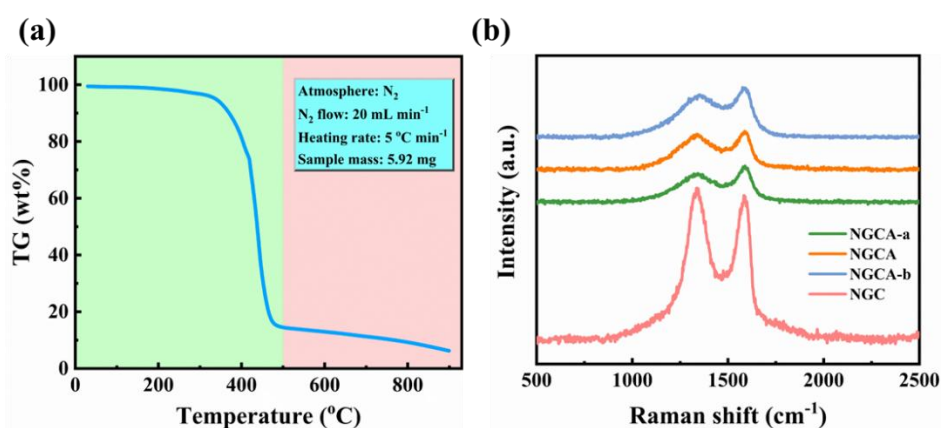


图 5-5 (a) 一次性蓝色丁腈手套的热重曲线, (b) 拉曼光谱。

Fig. 5-5 (a) TG curve of disposable blue nitrile gloves, (b) Raman spectra.

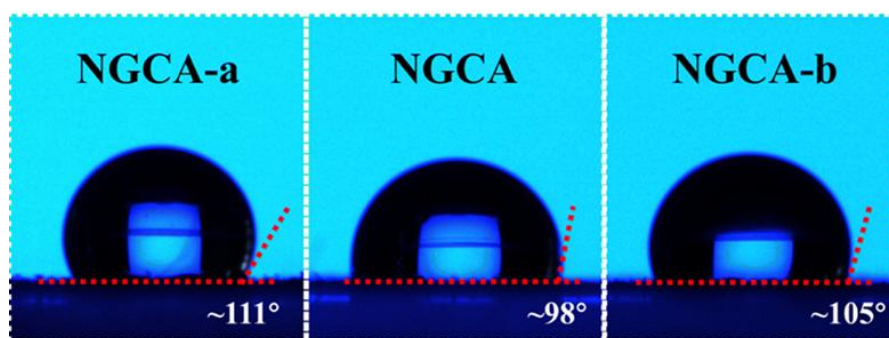


图 5-6 制备材料的水接触角。

Fig. 5-6 Water contact angles of the as-fabricated materials.

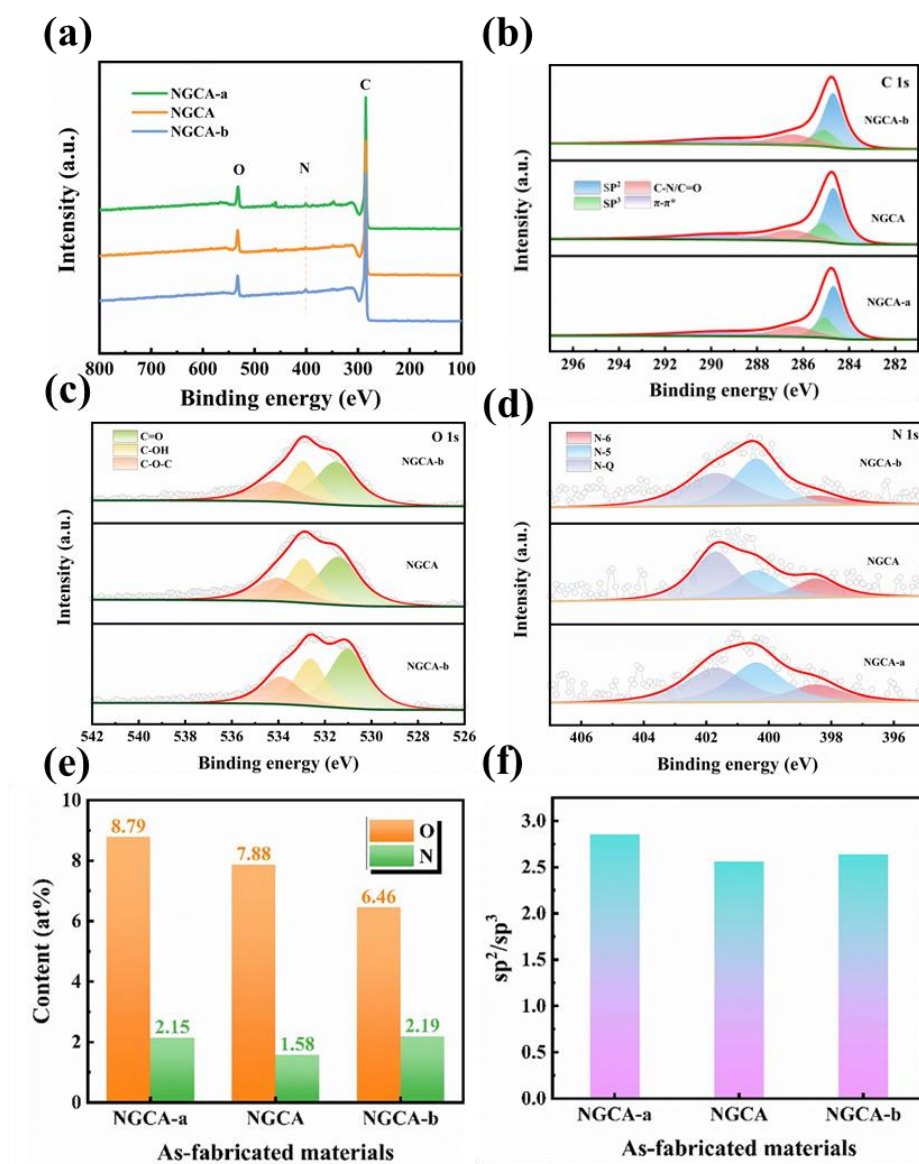


图 5-7 (a) 制备材料的全 XPS 光谱, (b) C 1s XPS 光谱, (c) O 1s XPS 谱, (d) N 1s XPS 光谱, (e) 制备材料的 N 和 O 含量, (f) 制备的材料 sp^2 C 与 sp^3 C 的比率 (sp^2/sp^3)。

Fig. 5-7 (a) XPS survey spectra, (b) C 1s XPS spectra, (c) O 1s XPS spectra, (d) N 1s XPS spectra, (e) N and O contents of as-fabricated materials, (f) The ratios of sp^2 C to sp^3 C (sp^2/sp^3) of as-fabricated materials.

通过拉曼光谱和 X 射线光电子能谱对所制备的 NGCA 材料的微观结构和表面元素组成进行了分析。如图 5-7 (a) 所示, 拉曼光谱在约 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处分别出现了 D 峰和 G 峰信号, 分别对应于无序的 sp^3 碳和石墨化的 sp^2 碳。通常认为, D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 是评估石墨化程度的重要参数。此处, NGCA-a、NGCA 和 NGCA-b 的 I_D/I_G 值分别为 0.94、1.03 和 1.01, 这归因于活化过程中

杂原子含量减少,从而提高了石墨化程度。这也意味着使用的活化剂越多,材料的结构无序度越高。此外,NGCA 和 NGCA-b 的较大 I_D/I_G 值表明存在更多的结构缺陷,这些缺陷可能提供更多的活性位点以捕获电荷,从而贡献更高的容量。图 5-8 (a) 和 5-7 (a) 展示了 NGC 和 NGCA 材料的全谱 XPS 分析结果,证实了 N 和 O 杂原子的共掺杂。因此,XPS 结果为丁腈手套衍生碳材料中氮的存在提供了直接证据,与使用丁腈手套作为碳前驱体的初始设计一致。根据 XPS 分析,NGC 的 N 和 O 含量分别为 3.60 at% 和 17.43 at%,高于 NGCA 材料(图 5-7 (e)),表明活化过程从碳基质中去除了杂原子。然而,与 NGCA 相比,NGCA-b 表现出更高的 N 含量,这归因于更多的 KOH 活化暴露了骨架内部的 N 原子。如图 5-7 (b) 和 5-8 (b) 所示,高分辨 C 1s 能谱被拟合为四个信号,分别对应于 sp^2 C (~ 284.5 eV)、 sp^3 C (~ 285.3 eV)、C-N/C=O (~ 286.7 eV) 和 $\pi-\pi^*$ (~ 290.0 eV)。相比之下,未活化的样品显示出相对尖锐的 sp^2 峰形(图 5-8 (b))。活化后,NGCA 材料显示出较宽的 sp^2 峰形且强度减弱,表明 sp^2 C 的相对含量减少。如图 5-7 (f) 所示,NGCA-a、NGCA 和 NGCA-b 的 sp^2/sp^3 比值分别为 2.85、2.56 和 2.64,高于 NGC 的 2.10,与拉曼光谱结果一致(图 5-5 (b))。根据实验结果,可以明显看出 NGCA 材料的 sp^2/sp^3 比值随着 KOH 用量的增加先降低后升高,这可以归因于以下三个原因:(i) KOH 在活化过程中与 NGC 剧烈反应,导致杂原子含量减少和 sp^2 C 相对含量增加;(ii) 当 KOH/NGC 比例增加到 3 时,KOH 与碳的反应主要表现为孔隙扩展,导致更多结构缺陷和 sp^3 C 的增加;(iii) 当 KOH 用量进一步增加时,由于 sp^2 C 的能量较高,KOH 更倾向于与 sp^3 C 反应,从而导致 sp^2 C 相对含量的增加。高分辨 N 1s 能谱(图 5-7 (h) 和 5-8 (d))被分解为三个 N 相关组分,分别对应于吡啶 N (N-6, ~ 398.5 eV)、吡咯 N (N-5, ~ 400 eV) 和石墨 N (N-Q, ~ 401.5 eV)。其中,带负电荷的 N-6 和 N-5 不仅可以改善电荷转移动力学,还可以通过快速可逆的氧化还原反应贡献赝电容以提高容量,而嵌入平面 π 共轭碳网络的 N-Q 可以改善电子迁移和导电性,从而提高倍率性能和功率输出。高分辨 O 1s 能谱(图 5-7 (g) 和 5-8 (c))显示了三种含 O 三个信号,分别对应于 C=O (~ 531.5 eV)、C-OH (~ 533.3 eV) 和 C-O-C (~ 536.8 eV)。通常认为,碳材料的亲水性是调控电极材料中水电解质离子扩散和传输的重要参数之一。通过水接触角(WCA)测试评估了所制备材料的润湿性。

如图 5-6 所示, NGCA-a、NGCA 和 NGCA-b 的水接触角分别为 $\sim 111^\circ$ 、 $\sim 98^\circ$ 和 $\sim 105^\circ$ 。结合上述表征结果, 可以明显发现 NGCA 和 NGCA-b 表现出更好的润湿性和发达的孔隙结构, 但杂原子含量低于 NGCA-a, 表明孔隙结构在质量渗透和吸附中起着关键作用, 而组分和结构特征的协同效应则赋予了材料优异的亲水性。此外, NGCA 的最小 WCA 表明其具有最佳的润湿性, 这有利于离子传输并增加了可用于电荷存储的有效比表面积。

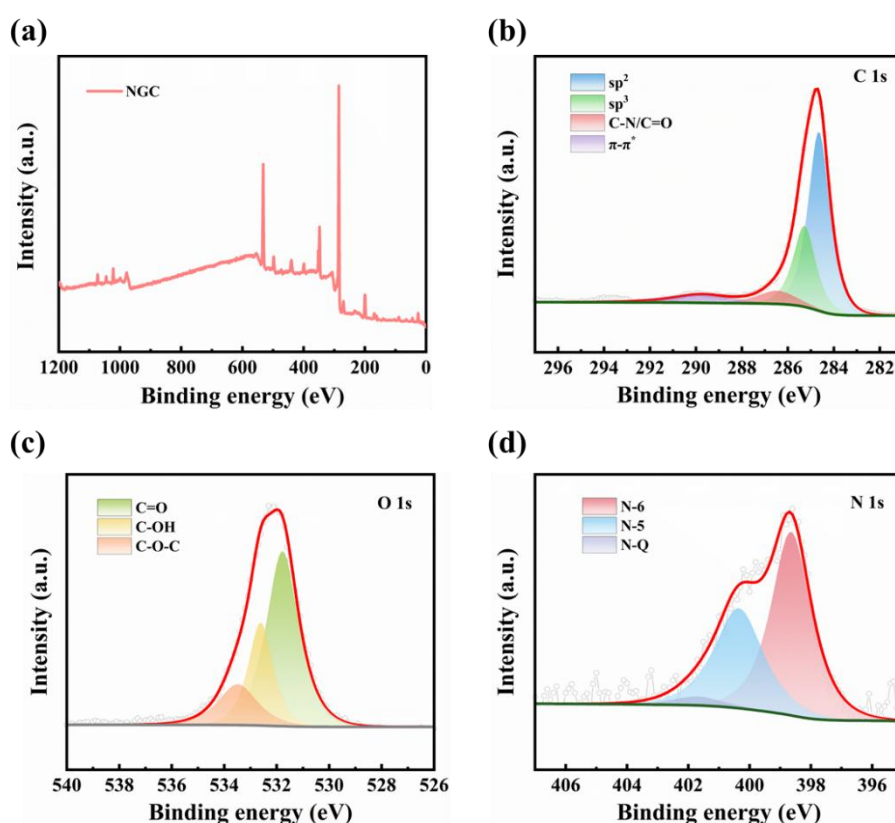


图 5-8 (a) 制备的 NGC 样品的 XPS 测量光谱, (b) 高分辨率 C 1s XPS 光谱, (c) 高分辨率 O 1s XPS 谱和 (d) 高分辨率 N 1s XPS 波谱。

Fig. 5-8 (a) XPS survey spectrum, (b) High resolution C 1s XPS spectrum, (c) High resolution O 1s XPS spectrum and (d) High resolution N 1s XPS spectrum of as produced NGC sample.

5.3.2 扣式 ZIHSCs 器件的电化学性能

基于所制备的 NGCA 材料的优异特性, 包括具有交联多尺度孔隙和高表面积的分级多孔结构、石墨结构、N/O 共掺杂以及最佳润湿性, 构建了一种以 NGCA 基阴极和锌箔为阳极、以 ZnSO_4 水溶液为电解质的水系 ZIHSC 扣式器件(图 5-1)。

为了进行比较, 还构建了 Zn/NGCA-a 和 Zn/NGCA-b 扣式器件。图 5-9 (a) 展示了在 10 mV s^{-1} 扫描速率下的循环伏安 (CV) 曲线, 其中类矩形的轮廓和明显的氧化还原峰表明 ZIHSC 通过碳阴极的基于阴离子吸附/脱附的双层电容以及锌负极的可逆 Zn^{2+} 沉积/剥离实现了混合电荷存储机制。此外, 未检测到氧气和氢气析出信号, 表明该装置可以在 0.2 至 1.8 V 的电位范围内正常工作。Zn/NGCA 和 Zn/NGCA-b 的 CV 曲线显示出比 Zn/NGCA-a 更大的封闭面积, 这与 NGCA 和 NGCA-b 更高的表面积和更好的润湿性一致, 尽管它们的 N/O 杂原子含量低于 NGCA-a。因此, 这一结果表明, 能量存储容量在很大程度上取决于可用于 Zn^{2+} 积累的界面面积。在三种 ZIHSCs 装置中, Zn/NGCA 显示出最大的封闭面积, 表明其具有最高的能量存储容量。这归因于其具有最高表面积和微孔体积的分级结构、石墨结构以及最佳润湿性的协同作用。从图 5-9 (b) 可以看出, NGCA 组装的 ZIHSC 即使在 $10\text{-}300 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫描速率下仍保持了类似的矩形形状, 表明正极材料内具有快速的电化学反应速率和高电解质离子传输速率, 这得益于其具有交联微孔/中孔/大孔的分级多孔结构以及良好的 N/O 共掺杂水平, 从而提升了界面可及性。通过分析 CV 峰值电流密度 (i) 与扫描速率 (v) 之间的关系, 进一步评估了 NGCA 基正极的电化学动力学特性。使用幂律方程 $\log i = b \log v + \log a$, 其中 a 和 b ($0.5 < b < 1$) 为不确定参数, b 值等于 $\log i - \log v$ 线性关系的斜率。通常, b 值为 0.5 和 1 分别表示扩散控制和电容控制的能量存储过程。如图 5-10 (a), 阳极峰和阴极峰的 b_o 和 b_R 值均在 0.5 至 1 之间, 表明扩散和电容行为的结合, 而 b 值接近 1 则表明在正极中 Zn^{2+} 存储过程中电容过程占主导地位。因此, 使用方程 $i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2$ 来量化扩散贡献和电容贡献, 分别对应于 $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$, 证明了电容行为的控制本质以及在高扫描速率下的快速电化学动力学特性。

图 5-9 (d) 展示了由 NGCAs 材料构建的 ZIHSC 装置在不同电流密度 (0.1 至 50 A g^{-1}) 下的倍率性能。且所有 ZIHSCs 器件均表现出稳定的充放电容量和高库仑效率, 验证了 NGCA 基阴极优异的电化学稳定性和可逆性。Zn/NGCA 在 0.1 A g^{-1} 下表现出 $257.9 \text{ mA h g}^{-1}$ 的出色比容量, 即使在 500 倍电流密度 (50 A g^{-1}) 下仍保持 $117.4 \text{ mA h g}^{-1}$, 优于 Zn/NGCA-a (0.1 A g^{-1} 下 $153.9 \text{ mA h g}^{-1}$, 50 A g^{-1} 下 61.3 mA h g^{-1}) 和 Zn/NGCA-b (0.1 A g^{-1} 下 $223.6 \text{ mA h g}^{-1}$, 50 A g^{-1} 下 94.4 mA h g^{-1}),

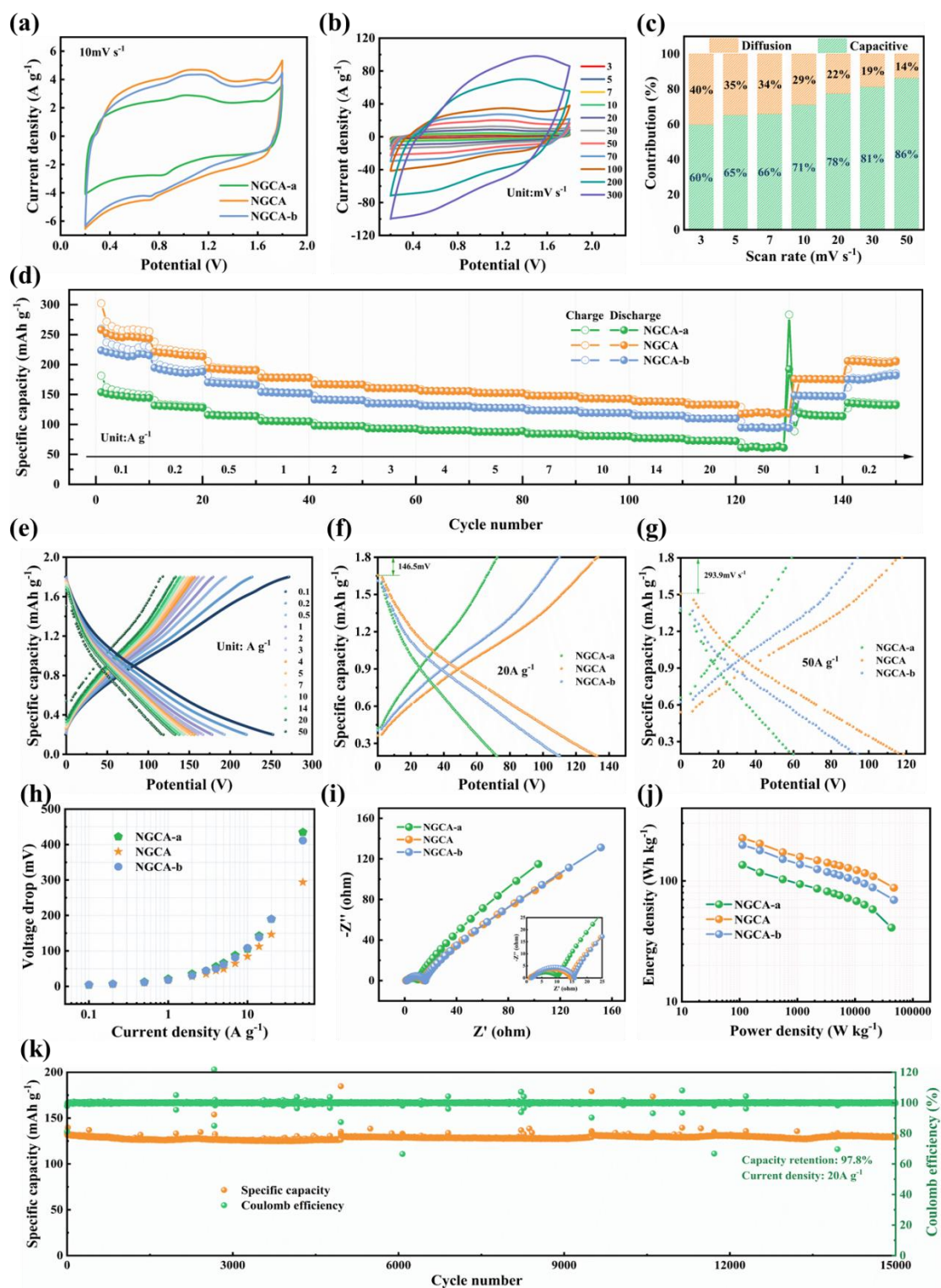


图 5-9 使用 2M ZnSO₄ 电解质的水性 ZIHSC 器件的电化学性能。(a) 10 mV s⁻¹ 下的 CV 曲线, (b) CV 曲线和 (c) Zn/NGCA 器件在不同扫描速率下的电容和扩散贡献, (d) 在 0.1 至 50 A g⁻¹ 的电流密度范围内测试的倍率性能, (e) 基于 NGCA 的 ZIHSC 器件在不同电流密度下的 GCD 曲线, (f) 20 A g⁻¹ 时的 GCD 曲线, (g) 50 A g⁻¹ 的 GCD 曲线, (h) 0.1 至 50 A g⁻¹ 的电压降, (i) Nyquist 图, (j) Ragone 图, (k) Zn/NGCA 在 20 A g⁻¹ 高电流密度下的循环稳定性和

库伦效率。

Fig. 5-9 Electrochemical performances of aqueous ZIHSC devices with 2 M ZnSO₄ electrolyte. (a) CV curves at 10 mV s⁻¹, (b) CV curves and (c) capacitive and diffusion contributions of the Zn//NGCA device at different scan rates, (d) rate capacities tested at a current density range from 0.1 to 50 A g⁻¹, (e) GCD curves of the NGCA-based ZIHSC device at different current densities, (f) GCD curves at 20 A g⁻¹, (g) GCD curves at 50 A g⁻¹, (h) Voltage drops from 0.1 to 50 A g⁻¹, (i) Nyquist plots, (j) Ragone plots, (k) cycling stability and coulombic efficiency of Zn//NGCA at a high current density of 20 A g⁻¹.

这与 CV 分析结果一致。从 0.1 A g⁻¹ 到 50 A g⁻¹ 的高容量保持率 (45.5%) 再次证明了其高电流密度下的快速电化学动力学和可逆性。当电流密度从 50 A g⁻¹ 依次恢复到 1 A g⁻¹ 和 0.2 A g⁻¹ 时, Zn//NGCA-a、Zn//NGCA 和 Zn//NGCA-b 的恢复容量分别为 1 A g⁻¹ 下的 120.3 mA h g⁻¹、176.0 mA h g⁻¹ 和 148.6 mA h g⁻¹, 以及 0.2 A g⁻¹ 下的 136.1 mA h g⁻¹、205.9 mA h g⁻¹ 和 175.3 mA h g⁻¹, 与初始容量 (1 A g⁻¹ 下 105.9 mA h g⁻¹、178.1 mA h g⁻¹ 和 154.2 mA h g⁻¹, 0.2 A g⁻¹ 下 131.7 mA h g⁻¹、221.3 mA h g⁻¹ 和 194.7 mA h g⁻¹) 相比几乎无损失, 进一步证实了 NGCA 基阴极在电荷积累过程中卓越的稳定性和可逆性。从图 5-9 (e) 可以看出, NGCA 组装的 ZIHSC 装置在第 2 次循环 (0.1 A g⁻¹)、第 12 次循环 (0.2 A g⁻¹)、第 22 次循环 (0.5 A g⁻¹)、第 32 次循环 (1 A g⁻¹)、第 42 次循环 (2 A g⁻¹)、第 52 次循环 (3 A g⁻¹)、第 62 次循环 (4 A g⁻¹)、第 72 次循环 (5 A g⁻¹)、第 82 次循环 (7 A g⁻¹)、第 92 次循环 (10 A g⁻¹)、第 102 次循环 (14 A g⁻¹)、第 112 次循环 (20 A g⁻¹) 和第 122 次循环 (50 A g⁻¹) 下的对称充放电曲线表明其具有高度可逆的充放电转换能力。在 20 A g⁻¹ (图 5-9 (f)) 和 50 A g⁻¹ (图 5-9 (g)) 下的充放电曲线显示, 由图 5-9 (h) 可知, Zn//NGCA-a、Zn//NGCA 和 Zn//NGCA-b 的 IR 分别为 20 A g⁻¹ 下的 189.8 mV、146.5 mV 和 190.0 mV, 以及 50 A g⁻¹ 下的 367.6 mV、293.9 mV 和 411.6 mV。其中, Zn//NGCA 的最小 IR 降, 表明其电极中具有优异的电荷传输能力, 这得益于其石墨结构和较好的润湿性。随后, 通过电化学阻抗谱 (EIS) 研究了 NGCA 基 ZIHSC 装置中的电荷传输行为。从图 5-9 (i) 及其插图中可以看出, 所有装置均表现出相似的 Nyquist 图, 低频区具有陡峭的斜率, 表明 Zn²⁺ 在正极材料中的快速传输。在高频区观察到一个小的半圆, 其中实轴上的较小截距和半圆直径分别对应于等效串联电阻 (R_s) 和电荷转移电阻 (R_{ct})。Zn//NGCA-a、Zn//NGCA 和 Zn//NGCA-b 的 R_s 值分别为

1.43 Ω 、1.09 Ω 和 1.62 Ω ， R_{ct} 值分别为 8.83 Ω 、13.38 Ω 和 14.19 Ω 。Zn//NGCA 的最小 R_s 值表明其石墨结构显著加速了电子在碳基质中的传输。与 NGCA-a 相比，NGCA 和 NGCA-b 的更大表面积和孔体积显著增强了电解质与电极之间的润湿性，从而显著提高了容量，但也延长了电解质离子的扩散路径，这是 Zn//NGCA 和 Zn//NGCA-b 表现出较大 R_{ct} 的原因。因此，Zn//NGCA 的最小 R_s 和相对较小的 R_{ct} 再次证实了其卓越的电化学性能。得益于超高容量、出色的倍率性能和宽电压窗口（0.2-1.8 V），Zn//NGCA 在 0.1 A g⁻¹ 下实现了 226.5 Wh kg⁻¹ 的最大能量密度（功率密度为 112.0 W kg⁻¹），高于 Zn//NGCA-a（166.1 Wh kg⁻¹）和 Zn//NGCA-b（168.4 Wh kg⁻¹），即使在 50 A g⁻¹ 下仍保持 87.8 Wh kg⁻¹ 的能量密度（功率密度为 47.1 kW kg⁻¹）（图 5-9 (j)）。这些性能优于大多数已报道的基于各种碳基正极的水性 ZHSC 装置，如表 5-2 所示。由于长期循环稳定性是设计电极材料的重要标准，随之在 20 A g⁻¹ 的高电流密度下进行了长时间的恒电流充放电测试（图 5-9 (k)），Zn//NGCA 在 15000 次循环后仍保持 129.0 mA h g⁻¹ 的高容量，略低于初始容量 131.9 mA h g⁻¹，容量保持率为 97.8%，库仑效率接近 100%。这一结果揭示了 NGCA 在快速充放电过程中稳健的分级多孔结构、卓越的电化学动力学和可逆性。值得注意的是，NGCA 基阴极在超高容量、高倍率性能和可靠循环性能方面表现出优异的电化学性能，展现了其在能量存储和转换领域的巨大应用潜力。

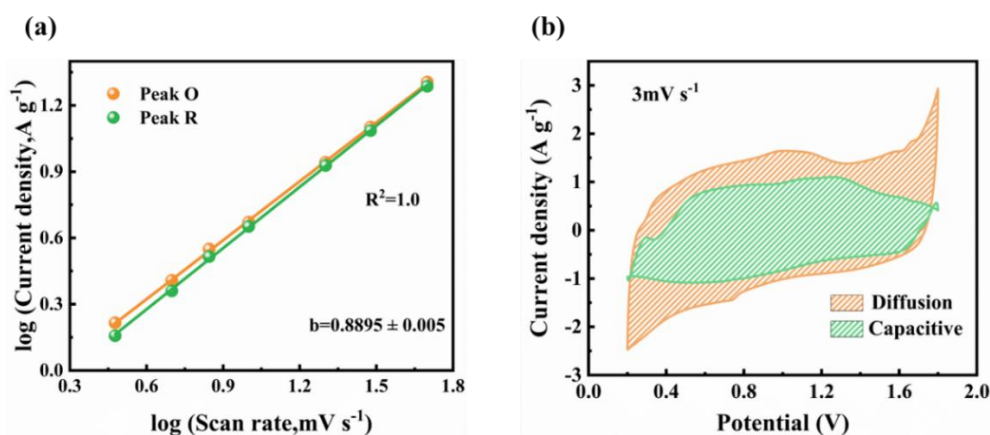


图 5-10 (a)在 3 至 50 mV s⁻¹ 的扫描速率范围内，CV 曲线的峰值 O 和峰值 R 的 log i 与 log v 的拟合图，(b) Zn//NGCA 器件在 3 mV s⁻¹ 扫描速率下的扩散和电容贡献。

Fig. 5-10 (a) 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 s⁻¹, (b) Diffusion and capacitive contributions at a scan rate of 3 mV s⁻¹ for Zn//NGCA device.

为了深入理解 ZIHSCs 的储能机制, 采用非原位 X 射线衍射 (XRD) 技术, 对 NGCA 正极和锌负极在恒电流充放电曲线 (图 5-11 (a)) 中五个代表性充放电阶段 (阶段 1-5) 的结构演变进行了分析。如图 5-11 (b) 所示, 通过非原位 XRD 谱图可观察到: 在放电过程中, 层状副产物 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成, 而充电至 1.8 V 时该产物完全消失。这一现象表明 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀与溶解过程具有可逆性, 因此不会对 NGCA 正极的电化学行为产生显著影响。值得注意的是, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的形成需在 pH 值高于约 5.3 的条件下进行, 其后续的再溶解则与 pH 值下降相关, 揭示了 H^+ 离子参与电化学反应的本质^[89]。对于碳基正极的双电层电容行为, 充电过程中同时发生 Zn^{2+} 吸附与 SO_4^{2-} 脱附, 而放电过程中则发生 Zn^{2+} 脱附与 SO_4^{2-} 吸附, 其机理可描述为 $\text{C} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{C} \parallel \text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{C} \parallel \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{C} + \text{SO}_4^{2-}$ ^[90]。这一离子交换过程导致充放电过程中 H^+ 浓度的动态变化, 进而引起局部 pH 值的波动, 并通过反应式 $4\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 调控副产物的形成与溶解。在锌负极的演变分析中 (图 5-11 (b)), 非原位 XRD 谱图显示不同阶段未出现衍射峰位偏移, 但放电过程中衍射峰强度增强, 充电后强度减弱。这一现象表明锌剥离/沉积过程中表面区域的晶体取向发生重构, 这与锌剥离/沉积过程的高度可逆性密切相关, 印证了其长期循环稳定性。

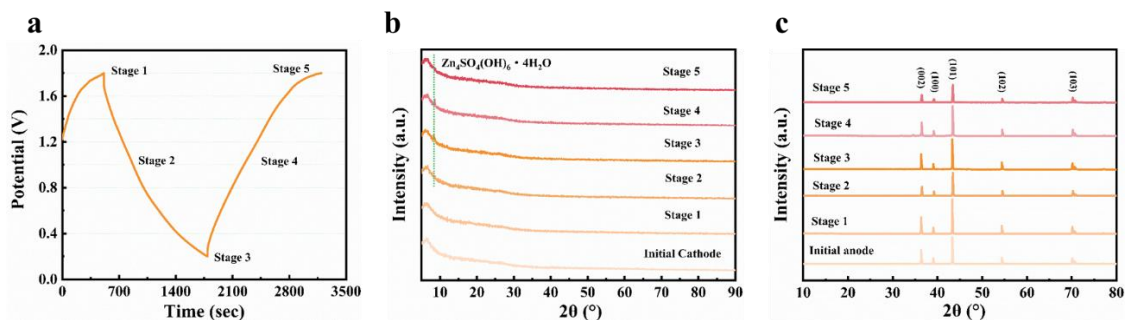


图 5-11 (a) 电流密度为 0.5 A g^{-1} 时的 GCD 曲线, (b) 碳阴极在不同充放电阶段的 XRD 图, (c) 锌阳极在不同充放电阶段的 XRD 图谱。

Fig. 5-11 (a) GCD curve at a current density of 0.5 A g^{-1} , (b) Ex situ XRD patterns, (c) Ex situ XRD patterns of Zn anode at different charge-discharge stages.

5.3.3 准固态 ZIHSC 器件的电化学性能

受 NGCA 构建的水系 ZIHSC 器件优异储能性能启发, 实验组装了一种简化

的柔性准固态 Zn//gelatin@ZnSO₄/NGCA 器件模型 (图 5-11 (a)), 以验证其在便携式和可穿戴储能设备中的潜在应用前景。如图 5-11 (b) 所示, 准固态 ZIHSC 的 CV 曲线与水系 ZIHSC (图 5-9 (b)) 相似, 表明使用凝胶电解质并未改变电化学反应机制。然而, 与水系电解质相比, 凝胶电解质的低电导率严重延迟了电荷传输, 导致 CV 曲线形状变形, 并且在相同扫描速率下, 准固态 ZIHSC 的电容贡献低于水性 Zn/NGCA 装置 (图 5-11 (c))。因此, 从倍率性能 (图 5-11 (d)) 以及在第 2 次、第 12 次、第 22 次、第 32 次、第 42 次、第 52 次、第 62 次、第 72 次、第 82 次、第 92 次、第 102 次和第 112 次循环下 (电流密度从 0.1 到 20 A g⁻¹) 的 GCD 曲线 (图 5-12 (e)) 可以推断出其储能容量有所下降。尽管如此, 基于 NGCA 的准固态 ZIHSC 器件仍表现出较高的比容量, 在 0.1 A g⁻¹ 下为 219.0 mAh g⁻¹, 即使在 200 倍电流密度 (20 A g⁻¹) 下仍保持 61.2 mAh g⁻¹。当电流密度恢复到 1 A g⁻¹ 和 0.5 A g⁻¹ 时, 恢复容量分别达到 127.4 mAh g⁻¹ 和 142.7 mAh g⁻¹, 接近初始容量 (1 A g⁻¹ 下 122.3 mAh g⁻¹ 和 0.5 A g⁻¹ 下 144.1 mAh g⁻¹)。此外, 充放电过程实现了高库仑效率。这些结果证明了基于 NGCA 的电极具有优异的电化学稳定性和可逆性。从 Ragone 图 (图 5-11(f)) 可以看出, 该装置在功率密度为 110.5 W kg⁻¹ 时实现了 186.7 Wh kg⁻¹ 的最大能量密度, 并在最大功率密度为 16.8 kW kg⁻¹ 时保持 40.8 Wh kg⁻¹ 的能量密度, 优于许多以 ZnSO₄ 水溶液为电解质的 ZIHSC 器件 (表 5-2)。作为可穿戴设备的重要特性, 通过将准固态 ZIHSC 器件的弯曲角度从 0°弯折到 180°来研究其柔韧性。通过比较不同弯曲角度下 10 mV s⁻¹ 的 CV 曲线 (图 5-11 (g)), 未发现明显的变形。此外, 通 0.5 A g⁻¹ 下的 GCD 曲线, 计算得出在 180°弯曲状态下, 经过 100 次从 0°到 180°的连续弯折循环后, 容量保持率仍维持在 90% (图 5-11 (h))。这证明了其优异的电化学稳定性和机械柔韧性, 能够承受不同程度的变形。图 5-11 (i) 展示了基于 NGCA 的准固态 ZIHSC 器件的自放电行为, 其中装置最初充电至 1.8 V, 经过 200 小时的自放电后仍保持 1.26 V 的相对较高电压, 电压保持率为 70%, 自放电速率极低, 仅为 2.7 mV h⁻¹。上述出色的性能进一步证实, 废弃聚合物丁腈手套衍生的 N/O 共掺杂石墨分级多孔碳是可再生能源存储领域的一种有前途的替代材料。

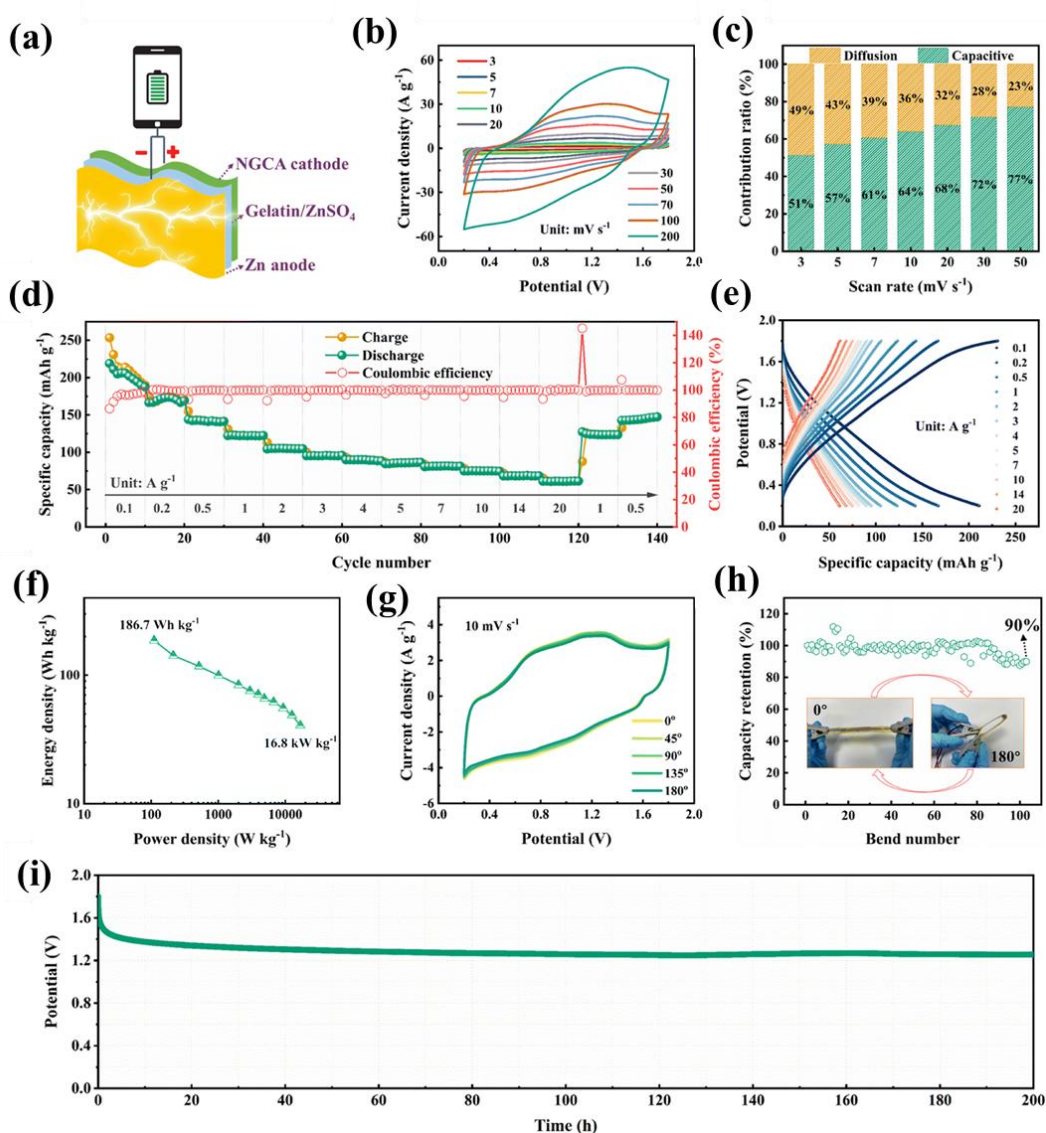


图 5-12. NGCA 构建的准固体 ZIHSC 器件的电化学性能。(a) 准固体 ZIHSC 器件的示意图, (b) 不同扫描速率下的 CV 曲线, (c) 扫描速率为 3 至 50 mV s⁻¹ 时的电容和扩散贡献, (d) 在 0.1 至 20 A g⁻¹ 的电流密度范围内测试的倍率容量, (e) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (f) Ragone 图, (g) 10 mV s⁻¹ 时不同弯曲角度的 CV 曲线, (h) 在 5 A g⁻¹ 下从 0° 到 180° 反复弯曲后的容量保持率, (i) 自放电 200 h 后的自放电行为曲线。

Fig. 5-12 Electrochemical performances of the NGCA-constructed quasi-solid ZIHSC device. (a) Schematic configuration of the quasi-solid ZIHSC device, (b) CV curves at different scan rates, (c) capacitive and diffusion contributions at a scan rate range from 3 to 50 mV s⁻¹, (d) rate capacity tested at a current density range from 0.1 to 20 A g⁻¹, (e) GCD curves at different current densities, (f) Ragone plot, (g) CV curves with different bending angles at 10 mV s⁻¹, (h) capacity retention after repeated bending from 0° to 180° at 5 A g⁻¹, (i) leakage current curve after self-discharging for 200 h.

表 5-2 不同组装方式组装的水性 ZIHSCs 的电化学性能比较

Table 5-2 Comparison of electrochemical properties of aqueous ZIHSCs assembled by diverse carbon-based cathodes.

Materials	Specific capacity(mAh g ⁻¹) density(A g ⁻¹)	Capacity retention(%) / current density range(A g ⁻¹)	Energy density(Wh kg ⁻¹)	Cyclability(%) / cycle number @ current density(A g ⁻¹)	Ref
BN-ZIC-3	162.6@1	45.0%/1-10	115.7	99.2%/10 000@10	[159]
PZC-A750	124.0@0.025	65.9%/0.25-20	107.3	100%/10 000@10	[164]
HHPC-6	147.0@0.2	48.3%/0.2/50	117.6	88.0%/20 000@5	[165]
GSGC-700	138.8@0.1	61.7%/0.1-20	111.1	87.2%/10 000@5	[77]
LDC	127.7@0.5	33.5%/0.5-20	97.6	81.3%/6500@5	[17]
BFCA	225.3@0.1	32.8%/0.1-100	201.4	100.3%/20 000@20	[197]
WC-6ZnN-12U	111.0@0.1	57.6%/0.1-3	109.5	92.7%/50 000@2	[73]
N-HCNbs-6	136.2@0.2	49.1%/0.2-50	109	96.0%/25 000@5	[175]
PHCA	143.7@1	56.1%/1-20	129.3	92.0%/10 000@5	[176]
MEHC-3	132.9@0.2	49.1%/0.2-50	106.4	94.7%/20 000@15	[174]
NSPCN-800	95.2@0.1	68.4%/0.1-5	59.0	82.6%/5 000@2	
BC-CNa	51.4@0.2	39.9%/0.2-3	48.3	96.0%/90 000@3	[178]
OLCK4	121.7@0.3	40.0%/0.3-20	94.3	86.7%/10 000@0.3	[179]
3DPC	194.0@0.5	53.0%/0.5-30	156.0	88.0%15 000@10	[180]
NPCN ₇₅₀	204.7@0.1	62.8%/0.1-10	143.0	95.5%20 000@5	[55]
HPC	204@0.2	49.5%/0.2-2	118.0	94.9%/20 000@2	[177]
PCNs-2	149.0@0.2	50.3%/0.2-20	119.0	91.0%/10 000@10	[182]
NGCA	257.9@0.1	45.5%/0.1-50	226.5	97.8%/15 000@20	This work

5.4 本章小结

本章成功地将废弃的丁腈手套转化为 N/O 共掺杂的部分石墨化碳材料。所得碳材料具有分级多孔结构，同时兼具石墨结构和 N/O 掺杂，从而提供了大量的活性位点以捕获电荷，实现高能量输出；其短路径传输和良好的润湿性则促进了电解质离子的快速扩散和电子的快速传输，从而实现高功率输出。基于此，水系 ZIHSCs 器件在 0.1 A g^{-1} 下表现出 257.9 mAh g^{-1} 的卓越的比容量，并在 500 倍电流密度 (50 A g^{-1}) 下仍保持 117.4 mAh g^{-1} 的比容量，具有显著的容量保持率，从而实现了 226.5 Wh kg^{-1} 的能量密度和 47.1 kW kg^{-1} 的功率密度。特别地，在 20 A g^{-1} 下经过 15,000 次充放电循环后，装置仍保持了 97.8% 的长循环稳定性。最后，准固态 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 下也表现出 219.0 mAh g^{-1} 的高比容量，在 20 A g^{-1} 下比容量为 61.2 mAh g^{-1} ，同时实现了 186.7 Wh kg^{-1} 的优异的能量密度、优异的抗自放电性能以及良好的机械柔韧性。总体而言，基于废弃聚合物的可回收性和其固有分子结构，这些结果表明，丁腈手套衍生的 N/O 共掺杂石墨化碳材料具有分级结构，是高性能 ZIHSCs 阴极材料的潜在替代品，并为先进碳基电极的设计提供了一种新策略，通过优化活性位点、石墨结构和多孔结构来提升电化学性能。

第6章 结论与展望

6.1 主要结论

本文通过废弃生物质（橘子皮、羽毛）和工业废料（丁腈手套）的定向转化，结合碳源自身物化性质，开发了 N/O 共掺杂分级多孔碳的普适性制备策略。优化后的碳材料展现出超高比表面、多级孔道协同（微孔-介孔-大孔）及杂原子掺杂，有效解决了传统碳阴极比容量低和动力学缓慢的瓶颈问题。主要结论如下：

（1）通过将橘子皮转化为用于超级电容器电极材料的高附加值产品，通过简单且可持续的制备工艺开发了 N/O 共掺杂的分级多孔碳。产物碳（N/HPC）具有超高比表面（ $3253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）、相互连接的多尺度孔隙、N 和 O 杂原子的掺杂，其提供了优异的能量存储能力的多种功能性质，包括用于高电荷容纳的大表面积，短的离子传输距离，快速电荷转移和稳定的 3D 框架与结构 N 掺杂可逆的电化学行为。因此，N/HPC 在 0.5 A g^{-1} 下表现出 352 F g^{-1} 的高比电容，在 100 倍放大的电流密度下保持 71.6% 的超高倍率性能，以及出色的循环稳定性，在 50 A g^{-1} 的超高电流密度下，10,000 次循环后具有 99.5% 的电容保持率。这些出色的数据表明制备的 N/O 共掺杂分级多孔碳是高性能储能电极材料的有前途的潜在替代品。此外，将生物质中的固有氮源转化为结构氮掺杂剂可以为结构掺杂碳的生物启发设计开辟新的视角，以追求能量转换和储存领域中的高倍率性能和优异的循环能力。

（2）通过简单的工艺成功将富含蛋白质的羽毛球羽毛转化为 N/O 共掺杂亲水性分级多孔碳材料（BFCA）。经优化的 BFCA 具备超高比表面积的分级多孔结构、以介孔为主的孔径分布、高含量 N/O 共掺杂特性以及优异的水系电解质润湿性，从而赋予锌离子混合超级电容器（ZIHSCs）多重性能优势：一方面，其构建的短程高效电荷传输路径可支撑快速充放电以实现高功率输出；另一方面，丰富的可接触界面活性位点为 Zn^{2+} 存储提供充足空间，从而获得高能量密度。得益于这些协同优势，基于 BFCA 组装的水系 ZIHSC 展现出卓越的电化学性能：在 0.1 A g^{-1} 电流密度下具有 225.3 mAh g^{-1} 的超高比容量，即使电流密度放大 1000 倍至 100 A g^{-1} 时仍保持 73.8 mAh g^{-1} 的比容量（容量保持率显著，倍率性能优异），能量密度与

功率密度分别达到 201.4 Wh kg^{-1} 和 83.6 kW kg^{-1} 。尤为突出的是，该器件在 50 A g^{-1} 的超高电流密度下循环 40,000 次后容量仍无衰减，表现出极长的循环稳定性。这些优异性能充分表明，通过合理利用生物质废弃物的固有成分特性，可将其作为高性能碳前驱体用于先进储能材料的开发，为可持续能源存储技术提供了创新解决方案。

(3) 受长碳链中 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 侧链基团的启发，成功地将废弃的丁腈手套回收聚合物转化为 N/O 共掺杂的部分石墨化碳材料。所得碳材料具有分级多孔结构，同时兼具石墨结构和 N/O 掺杂，从而提供了大量的活性位点以捕获电荷，实现高能量输出；其短路径和良好的润湿性则促进了电解质离子的快速扩散和电子的快速传输，从而实现高功率输出。因此，水系 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 下表现出 257.9 mAh g^{-1} 的卓越的比容量，并在 500 倍电流密度 (50 A g^{-1}) 下仍保持 117.4 mAh g^{-1} ，体现了显著的容量保持率，从而实现了 226.5 Wh kg^{-1} 的能量密度和 47.1 kW kg^{-1} 的功率密度。特别地，在 20 A g^{-1} 下经过 15,000 次充放电循环后，器件仍保持了 97.8% 的长循环稳定性。最后，准固态 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 下也表现出 $219.0 \text{ mA h g}^{-1}$ 的高比容量，在 20 A g^{-1} 下容量保持率为 61.2 mAh g^{-1} ，同时实现了 186.7 Wh kg^{-1} 的优异的能量密度、优异的抗自放电性能以及良好的机械柔韧性。总体而言，基于废弃聚合物的可回收性和其固有分子结构，这些结果表明，丁腈手套衍生的 N/O 共掺杂石墨化碳材料具有分级结构，是高性能 ZIHSCs 阴极材料的潜在替代品，并为先进碳基电极的设计提供了一种新策略，通过优化活性位点、石墨结构和多孔结构来提升电化学性能。

本文将低值废弃物转化为高性能储能材料，单次制备工艺可降低碳前驱体成本，为 ZIHSCs 的大规模应用提供兼具经济性与环保性的解决方案。

6.2 展望

尽管本文所制备的分级多孔碳作为 ZIHSCs 的阴极材料各表现出优异的电化学性能，但是仍存在需要进一步完善的问题：对于这三项工作来说，杂原子的掺杂主要依赖废弃碳源的本征组分，可控性受限。此外，对于 BFCA 以及 NGCA 材料来说，该两种材料关于 ZIHSCs 的储能机理研究还不够深入，以及没有通过从理论

计算的角度进一步说明该两种材料优异性能的根本原因。

(1) 可以通过外源杂原子进行掺杂，可控调控碳材料中杂原子的比例。

(2) 通过 XRD、XPS、SEM、Raman 等原位或者非原位的表征更深入的说明 ZIHSCs 的储能机理；进行 DFT 等理论计算。

参考文献

- [1] CARLEY S, KONISKY D M. The justice and equity implications of the clean energy transition [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(8): 569-577.
- [2] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [3] TIAN X L, WANG L J, DENG P L, et al. Research advances in unsupported Pt-based catalysts for electrochemical methanol oxidation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(6): 1067-1076.
- [4] BROCKWAY P E, OWEN A, BRAND-CORREA L I, et al. Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 612-621.
- [5] WANG J G, WEI B. Special Issue: Materials for Electrochemical capacitors and batteries [J]. *Materials (Basel)*, 2017, 10(4): 438.
- [6] ZHANG X, LI L, FAN E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(19): 7239-7302.
- [7] NOORI A, EL-KADY M F, RAHMANIFAR M S, et al. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(5): 1272-1341.
- [8] SHAO Y, EL-KADY M F, SUN J, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 9233-9280.
- [9] ZHANG Y Z, WANG Y, CHENG T, et al. Printed supercapacitors: materials, printing and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3229-3264.
- [10] HOU R L, LIU B, SUN Y L, et al. Recent advances in dual-carbon based electrochemical energy storage devices [J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 31.
- [11] BAO L, ZANG J, LI X. Flexible Zn₂SnO₄/MnO₂ core/shell nanocable-carbon

- microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 1215-1220.
- [12] ZUO W, LI R, ZHOU C, et al. Battery-Supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects [J]. Advanced Science (Weinh), 2017, 4(7): 1600539.
- [13] ZHANG H, LIU Q, FANG Y, et al. Boosting Zn-Ion energy storage capability of hierarchically porous carbon by promoting Chemical Adsorption [J]. Advanced Materials, 2019, 31(44): e1904948.
- [14] DONG L, YANG W, YANG W, et al. High-power and ultralong-life aqueous zinc-ion hybrid capacitors based on pseudocapacitive charge Storage [J]. Nanomicro Letters, 2019, 11(1): 94.
- [15] YIN J, ZHANG W L, WANG W X, et al. Electrochemical zinc ion capacitors enhanced by redox reactions of porous carbon cathodes [J]. Advanced Energy Mater, 2020, 10(37): 10.
- [16] DONG L B, MA X P, LI Y, et al. Extremely safe, high-rate and ultralong-life zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Energy Storage Mater, 2018, 13: 96-102.
- [17] LU Y Y, LI Z W, BAI Z Y, et al. High energy-power Zn-ion hybrid supercapacitors enabled by layered B/N co-doped carbon cathode [J]. Nano Energy, 2019, 66: 9.
- [18] MUZAFFAR A, AHAMED M B, HUSSAIN C M. Green supercapacitors: Latest developments and perspectives in the pursuit of sustainability [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 195: 27.
- [19] SAHANI S, MAHAJAN H, HAN S S. Unveiling the hybrid era: Advancement in electrode materials for the high-performance supercapacitor: A comprehensive review [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 90: 111808.
- [20] REENU, SONIA, PHOR L, et al. Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84: 110698.
- [21] BHOJANE P. Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials,

- mechanism, and its understanding [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 45: 103654.
- [22] DE ADHIKARI A, MORAG A, SEO J, et al. Polydiacetylene-perylenediimide supercapacitors [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(12): 3230-3236.
- [23] 张松敏. 纳米结构 Nb_2O_5 的设计及其插层赝电容行为的研究 [D], 2020.
- [24] WANG L B, YANG H L, SHU T, et al. Nanoengineering s-doped TiO_2 embedded carbon nanosheets for pseudocapacitance-enhanced li-ion capacitors [J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2018, 1(4): 1708-1715.
- [25] WANG Q, NIE Y F, XIAO Z H, et al. Simply incorporating an efficient redox additive into KOH electrolyte for largely improving electrochemical performances [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 770: 62-72.
- [26] DUFFY N W, BALDSING W, PANDOLFO A G. The nickel-carbon asymmetric supercapacitor—Performance, energy density and electrode mass ratios [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(2): 535-539.
- [27] Machida K, Suematsu S, Ishimoto S, et al. High-voltage asymmetric electrochemical capacitors based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(12): A970.
- [28] WANG Q, NIE Y F, CHEN X Y, et al. Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200: 247-258.
- [29] NAOI K, NAGANO Y. Li - ion - based hybrid supercapacitors in organic medium [M]. *Supercapacitors*. 2013: 239-256.
- [30] MA F X, YU L, XU C Y, et al. Self-supported formation of hierarchical NiCo_2O_4 tetragonal microtubes with enhanced electrochemical properties [J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(3): 862-866 [J]. *Energy Environ Science*, 2016, 9(3): 862-866.
- [31] LI J, NIU X H, SONG J F, et al. Harvesting vapor by hygroscopic acid to create

- pore: Morphology, crystallinity and performance of poly (ether ether ketone) lithium ion battery separator [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 1-11.
- [32] KUMAR Y, RAWAL S, JOSHI B, et al. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23(3): 667-692.
- [33] MUZAFFAR A, AHAMED M B, DESHMUKH K, et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 123-145.
- [34] LIU Q, ZHANG H, XIE J, et al. Recent progress and challenges of carbon materials for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(4): 521-539.
- [35] JAVED M S, NAJAM T, HUSSAIN I, et al. Fundamentals and scientific challenges in structural design of cathode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Advanced Energy Mater*, 2023, 13(3): 49.
- [36] LAKSHMI K C S, JI X B, CHEN T Y, et al. Pseudocapacitive and battery-type organic polymer electrodes for a 1.9 V hybrid supercapacitor with a record concentration of ammonium acetate [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 511: 10.
- [37] CHATTERJEE D P, NANDI A K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(29): 15880-15918.
- [38] HE Z H, GAO J F, KONG L B. Polycationic bimetallic oxide CoGa_2O with spinel structure: dominated pseudocapacitance, dual-energy storage mechanism, and Li-ion hybrid supercapacitor application [J]. *Ionics*, 2020, 26(3): 1379-1388.
- [39] SUN Z Q, ZHU K J, LIU P, et al. Rapid kinetics of Na-ion storage in bimetallic sulfide composite [J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 32-40.
- [40] LIU C, XIA Y, ZHANG Y, et al. Pseudocapacitive Crystalline MnCo_2O_4 and Amorphous MnCo_2S_4 Core/Shell Heterostructure with Graphene for High-Performance K-Ion Hybrid Capacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 54773-54781.

- [41] LI L, ZHANG D, DENG J P, et al. Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries [J]. Carbon, 2021, 183: 721-734.
- [42] LIU X, SUN Y J, TONG Y, et al. Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review [J]. Nano Energy, 2021, 86: 106070.
- [43] DONG S Y, LV N, WU Y L, et al. Lithium-ion and sodium-ion hybrid capacitors: from insertion-type materials design to devices construction [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(21): 29.
- [44] YOO D J, HEENEY M, GLöCKLHOFFER F, et al. Tetradiketone macrocycle for divalent aluminium ion batteries [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 9.
- [45] DONG L B, YANG W, YANG W, et al. Multivalent metal ion hybrid capacitors: a review with a focus on zinc-ion hybrid capacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(23): 13810-13832.
- [46] TIAN Z N, TONG X L, SHENG G, et al. Printable magnesium ion quasi-solid-state asymmetric supercapacitors for flexible solar-charging integrated units [J]. Nature Communications, 2019, 10: 11.
- [47] JAVED M S, NAJAM T, HUSSAIN I, et al. Fundamentals and scientific challenges in structural design of cathode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(3): 2202303.
- [48] LIU P G, GAO Y, TAN Y Y, et al. Rational design of nitrogen-doped hierarchical porous carbon for optimized zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Nano Research, 2019, 12(11): 2835-2841.
- [49] YUAN L B, HAO J N, KAO C C, et al. Regulation methods for the Zn/electrolyte interphase and the effectiveness evaluation in aqueous Zn-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(11): 5669-5689.
- [50] OWUSU K A, PAN X, YU R, et al. Introducing Na₂SO₄ in an aqueous ZnSO₄ electrolyte realizes superior electrochemical performance in zinc-ion hybrid capacitor [J]. Materials Today Energy, 2020, 18: 100529.

- [51] AN G H, HONG J, PAK S, et al. 2D metal zn nanostructure electrodes for high-performance zn ion supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(3): 9.
- [52] YI Z, CHEN G, HOU F, et al. Strategies for the stabilization of zn metal anodes for zn - ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(1).
- [53] HE P, CHEN Q, YAN M, et al. Building better zinc-ion batteries: A materials perspective [J]. *EnergyChem*, 2019, 1(3): 100022.
- [54] DENG Y Q, WANG H F, ZHANG K F, et al. Flexible quasi-solid-state high-performance aqueous zinc ion hybrid supercapacitor with water-in-salt hydrogel electrolyte and n/p-dual doped graphene hydrogel electrodes [J]. *Adv Sustain Syst*, 2022, 6(1): 10.
- [55] WU S L, CHEN Y T, JIAO T P, et al. An aqueous zn-ion hybrid supercapacitor with high energy density and ultrastability up to 80 000 cycles [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(47): 7.
- [56] WEI F, ZHANG H F, HUI X H, et al. N doped porous carbon nanosheets with enhanced zinc ion storage capability [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 554: 232348.
- [57] ZHU Y C, YE X K, JIANG H D, et al. Controlled swelling of graphene films towards hierarchical structures for supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 453: 227851.
- [58] HAN L, HUANG H L, FU X B, et al. A flexible, high-voltage and safe zwitterionic natural polymer hydrogel electrolyte for high-energy-density zinc-ion hybrid supercapacitor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123733.
- [59] SHAO Y Y, SUN Z T, TIAN Z N, et al. Regulating oxygen substituents with optimized redox activity in chemically reduced graphene oxide for aqueous zn-ion hybrid capacitor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(6): 11.
- [60] HAN W, LIU G, SEO W, et al. Nitrogen-doped chain-like carbon nanospheres with tunable interlayer distance for superior pseudocapacitance-dominated zinc-

- and potassium-ion storage [J]. Carbon, 2021, 184: 534-543.
- [61] REN P X, WU D L, WANG T, et al. K_2CO_3 -KCl acts as a molten salt flame retardant to prepare N and O doped honeycomb-like carbon in air for supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2022, 532: 231072.
- [62] CHEN Q, CAO L J, WANG H R, et al. Oxygen/fluorine-functionalized flexible carbon electrodes for high-performance and anti-self-discharge Zn-ion hybrid capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2022, 538: 231586.
- [63] HUANG Z D, WANG T R, SONG H, et al. Effects of anion carriers on capacitance and self-discharge behaviors of zinc ion capacitors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(2): 1011-1021.
- [64] LIU P G, LIU W F, HUANG Y P, et al. Mesoporous hollow carbon spheres boosted, integrated high performance aqueous Zn-Ion energy storage [J]. Energy Storage Mater, 2020, 25: 858-865.
- [65] LU Y, LIANG J N, DENG S F, et al. Hypercrosslinked polymers enabled micropore-dominant N, S Co-Doped porous carbon for ultrafast electron/ion transport supercapacitors [J]. Nano Energy, 2019, 65: 103993.
- [66] LIU T Y, ZHOU Z P, GUO Y C, et al. Block copolymer-derived uniform mesopores enable ultrafast electron and ion transport at high-mass loadings [J]. Nature Communications, 2019, 10: 675.
- [67] LIU Q Y, ZHANG H Z, XIE J H, et al. Recent progress and challenges of carbon materials for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. Carbon Energy, 2020, 2(4): 521-539.
- [68] DONG L B, YANG W, YANG W, et al. High-Power and ultralong-life aqueous zinc-ion hybrid capacitors based on pseudocapacitive charge storage [J]. Nano-Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 9.
- [69] MAUGHAN P A, TAPIA-RUIZ N, BIMBO N. In-situ pillared MXene as a viable zinc-ion hybrid capacitor [J]. Electrochimica Acta, 2020, 341: 1236061.
- [70] JIN H L, LI J, YUAN Y F, et al. Recent progress in biomass-derived electrode

- materials for high volumetric performance supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(23): 12.
- [71] LIU H, LIU R M, XU C, et al. Oxygen-nitrogen-sulfur self-doping hierarchical porous carbon derived from lotus leaves for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228799.
- [72] LIU H, LI S, HUANG X, et al. High energy-power zinc-ion hybrid supercapacitors achieved by 3D channels enriched biomass-derived N/O co-doped 2D arcuate carbon nanosheets [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 29: 101476.
- [73] LOU G B, PEI G, WU Y T, et al. Combustion conversion of wood to N, O co-doped 2D carbon nanosheets for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127502.
- [74] LOBATO-PERALTA D R, DUQUE-BRITO E, ORUGBA H O, et al. Sponge-like nanoporous activated carbon from corn husk as a sustainable and highly stable supercapacitor electrode for energy storage [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 138: 110176.
- [75] ZHAO G Y, CHEN C, YU D F, et al. 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.
- [76] ZHU J H, HUANG T, LU M J, et al. Sustainable lignin-derived hierarchical mesoporous carbon synthesized by a renewable nano-calcium carbonate hard template method and its utilization in zinc ion hybrid supercapacitors [J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(9): 5441-5451.
- [77] LIU H, CHEN W, PENG H, et al. Bioinspired design of graphene-based N/O self-doped nanoporous carbon from carp scales for advanced Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 434.
- [78] CHEN G, CHEN S, WU X, et al. Ammonium persulfate assisted synthesis of ant-nest-like hierarchical porous carbons derived from chitosan for high-performance

- supercapacitors and zinc-ion hybrid capacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(20): 11920-11935.
- [79] CHEN G, CHEN S Z, WU X Y, et al. Ammonium persulfate assisted synthesis of ant-nest-like hierarchical porous carbons derived from chitosan for high-performance supercapacitors and zinc-ion hybrid capacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(20): 11920-11935.
- [80] DU J, HAN Q H, CHEN Y Y, et al. Micro/Meso-Porous double-shell hollow carbon spheres through spatially confined pyrolysis for supercapacitors and zinc-ion capacitor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(50): 9.
- [81] TIAN Z W, YANG C, GUO Z X, et al. Co-crosslinking and anchoring strategy: One-step preparation of N-doped porous carbon for supercapacitors and zinc ion hybrid capacitors [J]. *Fuel*, 2025, 381:132289.
- [82] ZHANG Z R, OUYANG D D, CHEN D X, et al. Tuning nitrogen species in 3D porous carbon via boron doping for boosted Zn-ion storage capability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(5): 3026-3033.
- [83] HOU X, REN P G, TIAN W H, et al. High-performance Zn-ion hybrid supercapacitors based on biomass-derived hierarchical porous carbon through template-activated bifunctional induced and ice-crystal assisted strategy [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 603: 234408.
- [84] LIU H, CHEN W, PENG H, et al. Bioinspired design of graphene-based N/O self-doped nanoporous carbon from carp scales for advanced Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 434: 141312.
- [85] DUBAL D P, JAYARAMULU K, SUNIL J, et al. Metal-Organic Framework (MOF) Derived Electrodes with Robust and Fast Lithium Storage for Li-Ion Hybrid Capacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(19): 11.
- [86] FAN L, LIN K, WANG J, et al. A Nonaqueous Potassium - based battery - supercapacitor hybrid Device [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1800804.
- [87] WANG H Y, YE W Q, YANG Y, et al. Zn-ion hybrid supercapacitors:

- Achievements, challenges and future perspectives [J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105942.
- [88] CHEN S H, QIU L, CHENG H M. Carbon-Based fibers for advanced electrochemical energy storage devices [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(5): 2811-2878.
- [89] WANG B, RUAN T T, CHEN Y, et al. Graphene-based composites for electrochemical energy storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 22-51.
- [90] YU M, CHANDRASEKHAR N, RAGHUPATHY R K M, et al. A High-Rate two-dimensional polyarylimide covalent organic framework anode for aqueous zn-ion energy storage devices [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(46): 19570-19578.
- [91] FANG G Z, ZHOU J, PAN A Q, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [92] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FENG X L, et al. Energy storage: The future enabled by nanomaterials [J]. *Science*, 2019, 366(6468): eaan8285.
- [93] YIN J, ZHANG W L, ALHEBSHI N A, et al. Electrochemical Zinc Ion capacitors: Fundamentals, materials, and systems [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(21): 30.
- [94] BI Z H, KONG Q Q, CAO Y F, et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16028-16045.
- [95] ALTINCI O C, DEMIR M. Beyond conventional activating methods, a green approach for the synthesis of biocarbon and its supercapacitor electrode performance [J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(6): 7658-7665.
- [96] PANG Z Y, LI G S, XIONG X L, et al. Molten salt synthesis of porous carbon and its application in supercapacitors: A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 622-640.
- [97] LIU W, MEI J, LIU G L, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon from

- wheat straw for supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 11595-11605.
- [98] DHIBAR S, BHATTACHARYA P, HATUI G, et al. Transition metal-doped polyaniline/single-walled carbon nanotubes nanocomposites: efficient electrode material for high performance supercapacitors [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(5): 1114-1127.
- [99] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7: 845-854.
- [100] JIANG G S, SENTHIL R A, SUN Y Z, et al. Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2022, 520: 230886.
- [101] ZHAO Y F, HUANG S F, XIA M R, et al. 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.
- [102] HAN J, KWON J H, LEE J W, et al. An effective approach to preparing partially graphitic activated carbon derived from structurally separated pitch pine biomass [J]. Carbon, 2017, 118: 431-437.
- [103] SONG Z Y, ZHU D Z, LI L C, et al. Ultrahigh energy density of a N, O codoped carbon nanosphere based all-solid-state symmetric supercapacitor [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(3): 1177-1186.
- [104] LI Y J, OU-YANG W, XU X T, et al. Micro-/mesoporous carbon nanofibers embedded with ordered carbon for flexible supercapacitors [J]. Electrochim Acta, 2018, 271: 591-598.
- [105] GONG Y N, LI D L, LUO C Z, et al. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors [J]. Green Chemistry, 2017, 19(17): 4132-4140.
- [106] HU J, XU Z L, LI X Y, et al. Partially graphitic hierarchical porous carbon

- nanofiber for high-performance supercapacitors and lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2020, 462: 228098.
- [107] MONDAL A K, KRETSCHMER K, ZHAO Y, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets from eco-friendly eucalyptus leaves as high performance electrode materials for supercapacitors and lithium ion batteries [J]. Chemistry, 2017, 23(15): 3683-3690.
- [108] HUANG J, WU J G, DAI F Y, et al. 3D honeycomb-like carbon foam synthesized with biomass buckwheat flour for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Chemical Communications, 2019, 55(62): 9168-9171.
- [109] LI Y B, ZHANG D Y, HE J J, et al. Hierarchical porous carbon nanosheet derived from waste engine oil for high-performance supercapacitor application [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(2): 499-507.
- [110] WANG Z W, WANG K, WANG Y H, et al. Large-scale fabrication of N-doped porous carbon nanosheets for dye adsorption and supercapacitor applications [J]. Nanoscale, 2019, 11(18): 8785-8797.
- [111] HAO P, ZHAO Z H, LENG Y H, et al. Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors [J]. Nano Energy, 2015, 15: 9-23.
- [112] WANG Z P, LI Y P, LIU J, et al. Facile synthesis of graphene sheets intercalated by carbon spheres for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Carbon, 2020, 167: 11-18.
- [113] BOMMIER C, XU R, WANG W, et al. Self-activation of cellulose: A new preparation methodology for activated carbon electrodes in electrochemical capacitors [J]. Nano Energy, 2015, 13: 709-717.
- [114] FU R, YU C, LI S F, et al. A closed-loop and scalable process for the production of biomass-derived superhydrophilic carbon for supercapacitors [J]. Green Chemistry, 2021, 23(9): 3400-3409.
- [115] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms

- for building better supercapacitors [J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 10.
- [116] XU F, TANG Z W, HUANG S Q, et al. Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage (vol 6, 7221, 2015) [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7221.
- [117] ZHANG W L, XU J H, HOU D X, et al. Hierarchical porous carbon prepared from biomass through a facile method for supercapacitor applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 338-344.
- [118] ZHU D Z, WANG Y W, LU W J, et al. A novel synthesis of hierarchical porous carbons from interpenetrating polymer networks for high performance supercapacitor electrodes [J]. *Carbon*, 2017, 111: 667-674.
- [119] HE D P, NIU J, DOU M L, et al. Nitrogen and oxygen co-doped carbon networks with a mesopore-dominant hierarchical porosity for high energy and power density supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 238: 310-318.
- [120] MIAO L, ZHU D Z, LIU M X, et al. N, S Co-doped hierarchical porous carbon rods derived from protic salt: Facile synthesis for high energy density supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2018, 274: 378-388.
- [121] HOU L J, HU Z G, WANG X T, et al. Hierarchically porous and heteroatom self-doped graphitic biomass carbon for supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 88-96.
- [122] BABEL K, JUREWICZ K. KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2): 275-280.
- [123] HULICOVA D, KODAMA M, HATORI H. Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(9): 2318-2326.
- [124] HOU J H, CAO C B, IDREES F, et al. Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets Derived from Silk for Ultrahigh-Capacity Battery Anodes and Supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2556-2564.
- [125] STRELKO V V, KUTS V S, THROWER P A. On the mechanism of possible

- influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions [J]. *Carbon*, 2000, 38: 1499-1503.
- [126] PARAKNOWITSCH J P, ZHANG J, SU D S, et al. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(1): 87-92.
- [127] WOOD K N, O'HAYRE R, PYLYPENKO S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1212-1249.
- [128] HULICOVA-JURCAKOVA D, KODAMA M, SHIRAISHI S, et al. Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(11): 1800-1809.
- [129] MONDAL A K, KRETSCHMER K, ZHAO Y F, et al. Naturally nitrogen-doped porous carbon derived from waste shrimp shells for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 246: 72-80.
- [130] LI J X, HAN K H, WANG D, et al. Fabrication of high-performance structural N-doped hierarchical porous carbon for supercapacitor [J]. *Carbon*, 2020, 164: 42-50.
- [131] YUN Y S, CHO S Y, SHIM J, et al. Microporous carbon nanoplates from regenerated silk proteins for supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(14): 1993-1998.
- [132] SU X-L, CHEN J-R, ZHENG G-P, et al. Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 327-336.
- [133] TANG Z R, WANG Y, ZHENG Z, et al. In situ dual growth of graphitic structures in biomass carbon to yield a potassium-ion battery anode with high initial coulombic efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(14): 9191-9202.

- [134] LIU H, CHEN W, ZHANG R L, et al. Biomass-derived CaO in situ catalyzing approach towards hierarchical porous graphene nanosheets for high-rate performance supercapacitors [J]. *The Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161127.
- [135] TIAN X, ZHU S, PENG J, et al. Synthesis of micro- and mesoporous carbon derived from cellulose as an electrode material for supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 241: 170-178.
- [136] SONG S J, MA F W, WU G, et al. Facile self-templating large-scale preparation of biomass-derived 3D hierarchical porous carbon for advanced supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(35): 18154-18162.
- [137] YANG W X, ZHOU J H, WANG S, et al. A Three-Dimensional carbon framework constructed by N/S Co-doped Graphene nanosheets with expanded interlayer spacing facilitates potassium ion storage [J]. *Acs Energy Letters*, 2020, 5(5): 1653-1661.
- [138] HAO E C, LIU W, LIU S, et al. Rich sulfur-doped porous carbon materials derived from ginkgo leaves for multiple electrochemical energy storage devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2204-2214.
- [139] NIWA H, HORIBA K, HARADA Y, et al. X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1): 93-97.
- [140] WU X Y, SHI Z Q, TJANDRA R, et al. Nitrogen-enriched porous carbon nanorods templated by cellulose nanocrystals as high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 23768-23777.
- [141] JIANG L, YAN J W, HAO L X, et al. High-rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors [J]. *Carbon*, 2013, 56: 146-154.
- [142] ZHU X, YU S, XU K, et al. Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials [J]. *Chemical Engineering Science*,

- 2018, 181: 36-45.
- [143] SONG S, MA F, WU G, et al. Facile self-templating large-scale preparation of biomass-derived 3D hierarchical porous carbon for advanced supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(35): 18154-18162.
- [144] ZHAO G, CHEN C, YU D, et al. 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.
- [145] XU M M, HUANG Q B, LU J J, et al. Green synthesis of high-performance supercapacitor electrode materials from agricultural corncob waste by mild potassium hydroxide soaking and a one-step carbonization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 161: 9.
- [146] LONG C, ZHUANG J L, XIAO Y, et al. Nitrogen-doped porous carbon with an ultrahigh specific surface area for superior performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 310: 145-153.
- [147] WEI T Y, WEI X L, GAO Y, et al. Large-scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2015, 169: 186-194.
- [148] CHEN C, YU D F, ZHAO G Y, et al. Three-dimensional scaffolding framework of porous carbon nanosheets derived from plant wastes for high-performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 377-389.
- [149] SU X L, CHEN J R, ZHENG G P, et al. Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 327-336.
- [150] CAI Y J, LUO Y, XIAO Y, et al. Facile synthesis of three-dimensional heteroatom-doped and hierarchical egg-box-like carbons derived from moringa oleifera branches for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 33060-33071.
- [151] MA M T, WANG Y H, CHEN Y L, et al. Hierarchically porous carbon derived

- from renewable Chingma Abutilon Seeds for high-energy supercapacitors [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(3): 718-727.
- [152] SENTHIL R A, YANG V K, PAN J Q, et al. A green and economical approach to derive biomass porous carbon from freely available feather finger grass flower for advanced symmetric supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102287.
- [153] LIU H, CHEN W, ZHANG R L, et al. Bioinspired in situ self-catalyzing strategy towards graphene nanosheets with a hierarchical structure derived from biomass for advanced supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566: 102287.
- [154] ZHAO Y, CHEN P, TAO S X, et al. Nitrogen/oxygen co-doped carbon nanofoam derived from bamboo fungi for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228835.
- [155] SUI D, WU M N, SHI K Y, et al. Recent progress of cathode materials for aqueous zinc-ion capacitors: Carbon-based materials and beyond [J]. *Carbon*, 2021, 185: 126-151.
- [156] LI Z W, AN Y F, DONG S Y, et al. Progress on zinc ion hybrid supercapacitors: Insights and challenges [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 252-266.
- [157] YU M H, CHANDRASEKHAR N, RAGHUPATHY R K M, et al. A high-rate two-dimensional polyarylimide covalent organic framework anode for aqueous zn-ion energy storage devices [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(46): 19570-19578.
- [158] XU W, WANG Y. Recent progress on zinc-ion rechargeable batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 90.
- [159] FANG G, ZHOU J, PAN A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [160] WANG H, WANG M, TANG Y B. A novel zinc-ion hybrid supercapacitor for long-life and low-cost energy storage applications [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 1-7.

- [161] HAN L, ZHANG X L, LI J F, et al. Enhanced energy storage of aqueous zinc-carbon hybrid supercapacitors via employing alkaline medium and B, N dual doped carbon cathode [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 556-565.
- [162] WANG X, ZHENG S H, ZHOU F, et al. Scalable fabrication of printed Zn//MnO₂ planar micro-batteries with high volumetric energy density and exceptional safety [J]. *National Science Review*, 2020, 7(1): 64-72.
- [163] LI Y, LU P F, SHANG P, et al. Pyridinic nitrogen-enriched porous carbon derived from bimetal organic frameworks for high-capacity zinc ion hybrid capacitors with remarkable rate capability [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 404-411.
- [164] JIN J L, GENG X S, CHEN Q, et al. A Better Zn-Ion Storage Device: Recent progress for zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 49.
- [165] WANG C, YAN B, ZHENG J, et al. Recent progress in the template-assisted synthesis of porous carbons for supercapacitors [J]. *Advanced Powder Materials*, 2022, 1(2): 100018.
- [166] ZHU X Q, GUO F J, YANG Q, et al. Boosting zinc-ion storage capability by engineering hierarchically porous nitrogen-doped carbon nanocage framework [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 10.
- [167] CHEN G X, HU Z W, PAN Z M, et al. Design of honeycomb-like hierarchically porous carbons with engineered mesoporosity for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 38: 102534.
- [168] QU K Q, LU X J, HUANG Z H, et al. Synthesis strategies of optimized cathodes and mechanisms for zinc ion capacitors [J]. *Materials Today Energy*, 2022, 30: 34.
- [169] CHEN S M, MA L T, ZHANG K, et al. A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7784-7790.

- [170] LI J M, JIANG Q M, WEI L S, et al. Simple and scalable synthesis of hierarchical porous carbon derived from cornstalk without pith for high capacitance and energy density [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(3): 1469-1479.
- [171] YAO L, WU Q, ZHANG P X, et al. Scalable 2D Hierarchical porous carbon nanosheets for flexible supercapacitors with ultrahigh energy density [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 9.
- [172] HE H C, LIAN J C, CHEN C M, et al. Super hydrophilic carbon fiber film for freestanding and flexible cathodes of zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 10.
- [173] WANG H, SHAO Y, MEI S, et al. Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(17): 9363-9419.
- [174] LIU B, LIU Y J, CHEN H B, et al. Oxygen and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets derived from *Perilla frutescens* for high volumetric performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 309-317.
- [175] WANG D W, PAN Z M, CHEN G X, et al. Glycerol-derived mesopore-enriched hierarchically carbon nanosheets as the cathode for ultrafast zinc ion hybrid supercapacitor applications [J]. *Electrochim Acta*, 2021, 379: 12.
- [176] CHEN G X, HU Z W, ZHANG J, et al. A Template-Engaged, Self-doped strategy to n-doped hollow carbon nanoboxes for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(21): 4096-4107.
- [177] FAN H L, ZHOU S X, CHEN Q F, et al. Phosphorus in honeycomb-like carbon as a cathode boosting pseudocapacitive properties for Zn-ion storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 493: 229687.
- [178] YU P F, ZENG Y, ZENG Y X, et al. Achieving high-energy-density and ultra-stable zinc-ion hybrid supercapacitors by engineering hierarchical porous carbon architecture [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 327: 9.
- [179] CHEN H, ZHENG Y, ZHU X Q, et al. Bamboo-derived porous carbons for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 139: 8.

- [180] ZHANG H F, WANG L C, ZHANG Y H, et al. Oxygen-enriched lignin-derived porous carbon nanosheets promote Zn^{2+} storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 94-104.
- [181] WANG Y S, YANG J, LIU S Y, et al. 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.
- [182] SONG P, LI C C, ZHAO N M, et al. Molten salt-confined pyrolysis towards heteroatom-doped porous carbon nanosheets for high-energy-density Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 362-373.
- [183] WANG D W, PAN Z M, LU Z M. From starch to porous carbon nanosheets: Promising cathodes for high-performance aqueous Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 306: 110445.
- [184] GUO D, DING B, HU X, et al. Synthesis of boron and nitrogen codoped porous carbon foam for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11441-11449.
- [185] BREZESINSKI T, WANG J, TOLBERT S H, et al. Ordered mesoporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 146-151.
- [186] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FENG X, et al. Energy storage: The future enabled by nanomaterials [J]. *Science*, 2019, 366(6468): eaan8285.
- [187] FAN L, LIN K R, WANG J, et al. A nonaqueous potassium-based battery-supercapacitor hybrid device [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 7.
- [188] YIN J, ZHANG W, ALHEBSHI N A, et al. Electrochemical zinc ion capacitors: fundamentals, materials, and systems [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(21): 2100201.
- [189] YU P, ZENG Y X, ZHANG H Z, et al. Flexible zn-ion batteries: recent progresses and challenges [J]. *Small*, 2019, 15(7): 27.

- [190] LIU S, JIA K, YANG J, et al. Encapsulating flower-like MoS₂ nanosheets into the interlayer of nitrogen-doped graphene for high-performance lithium-ion storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 146181.
- [191] WANG M, LIU Q, YANG J, et al. Potential modulation of Nickel-Cobalt hydroxide nanosheets with conductive Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) skin for aqueous hybrid supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 11.
- [192] CHEN S, QIU L, CHENG H-M. Carbon-based fibers for advanced electrochemical energy storage devices [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(5): 2811-2878.
- [193] LIU S, YANG J, WANG M, et al. Encapsulation of redox p-benzoquinone into microporous carbon frameworks by a diamine covalent-grafted strategy for aqueous hybrid supercapacitors [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(5): 2989-2998.
- [194] CHEN G, HU Z, PAN Z, et al. Design of honeycomb-like hierarchically porous carbons with engineered mesoporosity for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors applications [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102534.
- [195] CHEN S, MA L, ZHANG K, et al. A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(13): 7784-7790.
- [196] HUANG X L, CHEN W, LIU H, et al. Overall upgrading Zn-ion storage capability by engineering N/O co-doped hydrophilic hierarchical porous carbon [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108794.
- [197] CHEN G, HU Z, ZHANG J, et al. A Template - engaged, self - doped strategy to n - doped hollow carbon nanoboxes for zinc - ion hybrid supercapacitors [J]. ChemElectroChem, 2021, 8.
- [198] WU S, CHEN Y, JIAO T, et al. An aqueous zn-ion hybrid supercapacitor with high energy density and ultrastability up to 80 000 cycles [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(47): 1902915.

- [199] TANG Z, WANG Y, ZHENG Z, et al. In situ dual growth of graphitic structures in biomass carbon to yield a potassium-ion battery anode with high initial coulombic efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(14): 9191-9202.
- [200] ZHANG H Z, LIU Q Y, FANG Y B, et al. Boosting zn-ion energy storage capability of hierarchically porous carbon by promoting chemical adsorption [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 10.
- [201] ZHENG Y, ZHAO W, JIA D, et al. Porous carbon prepared via combustion and acid treatment as flexible zinc-ion capacitor electrode material [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124161.
- [202] LIU Y, UMAR A, WU X. Metal-organic framework derived porous cathode materials for hybrid zinc ion capacitor [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(9): 2985-2991.
- [203] SONG P, LI C, ZHAO N, et al. Molten salt-confined pyrolysis towards heteroatom-doped porous carbon nanosheets for high-energy-density Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 362-373.

附录 攻读硕士期间发表的学术论文目录

学术论文:

1. Xiuli Huang, et al. Overall upgrading Zn-ion storage capability by engineering N/O co-doped hydrophilic hierarchical porous carbon. *Journal of Energy Storage* 72 (2023) 108794.
2. Huan Liu, Xiuli Huang, et al. 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. *Journal of Materials Chemistry A* 2024, 12, 1012-1025.
3. Huan Liu, Xiuli Huang, et al. Efficient conversion of biomass waste to N/O co-doped hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 169 (2023) 105844.
4. Wei Chen, Xiuli Huang, et al. 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. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 661 (2023) 130920.
5. Wei Chen, Xiuli Huang, et al. Boosting aqueous Zn^{2+} storage by engineering N, O co-doped 3D cheese-like hierarchical porous carbon, *Journal of Power Sources*. 630 (2025) 236140.

致谢

行文至此，意味着三年硕士研究生生涯即将画上句点。回首这段探索真理的旅程，既有科研攻关的艰辛，亦有收获成果的喜悦，而这一切离不开诸多良师益友的倾力相助。回顾这段历程，心中充满感激。

首先，衷心感谢我的导师刘欢副教授。从选题方向到研究方法，他严谨的学术态度和敏锐的洞察力为我指明了方向，尤其在论文修改阶段提出的宝贵意见，使本文得以完善。感谢实验室的师姐，同门，师弟，师妹他们在我实验设备调试和数据测试过程中给予了很多帮助。感谢我的好朋友彭慧女士，在我研究生三年感到受挫的时候给予我安慰和建议。特别感谢我的家人，他们的理解与包容让我能够全心投入研究工作。最后，感谢安徽工程大学提供的实验平台，让我顺利完成毕业论文。

自知才疏学浅，文中纰漏恳请各位专家斧正。愿将此文献给所有在科学道路上默默耕耘的探索者。

黄秀丽

2025年5月8日