

分类号: TK6

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210220116

生物质碳基电极材料的结构设计及储能性能研究

Structural Design and Energy Storage Performance Study of Biomass Carbon Based Electrode Materials

学生姓名: 刘浩

校内导师: 王志俊

校外导师: 王伟

专业学位类别: 工学硕士

研究方向: 能源材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程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： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

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

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

生物质碳基电极材料的结构设计及储能性能研究

摘 要

随着现代科学技术的飞速发展，电子设备、人工智能等电子产品已经成为我们生活中不可或缺的一部分。然而，随之而来的问题就是化石能源的快速消耗与环境的日益恶化。因此，开发绿色环保的高性能存储与转换装置成为了当务之急。超级电容器作为一种具有高能量密度与功率密度的储能设备，为解决这一问题提供了重要的方案。电极作为超级电容器的重要组成部分，其性能直接影响着设备的储能效果。生物质碳作为一种电极材料的来源，具有易于收集和绿色环保等优点。自然界中生物质具有多样的形貌结构，如何合理地利用生物质的特殊结构应用在能量存储中备受广泛关注。水葫芦具有良好的三维多孔结构，密集的管状结构可以为电解质离子提供快速通道。然而，如何发挥水葫芦结构的优势，快速合成具有良好电化学性能的生物质碳基电极材料仍是一个挑战。因此，本文重点关注了水葫芦作为碳基电极材料的结构设计及储能性能。以水葫芦为原料，采用高温碳化、化学活化、水热等方法，制备了不同结构的生物质碳基电极材料，并讨论了在不同反应条件下生物质碳基电极材料的化学储能机制以及影响储能性能的关键因素。主要研究结果如下：

(1) 采用一步碳化活化法，利用水葫芦茎作为碳源，成功制备了水葫芦基多孔碳自支撑电极材料(WHPC)。微观表征显示，WHPC在结构上依然保持了水葫芦的管状立体结构，材料表面由于 KOH 活

化的作用，具有丰富的孔隙结构。通过多种表征手段对不同反应条件下得到的产物进行比较。发现当 KOH 与生物质的比例为 1:1，制备的 WHPC-1 具有最高的比表面积 ($808.71 \text{ m}^2/\text{g}$)，为电解质离子的迁移提供了有效的条件。探究发现，KOH 活化刻蚀的效果随着温度的升高逐渐提升，当反应温度为 700°C 时，KOH 活化刻蚀的效果最佳，温度继续升高，则无法得到自支撑结构。当反应时间为 90 min 时，WHPC-1 结构保持最完整。基于以上特性，WHPC（活化比为 1:1、反应温度为 700°C 、反应时间 90 min）作为自支撑电极表现出卓越的电化学性能。在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 480.5 F/g ，并展现出良好的循环稳定性（经过 3000 次循环充放电后，在电流密度为 10 A/g 时，比电容损失约 17 %）。

（2）利用水葫芦茎作为碳源，通过水热法将二硫化钼 (MoS_2) 与水葫芦进行复合，制备出 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 复合材料，并对材料进行表征和电化学测试。自支撑电极材料机械性能较差，而利用 WHC 制备非自支撑电极材料的能量密度又较小，因此 MoS_2 作为一种典型的层状结构金属硫化物，意味着可以为材料提供更多的储存空间来吸附电荷，从而提高超级电容器的能量存储密度。结果表明： MoS_2 均匀生长在 WHC 表面，WHC 作为骨架避免了 MoS_2 容易团聚的现象，同时， MoS_2 也为材料提供了更多的活性位点，增强了 WHC 的双电层电容性能。当水热反应时间为 24 h 时， $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 表面的 MoS_2 由颗粒状转变为片层状，但是反应时间继续增加时， MoS_2 的数量增多，开始发生堆叠。水热反应时间为 24 h 时的 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 电化学性能表

现最佳，在 0.5 A/g 电流密度下比电容为 193.78 F/g，在 10 A/g 电流密度下循环 3000 次后比电容损失约 13.8 %，相比较 WHPC，材料的循环稳定性有所提升。

(3) 以 WHC 和氧化石墨烯 (GO) 为原料，采用水热法制备 rGO/WHC_x 复合材料，探讨了 GO 和 WHC 的比值对 rGO/WHC_x 储能性能的影响。GO 是由碳原子组成的二维晶体结构，与 MoS₂ 相同可以为材料提供更多的储存空间。结果表明当比值为 1:4 时，rGO/WHC₁ 表面覆盖大量石墨烯纳米片且晶体缺陷程度较低，提高材料导电性的同时也为电解质离子迁移提供了有效条件。在电化学性能测试中，rGO/WHC₄ 在 0.5 A/g 的电流密度下，比电容可达 207.88 F/g，相比较 MoS₂@WHC，GO 具有更好的电极-电解质界面特性，使得材料表现出了优异的双电层电容行为。

关键词：水葫芦，双层电容器，多孔结构，二硫化钼，氧化石墨烯

STRUCTURAL DESIGN AND ENERGY STORAGE PERFORMANCE STUDY OF BIOMASS CARBON ELECTRODE MATERIALS

ABSTRACT

With the rapid advancement of modern science and technology, electronic devices, artificial intelligence, and other electronic technology products have become ubiquitous in our lives. However, the accompanying issue of rapid fossil energy consumption and environmental degradation has shifted the focus toward developing green and environmentally sustainable high-performance storage and conversion devices. Supercapacitors, as high-energy density and power-density energy storage devices, are seen as a potential solution to this problem. Supercapacitors, known for their high energy and power densities, offer a promising solution to the mentioned challenges. Among the crucial components of supercapacitors, electrodes play a direct role in determining the energy storage effectiveness of the device. Biomass carbon, as a source of electrode materials, offers the advantages of accessible collection and environmental friendliness. Given the diverse morphological structures of biomass in nature, there has been widespread interest in exploring how to effectively utilize these unique structures for

energy storage purposes. Water hyacinth (WH), characterized by its porous three-dimensional structure and dense tubular formation, can serve as rapid channels for electrolyte ions. However, taking advantage of the water hyacinth structure to rapidly synthesize biomass-based carbon electrode materials (WHC) with good electrochemical properties is still a challenge. Therefore, this paper focuses on water hyacinth biomass's structural design and energy storage performance as a carbon-based electrode material. WHC electrode materials with varying structures were prepared using high-temperature carbonization, chemical activation, and hydrothermal methods using WH as the raw material. Additionally, the paper delves into the chemical energy storage mechanism of WHC electrode materials and discusses the key factors that influence energy storage performance under different reaction conditions. The main research findings are outlined as follows:

(1) Water hyacinth was utilized as the carbon source, and a one-step carbonization and activation method was employed to produce water hyacinth-based porous carbon material (WHPC), successfully preparing a self-supported electrode. Microscopic characterization revealed that WHPC retained the three-dimensional tubular structure of water hyacinth, with its surface exhibiting abundant pore structure due to KOH activation. Various characterization techniques were used to compare the products synthesized under different reaction conditions. It was observed that

when the alkali to WH ratio was 1:1, the resultant WHPC-1 exhibited the highest specific surface area ($808.71 \text{ m}^2/\text{g}$), facilitating effective electrolyte ion migration. Furthermore, it was noted that the effectiveness of KOH-activated etching improved progressively with increasing temperature, reaching optimal performance at 700°C , beyond which the self-supported structure could not be maintained, and a reaction time of 90 min preserved the integrity of the WHPC structure most effectively. Based on the characteristics above, it was concluded that WHPC, as a self-supporting electrode material, showed excellent electrochemical performance under specific conditions: an activation ratio of 1:1, a reaction temperature of 700°C , and a reaction time of 90min. The material exhibited a specific capacitance of 480.5 F/g at a current density of 0.5 A/g , along with good cycling stability (following 3000 cycles at a current density of 10 A/g , the specific capacitance loss was about 17%).

(2) Water hyacinth stems were used as the carbon source, and molybdenum disulfide (MoS_2) was composited with water hyacinth via a hydrothermal method to prepare $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ composites. The mechanical properties of self-supported electrode materials are poor, and the energy density of non-self-supported electrode materials prepared using WHC is small, so MoS_2 , as a typical layer-structured metal sulphide, implies that more storage space can be provided for the material to adsorb charge, thus increasing the energy storage density of

supercapacitors. Results reveal that MoS₂ uniformly grows on the surface of WHC. Moreover, WHC acts as a backbone, preventing MoS₂ from agglomerating and providing additional active sites, thereby enhancing the double-layer capacitance performance of WHC. When the hydrothermal reaction time was 24 h, the MoS₂ on the MoS₂@WHC surface transformed from granular to lamellar. However, with prolonged reaction time, MoS₂ increased, leading to stacking. MoS₂@WHC exhibited the best electrochemical performance at a hydrothermal reaction time of 24 h, with a specific capacitance of 193.78 F/g at a current density of 0.5 A/g, and 3000 cycles at a current density of 10 A/g, a particular loss of capacitance was about 13.8%, which improved the cycling stability of the material in comparison with WHPC.

(3) The rGO/WHC_x composites were prepared using the hydrothermal method using WHC and graphene oxide (GO) as raw materials, The influence of GO and WHC ratio on the energy storage performance of rGO/WHC_x was investigated. GO is a two-dimensional crystal structure composed of carbon atoms, the same as MoS₂, and can provide more storage space for the material. The results showed that when the ratio was 1:4, the surface of rGO/WHC₄ was covered with a large number of graphene nanosheets, and the degree of crystal defects was low, which improved the electrical conductivity of the material and also provided an adequate condition for the migration of electrolyte ions.

In the electrochemical performance test, the specific capacitance of rGO/WHC₄ reaches up to 207.88 F/g at a current density of 0.5 A/g. Compared to MoS₂@WHC, GO has better electrode-electrolyte interface properties, which makes the material exhibit excellent double-electrolyte capacitance behaviour.

Hao Liu (Materials Science and Engineering)

Supervised by Zhijun Wang

KEY WORDS: Water hyacinth, Double layer capacitor, Porous structure, Molybdenum disulfide, Graphene oxide

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 课题的研究背景及意义	1
1.2 超级电容器	2
1.2.1 超级电容器概述	2
1.2.2 超级容器电极结构	3
1.3 超级电容器电极材料	4
1.3.1 碳基材料	5
1.3.2 过渡金属氧化物	6
1.3.3 导电聚合物	7
1.4 生物质碳基材料	8
1.4.1 生物质碳基及复合电极材料	8
1.4.2 生物质基多孔碳电极材料的制备	8
1.5 MoS ₂ 作为电极材料的应用	10
1.6 论文主要研究内容	11
第 2 章 材料表征及性能测试	13
2.1 实验试剂和仪器	13
2.1.1 实验试剂	13
2.1.2 实验仪器	13
2.2 材料表征方法	14
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)	14
2.2.2 超景深显微镜 (UDM)	15
2.2.3 X 射线粉末衍射仪 (XRD)	15
2.2.4 拉曼光谱仪 (Raman)	16
2.2.5 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)	16
2.2.6 比表面积及孔径分析仪 (BET)	17

2.3 电化学测试	17
2.4 本章小结	19
第 3 章 水葫芦基多孔碳材料的制备及其电化学性能	20
3.1 引言	20
3.2 实验部分	20
3.2.1 实验原料	20
3.2.2 实验样品制备过程	21
3.3 样品形貌表征及性能测试	22
3.3.1 样品形貌的结构表征	22
3.3.2 电化学性能测试	22
3.4 实验结果与讨论	22
3.4.1 KOH 用量对 WHPC 形貌与电化学性能的影响	22
3.4.2 不同反应温度对 WHPC 形貌与电化学性能的影响	29
3.4.3 不同反应时间对 WHPC 形貌与电化学性能的影响	32
3.5 本章小结	37
第 4 章 WHC/金属硫化物复合材料的制备及性能测试	38
4.1 引言	38
4.2 实验部分	38
4.2.1 实验原料	38
4.2.2 实验制备过程	38
4.2.3 实验表征技术	39
4.2.4 电化学性能测试	39
4.3 实验结果与讨论	39
4.3.1 MoS ₂ @WHC 复合材料的形貌与性能分析	39
4.3.2 水热时间对 MoS ₂ @WHC _x 复合材料形貌与性能的影响	42
4.4 本章小结	48
第 5 章 GO/WHC 复合材料的制备及性能测试	50
5.1 引言	50
5.2 实验部分	50

5.2.1 实验原料	50
5.2.2 实验制备过程	50
5.2.3 实验表征技术	51
5.2.4 电化学性能测试	51
5.3 实验结果与讨论	51
5.3.1 rGO/WHC _x 材料的形貌与结构表征	51
5.3.2 rGO/WHC _x 材料的电化学性能分析	53
5.4 本章小结	55
结论	56
参考文献	58
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录	70

第 1 章 绪论

1.1 课题的研究背景及意义

能源是维系现代社会发展的核心资源，对经济增长、国家安全、环境保护都有着深远的影响^[1]。传统能源依赖于化石燃料，导致能源的不断枯竭与环境污染不断恶化。为此，可再生能源技术和能源存储与转换技术等新能源技术日益受到世界各国的广泛关注。相比传统储能技术，利用可再生能源具有显著优势，包括体积、能量密度和设备设计等方面。因此，探索可再生、可靠且环保的能源已成为解决能源需求最重要且具有挑战性的任务，能源的收集和储存也成为能源领域快速发展的主要关注点^[2-3]。目前我国的电力主要依赖于火电，占比高达 73%，而抽水蓄能、气电等柔性电源的占比较低^[4]。然而，随着我国对可再生能源的重视，新型储能领域已经有了飞速发展，截至 2023 年 9 月底，我国新型储能装机容量较 2022 年同期大幅增长^[5]。可再生能源对于改善能源结构具有重要意义，与此同时也给储能技术和设备带来了新的挑战。储能技术的突破和应用将会在很大程度上解决可再生能源面临的问题^[6]。

第三次能源革命以新能源和互联网为代表正在全球范围内迅速展开，其中储能技术作为实现这一变革的重要组成部分^[7]。有效高效的储能系统不仅是提高可再生能源利用率和保障能源系统稳定性的关键环节，也是促进能源互联网络发展的重要支撑。储能技术的演进范围广泛，从大型的泵蓄水电站到便携式电子设备的电池，都在不断地取得新的科技突破^[8]。电化学存储系统作为能源存储领域的重要分支，包含了各种类型的电池和电容器^[9]。在这些储能设备中，超级电容器因其独特的工作原理和优良的快速充放电性能而备受关注，特别是在对功率稳定性和循环寿命要求更高的应用环境中^[10]。考虑到电极材料在超级电容器存储能力中的关键作用，开发出具有高电容性能、价格低廉、对环境危害小且易于工业化的电极材料是制备可持续能源存储设备的必要条件^[11]。多孔碳因高比表面积、优异的化学稳定性以及较低的生产成本，被广泛认可为商用超级电容器的首选电极材料^[12]。因此，本论文将围绕多孔碳材料和复合碳材料展开研究。

1.2 超级电容器

1.2.1 超级电容器概述

超级电容器（SCs），因其具有快速的能量存储和释放、高功率密度以及长久的使用寿命而备受瞩目，相较于传统电池或普通电容器，具有显著优势^[13-14]。SCs 的历史可以追溯到 1740 年，当时 Ewald 发明了第一个电容器^[15]。到了 1957 年，通用电气公司首次观测到双电层电容器（EDLC）效应^[16]。传统电容器的容量从几法拉发展到目前可达数十万法拉，虽然其容量明显大于普通电容器，但其电位极限较低^[17]。图 1-1 展示了目前世界上的各种能量存储设备的比能量和功率情况。突显了超级电容器和电池之间的显著差异，特别是在电荷存储机制和功率约束方面。进入 21 世纪，随着纳米技术的发展，超级电容器的存储容量和成本效益得到了进一步的提高，在能量回收系统、电动交通工具、移动电子设备以及电网调节中发挥了重要作用。此外，与可再生能源配合的能源存储方案也为 SCs 的应用提供了新的尝试。

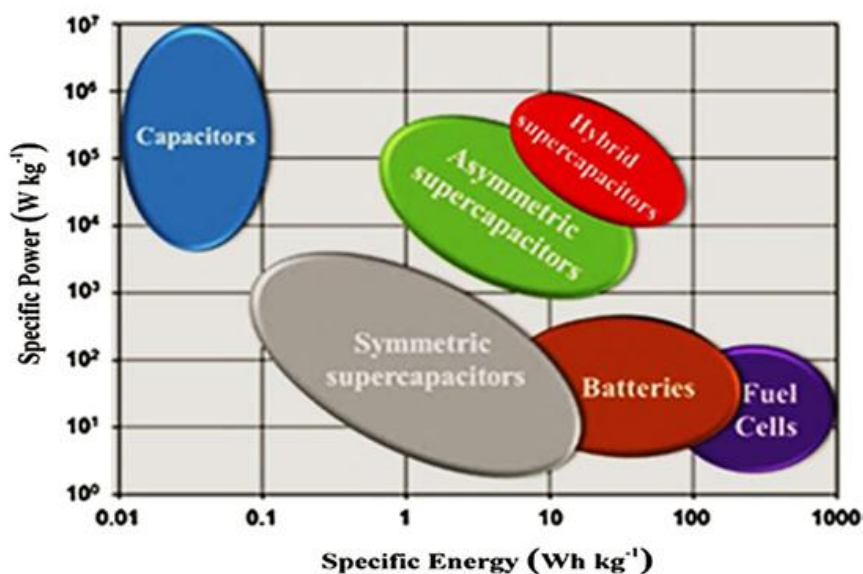


图 1-1 不同类型的电化学能量存储设备的比能量与比功率关系^[18]

SCs 利用电极和电解质溶液表面的电化学反应来储存和释放能量，这种过程有别于其他储能方式。基于这一机制，SCs 可以分为两类：赝电容超级电容器和双电层超级电容器^[19]。

EDLC 的主要工作机理是界面双层理论, 图 1-2 为 EDLC 的机理图。离子在电极和电解质表面定向排列形成离子层, 在静电引力下, 电荷被吸引和释放, 从而实现充放电过程^[20-21]。其储能过程不牵涉电极材料的化学变化, 因此具有较快的充放电速率和优异的循环稳定性。

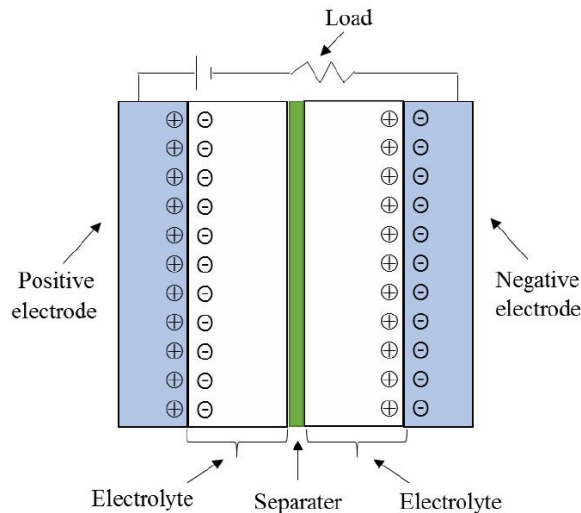


图 1-2 EDLC 机理图^[22]

赝电容储能原理是在电极表面上快速发生可逆的氧化还原反应, 该反应仅限于电极表面的几层原子或分子, 因此充放电过程迅速^[23]。由于这些反应发生在电极表面或表面附近, 反应速度快, 几乎没有扩散过程的限制, 赋予赝电容器高的充放电速度及功率密度^[24]。常用的赝电容电极材料包括金属氧化物和导电聚合物等^[25]。然而, 由于赝电容电极材料通常具有高度的电化学活性, 因此在提供高储能效率的同时, 也必须考虑其电化学稳定性。赝电容器在具有能量密度优势的同时, 其循环寿命可能会受到氧化还原反应的影响, 这是选材和设计时需要考虑的重要因素。总的而言, 选取具有赝电容特性的材料, 在确保储能性能的同时, 还需平衡其寿命和稳定性的要求。随着电极材料的不断创新和合成方法的不断改进, 赝电容器的性能正在不断突破。

1.2.2 超级容器电极结构

电极结构决定了材料能否发挥其储能潜力, 依据电极材料是否需要衬底支撑而分成两类: 自支撑电极和非自支撑电极。

非自支撑电极中电极材料通常以粉末的形式存在,在被制成电极时,需要通过在材料中混合粘结剂,以此来保证材料可以稳定覆盖在导电基体上,同时还需加入少量的导电添加剂来提升电极材料的导电能力。传统制备电极的方法已经非常成熟,制备方法简单,但是还存在着一定的难点:粘结剂的添加可以使材料在导电基体上不易脱落,但比例不易掌控,粘结剂过多时会增大电极材料的电阻,降低其电化学性能;在混合浆料时,会使得电极材料的微观结构遭到破坏,影响其实际性能。目前,多数研究人员只能通过寻找合适的比例来降低添加剂对材料实际性能测试的影响。

为了解决上述问题,研究者开始设计不需要导电基体的自支撑电极。以电极材料本身作为一个导电整体,制备自支撑电极,没有了添加剂对材料性能的影响,探究材料最优异的性能。近些年来,越来越多的研究学者开始了在自支撑电极材料领域的研究。化学气相沉积(CVD)是一种通过在高温下将化学气态前驱体引入反应室,在衬底表面形成固态材料的过程,广泛应用于将石墨材料如石墨烯、碳纳米管和碳纳米纤维沉积到基底上以制造无粘结剂的非自支撑电极^[26-27]。Khamnantha 等以 1,2,4,5-苯甲酸(BT)作为交联剂,以木质素制备的活性碳纤维作为碳源,通过两者之间氢键的相互作用,使得在热处理之后能够保持木质素原有的形态,成功制备生物质自支撑电极^[28]。Wang 等人以碳纤维复合废树脂和一次性无纺布为原料,制备了一种柔性全固态非对称超级电容器,其具有出色的柔韧性,在各种弯曲条件下几乎保持不变,在兼具优异机械性能的同时,比电容可达 147.8 F/g^[29]。

1.3 超级电容器电极材料

作为 SCs 性能的重要影响因素之一,电极材料的选择尤为关键,其应该具有以下特点^[30-31]:

- (1) 具有良好的电导率,便于离子运输。
- (2) 具有高比表面积。
- (3) 丰富的表面官能团。
- (4) 应具有良好的循环稳定性。

根据其特性电极材料主要可分为碳基电极材料、过渡金属氧化物、导电聚合物和其他复合材料^[32-36]。

1.3.1 碳基材料

碳基材料是目前应用最广泛的电极材料，具有良好电导率、大比表面积和材料多样性等特点。碳基电极材料在 SCs 中应用的主要原理就是双电层原理，因此电解质离子在碳基电极材料上的吸附量是其储能性能的关键因素。常见的碳材料有活性炭（AC）、氧化石墨烯（GO）^[37]、碳纳米管（CNTs）^[38]等。AC 是碳基材料中最常用的材料，具有高导电性、优良稳定性和高比表面积等特点，为了最大发挥 AC 在 SCs 中的能力，研究者们不断开发新的技术手段。Madhumita 等人利用废轮胎衍生洋葱状碳，制备出醌包覆洋葱状碳，在 10000 次循环周期内可保持 97 % 的电容^[39]。Li 等人利用生物质莲茎为原料，制备出一系列 N 掺杂活性炭，在具有高比电容的同时拥有出色的循环稳定性（保留率为 95 %）^[40]。CNTs 相比 AC 具有独特的孔隙结构，其孔隙之间相互连接。因此，电解质离子在 CNTs 中分布更均匀，等效电阻更小。Du 等人利用电泳沉积技术成功制备了 CNTs 薄膜，具有非常小的等效串联电阻，可大大增强电极性能^[41]。

GO 作为单层碳原子结构的二维材料，其具备出色的导电性、高比表面积和柔韧性，与其他电极材料复合后，可以显著改善材料的电化学行为和性能。GO 的优点突出，是 SCs 中极有潜力的电极材料。Bagde 等人设计了一种经济高效的合成方法，可用于合成还原氧化石墨烯/氧化钌（rGo/RuO）复合薄膜，制备出柔性超级电容器，展现出了卓越的能量密度（23 Wh/kg）和功率密度（375 W/kg）^[42]。Zhang 等人采用简便的化学还原和低温自组装策略制备了还原氧化石墨烯/碳纳米管杂化纤维（rGO/CNTs），其优异的柔韧性成为 SCs 在无粘结剂电极方面的潜在选择^[43]。表 1-1 展示了上述不同碳基材料的电化学性能。

表 1-1 不同碳基电极材料的电化学性能

样品	电解质	比电容 F/g	参考文献
酞包覆洋葱状碳	1M H ₂ SO ₄	166 F/g(5 A/g)	[39]
N 掺杂活性炭	6M KOH	325 F/g(0.5 A/g)	[40]
定向 CNTs	3M EMI-BF ₄	270 F/g(0.1 A/g)	[41]
rGo/RuO	1M H ₂ SO ₄	114 F/g(5 mV/s)	[42]
rGO/CNTs	6M KOH	243 F/g(200 mA/g)	[43]

1.3.2 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物（TMOs）与碳基材料有着很大的区别。碳基材料在充放电过程中并没有实质性的反应，只是为容纳离子提供一个场所，而 TMOs 电极材料则是整个反应的参与者，对电容性能的高低起着重要作用^[44-45]。TMOs 具有超高的理论容量，因此发展迅速。Palani 等人利用二元金属氧化物具有独特的结构和多种氧化态，采用溶胶-凝胶技术合成具有赝电容行为的电极材料^[46]。Kannangara 等人采用简单水热法便制备了具有丰富缺陷的多级纳米结构的 NiCo₂O₄，发现 NiCo₂O₄ 对电极的导电率和稳定性有显著贡献，并展现出了优异的能量密度（45.2 Wh/kg）和功率密度（750 W/kg）^[47]。Gouda 等人基于金属氧化物纳米颗粒在电极材料中具有巨大潜力，采用一种简单且经济实惠的固态方法设计了 CuO/ZnO 混合的杂化纳米复合材料，在电化学活性方面表现出更好的循环稳定性、高能量密度和比电容，即使在 5000 次循环后仍保持在初始电容的 97.8 %^[48]。表 1-2 展示了不同 TMOs 电极材料的电化学性能。

表 1-2 不同 TMOs 电极材料的电化学性能

样品	电解质	比电容 F/g	参考文献
MgFe ₂ O ₄	6M KOH	117 F/g(0.5 A/g)	[46]
NiCo ₂ O ₄	1M KOH	423.9 F/g(1.5 A/g)	[47]
CuO/ZnO	1M KOH	638.3 F/g(1 A/g)	[48]

1.3.3 导电聚合物

TMOs 虽然具有超高的理论容量，但其在价格、资源以及安全性问题上仍有一定的局限性，在实际应用中面临着挑战。导电聚合物（CPs）是指一类具有优异电子传输性能且利用有机单体分子聚合而成的高分子类材料。CPs 的导电特性区别于一般聚合物，主要是它们的骨架结构不同，内部含有 π 共轭结构，有利于电子的快速转移^[49]。Jambhale 等人变废为宝，提取打印机墨盒中废碳粉含有的 Fe_3O_4 与聚苯胺（PANI）合成复合材料，在相同功率密度下， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 的能量密度是 PANI 的两倍^[50]。Zhang 等人成功制备了无粘结剂的还原氧化石墨烯/聚苯胺-共甲苯胺蓝（rGO/ PANTB），可以有效地促进充放电过程中电子和离子的转移^[51]。Haciismailoglu 等人从含有吡咯（Py）单体的草酸盐溶液中电聚合了聚吡咯-草酸盐（PPy-O）电极材料，其表现出了令人满意的长循环稳定性（5000 次充电/放电循环后电容保持率为 93.1 %）^[52]。表 1-3 展示了不同 CPs 电极材料的电化学性能。导电聚合物材料来源丰富、价格低、驱动电压低以及形变能力强，弥补了金属化合物的劣势，但其在充放电过程中会发生膨胀、寿命减短等问题，在实际应用中具有明显的局限性^[53-55]。

表 1-3 不同 CPs 电极材料的电化学性能

样品	电解质	比电容 F/g	参考文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$	4M KOH	117 F/g(0.5 A/g)	[50]
rGO/PANTB	1M H_2SO_4	809.8 F/g(1 A/g)	[51]
PPy-O	1M H_2SO_4	654.1 F/g(1 A/g)	[52]

除了上述几种常见的电极材料外，MOFs 材料以及二维层状金属碳化物和氮化物等新型电极材料也具有优异的发展前景^[56]。总的而言，金属化合物和导电聚合物在实际应用中具有局限性，而碳基电极材料因其来源丰富和高性价比等特点备受关注。

1.4 生物质碳基材料

1.4.1 生物质碳基及复合电极材料

为了应对化石燃料的使用对环境造成污染,绿色环保的储能装置成为了关键,碳基电极材料是 SCs 常用的电极材料,但是碳材料的来源和类型存在着较大差异^[57]。而自然界中的生物质则是比较理想的碳源材料,生物质具有来源广、可再生、价格低廉等特点,是未来实现可持续能源的重要材料之一。生物质及生物质能的高效利用,对于实现“双碳”目标,推进生物质资源能源化利用具有重要意义^[58]。Ariharan 等选择蜂蜜藤荚绒作为碳源,成功合成了多孔蜂蜜藤荚绒碳,比电容可达 253 F/g (电流密度为 1 A/g)^[59]。Lin 等用生物质废弃物椰壳,制备出的分层多孔碳材料,在高功率下具有高能量密度^[60]。Su 等选用丝瓜为原料,通过改变化学活化剂的用量制备多孔碳材料,优化后的碳材料 SAC-4 在 1 A/g 条件下具有 309.6 F/g 的高比电容^[61]。Cao 等人利用金属硫化物的层状结构优势,使用静电纺丝技术制备了 C/C 复合纳米纤维,材料表现出 940 F/g (电流密度为 1 A/g) 的高比电容,并可在 5000 次循环后保持 82 % 的电容^[62]。

1.4.2 生物质基多孔碳电极材料的制备

生物质作为理想的碳材料来源,基于碳基材料自身的工艺和原料优势,可以制备具有丰富孔隙结构和富含杂原子的多孔碳材料,其较大的比表面积和合理的孔径分布能够纳入更多的电荷^[63]。多孔碳电极材料的制备方法主要有:

(1) 直接碳化法

直接碳化法是在惰性气体的保护下经过高温裂解制备碳材料的方法,其工艺简单且成本低,同时避免了活化剂使用所带来的环境污染问题^[64]。Tian 等选取藻类为碳源,直接碳化得到的碳材料比表面积约 450 m²/g^[65]。曹若昭等利用紫叶李内部的螺旋导管结构,通过高温碳化,在 3M H₂SO₄ 电解液环境中,0.5 A/g 电流密度下,比电容可以达到 188.2 F/g^[66]。

(2) 模板法

模板法分为硬模板法和软模板法,利用不同材料作为模板剂,对碳源进行结构调控,并在后续步骤中去除模板,从而制得生物质基多孔碳材料^[67]。

硬模板法使用的是具有一定机械强度且孔隙丰富的材料。这些模板具有确定的孔道和孔径，可以直接用来决定最终产物的多孔结构。硬模板通常需要在多孔碳形成后通过化学腐蚀或热处理的方式去除^[68]。Zhang 等人提出了一种以双二氧化硅（ SiO_2 ）为模板介导的方法，通过在二氧化硅纳米线模板上沉积聚多巴胺（PDA）和 SiO_2 纳米颗粒来制备氮掺杂介孔碳纳米管（NMCTs），所获得的 NMCTs 具有介孔和管状大孔的分层孔结构，比表面积高（ $1037 \text{ m}^2/\text{g}$ ）且具有高比电容（在 1 A/g 电流密度下可达 373.6 F/g ）^[69]。

软模板法使用的模板通常是有组织的有机分子、胶体粒子或是表面活性剂等，它们可以在合适的条件下自组装形成有序的结构，如液晶相、胶束等。与硬模板法相比，软模板更容易在碳化过程中除去，通常不需要强烈的化学处理^[70]。Wang 等人报道了一种使用壳聚糖和木质素磺酸盐（LS）两种生物质衍生物为原料，在硼酸的帮助下实现交联结构，合成用于先进 SCs 的多孔碳电极^[71]。

（3）水热碳化法

水热碳化法是一种在水热条件下制备多孔碳材料的方法。这个过程涉及碳源在封闭的反应釜（如自动高压反应器，常称为高压釜或水热釜）中与水反应，并在一定的温度和压力下进行加热处理，以促进有机物的碳化并生成多孔碳材料。将含有碳源的溶液转移到高压反应器中，封闭并加热至指定温度，保持一定时间（从几小时到几天不等）以进行水热反应^[72]。Liu 等人利用农业废弃物中的木质素为原料，通过水热法的辅助，制备由木质素衍生的多孔碳并表现出较高比电容（ 0.1 A/g 时为 223.6 F/g ）^[73]。

多孔碳材料的水热碳化法具有多种优点，如操作简单、反应条件温和、原料来源广泛和易于获得较高产率的产品。此外，水热条件下的自组装过程有助于产生多级孔隙结构，可进一步优化材料的孔径分布和提高材料的功能性，通过控制反应条件可以调节所得多孔碳材料的结构以满足不同的应用要求。

（4）活化法

在多孔碳材料的制备中，活化法是一个关键步骤，用于增加材料的孔隙度和比表面积。活化法通常在材料的初始碳化步骤之后执行，目的是开发或扩展材料的微孔和介孔结构来提高其性能。活化法通常分为两类：物理活化和化学活化。

物理活化通常涉及对碳材料的热处理，通常在惰性气氛中（如氮气）使用活化剂如二氧化碳（ CO_2 ）或水蒸气（ H_2O ）。在高温下通过 CO_2 或水蒸气与碳材料反应，蚀刻掉碳原子，从而在材料内部形成新增的孔隙^[74]。

化学活化通常是使用化学试剂来处理未活化的碳材料。常用的化学活化剂包括磷酸（ H_3PO_4 ）、氢氧化钾（ KOH ）^[75]、氢氧化钠（ NaOH ）等^[76]。在化学活化过程中，碳前驱体混合化学活化剂加热至一定温度，此时活化剂与碳反应，促进材料表面或内部碳原子的移除并生成新的孔隙。Reddygunta 等人利用 KOH 为活化剂使得废榛子壳被制备成多孔类石墨烯碳，表现出高比表面积（ $2545 \text{ m}^2/\text{g}$ ）^[77]。活化步骤是多孔碳材料制备中不可或缺的，可以显著提高材料多孔结构的数量和质量。

经过活化后，多孔碳材料通常展现出较高的比表面积和孔隙体积，这对于 SCs、电池电极材料及其他多种应用来说是非常重要的特性。活化条件对于最终多孔碳材料的性能至关重要，因此在实际操作过程中需要对活化条件进行精细的控制和优化。

1.5 MoS_2 作为电极材料的应用

MoS_2 是一种由钼（ Mo ）和硫（ S ）原子组成的层状过渡金属硫化物，通过共价键和范德华力将原子结合，构成了“三明治”夹层结构，图 1-3 为 MoS_2 的结构示意图^[78]。在电极材料领域， MoS_2 被认为是一种吸引人的选择：其高比表面积以及层状结构为材料提供了大量的表面活性位点，有利于电荷的传递和储存；良好的电化学稳定性能够使设备在工作的电压窗口内保持化学稳定性； MoS_2 具有富含能级的电子结构，其 d 轨道可提供多种电荷载流子，有利于提升其导电性；特殊的层状结构可以方便地插入和脱嵌离子，如 Li^+ 、 Na^+ 等，这在储能设备的充放电过程中尤为重要；优异的机械强度和柔韧性使得 MoS_2 适用于可弯曲电池或其他需要柔性材料的场合。Qiang 等人采用水热法合成 MoS_2/C 微球复合材料，在 705 mAh 下循环 165 次后的库伦效率接近 99%，是一种很有前途的负极材料^[79]。Guo 等人利用 MoS_2 修饰杂原子可以实现具有大量微孔的多孔碳层结构，比电容在 1 A/g 电流密度下高达 408 F/g ，多次循环后，仍然保持 90% 的电容^[80]。总的

而言， MoS_2 作为一种多功能材料，拥有明显的结构和稳定性优势，在改善能源存储方面具有广阔的应用前景。

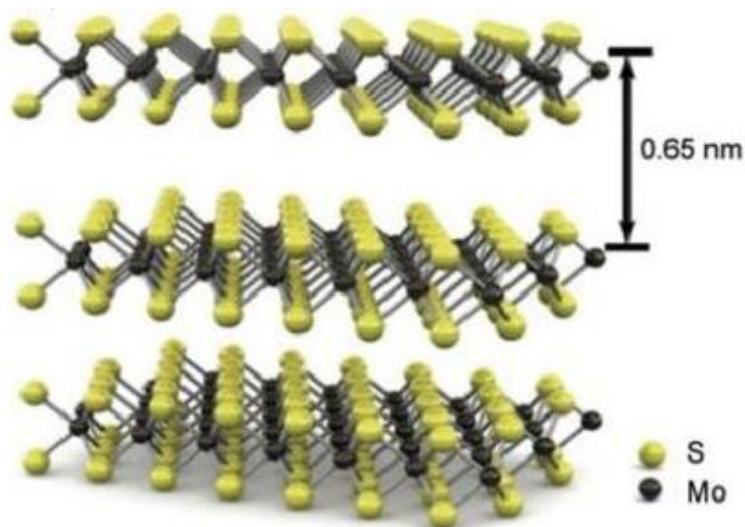


图 1-3 MoS_2 的结构示意图^[62]

1.6 论文主要研究内容

电极材料是决定超级电容器储能能力的关键。生物质碳是一种可持续再生的电极材料，为了实现长久绿色发展，合理利用自然资源中的生物质作为超级电容器的电极材料受到越来越多的关注^[81-82]。作为一种常见的水生植物，水葫芦能有效去除污水、重金属和有机污染物，另一方面，水葫芦的快速生长对世界各地水域造成了严重的生态问题。因此，如何合理的利用水葫芦本身的结构特点，使它成为一种可利用的商业资源是研究者们共同努力的方向。水葫芦由大量纤维素、半纤维素组成，同时具有管状立体结构，因此这种特殊结构作为储能电极材料可能具有良好的性能。

针对以上问题，本文选用水葫芦为生物模板，以碳化活化、水热复合等作为制备方法，围绕水葫芦碳基电极材料的结构设计及储能性能进行研究，通过构建多孔自支撑结构和复合结构调控其储能性能，探索反应条件对产物结构形貌对储能性能的影响，揭示了其储能机理。主要研究内容如下：

(1) 采用一步碳化活化法，利用水葫芦茎作为碳源，制备了水葫芦基多孔碳自支撑电极材料。通过分析其元素组成与微观结构，研究了 KOH 用量、碳化

温度以及碳化反应时间等反应条件对产物多孔结构和材料结构的影响,确定了最佳工艺参数,研究了水葫芦基多孔碳自支撑电极材料的电化学性能。

(2) 采用水热法,以钼酸铵和硫脲作为 MoS_2 的来源,制备 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 复合材料,通过调节反应参数,控制复合材料的生长形貌,达到对复合材料电化学性能优化目的。探索了最佳水热反应时间对电化学性能的影响规律,实现对其性能的有效调控。

(3) 通过水热法制备 rGO/WHC 复合材料,探究了产物的形貌结构。 GO 的存在可以提升复合材料的导电性,但过量的 GO 堆叠会增加材料的阻抗。在此基础上,探究了 GO 和 WHC 的添加比例对 rGO/WHC 复合材料电化学性能的影响规律。

第 2 章 材料表征及性能测试

2.1 实验试剂和仪器

2.1.1 实验试剂

本文实验所需的原料和试剂为表 2-1 所示

表 2-1 实验所需的原料和试剂

试剂名称	化学式	纯度	供应商
盐酸	HCl	38 %	国药集团
氢氧化钾	KOH	AR	国药集团
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	国药集团
超纯水	H ₂ O		实验室自制
四水合钼酸铵	(NH ₄) ₆ M ₇ O ₂₄	99.9 %	阿拉丁
硫脲	CS(NH ₂) ₂	99 %	阿拉丁
硫酸钠	Na ₂ SO ₄	AR	国药集团
氧化石墨烯			自制
乙炔黑	ACET	电池级	碳材料试验网
碳纸		TGP-H-060	日本东丽导电碳纸
聚四氟乙烯		60 %	日本大金 D210C

以上试剂在使用时不需要进行额外纯化。

2.1.2 实验仪器

本文实验所需的实验仪器信息汇总于表 2-2。

表 2-2 本文研究所用实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
恒温加热式磁力搅拌器	DF-101T	巩义予华
水热反应釜	KH 系列	西安常仪
超声波清洗仪	BG-02C	广州邦杰
真空冷冻干燥机	DZF-6020	上海精宏
高温管式炉	XMT-300	合肥科晶
高纯氮气	N ₂	芜湖永泰特种气体
电化学工作站	CHI-760	上海辰华
X 射线粉末衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立仪器
超景深显微镜	BX-60	日本 Olymous
拉曼光谱仪	RM200	英国 Renishaw
傅里叶变换红外光谱仪	Nexus-870	ThermoFisher
比表面积及孔径分析仪	NOVA2000e	美国康塔

2.2 材料表征方法

2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)

通过扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800) 观察样品的微观结构 (电子枪和高压: 冷场发射枪, 加速电压为 0.5-30 kV)。



图 2-1 场发射扫描电子显微镜

2.2.2 超景深显微镜 (UDM)

使用超景深显微镜 (BX-60) 辅助观察样品的微观形貌^[83]。



图 2-2 超景深显微镜

2.2.3 X 射线粉末衍射仪 (XRD)

使用 X-射线衍射仪 (D8 FOCUS) 确定材料的物相 (电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围为 $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, 步进扫描速度分别为 $5^{\circ}/\text{min}$)。



图 2-3 X-射线衍射仪

2.2.4 拉曼光谱仪 (Raman)

根据拉曼散射效应使用拉曼光谱仪 (RM200) 对材料的石墨化和缺陷程度和正常状况进行分析, 扫描范围: $300\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 。

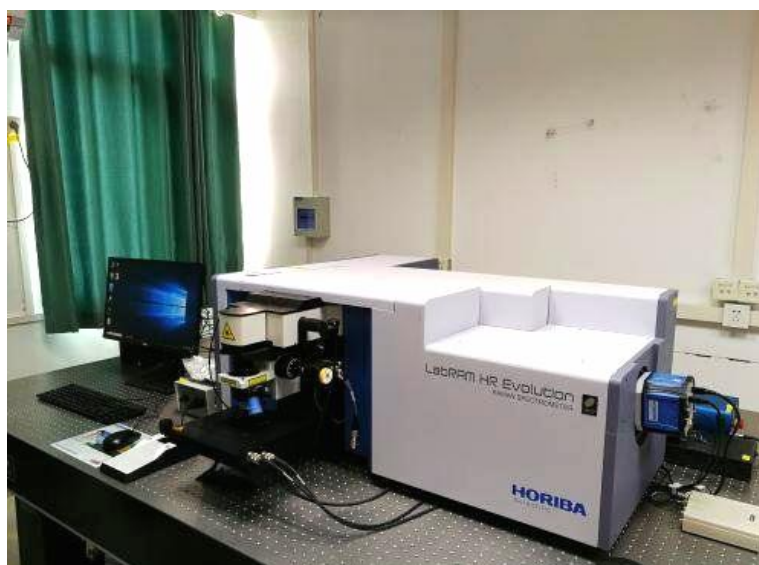


图 2-4 Lab RAM 型拉曼光谱仪

2.2.5 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)

使用傅里叶变换红外光谱仪 (Nexus-870) 分析材料中出现的化学键, 范围: $300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 。



图 2-5 傅里叶变换红外光谱仪

2.2.6 比表面积及孔径分析仪（BET）

采用比表面积及孔径分析仪（NOVA2000e）分析样品的比表面积以及孔径分布^[84]。



图 2-6 比表面积及孔径分析仪

2.3 电化学测试

本研究采用上海辰华 CHI760E 电化学工作站对样品超级电容器性能进行测试。将样品放置在工作电极夹中用作工作电极，同时选用 Ag/AgCl 电极作为参

比电极，以及铂片电极作为辅助电极。超级电容器的三电极测试系统示意图如图 2-7 所示。

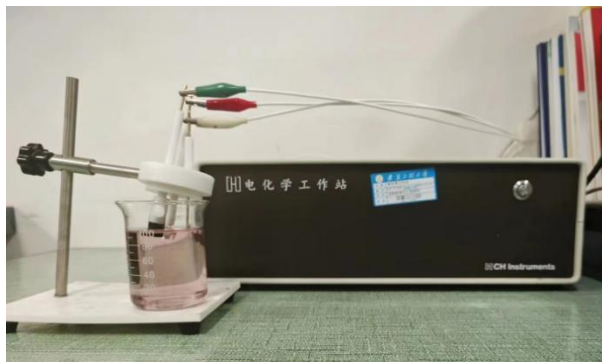


图 2-7 三电极测试系统

(1) 工作电极的制备

非自支撑电极：按照质量比 8:1:1 依次称取碳材料、乙炔黑与 PTFE 乳液（60 %），轻轻用玛瑙研磨棒均匀混合后，量取 10 ml 乙醇作为分散剂倒入样品中，混合均匀后得到黑色浆料。将浆料均匀涂覆在碳纸上并干燥压片后得到工作电极。

自支撑电极：由于自支撑材料自身结构完整，不需要导电基体，材料可以直接当作工作电极。

(2) 电化学表征

测试内容：循环伏安测试（CV）：电压参数的设置由材料具体的实际工作电势而定，扫描速率为 5 mV/s-10 mV/s；恒流充放电测试（GCD）：电压参数的设置与 CV 测试中保持一致；电化学阻抗测试（EIS）：频率的参数设置为 10^{-2} ~ 10^5 Hz。

在搭建的三电极测试系统中，通过恒流放电过程计算出样品比电容（ C_s , F/g），计算公式如下：

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

其中， I 、 Δt 、 m 、 ΔV 分别为放电电流（A）、放电时间（s）、活性物质质量（g）和电位窗口（V）^[85]。

2.4 本章小结

本章主要总结了实验过程中所需的原料试剂、实验设备以及测试方法。对样品表征所需的测试方法和仪器功能进行了简要描述。同时介绍了三电极测试系统的建立以及样品作为 SCs 电极材料的测试方法和所需条件，最后对 SCs 性能测试的标准进行了阐述。

第 3 章 水葫芦基多孔碳材料的制备及其电化学性能

3.1 引言

随着各行各业的快速发展，人们对能源危机和环境污染的担忧也日益增加。因此，人们对清洁能源和高性能储能系统的研究兴趣与日俱增。为了追求环境的可持续发展和大规模生产的经济效益，自然资源的合理利用已成为人们最关心的问题。因此，从生物质中提取的材料受到越来越多的关注。

作为一种常见的水生植物，水葫芦（WH）因其强大的废水处理能力而被许多国家所采用^[86]。然而，它的快速生长也带来了各种环境问题，包括对水生态系统和水运输网络的不利影响。尽管存在这些弊端，WH 一直被认为是一种潜在的商业资源，因为通过适当的预处理，WH 可以加工成各种增值产品和燃料。特别是 WH 的纤维素含量高达 50 %，其管状立体结构和丰富的孔隙使其有望成为碳框架的候选材料^[87]。

本课题组曾采用一步碳化的方法，在保持 WH 管道立体结构的同时制备出水葫芦自支撑电极。因此，在本章节中，使用 WH 为原材料，采用一步碳化活化法制备水葫芦基多孔碳自支撑电极，并对制备的材料进行微观结构及形貌分析，探究活化剂用量以及碳化条件对产物结构形貌的影响，并研究其在储能应用中的电化学性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

本实验所用 WH 均来自于校园内部，实验过程中主要试剂和仪器同第二章节 2.1 一致。

3.2.2 实验样品制备过程

首先把收集的 WH 用超纯水洗净外表面，选取 WH 的茎部并用刀片削去外表皮后切成 1~2 cm 的小段，然后用去离子水清洗并超声 30 min 以除去一些无机杂质。最后，将清洗干净的 WH 茎真空冷冻干燥 24 h。将干燥好的 WH 浸泡在事先配置好的 KOH 溶液中，待 WH 充分吸收碱液后冷冻干燥 24 h。随后放入管式炉中，在氮气气氛下，以 5 °C/min 的升温速率升温至一定温度并保温一段时间，然后自然冷却至室温，得到具有自支撑结构的水葫芦多孔碳（WHPC），制备流程如图 3-1 所示。

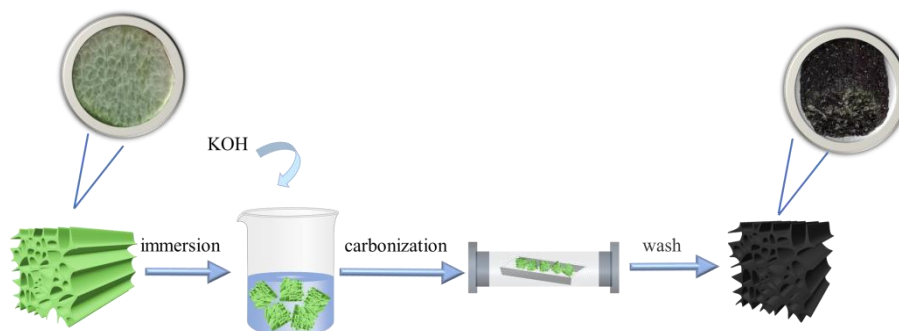


图 3-1 WHPC 制备流程图

(1) 不同 KOH、WH 比：选取不同的 KOH 与 WH 的质量比为变量，配置不同浓度的 KOH 溶液，根据上述实验步骤制备出自支撑结构的 WHPC，分别命名为 WHC、WHPC-0.5、WHPC-1，具体实验方案用量如表 3-1 所示。

表 3-1 不同 KOH、WH 比制备 WHPC

实验编号	KOH/ mg	WH/ mg	温度/ °C	反应时间/ min
1-1	0	500	700	90
1-2	250	500	700	90
1-3	500	500	700	90

(2) 不同碳化温度：选取不同的碳化温度为变量，制备的 WHPC 样品分别命名为 WHPC-500 °C、WHPC-600 °C、WHPC-700 °C。具体实验方案用量如表 3-2 所示。

表 3-2 不同碳化温度制备 WHPC

实验编号	KOH/ mg	WH/ mg	温度/ °C	反应时间/ min
2-1	500	500	500	90
2-2	500	500	600	90
2-3	500	500	700	90

(3) 不同反应时间：选取不同的反应时间为变量，制备的 WHPC 样品分别命名为 WHPC-60 min、WHPC-90 min、WHPC-120 min。具体实验方案如表 3-3 所示。

表 3-3 不同反应时间制备 WHPC

实验编号	KOH/ mg	WH/ mg	温度/ °C	反应时间/ min
3-1	500	500	700	60
3-2	500	500	700	90
3-3	500	500	700	120

3.3 样品形貌表征及性能测试

3.3.1 样品形貌的结构表征

本章节表征技术与第二章节 2.2 材料表征技术一致。

3.3.2 电化学性能测试

自支撑电极的电化学性能测试与第二章节 2.3 电化学性能测试一致，电解液为 1mol/L Na₂SO₄ 溶液。

3.4 实验结果与讨论

3.4.1 KOH 用量对 WHPC 形貌与电化学性能的影响

图 3-2 (a) 显示了水葫芦茎横截面的 UDM，可以看出明显的管状结构，由木质部和韧皮部组成束状的维管束、具有支撑作用的原生木质部和大量的通气组织组成，三者堆叠构成了三维管状立体结构，这种结构有利电解质离子的传输

[88]。图 3-2 (b) 为 WHC 的 SEM 图像，可以看出在碳化后，水葫芦不断脱水形成碳，但是管状立体结构没有发生明显的改变，结构依旧保持完整，采用电子能谱分析可知样品主要含 C 和 O 元素[89-90]。WHPC-0.5 和 WHPC-1 的 SEM 图像如图 3-2 (c)、(d) 所示，可以看出，在活化剂的作用下，发生了明显的刻蚀效应，WHPC 的表面形貌比 WHC 更粗糙，原本管状结构的壁上也出现了很多不规则的孔洞[91]。此外，KOH 活化后 WHPC 的微观结构没有明显变化，说明活化过程中结构保持良好，但是相比于 WHC，由于材料表面被破坏，孔径尺寸变小。

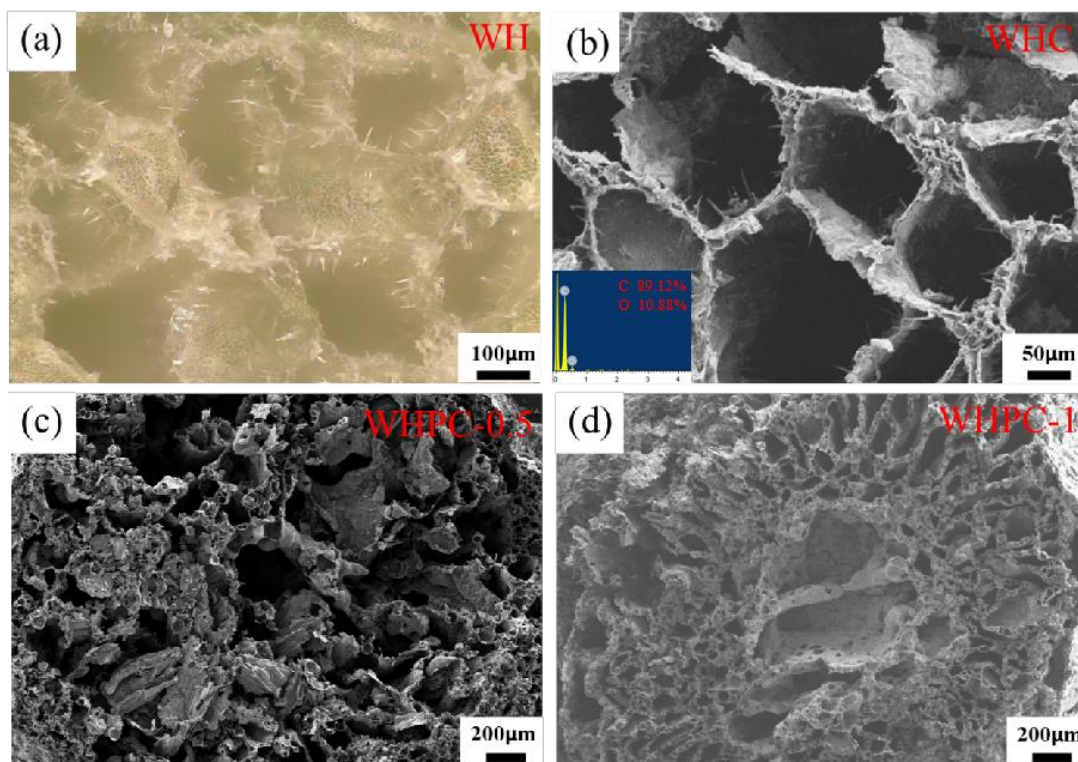


图 3-2 (a) WH 超景深显微镜图；(b) WHC、(c) WHPC-0.5 和 (d) WHPC-1 的 SEM 图

图 3-3 是在不同 KOH、WH 比条件下制备的 WHPC 的 XRD 图谱。从图中可以看出在不同 KOH、WH 比条件下制备的 WHPC 显示出石墨特征衍射峰，主要衍射峰为 23.5° 和 44° ，依次对应于无序碳 (002) 和石墨碳 (100) 晶面，而且不存在其他衍射峰，说明样品为高纯度碳材料[92]。三个多孔碳材料的衍射峰都较为平缓，但是在 XRD 图谱上的小角度区域显示了比较明显的衍射，说明 WHPC 中存在着很多微孔。相对于 WHC，经过 KOH 活化的样品 (002) 峰变宽，且峰强度减弱，表明 KOH 在活化过程中破坏了碳纤维中的石墨微晶结构，这一点与

图 3-2 SEM 图像反映出的结果一致。而且随着 KOH、WH 比例的增加，这一现象更加明显，说明增大 KOH 的用量可以获得更多的微孔结构。

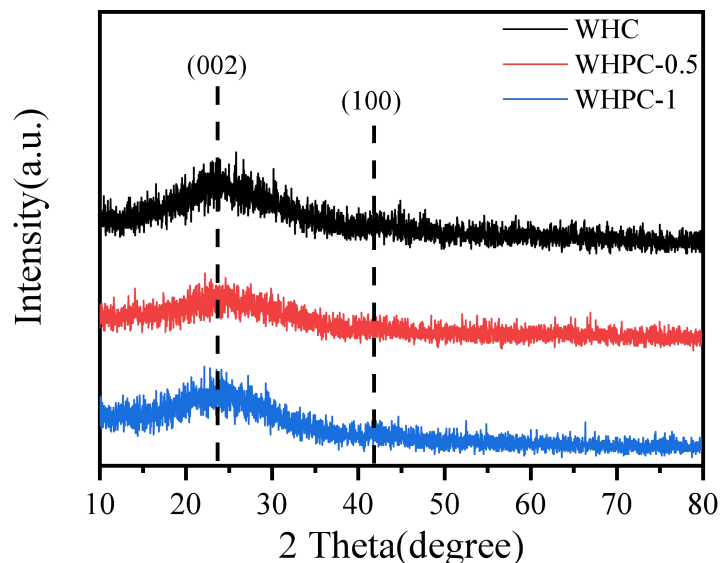


图 3-3 不同 KOH、WH 比制备 WHPC 的 XRD 图谱

为了研究不同 KOH 活化剂加入量对 WHPC 的石墨化程度以及晶格缺陷的影响，对其进行 Raman 测试。WHPC 的 Raman 光谱如图 3-4 所示，有两个明显的峰位于 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近，分别表示碳的 D 带和 G 带，分别是由于晶格缺陷碳的振动和石墨的对称伸缩振动产生的，G 带的半峰全宽 (FWHM) 可用来衡量碳材料的石墨碳含量，峰的相对强度比 (I_D/I_G) 可用来表示碳材料石墨化程度^[93]。通过计算发现，随着 KOH 添加量的增大， I_D/I_G 的比值从 0.94 (WHC)，增加到 0.97 (WHPC-0.5) 和 1.00 (WHPC-1)，表明随着碱碳比的增加，材料缺陷增多，晶体结构有序度低，这一结论与 XRD 衍射图的结论一致。这是由于在 KOH 活化过程中，石墨晶粒之间插入了大量的金属钾，同时 KOH 活化破坏了碳材料的结构，使得样品中的无序碳和缺陷程度增加。

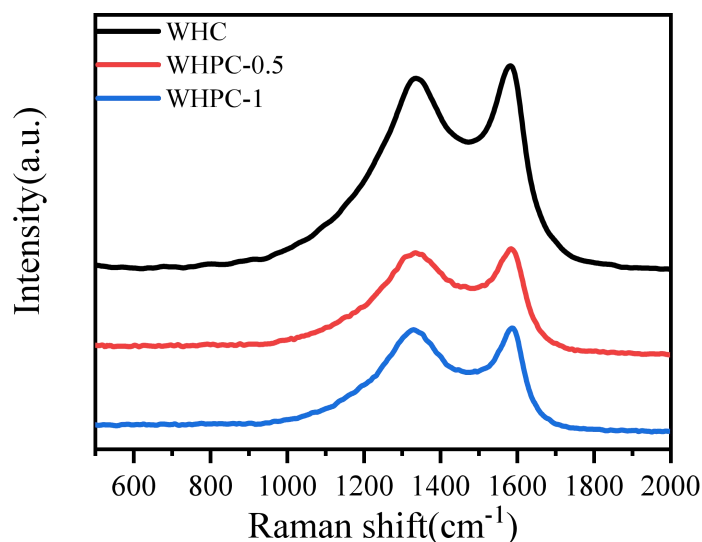


图 3-4 不同 KOH、WH 比制备 WHPC 的 Raman 光谱图

采用红外光谱 FTIR 对 WHPC 表面的官能团变化进行比较分析,如图 3-5 所示。由于在活化过程中,碳材料表面的水分子或羟基出现了物理吸附,造成了 O-H 拉伸振动,所以 WHPC 在 3430 cm^{-1} 处的出现了宽强峰^[94]。WHPC-0.5 和 WHPC-1 的 O-H 伸缩振动带比其他样品的更宽且强,说明活化可以使碳材料表面生成了较多的含氧基团,有利于电解质离子在材料表面的化学吸附,说明材料具有较好的亲水性质,这可以增强其表面润湿性,有利于双电层的形成。WHPC 在 $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 处的峰展现了 C=O 的伸缩振动,说明活化后碳材料表面存在羰基官能团。其中,由于在碳化阶段中有氮气的存在,在 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 处出现 N-H 的弯曲和拉伸振动^[95]。C-O 拉伸振动通常在 $1050\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 的范围内,但有时可以扩展到 $1300\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 。此外,在大约 2349 cm^{-1} 处,CO₂ 的对称拉伸振动会产生一个明显的吸收峰。这通常是由于样品制备或测试环境中存在 CO₂ 气体造成的,而非碳材料固有的官能团。

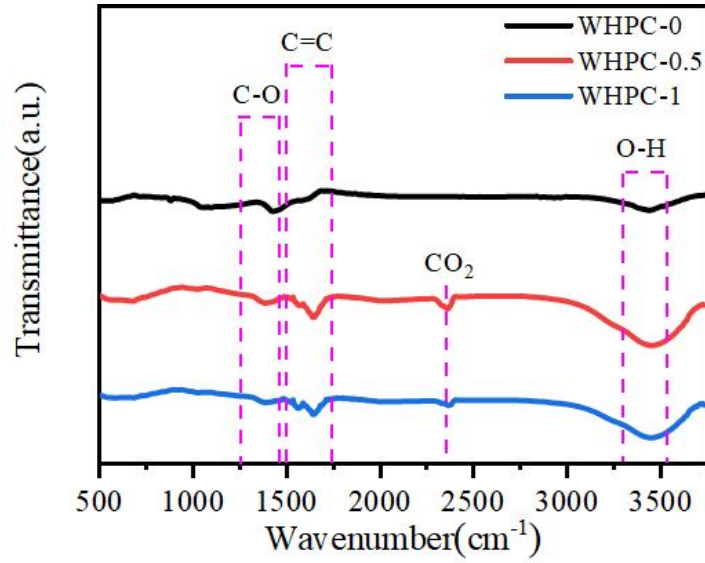


图 3-5 不同 KOH、WH 比制备 WHPC 的 FTIR 光谱图

对样品 WHPC 分别进行氮气吸附-脱附实验，其结果如图 3-6 所示。WHC 的氮气吸附脱附等温曲线近似第 IV 类吸附等温线，且具有明显的回滞环，如图 3-6 (a) 所示，表明 WHC 内部孔隙较大，由于大孔径的孔或者吸附质分子相互作用强，在吸附过程中伴随有毛细管冷凝现象^[96]。测得 WHC 的比表面积为 $82.12 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 3-6 (b) 和 3-6 (c) 为 WHPC-0.5 和 WHPC-1 样品的氮气吸脱附等温曲线图，与 WHC 样品所不同的是，经过 KOH 溶液浸泡后，WHPC-0.5 和 WHPC-1 的氮气吸附脱附等温曲线近似第 I 型等温线，表明在活化后材料内部孔隙较小，在低压范围内，材料内存在的大量微孔导致等温线的快速上升，二者的比表面积分别为 $307.47 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $808.71 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

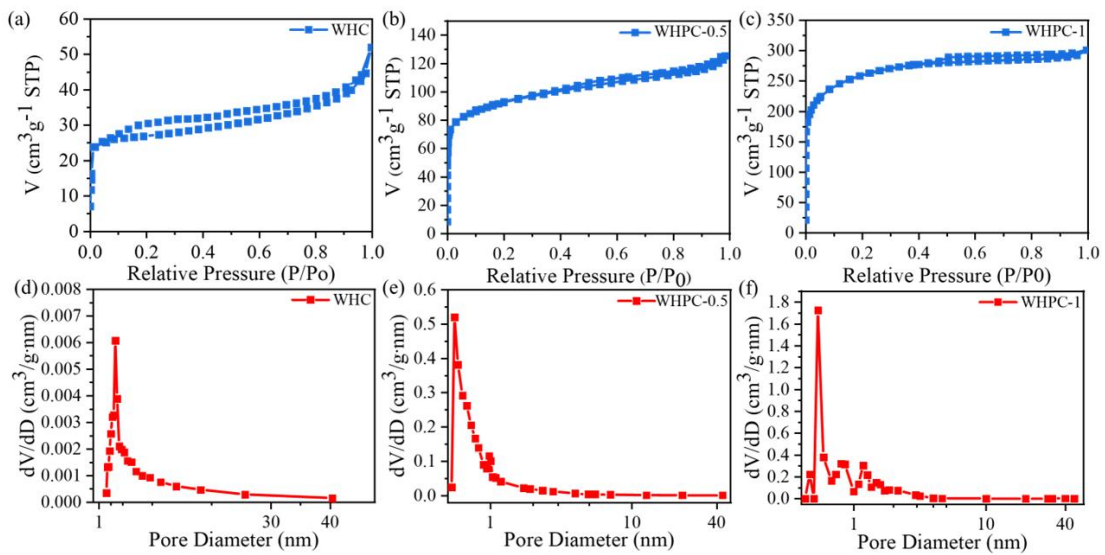


图 3-6 不同 KOH、WH 比制备 WHPC 的氮气吸脱附等温曲线和孔径分布图

通过 BJH 的方法确定了其孔径分布图, 如 3-6 (d) 所示, 从 WHC 的孔径分布图可以看出, 孔隙主要由大微孔结构和少量介孔结构组成, 这是由于在高温碳化的过程中, 水葫芦生物质中存在一些碱金属元素, 在高温的作用下, 会发生类似于活化剂自活化的过程, 使得碳材料表面产生微孔和介孔。从图 3-6 (e) 和 3-6 (f) 中可以看出, WHPC-0.5 和 WHPC-1 的孔径主要集中在 1 nm 以下, 而 WHC 的孔径主要集中在 2 nm 左右。表明经过 KOH 浸泡活化后, 生成了大量的微孔, 样品 BET 比表面积和总孔容都得到了显著提高^[97]。众所周知, 材料的比表面积对超级电容器的储能能力有着直接的影响, 而 WHPC-0.5 和 WHPC-1 的表面具有大量微孔和较大比表面积, 提高了材料对电解液离子的吸脱附能力, 有利于电极-电解质相互作用形成双电层, 从而提高其电化学性能^[98]。

为了研究不同 KOH、WH 比制备 WHPC 材料的电化学性能, 对 WHPC 在三电极体系下进行了电化学性能测试。图 3-7(a) 为不同 KOH、WH 比制备 WHPC 自支撑电极在扫描速率为 100 mV/s 下的循环伏安曲线, 从图中可以看出 WHPC 样品的 CV 曲线均表现为典型的双电层电容特性, 这是因为材料本身主要是由碳材料构成, 在测试过程中不涉及其他金属元素发生氧化还原反应, 而是通过在电极材料表面及其与电解质接触处形成的电荷分离来实现, 因此具有明显的双电层电容特征^[99]。WHC 的 CV 曲线在高扫速下呈现梭形, 这是因为在较高的扫速下, 电解质中的离子可能来不及补充到电极表面, 造成电解液浓缩和极化, 同时 WHC 样品的比表面积较小, 会导致离子在电极内的传输不均匀, 从而造成了极化。WHPC-0.5 和 WHPC-1 的 CV 曲线则呈现类矩形特征, 其中 WHPC-1 的 CV 曲线具有更大的图形面积, 而电极材料的比电容与 CV 曲线的积分面积成正比, 表明 WHPC-1 具有更好的电化学电容行为。图 3-7(b) 为不同 KOH、WH 比制备 WHPC 自支撑电极在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线图, WHC 出现了较小的电压降, 这是由于其微孔较少, 电极的有效表面积不足, 离子在电极内的传输不均匀造成了极化。同时, 较低的比表面积也会使得电解质离子在扩散时受到限制, 在充放电过程中速率降低, GCD 曲线出现弯曲。根据比电容计算公式得出, 在 1 A/g 电流密度下 WHC 比电容为 119.83 F/g, 而 WHPC-0.5 和 WHPC-1 的比电容最高可达 177.03 F/g 和 312.36 F/g, 并且两者的充放电曲线为明显的对称等腰三角形形状, 具有典型的双电层电容特性, 这一结论也与 CV 曲线图中得出的结论一致^[100]。

这是由于在浸泡 KOH 溶液后，活化使得碳晶格中引入了更多的活性位点，丰富的孔隙结构利于电极材料表面能够快速积累更多的电解质离子，同时水葫芦自身大管状结构也有利于电解质离子在电极材料内部的传输。如图 3-7 (c) 的 Nyquist 图所示，不同 KOH、WH 比制备 WHPC 电极在 $0.01 \sim 10^5$ Hz 频率范围内采用 EIS 测量，交流阻抗曲线主要分为高频区和低频区两个部分，其中高频区由不明显的圆弧构成，低频区是倾斜的曲线，代表着电荷的转移阻抗和电荷扩散阻抗，W 为瓦伯格阻抗，Q 为常相位角原件^[101]。可见 WHPC-0.5 和 WHPC-1 在低频区的曲线斜率最大，表明材料具有良好的双电层电容特性。在高频区域曲线与实轴的交点代表着材料在溶液中的等效串联电阻 (R_s)，值越小表明电极内阻越小，WHC 约为 27.2Ω ，WHPC-0.5 和 WHPC-1 仅仅只有 0.71Ω 和 0.69Ω 。小半圆是电极工作时在电极表面形成双电层而造成的，其宽度代表材料的电荷转移电阻，WHPC-0.5 和 WHPC-1 的半圆宽度远小于 WHC 的半圆宽度这是因为二者存在较高的比表面积，有发达的孔隙结构，因此具有更好的电容特性，而 WHC 由于孔隙结构不发达，材料电荷转移阻抗较大，说明在经过 KOH 活化后，电极材料的等效串联电阻和电荷转移阻抗会有明显的改善，电化学性能会发生显著提升，具有优良的电化学电容行为，这一结论也与 CV 曲线和 GCD 曲线的结论一致，活化后的 WHPC 材料具有良好的应用前景。

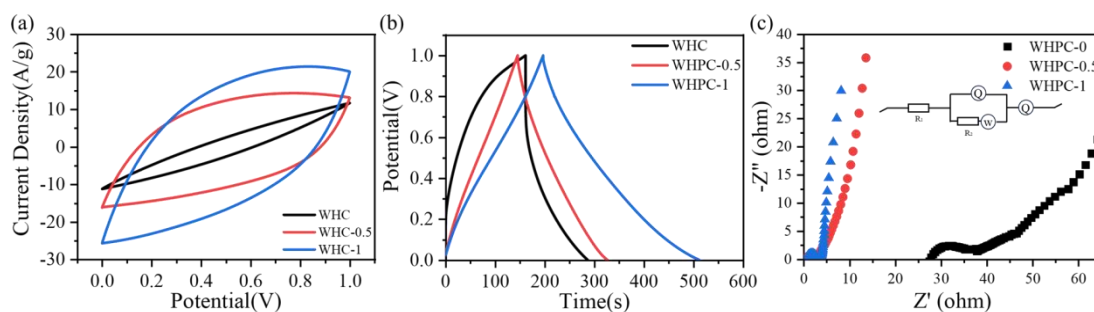


图 3-7 不同 KOH、WH 比制备 WHPC 自支撑电极在以 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中测得 (a) 100 mV/s 的 CV 曲线图、(b) 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线图和 (c) 阻抗频谱图

通过 SEM、XRD、Raman、FTIR 光谱等表征测试和电化学测试的结果分析，KOH 的加入以及其比例的选取对材料的形貌结构有着显著的影响，当 KOH 和 WH 的比为 1:1 时，有利于合成结构稳定、比表面积更大、电化学性能更好的自支撑电极材料。

3.4.2 不同反应温度对 WHPC 形貌与电化学性能的影响

上一节中确定了 WHPC 在 KOH 和 WH 的比为 1:1 时储能效果最好,在此基础上,探究不同反应温度对 WHPC-1 材料的形貌与电化学性能的影响。图 3-8 展示了在不同反应温度下制备 WHPC-1 材料表面的 SEM 图像,可以看出在碳化后,水葫芦不断脱水,由蓬松变为收缩状态。在 KOH 活化剂的作用下,发生了明显的刻蚀效应,原本管状结构的壁上也出现了很多不规则的孔洞。图 3-8 (a) 为 WHPC-1-500 °C 表面的 SEM 图像,可以看出水葫芦管壁结构保持完整,但表面生成了极小的微孔,但随着温度的上升,材料的表面形貌变得更加粗糙,除了大量的微孔生成外,材料表面也出现了介孔,因此伴随着温度的上升,WHPC-1-600 °C 和 WHPC-1-700 °C 的孔隙结构更加丰富,但材料本身结构也遭到了轻微破坏。

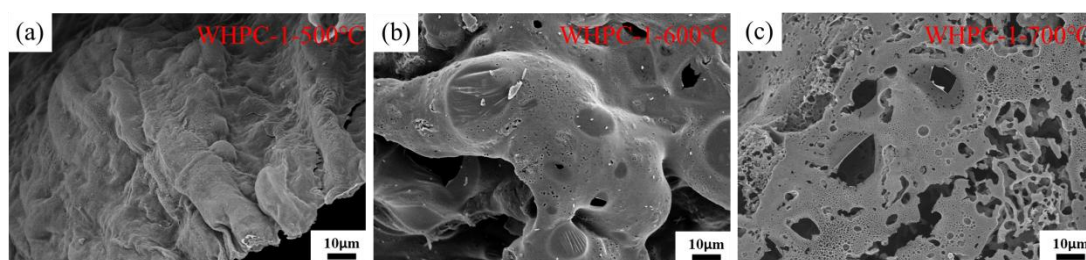


图 3-8 (a) WHPC-1-500 °C、(b) WHPC-1-600 °C、(c) WHPC-1-700 °C 的 SEM 图

图 3-9 是不同反应温度制备的 WHPC-1 的 XRD 图谱。从图中可以看出不同反应温度制备的 WHPC-1 显示出石墨特征衍射峰,因为材料只经过了高温活化,本身依旧为高纯度碳材料,所以呈现出碳的 (002) 晶面 (约 23.5°) 和 (100) 晶面 (约 42°), 两个峰型都较为平缓。随着反应温度的上升,小角度区域高强度衍射的程度逐渐加剧, (002) 及 (100) 衍射峰的峰强逐步增加,在 WHPC-1-700 °C 时峰强最高,说明在反应温度为 700 °C 时,材料表面产生的微孔和介孔最多,这一结论也与 SEM 图像分析结果一致。

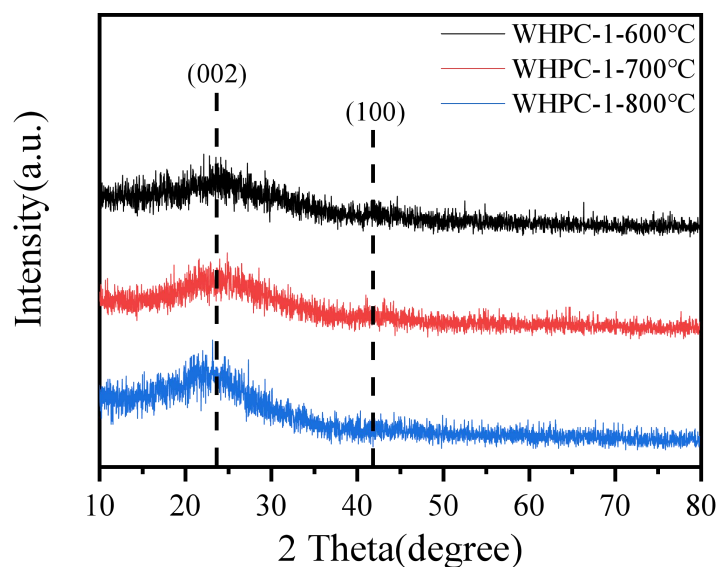


图 3-9 不同反应温度制备 WHPC-1 的 XRD 图谱

不同反应温度制备 WHPC-1 的 Raman 光谱图如图 3-10 所示, WHPC-1 的 D-band 和 G-band 特征峰分别出现在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处, 通过计算可得 WHPC-1-500 °C、WHPC-1-600 °C 和 WHPC-1-700 °C 的 I_D/I_G 值分别为 1.08、1.03 和 1.00, 可以发现伴随着温度的升高, 样品的 I_D/I_G 值逐渐减小, I_D/I_G 值越小, 代表着 WHPC-1 的石墨化程度越高, 说明 WHPC-1-700 °C 中石墨化结构的碳原子含量较高, 且结晶性高, 这一结论与 SEM 和 XRD 得出的结论一致。实验结果亦验证了升温操作可有效改善样品中石墨微晶的有序化程度。而石墨化程度的提升则直接增强材料的导电性能, 由此可进一步提升材料的电化学特性。

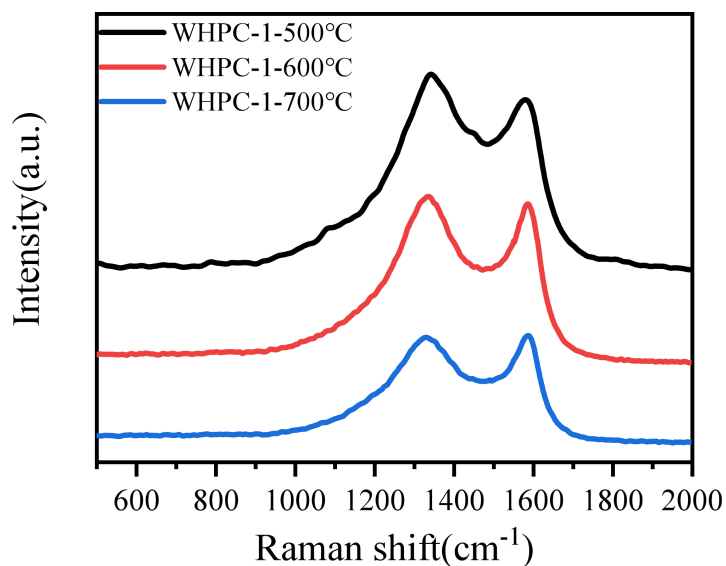


图 3-10 不同反应温度制备 WHPC-1 的 Raman 光谱图

图 3-11 研究了不同反应温度对 WHPC-1 电化学性能的影响。图 3-11 (a) 显示了 WHPC-1 在扫速为 100 mV/s 时的循环伏安曲线图, 随着反应温度的上升循环伏安曲线的面积也随之增大, 曲线呈类矩形形状, 无氧化还原峰的出现, 表明材料具有明显的双电层电容特征, 因此 WHPC-1-700 °C 具有最好的电化学性能, 这一点也与上述表征结论相同。图 3-11 (b) 所示为 WHPC-1 的恒流充放电曲线, 可以看到 WHPC-1 的 GCD 曲线均呈等腰三角形形状, 没有明显电压降的出现, WHPC-1-700 °C 的放电时间最长, 比电容最高可达 312.36 F/g, 而 WHPC-1-500 °C 和 WHPC-1-600 °C 的比电容分别为 47.34 F/g 和 184.36 F/g。说明伴随着反应温度的上升, 材料的电化学性能在逐步提高。图 3-11(c) 为在不同反应温度下 WHPC-1 的阻抗频谱, 在高频区可以看到样品的斜率都大于 80°, 说明都具有明显的双电层电容特征, 而 WHPC-1-700 °C 的斜率最大, 这一结论上述 CV 曲线和 GCD 曲线得到的结论一致, 在低频区三者的等效串联阻抗分别为 4.6 Ω、3.7 Ω 和 0.69 Ω。这是因为随着反应温度的梯度上升, 材料的碳石墨化程度提高导致导电性增强, 同时 KOH 作为活化剂的刻蚀效果更明显, WHPC-1-700 °C 有更丰富的孔隙结构, 电极材料的等效串联电阻和电荷转移阻抗会有明显的改善。测试结果表明, 反应温度的提高不仅增强了碳材料的石墨化程度, 还有提高活化剂的刻蚀效果, 使得材料的电化学性能更加优异。

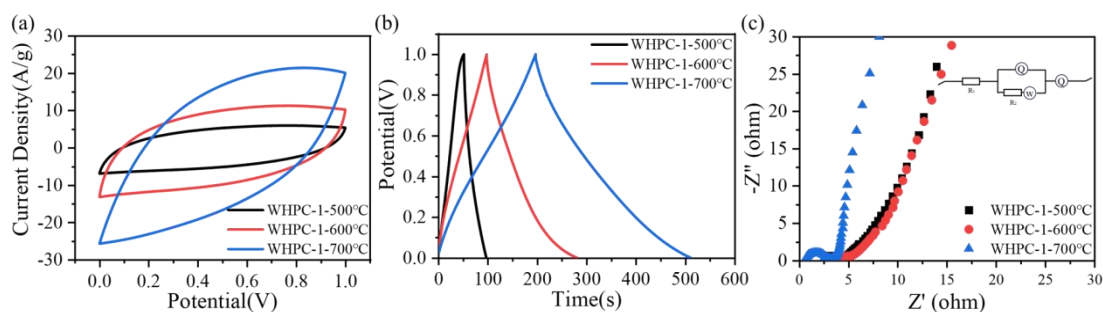


图 3-11 不同反应温度制备 WHPC 自支撑电极在以 1mol/L Na₂SO₄ 溶液中测得 (a) 100 mV/s 的 CV 曲线图、(b) 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线图和 (c) 阻抗频谱图

通过表征测试和电化学测试的结果分析, 反应温度对材料的形貌结构有着显著的影响, 当反应温度为 700 °C 时, 自支撑电极材料的孔隙结构更明显, 电化学性能更优异。

3.4.3 不同反应时间对 WHPC-1 形貌与电化学性能的影响

上一节中确定了 WHPC-1 在反应温度为 700 °C 时储能效果最好，在此基础上，探究了不同反应时间对 WHPC-1 形貌与电化学性能的影响。图 3-11 展示了在不同反应时间下制备 WHPC-1 材料表面的 SEM 图像，在 700 °C 的高温下，由于 KOH 的刻蚀作用，水葫芦管壁都出现了大量的微孔和介孔，孔隙结构丰富。随着反应时间的增加，微孔和介孔的数量再增加，但是可以看出 WHPC-1-120 min 的结构相对于 WHPC-1-60 min 和 WHPC-1-90 min 遭到了轻微破坏，说明反应时间与 KOH 的刻蚀效果成正比。

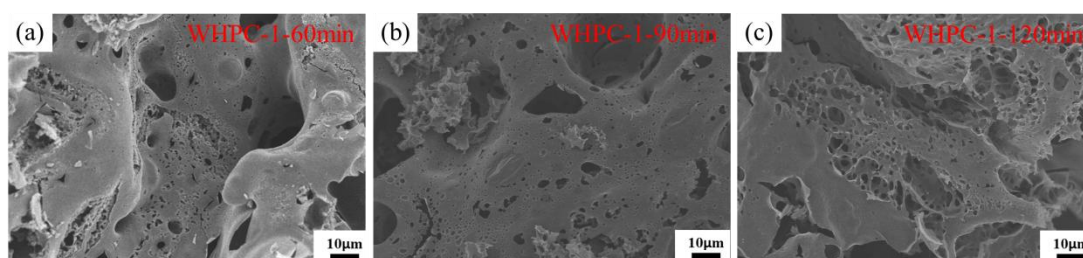


图 3-12 (a) WHPC-1-60 min、(b) WHPC-1-90 min、(c) WHPC-1-120 min 的 SEM 图

图 3-13 是不同反应时间制备的 WHPC-1 的 XRD 图谱。从图中可以看出不同反应时间制备的 WHPC-1 显示出石墨特征衍射峰，在 $2\theta \approx 24.5^\circ$ 和 43.4° 处的两个弱且宽的特征峰。在 XRD 图谱上的小角度区域显示了比较明显的衍射，说明 WHPC-1 中存在着很多微孔。随着反应时间的逐渐增强，小角度区域的衍射峰变宽，且峰强度减弱，表明反应时间的增加，KOH 刻蚀效果明显，破坏了碳纤维中的石墨微晶结构。而且随着反应时间的增加，这一现象更加明显，说明增长反应时间可以获得更多的微孔结构。这一结论与 SEM 图像得出的结论一致。

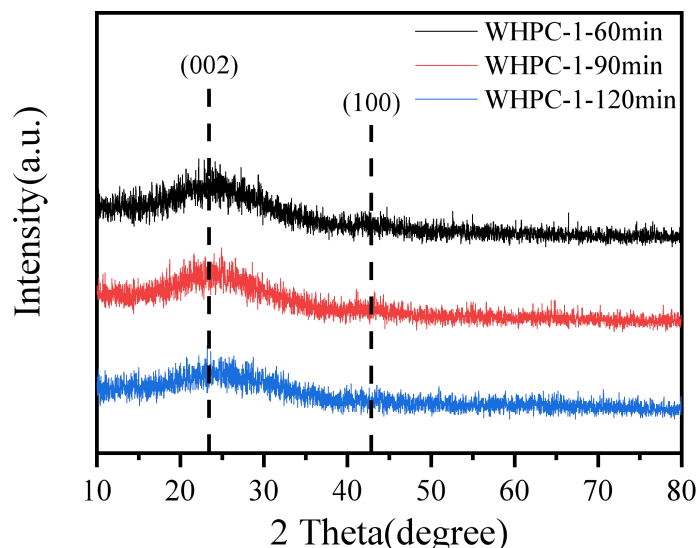


图 3-13 不同反应时间制备 WHPC-1 的 XRD 图

不同反应时间制备 WHPC-1 的 Raman 光谱图如图 3-14 所示。在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处出现了 WHPC-1 的 D-band 和 G-band 特征峰。通过计算可以得出 WHPC-1-60 min、WHPC-1-90 min 和 WHPC-1-120 min 的 I_D/I_G 值分别为 0.99、1.00 和 1.02， I_D/I_G 的值随着反应时间的延长也随之逐渐增大。由于反应温度同为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，说明材料的石墨化程度基本相同，而反应时间的增加，KOH 的刻蚀效果更明显，造成了材料的晶格缺陷变多，因此 I_D/I_G 的值也随之增大，这一结论也与上述表征反应出的结果一致。

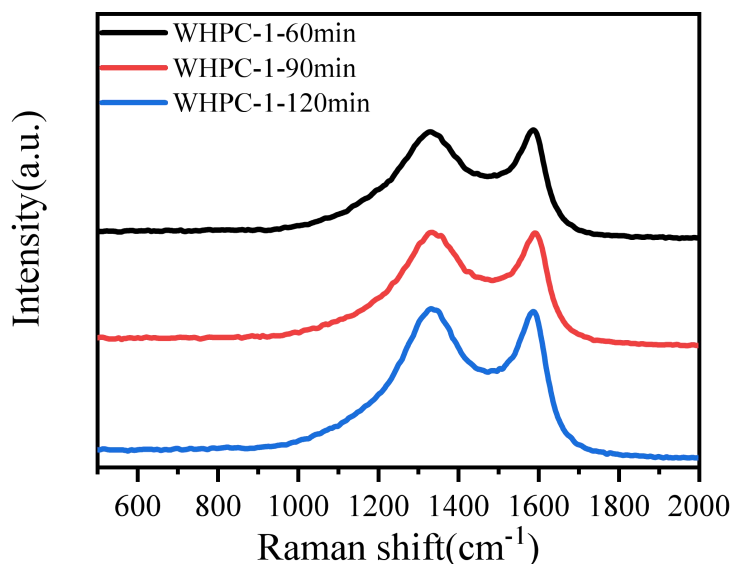


图 3-14 不同反应时间制备 WHPC-1 的 Raman 光谱图

图 3-15 为不同反应时间制备 WHPC-1 的 FTIR 光谱图，对 WHPC-1 的官能团进行了分析。WHPC-1 在 $1050\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 C-O 拉伸振动峰，在

1500-1750 cm^{-1} 处由于碳材料表面存在羰基官能团而展现了 C=C 的伸缩振动峰以及由 N-H 的弯曲拉伸展现的振动峰^[95]。WHPC-1-60 min 和 WHPC-1-90 min 的羟基特征吸收峰更宽更强，是因为此时水葫芦结构没有严重破坏，这与 SEM 分析结果一致^[94]。另外，CO₂ 的对称拉伸振动使得在大约 2349 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰。WHPC-1 由于活化的作用，碳材料表面的水分子或羟基出现了物理吸附，出现了 O-H 拉伸振动而产生的羟基的特征吸收峰，在 3430 cm^{-1} 处可以看到其变化。当反应时间增加到 120 min 时，WHPC-1-120 min 的峰最弱，说明较长的反应时间让材料中的结合水挥发，使得水葫芦生物炭的内部结构更加紧密。从红外光谱分析结果综合可得，WHPC-1 的表面存在着较多的含氧官能团，增加了材料的亲水能力，提升了材料的双层电容能力。

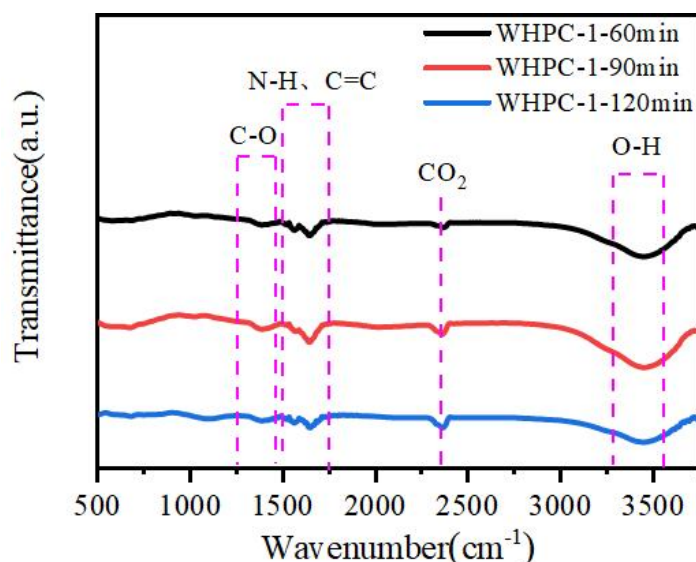


图 3-15 不同反应时间制备 WHPC-1 的 FTIR 光谱图

在 100 mV/s 扫速下不同反应时间制备 WHPC 自支撑电极的循环伏安曲线如图 3-17 (a) 所示，WHPC-1-60 min、WHPC-1-90 min 和 WHPC-1-120 min 三者的 CV 曲线都存在明显的双电层电容行为，CV 曲线的积分面积随着反应时间的增长表现为先增大再减小，说明 WHPC 的比电容随着反应时间的增长先增加再下降。图 3-17 (b) 为不同反应时间制备 WHPC 自支撑电极恒流充放电曲线，可以看到 GCD 曲线均为相似的对称三角形形状且没有明显的电压降情况，通过计算，WHPC-1-60 min、WHPC-1-90 min 和 WHPC-1-120 min 的比电容分别为 249.93 F/g、312.36 F/g 和 175.14 F/g，伴随着反应时间的增加，比电容先增加后减小，三者表面都有丰富的含氧官能团，有较好的亲水性能，但是反应时间的增

长使得 KOH 的刻蚀效果更加明显，在获得更多微孔结构的同时也对自支撑材料结构造成了破坏，不利于电解质离子在电极材料内部的传输。图 3-17 (c) 为不同反应时间制备 WHPC 自支撑电极的阻抗频谱图，低频区的直线斜率代表电荷扩散阻抗，WHPC-1-60 min、WHPC-1-90 min 和 WHPC-1-120 min 的直线斜率将近 90° ，表明材料的电荷扩散阻抗较低，存在良好的双层电容行为。在高频区 WHPC-1-60 min、WHPC-1-90 min 和 WHPC-1-120 min 的等效串联电阻分别为 $0.90\ \Omega$ 、 $0.69\ \Omega$ 和 $0.67\ \Omega$ ，表明反应时间的增长改善了材料的等效串联电阻，而 WHPC-1-120 min 的半圆宽度明显大于 WHPC-1-60 min 和 WHPC-1-90 min，这是因为 KOH 的刻蚀时间过长使得材料自支撑结构破坏严重，使得电荷在材料内部电荷转移阻抗加大，这一现象也与 SEM 和上述电化学性能结论一致。

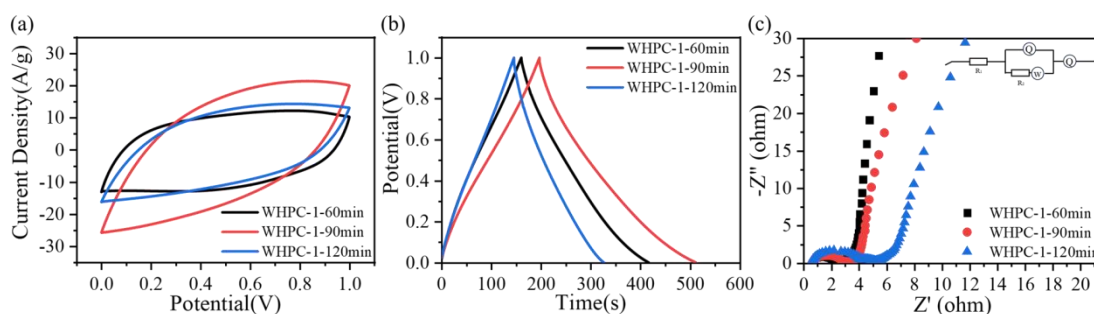


图 3-16 不同反应时间制备 WHPC 自支撑电极在以 $1\ \text{mol/L}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中测得 (a) $100\ \text{mV/s}$ 的 CV 曲线图；(b) $1\ \text{A/g}$ 电流密度下的 GCD 曲线图和 (c) 阻抗频谱图

在上述实验中发现当 KOH 和 WH 比为 1:1、反应温度为 $700\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间为 90 min 时，WHPC 的形貌和电化学性能较好。因此对 WHPC-1-90 min 的电化学性能进行详细测试分析，如图 3-17 所示。图 3-17 (a) 为 WHPC-1-90 min 从 $5\ \text{mV/s}$ - $100\ \text{mV/s}$ 扫速下的 CV 曲线，可以看到在扫速为 $100\ \text{mV/s}$ 时，CV 曲线呈梭形，是因为较大的扫速会使材料发生极化，导致电解质离子在材料表面吸附不完全，当扫速减小，CV 曲线逐渐呈类矩形形状，表明 WHPC-1-90 min 具有理想的双层电容行为。图 3-17 (b) 直观地展示了 WHPC-1-90 min 在 $0.5\ \text{A/g}$ 、 $1\ \text{A/g}$ 、 $2\ \text{A/g}$ 、 $5\ \text{A/g}$ 、 $10\ \text{A/g}$ 时的恒流充放电曲线。WHPC-1-90 min 在不同电流密度下的比电容分别为 $480.5\ \text{F/g}$ 、 $213.36\ \text{F/g}$ 、 $269.48\ \text{F/g}$ 、 $231.5\ \text{F/g}$ 、 $170.3\ \text{F/g}$ 。

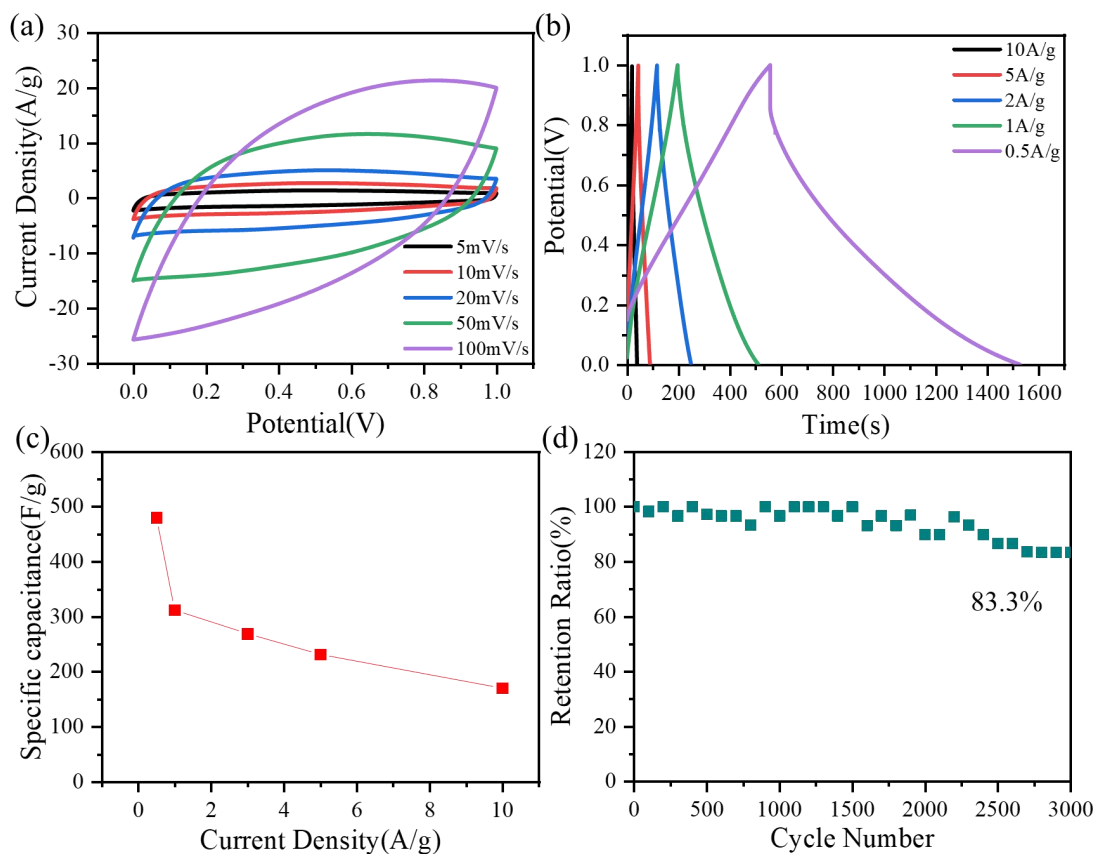


图 3-17 WHPC-1-90 min 的 (a) 5 mV/s-100 mV/s 的 CV 曲线图; (b) 不同电流密度下的 GCD 曲线图; (c) 不同电流密度下的比容量图; (d) 循环稳定性图

表 3-4 WHPC-1-90 min 与其他材料性能对比

样品	电解质	比电容 F/g(A/g)	参考文献
WHPC-1-90 min	1M Na ₂ SO ₄	480.5 F/g(0.5 A/g)	本项工作
多肉叶衍生多孔碳	1M Na ₂ SO ₄	163.3 F/g(1 A/g)	[102]
腰果树衍生多孔碳	1M H ₂ SO ₄	193 F/g(0.5 A/g)	[103]
七叶树籽多孔碳	1M H ₂ SO ₄	262.1 F/g(0.1 A/g)	[104]
雪松皮衍生多孔碳	1M H ₂ SO ₄	210 F/g(10 mA/g)	[105]

可以从图 3-17 (c) 中直接观察 WHPC-1-90 min 的比电容趋势。WHPC-1-90 min 的比电容随着电流密度的增加比电容下降速率慢, 表明了该电极材料具有良好的电容保留率。同时, WHPC-1-90 min 也表现出了优异的循环稳定性, 在 10 A/g 的电流密度下, 使用恒流充放电测试 WHPC-1-90 min 的循环稳定性, 在 3000 次循环后, WHPC-1-90 min 的电容保持率为 83.3 %, 具有良好的稳定性。与其他

碳基电极材料相比（表 3-4），WHPC-1-90 min 表现出优异的电化学性能，在储能方面具有良好的应用前景。

3.5 本章小结

本章以水葫芦生物质作为碳前驱体，采用 KOH 作为活化剂对水葫芦进行浸泡处理后进行一步碳化活化，通过设置不同碱碳比和碳化条件，得到水葫芦基多孔碳材料 WHPC，并成功制备了水葫芦基自支撑电极，表征了 WHPC 的形貌、表面官能团以及电化学性能，并研究了其电化学性能，研究结果如下：

（1）不同碱碳比下的 WHPC 均可以保持良好的管状立体完整结构，在 700 °C、反应时间为 90 min 的情况下，KOH 的加入使得水葫芦的管壁由于高温不断失水紧缩的同时，也产生了大量的微孔和介孔，测得 WHPC-1 具有最高的比表面积，比表面积为 808.71 m²/g，而没有经过 KOH 处理的 WHC 的比表面积仅为 82.12 m²/g。丰富的孔隙结构为 WHPC-1 提供了优异的电化学性能，在 1 A/g 电流密度下 WHPC-1 的比电容最高可达 312.36 F/g，说明 KOH 的活化可以增大材料的比表面积，提高材料的电化学性能，有利于后续制备 WHPC-1-x 电极材料。

（2）讨论了在碱碳比为 1:1、反应时间为 90 min 的情况下，对于不同反应温度下 WHPC-1 自支撑电极的形貌和性能的影响。KOH 的刻蚀作用使得材料具有丰富的孔隙结构，伴随着温度的上升，刻蚀的效果越显著，但同时也会对材料本身的自支撑结构有一定程度的破坏。测试结果表明，WHPC-1-700 °C 的电化学性能高于其他反应温度下的样品，反应温度的升高提高了 WHPC-1 的电化学性能，说明反应温度在 WHPC-1 电化学性能提升中是至关重要的因素。

（3）对 WHPC-1 在 700 °C 碳化温度下，不同反应时间下 WHPC-1 自支撑电极的表征和电化学性能进行了讨论。在三电极体系中，测得 WHPC-1-60 min、WHPC-1-90 min 和 WHPC-1-120 min 在 1 A/g 电流密度下的比电容分别为 249.93 F/g、312.36 F/g 和 175.14 F/g，反应时间的增长使得材料结构被破坏程度增大，电化学性能随之先增大后减小。经测试，WHPC-1-90 min 展现出较完整的自支撑结构和出色的电化学性能，同时在电容保留率和循环稳定性方面表现出良好的优势，在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 480.5 F/g，在 10 A/g 的电流密度下，经过 3000 次循环后，电容保持率为 83.3 %。

第 4 章 WHC/金属硫化物复合材料的制备及性能测试

4.1 引言

双电层电容器储能是通过电荷在电极表面吸附和脱附来实现。 MoS_2 作为一种典型的层状结构金属硫化物,意味着材料可以提供更多的储存空间来吸附电荷,从而提高超级电容器的能量存储密度。同时, MoS_2 良好的电化学稳定性可以为复合材料在多次循环充放电过程中保持其性能。

上一章节中我们实现了具有自支撑结构的水葫芦多孔碳材料的制备,虽然其有着较高的电化学性能,但机械性能较差,无法应用于所有领域,因此本章以水葫芦为基体,通过简单的预处理,制备出了生长均匀的 MoS_2/WHC 非自支撑复合电极材料,通过改变水热时间控制 MoS_2 生长的形貌,探究不同生长形貌对材料电化学性能的影响,为绿色资源的再次利用提供了创新的改善策略。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

实验过程中主要试剂和仪器同第二章 2.1 一致。

4.2.2 实验制备过程

将收集的水葫芦用水洗净外表面,用刀片削去茎部的外表皮并切成段,然后用去离子水清洗并超声 30 min 除去一些无机杂质。最后,将清洗干净的水葫芦茎真空冷冻干燥 24 h,得到干净的水葫芦(WH)样品。

(1) 称取 500 mg 的 WH 样品、300 mg $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 与 1600 mg $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 将 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 与 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 溶解在去离子水中,搅拌 30 min 得到均匀溶液后,把 WH 浸泡在溶液中,待 WH 充分吸收 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 与 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,将其随溶液转移至水热反应釜中,在烘箱中加热至 220 °C 并保温 12 h,冷却后将产物干燥并放入管式炉中,在 N_2 气氛下 700 °C 保温 90 min (升/降温速度为 5 °C/min) 后,清洗并干燥后得到黑色样品,命名为 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 。此外,在不

添加 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 与 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 进行水热反应的情况下,直接碳化得到的黑色样品命名为 WHC。

(2) 不同水热时间: 称取 500 mg 的 WH 样品、300 mg $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 与 1600 mg $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 后, 按与 (1) 中相同的步骤进行实验, 得到的样品命名为 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ (x 为水热反应的时间, 分别为 12 h, 24 h, 36 h, 48 h), 如图 4-1 所示。

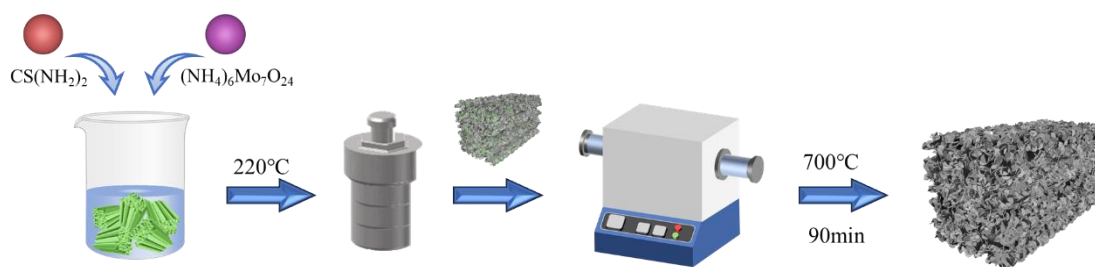


图 4-1 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 制备流程图

4.2.3 实验表征技术

本章节表征技术与第二章节材料表征技术一致。

4.2.4 电化学性能测试

非自支撑复合电极材料的电化学性能测试与第二章节 2.3 电化学性能测试一致, 电解液为 1mol/L Na_2SO_4 溶液。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 复合材料的形貌与性能分析

图 4-2 为 WHC、和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 SEM 图。通过 SEM 图像可以观察到图 4-2(a)中 WH 经过高温碳化后, 材料为不规则的碳片, 而 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 和 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 的加入在水热反应后生成了颗粒, MoS_2 颗粒呈类球状, 颗粒周围有着非常小的片层结构, 观察到没有生长在 WHC 表面的发生了团聚现象且颗粒直径较大, 如图 4-2 (b) 所示。在 WHC 表面生长了 MoS_2 颗粒的 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的微观结构如图 4-2 (c) 所示, 可以直观地观察到 WHC 作为骨架, MoS_2 均匀的生长在 WHC

表面。同时 MoS_2 颗粒的体积减小，并没有在材料表面发生大颗粒 MoS_2 的团聚现象，而 MoS_2 的生长为 WHC 碳片增加了更多的活性位点。

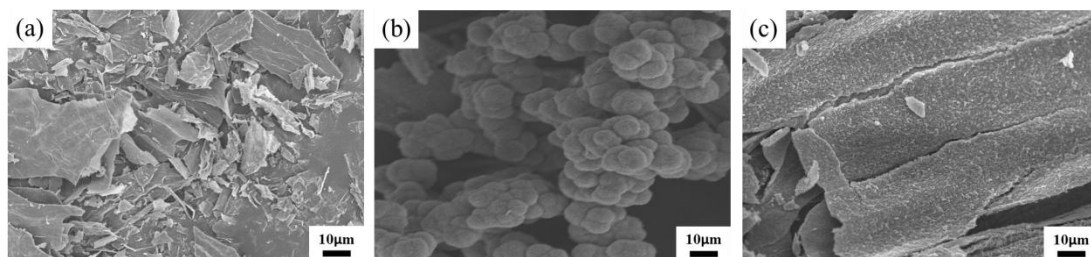


图 4-2 (a) WHC、(b) MoS_2 、(c) $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 SEM 图

图 4-3 为 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 XRD 图谱。从图中可以看到 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 具有明显的区别，在没有添加 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 和 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 的情况下 WHC 在位于 24.16° 和 43.37° 的角度出现了碳材料的特征衍射峰。而相比于 WHC，根据 JCPDS:75-1539 关于 MoS_2 晶体的相关信息， $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 样品在不同角度下 (14° 、 33.4° 、 39.5° 、 47.4° 和 58.9°) 均存在明显的衍射峰。具体而言，这些衍射峰分别对应着 MoS_2 的 (002)、(100)、(103)、(105)、(110) 晶面。需要特别注意的是，在 14° 的角度对应的衍射峰相对较为尖锐，说明此时材料的表面有多层 MoS_2 有序堆叠， MoS_2 的出现为 WHC 提供了更多的活性位点，这一结果也印证了上述 SEM 图像的结论^[106]。

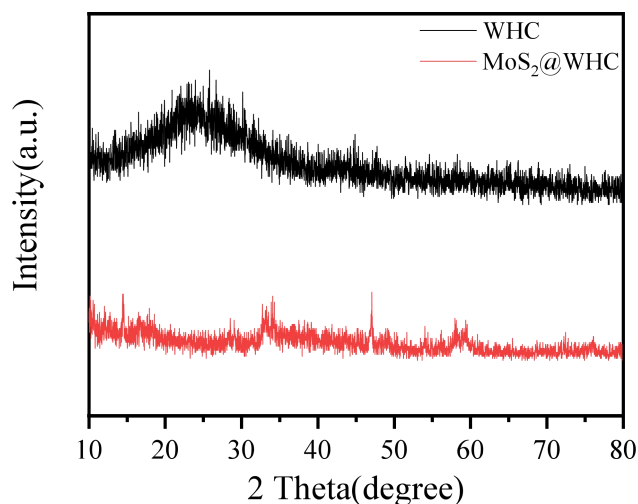


图 4-3 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 XRD 图谱

WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 FTIR 光谱图如图 4-4 所示，WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 在 $1050\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 和 3430 cm^{-1} 处出现了和上一章节碳材料相同的振动特征峰，分别对应着 C-O、N-H、C=C 和 O-H。此外， $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 则出现了新的官能团的特征峰，在大约 $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 范围内可以观察到 Mo 和 S 间

键的弱振动特征峰，这是由于金属-硫键在层间振动^[106]。在 2349 cm^{-1} 处对应着 CO_2 的对称拉伸振动吸收峰。 MoS_2 的生长使得 WHC 拥有更加丰富的表面官能团，说明 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 材料既有较好的亲水性质，也拥有更多的活性位点。

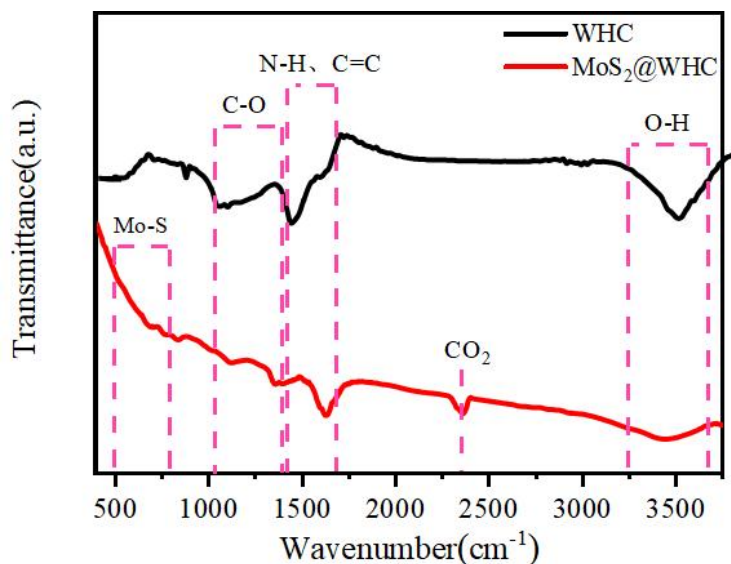


图 4-4 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 FTIR 光谱图

图 4-5 直观地展现了 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的电化学性能，可以看到 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的 CV 曲线均呈类矩形形状， $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的曲线微积分面积大于 WHC 的微积分面积，说明 MoS_2 的生长为材料表面提供了更多的活性位点，导致材料的比电容量增加，如图 4-5 (a) 所示。图 4-5 (b) 为 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 在 0.5 A/g 时的恒流充放电曲线图，通过计算得出比电容分别为 28.16 F/g 和 68.51 F/g ， $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的电化学性能优于 WHC，这一结论与 CV 曲线所反应的结果一致。WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的阻抗频谱图如图 4-5 (c) 所示，在高频区，WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 二者的串联阻抗和电荷转移阻抗相近，但在低频区 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的曲线斜率明显高于 WHC 的曲线斜率，说明 WHC 作为电极材料时，碳片无法为电解质离子提供更多可以吸附/脱附的位置，电荷扩散阻抗大，而 WHC 表面生长了 MoS_2 提供更多的活性位点，有助于提高材料的双层电容特性，提升了材料作为电极材料的电化学性能。

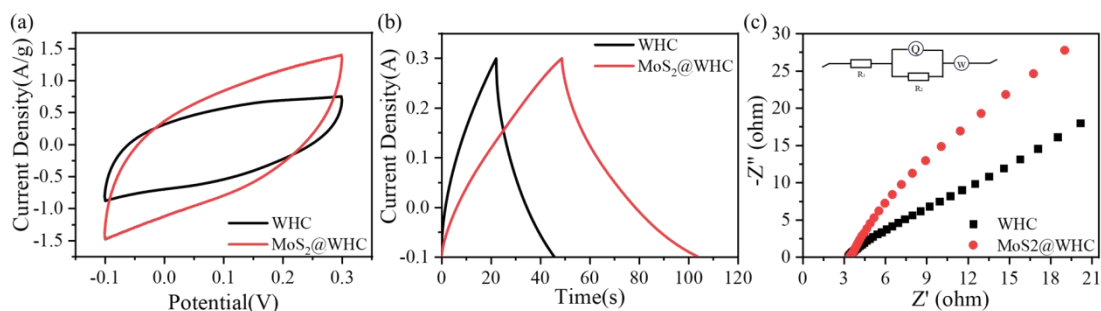


图 4-5 WHC 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中测得 (a) 100 mV/s 的 CV 曲线图; (b) 0.5 A/g 电流密度下的 GCD 曲线图和 (c) 阻抗频谱图

4.3.2 水热时间对 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 复合材料形貌与性能的影响

上一节中可以得出 MoS_2 的原位生长使得材料可以为电解质离子提供更多的活性位点, 没有出现赝电容的情况下, 提升了材料的双层电容特性。在制备过程中水热反应是决定了 MoS_2 原位生长状态的关键一环, 不同水热时间制备 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的微观结构如图 4-6 所示。通过使用 SEM 对其进行了观察, WHC 呈现出管状结构, 由少量维管束和大量的输水管道组成, 这种结构有利于 CSN_2H_4 和 $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 溶液中的离子在其内部的传输, 为 MoS_2 均匀地生长在其表面提供了基础, 图 4-6(a)、(b)可以看出大量的 MoS_2 生长在 WHC 表面。而图 4-6(c)、(d)、(e)、(f)展示了 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 表面 MoS_2 生长的微观形貌, 可以看出在 WHC 的表面均匀地生长了一层 MoS_2 纳米片层, WHC 为骨架, 抑制了 MoS_2 纳米片的团聚。伴随着水热时间的增长, 可以清晰的看到生长在 WHC 表面的 MoS_2 由间距较小的不规则颗粒变为间距较大的层状结构, 水热时间从 12 h 延长至 24 h 时 MoS_2 形貌改变尤为明显, 随着水热时间持续延长至 36 h 和 48 h , 微观形貌基本保持片层状结构, 变化不明显。片层状 MoS_2 的形成促进了材料表面的活性位点增加, 从而使得更多电解质离子能够在充放电过程中吸附或脱附于其表面, 进一步提高了其电化学性能。

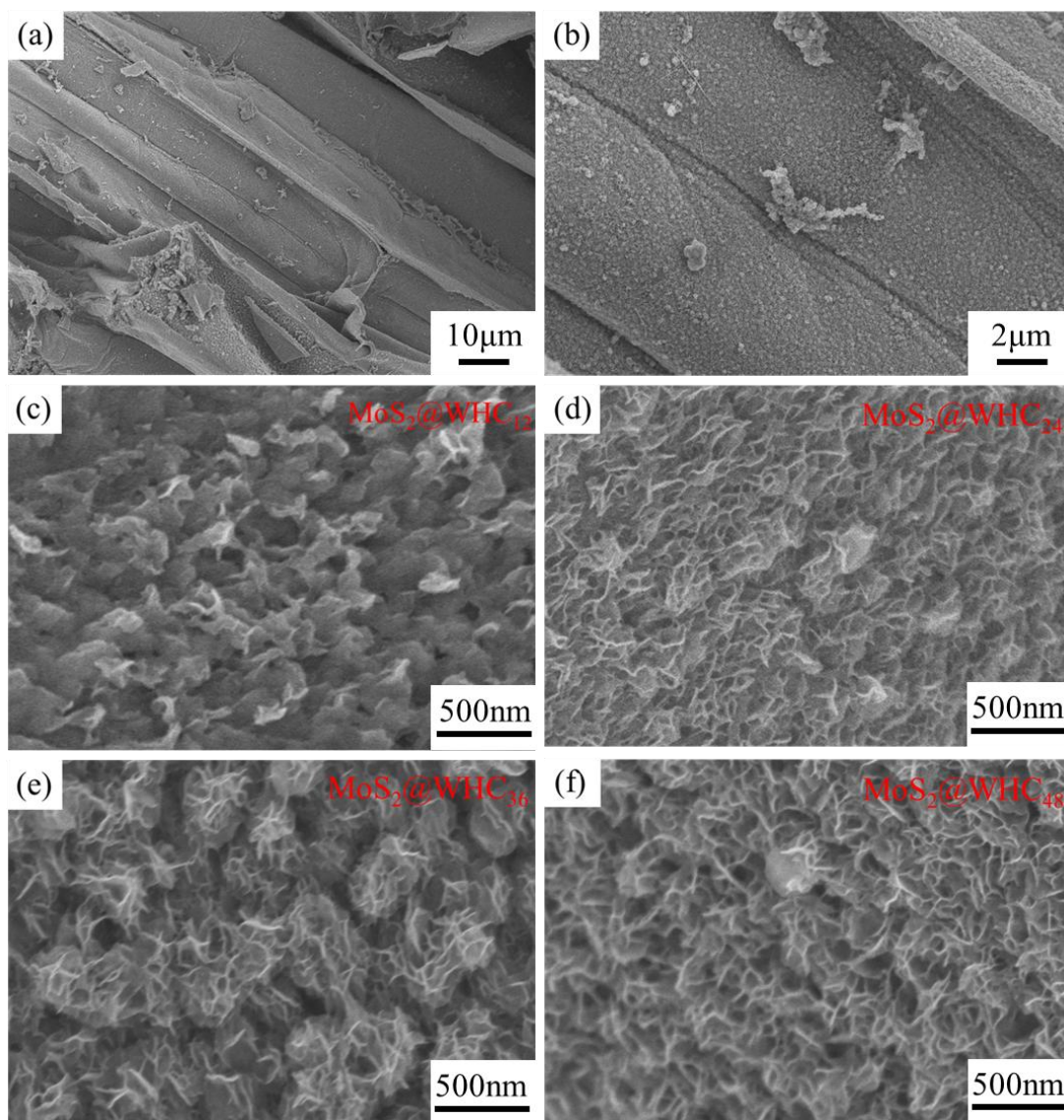


图 4-6 (a)、(b) MoS₂ 生长在 WHC 表面的 SEM 图；(c) MoS₂@WHC₁₂、(d) MoS₂@WHC₂₄、
(e) MoS₂@WHC₃₆、(f) MoS₂@WHC₄₈ 的 SEM 图

为了研究不同水热时间对 MoS₂@WHC_x 的影响，MoS₂@WHC_x 的 XRD(图 4-7)分析了其物质结构。在 33.4°、39.5°、49.4°和 58.9°，存在着明显 MoS₂ 的衍射峰(JCPDS:75-1539)。另外，在 18°和 28.6°出现了尖锐的衍射峰，这是由于在 CS(NH₂)₂ 过量的情况下，一部分会转化为硫氰酸铵(NH₄SCN)，对应着 NH₄SCN 的(004)和(022)晶面 (JCPDS:71-1073)，NH₄SCN 会继续与(NH₄)₆M₇O₂₄ 反应，生成片层状的 MoS₂，这也与 SEM 显示的一致^[106]。同时，可以看出在水热保温时间为 12 h 时，NH₄SCN 与 MoS₂ 的衍射峰非常明显，是由于水热时间短，CSN₂H₄ 与(NH₄)₆M₇O₂₄ 形成多层 MoS₂ 有序堆叠，同时过量 CS(NH₂)₂ 转变的大量 NH₄SCN 还未与(NH₄)₆M₇O₂₄ 进行反应。随着水热保温时间的逐渐延长，NH₄SCN 开始与

$(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}$ 反应, 生成片层状的 MoS_2 , NH_4SCN 被消耗, 衍射峰逐渐降低。而 MoS_2 各个晶面的衍射峰也逐渐变宽降低, 是因为颗粒状的 MoS_2 逐渐在 NH_4SCN 的作用下转变为片层状, 这也与 SEM 显示的一致^[107-109]。

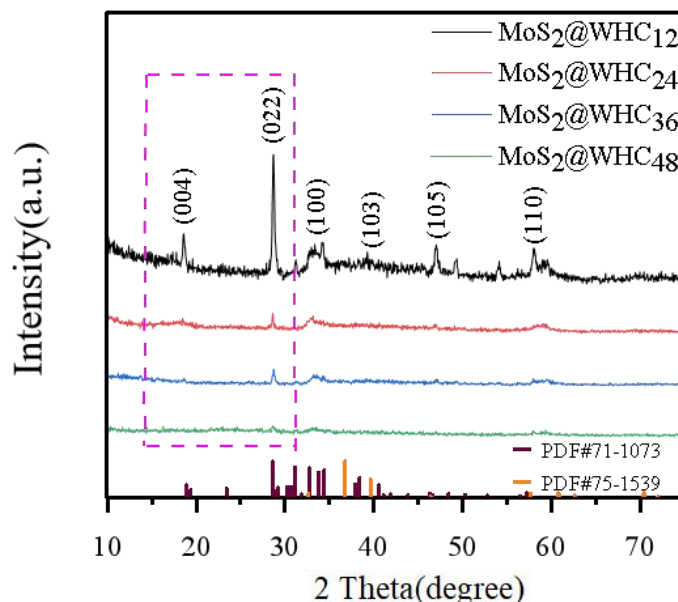
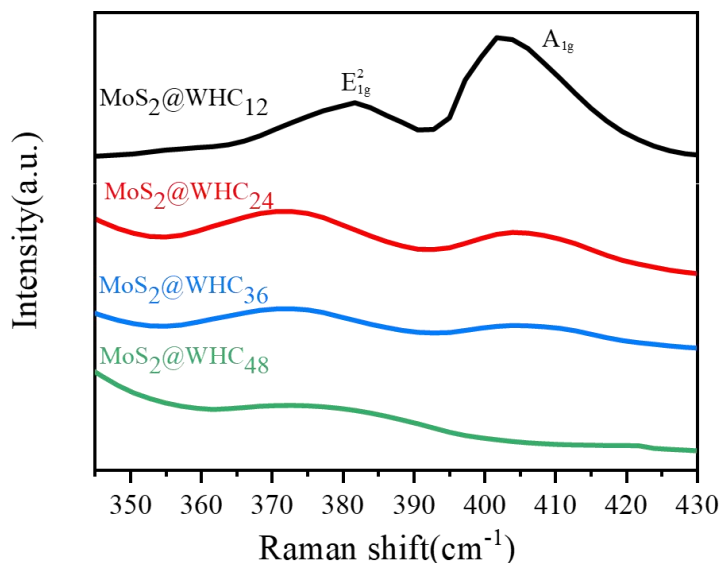
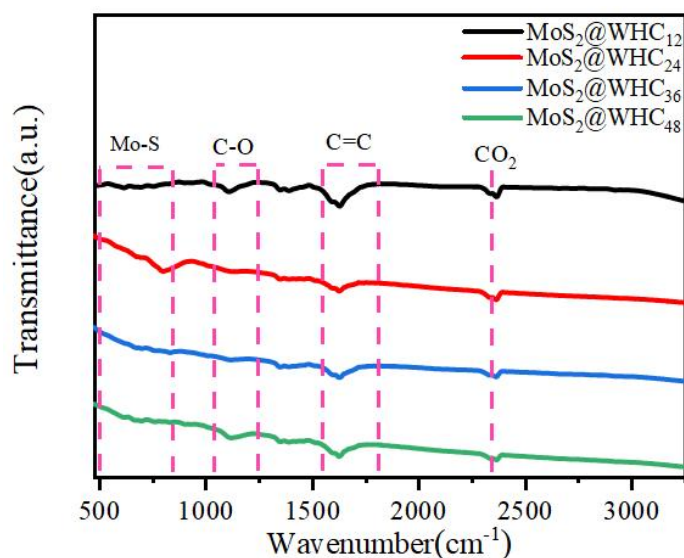


图 4-7 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的 XRD 衍射图谱

上述表征可以得出随着水热反应时间的增加, MoS_2 的形貌逐渐转为片层状, 通过 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的 Raman 光谱图可以分析出 MoS_2 样品的结构, 如图 4-8 所示。从图中可以看出, 在 380cm^{-1} 、 405cm^{-1} 处存在两个拉曼特征峰, 这由于 WHC 表面生长了 MoS_2 , 这两个特征峰对应于 2H 型 MoS_2 的 E_{1g}^2 和 A_{1g} 震动峰^[106]。相比于 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{12}$, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 、 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{36}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{48}$ 的波形更为平缓, 这是因为 E_{1g}^2 和 A_{1g} 震动峰的峰值差的绝对值与 MoS_2 片层厚度呈正比。随着水热反应时间的增加, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{12}$ 的差值最大, 其余差值相比较起来较小, 所以 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 、 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{36}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{48}$ 的 MoS_2 片层厚度更薄, 层间距更大, 可以为材料提供更多的活性位点。这一结论也与上述表征所描述的结果一致。

图 4-8 MoS₂@WHC_x 的 Raman 光谱图

采用红外光谱 FTIR 对 MoS₂@WHC_x 表面的官能团变化进行比较分析，如图 4-9 所示。在大约 500-700 cm⁻¹ 范围内可以观察到 Mo 和 S 间键的振动特征峰。证实了 MoS₂ 的存在^[110]。另外，在 1050-1250 cm⁻¹ 和 1500-1750 cm⁻¹ 出现了 C-O 和 C=C 的特征峰，随着水热时间的增加，碳材料的石墨化程度提高，羟基和羧基等官能团被还原，C-O 和 C=C 的特征峰随之逐渐下降。同时 CO₂ 的对称拉伸振动峰出现在 2349 cm⁻¹ 处。总的而言，MoS₂@WHC 存在大量片层状 MoS₂ 的同时拥有丰富的表面官能团，是极具应用前景的电极材料。

图 4-9 MoS₂@WHC_x 的 FTIR 光谱图

在三电极测试系统中，使用 1M Na₂SO₄ 电解液研究了 MoS₂@WHC_x 的电化学性能。图 4-10 为 MoS₂@WHC_x 从 5 mV/s-10 mV/s 扫速下的 CV 曲线。可以看

到各个 CV 曲线没有氧化还原峰的出现,除了在大扫速下受到电极极化,电解质离子在表面不完全吸附使 CV 曲线呈梭形外,其余呈类矩形形状,这说明 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 材料具有理想的双层电容行为^[11]。同时观察到 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 在各个扫速下 CV 曲线的微积分面积相比其他样品最大,说明 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 的电化学性能最理想。

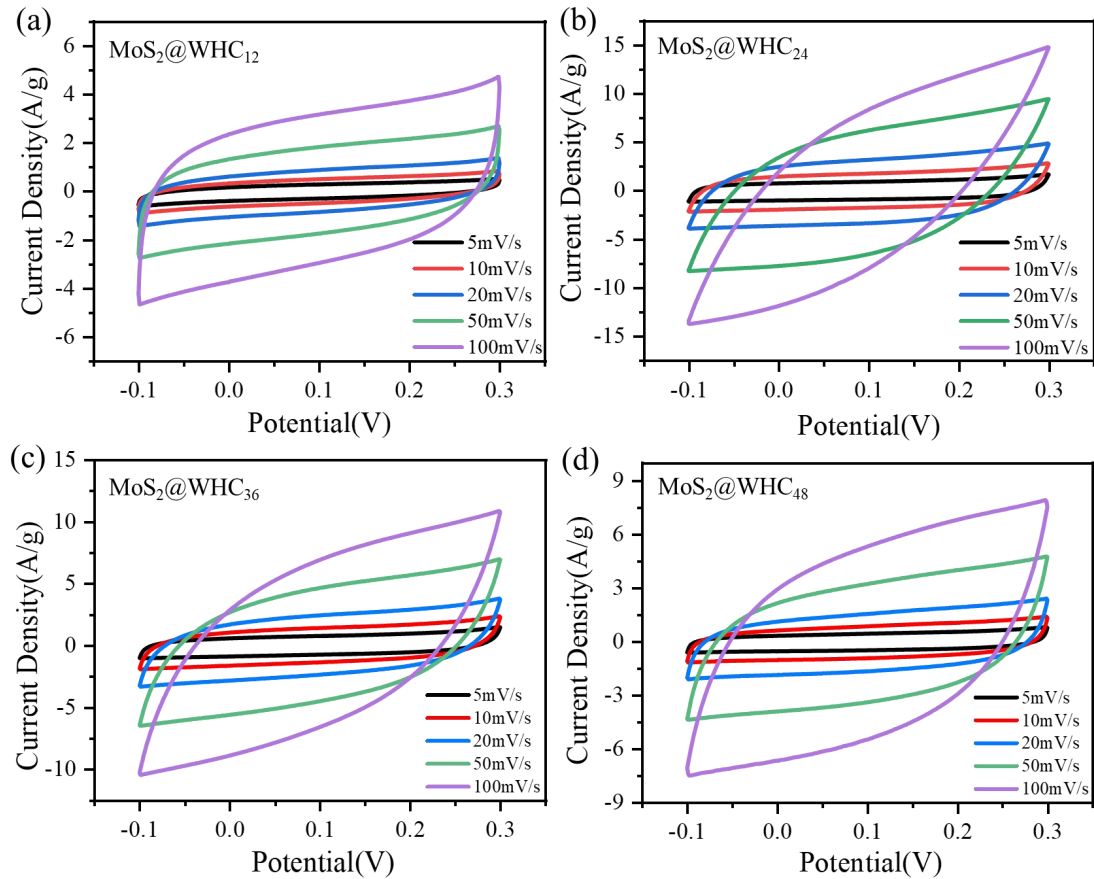


图 4-10 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 在不同扫描速度下的 CV 曲线

$\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的 GCD 曲线如图 4-11 所示。 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的 GCD 曲线呈现近似为三角形,体现其良好的线性关系,同时,其充放电曲线也表现出基本的对称性,并伴随较小的电压降,表明材料的充放电能力平衡对等, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 材料具有理想的双电层电容行为。同时,随着电流密度的减小 (5 A/g、3 A/g、2 A/g、1 A/g、0.5 A/g),比电容随之增加,在 0.5 A/g 的电流密度下, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{12}$ 、 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 、 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{36}$ 和 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{48}$ 的比电容分别为 57.18 F/g、193.78 F/g、153.06 F/g 和 149.25 F/g, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 在同一电流密度下放电时间长于其他材料,也表现出了具有更好的电化学性能。当水热反应时间从 12 h 增加到 24 h, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的比电容有明显的增幅,

MoS₂@WHC₂₄ 的充放电曲线弯曲程度小，最接近对称三角形，说明有着理想的双电层电容行为，这一结论与 CV 图中的结论一致。GCD 曲线呈现与三角形相似的形状，体现了其线性关系的显著性，同时，其充放电曲线也表现出基本的对称性，并伴随较小的电压降。

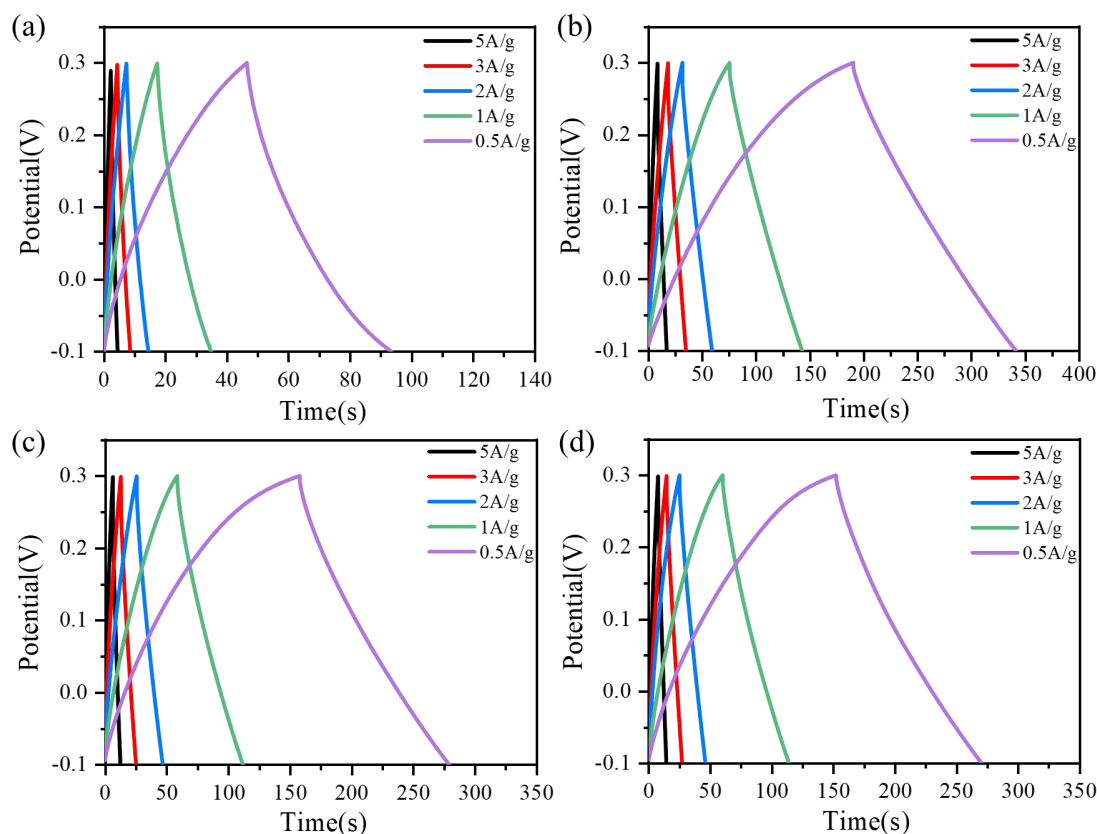


图 4-11 MoS₂@WHCx 在不同电流密度下的 GCD 曲线

图 4-12(a) 比较了 MoS₂@WHCx 的交流阻抗曲线，在低频区，MoS₂@WHCx 曲线都有着较大的斜率，表明材料表面丰富的活性点位有利于电荷的吸附/脱附，其扩散阻抗低，材料表面具有良好的双层电容行为。但 MoS₂@WHC₁₂ 还未完全转变为片层状 MoS₂，表面电荷的转移阻抗更大，故斜率最低。而 MoS₂@WHC₂₄、MoS₂@WHC₃₆ 和 MoS₂@WHC₄₈ 的表面是片层状 MoS₂，斜率较高，电化学性能提升明显。在高频区域，材料随保温时间的增长等效串联阻抗分别为 4.06 Ω、3.61 Ω、4.94 Ω 和 5.12 Ω，NH₄SCN 的生成，扩大了 MoS₂ 的层间距，其电导率增大，当 NH₄SCN 随着水热保温时间的延长继续反应，MoS₂ 的层间距全部打开，过量的 NH₄SCN 阻碍了离子的运输，反而使其电导率下降，电阻大小呈现出先下降再升高的趋势，导电性先变好再变差，与电化学性能分析一致。图 4-12(d) 直

观的展现了不同电流密度下 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 的比电容比较, 随着水热保温时间的增加, 生成 NH_4SCN 改变了 MoS_2 的形貌, 扩大了 MoS_2 的层间距, 提高了材料的电荷储存能力。作为电极材料 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 表现出优异的电容保持能力, 如图 4-12 (c) 所示, 通过 GCD 在 10 A/g 的高电流密度下进行测试, 在循环 10000 次后, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 的电容保持率在 84.2% , 这表明 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 具有优异的稳定性。与其他电极材料相比, $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 材料也有很优异的性能, 相比于 MoS_2 纳米花^[112]、水葫芦多孔碳^[113]、蓖麻壳多孔碳^[114]、石莼多孔碳^[115]、水葫芦碳球^[116]都有着明显的优势, 如图 4-12 (d) 所示。

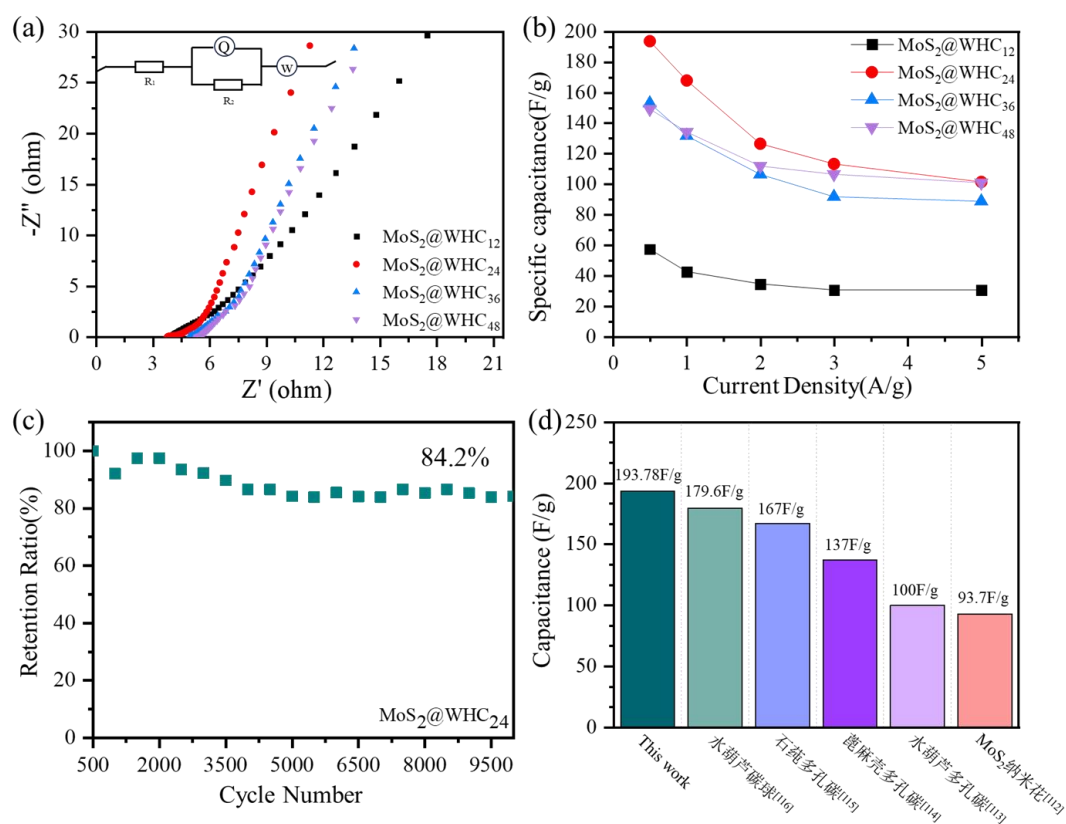


图 4-12 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ (a) 交流阻抗曲线、(b) 不同电流密度下比电容比较、(c) 循环稳定性、(d) 不同生物质碳材料比电容比较

4.4 本章小结

本章以水葫芦生物质作为碳前驱体, 通过设置不同水热时间, 经过高温碳化处理后得到水葫芦碳基复合材料 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$, 表征了 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的形貌、元

素组成和表面官能团,并分析测试了其电化学性能。通过调控水热时间改变 MoS_2 形貌,探究其对 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 储能性能的影响。研究结果如下:

(1) 讨论了的 MoS_2 加入对 WHC 作为电极材料的电化学性能的影响。 MoS_2 生长在 WHC 的表面,为 WHC 提供了更多的活性位点,同时 WHC 作为骨架也解决了 MoS_2 在充放电测试时容易发生团聚的现象。在三电极测试中,相同的电流密度下, $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的比电容比 WHC 高出了 40.35 F/g,说明 MoS_2 有效的提升了材料的储能性能。

(2) 对于在不同水热反应时间制备的 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_x$ 电极材料进行了表征和性能测试。随着水热反应时间的增加,生长在 WHC 表面的 MoS_2 由颗粒状转变为片层状,片层的厚度较小,为材料提供了大量的活性位点,可以容纳更多的电解质离子,其中 $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 在测试中性能优于其他水热反应时间的样品,比电容为 193.78 F/g(电流密度为 0.5 A/g),在高电流密度下的电容保持率为 84.2 %,提升了水葫芦碳的稳定性,说明水热反应时间对 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的性能有着至关重要的影响。

第 5 章 GO/WHC 复合材料的制备及性能测试

5.1 引言

在上一章节中我们制备了 $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的复合材料, 通过改变水热时间可以调控可 MoS_2 在 WHC 表面的生长形貌, MoS_2 为 WHC 提供了更多的活性位点, 提升了电化学性能。但金属硫化物在长时间地充放电过程中, 容易发生体积膨胀, 极大程度影响了复合材料的电化学性能, 不能满足 SCs 的实际储备需求, 因此需要探索新的复合材料来提升 WHC 的电化学性能。GO 作为一种碳基材料, 其较大的比表面积和优异的导电性是被用作 EDLC 电极材料的主要原因。GO 的存在可以增强 WHC 的导电性, 提高其双层电容行为, 因此 GO 非常适合与 WHC 进行复合作为电极材料。

在本章节中, 我们采用水热法将 GO 与 WHC 进行复合, 水热法使得氧化石墨烯进行还原, 成功制备出 rGO/WHC 复合电极材料。通过改变 GO 与 WHC 的添加比例, 利用 SEM、XRD、Raman 等表征技术对材料形貌和元素进行表征分析, 并探究不同 GO 与 WHC 的添加比例对 rGO/WHC 储能性能的影响。本实验也为以生物质为原料的 C/C 复合提出了新的研究思路。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料

实验过程中主要试剂和仪器同第二章 2.1 一致。

5.2.2 实验制备过程

将已经剥皮清洗并干燥好的 WH 放入管式炉中, 在 N_2 气氛下 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 90 min (升/降温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$) 后, 清洗并干燥后得到 WHC。将 20 mg 的 GO 与 WHC 分别按照质量比为 2:1、1:1、1:2、1:4 混合, 倒入 40 ml 的纯水中机械搅拌 6 h。待混合均匀后, 将溶液转移至 50 ml 水热反应釜中, 在烘箱中加热至

180 °C并保温 12 h，冷却后将溶液中粉末过滤，清洗并干燥后得到黑色样品，命名为 rGO/WHC_x（x 为 WHC 与 GO 的质量比，分别为 0.5、1、2、4）。

5.2.3 实验表征技术

本章节表征技术与第二章节材料表征技术一致。

5.2.4 电化学性能测试

非自支撑复合电极材料的电化学性能测试与第二章节 2.3 电化学性能测试一致。电解液为 3M KOH 溶液。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 rGO/WHC_x 材料的形貌与结构表征

图 5-1 为 rGO/WHC_x 的 SEM 图像，展示了 rGO/WHC_x 的微观形貌。可以看出在 WHC 周围覆盖了许多石墨烯纳米片，这些石墨烯纳米片呈褶皱状凌乱分布。图 5-1（a）和 5-1（b）为 rGO/WHC_{0.5} 和 rGO/WHC₁ 的微观形貌，可以看出由于范德华力的作用，石墨烯纳米片出现明显堆积现象，这会阻碍电解质离子在材料表面的移动。随着 WHC 的添加量增大，通过图 5-1（c）和 5-1（d）可以看出，此时石墨烯纳米片的尺寸增加且堆叠现象减少，WHC 分布在石墨烯纳米片之中，提升了材料的比表面积。综上所述，当 WHC 与 GO 的比值逐渐增加时，石墨烯纳米片的堆叠现象会减弱，材料的比表面积增加，电解质离子在材料表面移动的阻碍减弱。

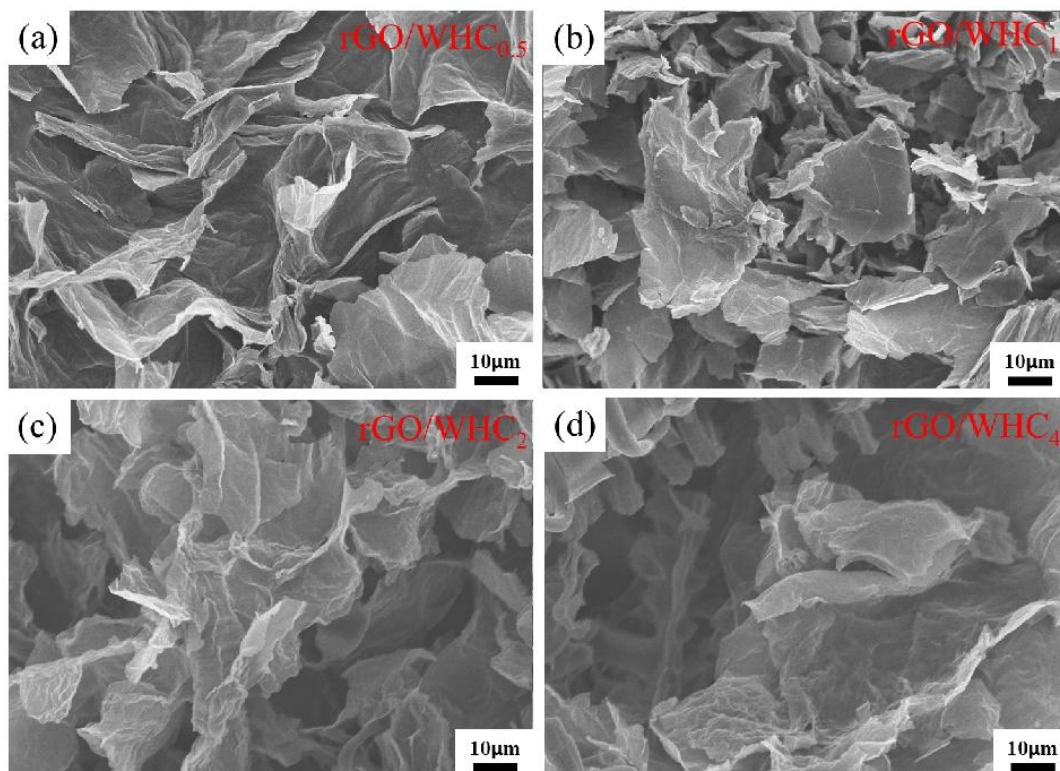


图 5-1 (a) rGO/WHC_{0.5}、(b) rGO/WHC₁、(c) rGO/WHC₂、(d) rGO/WHC₄ 的 SEM 图

图 5-2 是 rGO/WHC_x 的 XRD 图谱。从图中可以看出不同 GO 含量制备的 rGO/WHC_x 在 $2\theta=26^\circ$ ((002) 晶面) 和 $2\theta=42^\circ$ ((100) 晶面) 显示出石墨特征衍射峰,且不存在其他衍射峰。随着 WHC 含量的增加, (002) 及 (100) 衍射峰的峰强逐步减小, rGO/WHC_{0.5} 的峰强最高,说明当 GO 与 WHC 的比值为 2:1 时,材料表面石墨烯纳米片堆积最多,这一结论也与 SEM 图像分析结果一致。

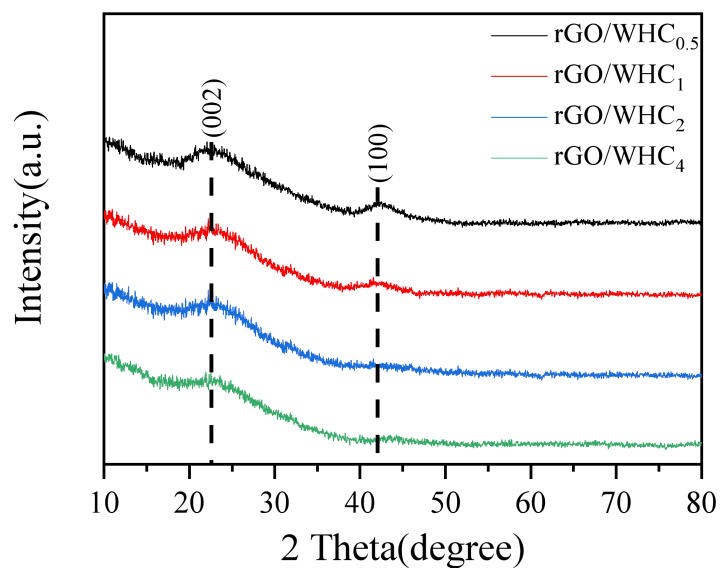


图 5-2 rGO/WHC_x 的 XRD 图谱

通过 Raman 光谱图可以分析出 rGO/WHC_x 的样品结构, 如图 5-3 所示。从图中可以看出, 在 1348 cm⁻¹、1593 cm⁻¹ 处存在两个拉曼特征峰 (D 峰和 G 峰), 分别代表了由结构缺陷反映的无序度和由碳原子伸缩振动反映的石墨化程度, I_D/I_G 通常用来表示 rGO/WHC_x 的晶格缺陷和有序度。rGO/WHC_{0.5}、rGO/WHC₁、rGO/WHC₂ 和 rGO/WHC₄ 的 I_D/I_G 值分别为 0.94、0.91、0.89 和 0.87, 随着 WHC 的含量增加, I_D/I_G 的比值也随之减小, 说明 rGO/WHC_x 的无序度在减小, 这是因为 WHC 的添加导致石墨烯纳米片的堆积现象减弱所导致的, 这一结论与上述表征结果一致^[117]。

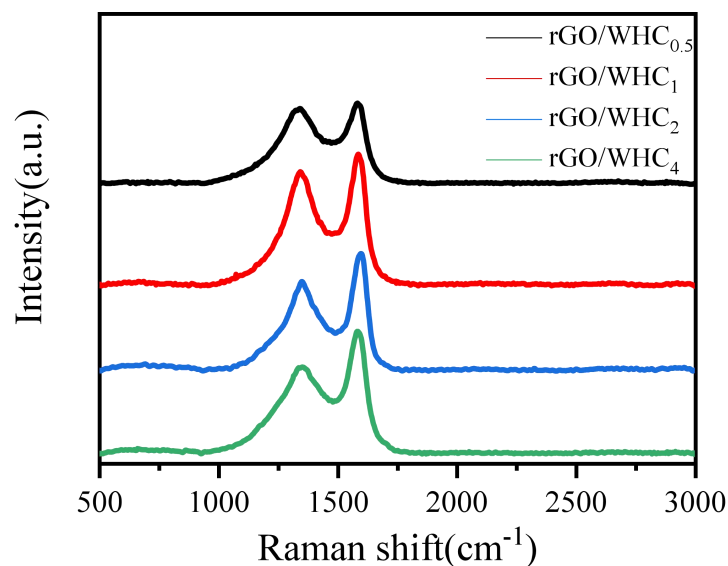


图 5-3 rGO/WHC_x 的 Raman 光谱图

5.3.2 rGO/WHC_x 材料的电化学性能分析

为了研究 WHC 的添加量对 rGO/WHC_x 电化学性能的影响, 在三电极体系下对其进行了电化学性能测试。图 5-4 (a) 为 rGO/WHC_x 的循环伏安曲线, 在 100 mV/s 的扫描速率下, 所有曲线没有氧化还原峰的出现。其中曲线面积随着 WHC 添加量的增加而增大, rGO/WHC₄ 曲线围成的面积最大。这是因为石墨烯纳米片的堆叠阻碍电解质离子在材料表面的移动, 当 WHC 的含量增加时, WHC 插入阻碍了石墨烯纳米片的堆叠, 增加了材料的比表面积, 可以在材料表面吸附更多的电解质离子, 在 rGO/WHC₄ 时达到最佳。图 5-4 (b) 为 rGO/WHC_x 在 1 A/g 下的恒流充放电曲线图。所有充放电曲线为明显的对称等腰三角形形状, 具有典型的双层电容特性。GO 的添加可以有效地降低材料的电阻, 因此 rGO/WHC_x

的 GCD 曲线电压降很小。通过计算可以得出, 在 1 A/g 电流密度下, rGO/WHC_x 的比电容分别为 rGO/WHC_{0.5} (140.19 F/g)、rGO/WHC₁ (151.88 F/g)、rGO/WHC₂ (169.34 F/g) 和 rGO/WHC₄ (205.32 F/g)。图 5-4 (c) 为 rGO/WHC_x 的阻抗频谱图, GO 的高导电性使得 rGO/WHC_x 的等效串联电阻很低, 曲线与 x 轴的交点都接近 1 Ω。在低频区和高频区, 由于石墨烯纳米片的堆叠, rGO/WHC_{0.5} 的扩散阻抗和转移阻抗较大, 随着 WHC 的含量增加, rGO/WHC_x 的扩散阻抗和转移阻抗逐渐减小。综上所述, rGO/WHC₄ 的电化学性能最优异, 如图 5-4 (d) 所示可以直观地看出。

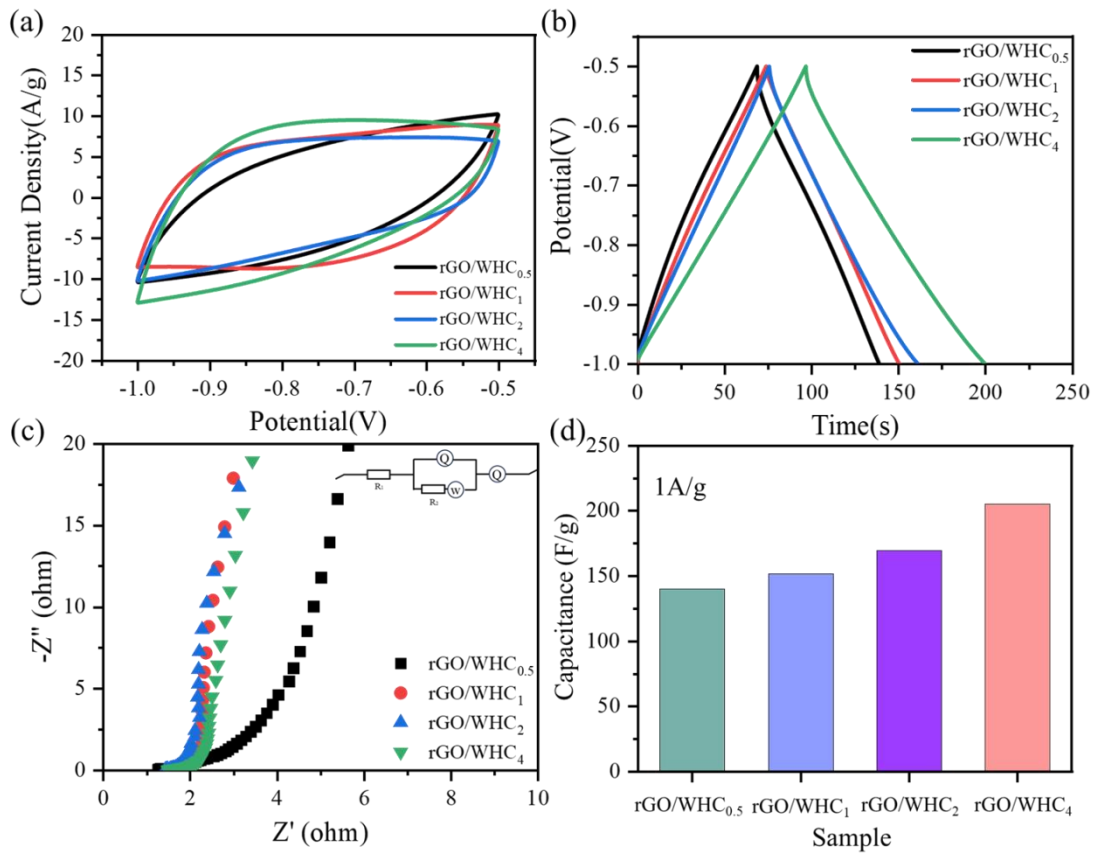


图 5-4 rGO/WHC_x (a) 在 100 mV/s 的 CV 曲线图; (b) 在 1 A/g 电流密度下 GCD 曲线图; (c) 阻抗频谱图; (d) 比电容性能对比图

从上述结果可知, rGO/WHC₄ 的电化学性能最优异。图 5-5 为 rGO/WHC₄ 具体的电化学性能测试曲线。图 5-5 (a) 为 rGO/WHC₄ 从 5 mV/s-100 mV/s 扫速下的 CV 曲线, 随着扫速的增大, 电流增大导致 CV 曲线的面积也随之增大。所有 CV 曲线均无氧化还原峰的出现, 表现出双电层电容特性。在大扫速下, 材料表面的电子转移速率过快, 发生了极化, 导致 CV 曲线没有呈现类矩形形状^[11]。

图 5-5 (b) 为 rGO/WHC₄ 从 0.5 A/g-3 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线。曲线呈三角形且对称，表明材料的充放电能力平衡对等，表明 rGO/WHC₁ 具有理想的双电层电容行为，在电流密度为 0.5 A/g 时，比电容可达 207.88 F/g。

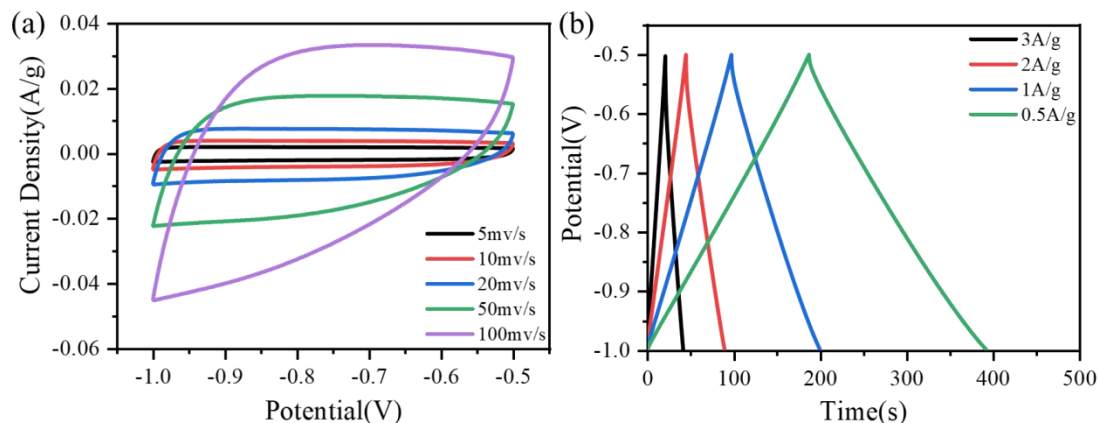


图 5-5 rGO/WHCx 在 (a) 在不同扫速下的 CV 曲线图；(b) 在不同电流密度下的 GCD 曲线图

5.4 本章小结

本章以 WHC 和 GO 为原料，采用水热法成功制备了不同 WHC 含量的 rGO/WHCx 复合材料，表征了 rGO/WHCx 的形貌结构、元素组成和缺陷程度，并测试了其电化学性能。得出以下结论：

(1) GO 与 WHC 的比值分别为：2:1、1:1、1:2、1:4，发现反应后 WHC 表面覆盖了石墨烯纳米片。随着 WHC 含量的增加，改善了石墨烯纳米片的堆叠现象，降低了材料的缺陷程度。

(2) 通过对不同 WHC 含量的 rGO/WHCx 制备的电极片进行测试，GO 的加入提高了材料的导电性，WHC 含量的不断增加又改善了石墨烯纳米片的堆叠。结果表明，rGO/WHCx 的比电容随着 WHC 含量的增加而提高，在 1 A/g 电流密度下，rGO/WHC_{0.5}、rGO/WHC₁、rGO/WHC₂ 和 rGO/WHC₄ 的比电容分别为 140.19 F/g、151.88 F/g、169.34 F/g 和 205.32 F/g。rGO/WHC₄ 的储能性能最好，rGO/WHC₄ 的等效串联电阻和电荷的扩散/转移阻抗最低，在 0.5 A/g 的电流密度下，rGO/WHC₁ 比电容可达 207.88 F/g。

结论

本论文以水葫芦生物质为原料，基于水葫芦特殊的管状结构，设计了自支撑结构电极，并通过构建多孔结构调控其电化学性能。从水葫芦管状结构和表面丰富的官能团入手，开展了一系列与其他材料复合的实验，通过设计不同的表面微结构，调控了材料的储能性能，获得了一类具有高电容性能的水葫芦基复合电极材料，主要研究内容如下：

(1) 以水葫芦作为碳源，测试分析了不同活化比、不同反应温度以及不同反应时间下产物的形貌、元素组成、孔隙结构以及电化学性能，确定了最佳的反应条件。首先，通过 SEM、XRD 和 BET 等一系列表征分析，确定了当碱碳比例为 1:1 时，比表面积最大且可以保留完整的自支撑结构，比表面积为 $808.71 \text{ m}^2/\text{g}$ ，是活化前 WHC 比表面积的 9.84 倍。接着，当反应温度为 700°C 时，WHPC 的石墨化程度最高且依然可以保留完整的自支撑结构。最后，确定了反应时间为 90 min 时，WHPC 结构保持的最完整。因此研究结果表明，当活化比为 1:1、反应温度为 700°C 、反应时间为 90 min 时，WHPC 活化刻蚀的效果最好，具有丰富的孔隙结构，比表面积最大且自支撑结构不被破坏。在电化学性能测试中，WHPC（碱碳比为 1:1、反应温度为 700°C 、反应时间为 90 min）在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 480.5 F/g ，在 10 A/g 的电流密度下，充放电循环 3000 次，性能保持在初始比电容的 83.3 % 左右。综合分析，活化可以有效改善材料的孔隙结构，提升其电化学性能，探索合适的活化条件可以为制备多孔生物质碳基自支撑电极提供有效的参考。

(2) 以水葫芦为碳源，采用水热法制备了 MoS_2 与 WHC 的复合电极材料。首先，探究了 MoS_2 均匀生长在 WHC 表面对其电化学性能的影响，在 0.5 A/g 电流密度下， $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 的比电容为 68.51 F/g ，是 WHC 比电容的 2.4 倍。通过调节水热反应时间控制 MoS_2 的生长形貌，探究不同形貌对其电化学性能的影响。随着水热反应时间从 12 h 增加到 48 h， $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 表面的 MoS_2 由颗粒状转变为片层状，在 0.5 A/g 的电流密度下比电容分别为 57.18 F/g 、 193.78 F/g 、 153.06 F/g 和 149.25 F/g 。水热反应时间为 24 h 时，片层状 MoS_2 生长最均匀， $\text{MoS}_2@\text{WHC}_{24}$ 储能性能最好，在 10 A/g 的电流密度下，充放电循环 3000 次，电

容保持率为 84.2 %，具有良好的稳定性。研究表明， MoS_2 的生长为 WHC 提供了更多的活性位点，同时 WHC 作为骨架也避免了 MoS_2 容易团聚的现象，控制不同的反应时间来调控 MoS_2 的生长形貌，可以让材料的储能性能有明显提高。以管状立体结构的生物质为基体，与金属硫化物进行复合为 SCs 电极材料研究提供新的思路。

(3) GO 与 MoS_2 都具有高表面积，有利于增加电极与电解质之间的接触面积，提高电容器的电容量。但二者的结构和化学性质不同，它们在双层电容器中的电容特性存在差异， MoS_2 具有更好的循环稳定性，而 GO 具有更好的电极-电解质界面特性，可以提升材料的双电层电容行为。因此以 WHC 和 GO 为原料，采用水热法成功制备 rGO/WHC_x 复合材料，改变 WHC 的含量可以明显改变 rGO/WHC_x 的形貌结构、缺陷程度和电化学性能。GO 的存在提高了材料的导电性，GO 含量过多时，石墨烯纳米片发生堆叠，材料的缺陷程度也随之增加。当增加 WHC 含量时，可以改善石墨烯纳米片的堆叠现象，降低了材料的扩散和转移阻抗，同时为材料提供更多的活性位点。在电化学性能测试中，在 1 A/g 电流密度下， $\text{rGO}/\text{WHC}_{0.5}$ 、 rGO/WHC_1 、 rGO/WHC_2 和 rGO/WHC_4 的比电容分别为 140.19 F/g、151.88 F/g、169.34 F/g 和 205.32 F/g。 rGO/WHC_x 的比电容随着 WHC 含量的增加而提高，在 0.5 A/g 的电流密度下， rGO/WHC_4 比电容可达 207.88 F/g。研究表明，合理的 GO 与 WHC 的比例优化了材料的电化学性能，拓宽了 GO 与生物质碳复合电极材料的应用，为生物质的碳复合材料的研究打下了基础。

本文以 WH 为原料，通过设计不同结构的电极材料以及复合不同材料来优化超级电容器性能。本文采取的方法虽然在一定程度上能够改善 WH 的超级电容器性能，但仍存在自支撑电极机械性能差、材料导电性不够、易团聚等缺点，因此还需做进一步的实验探索：在 WHPC 的实验中，需进一步探索活化剂的最佳比例，或更加适合的活化剂代替 KOH，在保证多孔结构的同时以提高自支撑电极的机械性能； $\text{MoS}_2@\text{WHC}$ 将来可以尝试同石墨烯和聚苯胺等材料进行复合去提高材料的导电性和稳定性，抑制 MoS_2 在充放电过程中的团聚现象；在制备 rGO/WHC 的过程中，只进行了初步探索性研究，后续需探究改变反应时间、反应温度等工艺参数对产物形貌、尺寸及性能的影响。

参考文献

- [1] Ma H, Zhang Y, Shen M. Application and prospect of supercapacitors in Internet of Energy (IOE) [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 44: 103299.
- [2] Biswas S, Chowdhury A. Organic Supercapacitors as the Next Generation Energy Storage Device: Emergence, Opportunity, and Challenges [J]. Chemphyschem: A European journal of chemical physicsphysical chemistry, 2023, 24(3): 202200567.
- [3] Singh B, Padha B, Verma S, et al. Recent advances, challenges, and prospects of piezoelectric materials for self-charging supercapacitor [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 47.
- [4] Yang Y, Han Y, Jiang W, et al. Application of the Supercapacitor for Energy Storage in China: Role and Strategy [J]. 2022, 12(1): 354.
- [5] 岳芬. 全球储能产业发展现状与发展趋势 [J]. 电气时代, 2024, (01): 36-37.
- [6] 黎淑娟, 李爱魁, 黄际元, 等. 储能在高占比可再生能源系统中的应用及关键技术 [J]. 供用电, 2020, 37(02): 3-7+40.
- [7] Ma X, Chen R. Industrial Internet Development Strategies and Innovative Practices for Large Energy Corporation [J]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2021, 632: 032002.
- [8] Iqbal A, Abdelkareem M, Hamdan N, et al. Characteristics of Electrochemical Energy Storage Materials in Light of Advanced Characterization Techniques [J]. Encyclopedia of Smart Materials, 2022, 2: 15-25.
- [9] Yasin G, Ibrahim S, Ibraheem S, et al. 1 - Introduction to electrochemical energy storage technologies [M]. Lithium-Sulfur Batteries. Elsevier. 2022: 3-10.
- [10] Behzadi pour G, Fekri aval L, Kianfar E. Comparative studies of nanosheet-based supercapacitors: A review of advances in electrodes materials [J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2024, 9: 100584.
- [11] Shaker M, Ghazvini A A S, 曹蔚琦, 等. 超级电容器用生物质基多孔炭的研究进展 (英文) [J]. 新型炭材料, 2021, 36(03): 546-572.

- [12] 於晓亮. 层次化结构多孔碳材料制备及其电化学存储性能 [D]; 北京: 清华大学, 2017.
- [13] Faraji S, Ani F N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 823-834.
- [14] Franois, Béguin, Volker, et al. Supercapacitors: Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors (*Adv. Mater.* 14/2014) [J]. 2014, 26(14): 2283.
- [15] Ansari S H w t h o P H, Studi C f E M. A brief history of 'A Brief History. [M]. *The Cambridge economic history of Europe* 2013.
- [16] Sani U S. A Review on Supercapacitors [J]. 2015.
- [17] Oyedotun K O, Madito M J, Momodu D Y, et al. Synthesis of ternary NiCo-MnO₂ nanocomposite and its application as a novel high energy supercapattery device [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017: S1385894717318934.
- [18] Choudhary N, Li C, Moore J, et al. Supercapacitors: Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices (*Adv. Mater.* 21/2017) [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21).
- [19] 李雪芹, 常琳, 赵慎龙, 等. 基于碳材料的超级电容器电极材料的研究 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(01): 130-148.
- [20] Zhao J, Burke A F. Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 31-55.
- [21] Kraiwattanawong K. A review on the development of a porous carbon-based as modeling materials for electric double layer capacitors [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(2): 103625.
- [22] 李云猛. 生物质基多孔碳材料的绿色制备及其超电容性能研究 [D]; 上海: 上海大学, 2019.
- [23] Chen W, Zhao Z, Yu X. Phosphorus-modulated controllably oxidized carbon nanotube architectures for the ultrahigh energy density of pseudocapacitive capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136044.

- [24] Gao H, Ting Y-J, Kherani N P, et al. Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222: 301-304.
- [25] 袁丹丹, 王林, 尚随军. 赝电容型超级电容器电极材料的研究进展 [J]. *电池工业*, 2023, 27(04): 199-204.
- [26] 涂溶, 刘子鸣, 徐青芳, 等. 化学气相沉积生长氧化钪薄膜研究进展 [J]. *现代技术陶瓷*, 2022, 43(03): 187-196.
- [27] How Y Y, Numan A, Mustafa M N, et al. A review on the binder-free electrode fabrication for electrochemical energy storage devices [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51.
- [28] Khamnantha P, Homla-or C, Suttisintong K, et al. Stable Lignin-Rich Nanofibers for Binder-Free Carbon Electrodes in Supercapacitors [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(101021).
- [29] Wang H, Wang H, Hu C, et al. High-performance, flexible, all-solid-state, asymmetric supercapacitors from recycled resin-based activated carbon, MnO_2 , and waste nonwoven materials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110960.
- [30] Yang X, Zhao S, Zhang Z, et al. Pore structure regulation of hierarchical porous carbon derived from coal tar pitch via pre-oxidation strategy for high-performance supercapacitor [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2022, 614: 298-309.
- [31] Luo X, Chen Y, Mo Y. A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors [J]. *Carbon*, 2021, 177: 427-428.
- [32] 曲恩霖. 超级电容器过渡金属化合物电极材料的研究进展 [J]. *当代化工研究*, 2023, (13): 8-10.
- [33] Zhu L, Han T, Lin X, et al. In-situ growing nanowires on biomass corn pods as free-standing electrodes with low surface reaction barrier for Li-, Al-, and Na-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 608: 155223.
- [34] Wang H, Chen H, Hou X, et al. MnO decorated biomass derived carbon based on hyperaccumulative characteristics as advanced electrode materials for high-performance supercapacitors [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 136: 109888.

- [35] Wang X, Xiao Z, Niu W, et al. Co₂P-Co₃(PO₄)₂ nanoparticles immobilized on kelp-derived 3D honeycomb-like P-doped porous carbon as cathode electrode for high-performance asymmetrical supercapacitor [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 655: 130192.
- [36] Zhang Y, Wei H, Kimura H, et al. Facile synthesis, microstructure and electrochemical performance of peanut shell derived porous activated carbon/Co₃O₄ composite for hybrid supercapacitors [J]. Ceramics International, 2022, 48(23): 34576-34583.
- [37] Jeong J-M, Park S H, Park H J, et al. Alternative-Ultrathin Assembling of Exfoliated Manganese Dioxide and Nitrogen-Doped Carbon Layers for High-Mass-Loading Supercapacitors with Outstanding Capacitance and Impressive Rate Capability [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31.
- [38] Liang X, Liu R, Wu X. Biomass waste derived functionalized hierarchical porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitances for supercapacitors [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 310: 110659.
- [39] Bhaumik M, Raju K, Arunachellan I, et al. High-performance supercapacitors based on S-doped polyaniline nanotubes decorated with Ni(OH)₂ nanosponge and onion-like carbons derived from used car tyres [J]. Electrochimica Acta, 2020, 342: 136111.
- [40] Li Q, Lu T, Wang L, et al. Biomass based N-doped porous carbons as efficient CO₂ adsorbents and high-performance supercapacitor electrodes [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119204-119214.
- [41] Du C, Pan N. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition [J]. Nanotechnology, 2006, 17(21): 5314.
- [42] Bagde A G, Malavekar D B, Lokhande A C, et al. Flexible solid-state asymmetric supercapacitor based on reduced graphene oxide (rGO)/ruthenium oxide (RuO₂) composite electrode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 980: 173591.

- [43] Zhang M, Jia Y, Li H, et al. A facile method to synthesise reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid fibers as binder-free electrodes for supercapacitors [J]. *Synthetic Metals*, 2017, 232: 66-71.
- [44] 翟冬梅, 郭鹏卓, 黄宏斌, 等. 超级电容器电极材料及电解液的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2024, 52(01): 47-53.
- [45] Cho S, Kim J, Jo Y, et al. Bendable RuO₂/graphene thin film for fully flexible supercapacitor electrodes with superior stability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725(25): 108-114.
- [46] Palani H, Rastogi A. Effect of annealing temperature on structural and electrochemical behaviour on MgFe₂O₄ as electrode material in neutral aqueous electrolyte for supercapacitors [J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(17): 175401.
- [47] Kannangara Y Y, Karunarathne S, Wijesinghe W P S L, et al. The electrochemical performance of various NiCo₂O₄ nanostructures in hybrid supercapacitors: Investigating the impact of crystalline defects [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110717.
- [48] Gouda M, Khalaf M M, Abou Taleb M F, et al. Facile synthesis of hybrid nanocomposite based on chitosan binary metal oxides for high-performance supercapacitor [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(17): e55293.
- [49] Haushalter R C, Krause L J. Electroless metallization of organic polymers using the polymer as a redox reagent: Reaction of polyimide with zintl anions [J]. *Thin Solid Films*, 1983, 102(2): 161-171.
- [50] Jambhale P M, Narwade V N, Shariq M, et al. Waste to Wealth: Upcycling Waste Toner into Magnetic Fe₃O₄ and Conducting Polymer Hybrids for Enhanced Energy Storage Application [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2024.
- [51] Zhang L, Wang Z, Xiao F, et al. Reduced graphene oxide/poly(aniline-co-toluidine blue): Binder-free electrodes for high-performance quasi-solid-state symmetric supercapacitors [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 956: 118097.

- [52] Hacıismailoglu M, Vatansever D, Alper M. Polypyrrole–oxalate and polypyrrole–sulfate electrodes for supercapacitor applications [J]. Chemical Papers, 2024, 78(5): 3315-3329.
- [53] Alici G, Spinks G M, Madden J D, et al. Response Characterization of Electroactive Polymers as Mechanical Sensors [J]. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, 2008, 13(2): 187-196.
- [54] Yamada M, Kondo M, Mamiya J I, et al. Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors [J]. 2008, 47(27): 4986.
- [55] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, et al. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites [J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(2): 413-418.
- [56] Ohta S, Hatakeyama T, Fujita S, et al. Water-Tolerant Hydrogen-Bonded Organic Framework Based on Phenylbis(benzimidazol-2-yl)methanol: Synthesis, Structural Characterization, and Organic-Vapor-Adsorption Properties [J]. Crystal Growth & Design, 2024, 24(4): 1603-1611.
- [57] 张学民, 贺冠宇, 尹绍奇, 等. 多孔生物质碳材料的制备及其在超级电容器中的应用研究进展 [J]. 过程工程学报: 2-12+11.
- [58] 任学勇, 祁项超, 曹畅, 等. "双碳"战略下生物质活性炭材料生产与应用发展探析 [J]. 林产工业, 2022, (004): 059.
- [59] Ariharan A, Ramesh K, Vinayagamoorthi R, et al. Biomass derived phosphorous containing porous carbon material for hydrogen storage and high-performance supercapacitor applications [J]. The Journal of Energy Storage, 2021, 35(7): 102185.
- [60] Peng L, Liang Y, Dong H, et al. Super-hierarchical porous carbons derived from mixed biomass wastes by a stepwise removal strategy for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2018, 377: 151-160.
- [61] 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.

- [62] Cao T, Wang G, Han W, et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 887-891.
- [63] Nasrin K, Gokulnath S, Karnan M, et al. Redox-Additives in Aqueous, Non-Aqueous, and All-Solid-State Electrolytes for Carbon-Based Supercapacitor: A Mini-Review [J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(8): 6465-6482.
- [64] 赵力剑, 廖黎明, 卢宇翔, 等. 生物质炭在环境治理领域中的研究应用进展 [J]. *工业用水与废水*, 2018, 49(04): 1-7.
- [65] Tian Z, Qiu Y, Zhou J, et al. The direct carbonization of algae biomass to hierarchical porous carbons and CO₂ adsorption properties [J]. *Materials Letters*, 2016, 180(OCT.1): 162-165.
- [66] 曹若昭, 刘浩, 吴智清, 等. 三种生物质基螺旋碳纤维超级电容性能的对比研究 [J]. *芜湖: 安徽工程大学学报*, 2023, 38(04): 1-7.
- [67] Wu G, Shao C, Qiu S, et al. Guanine-Derived Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbons for Lithium-Ion Battery Anodes [J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(31): 10076-10081.
- [68] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(37): 7743-7746.
- [69] Zhang Q, Deng C, Huang Z, et al. Dual-Silica Template-Mediated Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Nanotubes for Supercapacitor Applications [J]. *Small*, 2023, 19(12): 2205725.
- [70] Qu Y, Zhang Z, Zhang X, et al. Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon derived from biomass waste for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2015, 84: 399-408.
- [71] Sun Y, Xu D, Wang S. Self-assembly of biomass derivatives into multiple heteroatom-doped 3D-interconnected porous carbon for advanced supercapacitors [J]. *Carbon*, 2022, 199: 258-267.
- [72] Shiori, Kubo, Irene, et al. Template Synthesis of Carbonaceous Tubular Nanostructures with Tunable Surface Properties [J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2010, 22(24): 6590-6597.

- [73] Liu W, Li Z, Sang R, et al. Fabricating sustainable lignin-derived porous carbon as electrode for high-performance supercapacitors [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 17(8): 1065-1074.
- [74] Ramiro de Castro A J, Saraiva G D, Oliveira A C, et al. Ordered porous carbons from hydrothermally treated biomass: Effects of the thermal treatments on the structure and porosity [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2020, 111: 103175.
- [75] Zhou M, Pu F, Wang Z, et al. Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors [J]. *Carbon*, 2014, 68(3): 185-194.
- [76] Pu J, Cui F, Chu S, et al. Preparation and Electrochemical Characterization of Hollow Hexagonal NiCo₂S₄ Nanoplates as Pseudocapacitor Materials [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(4): 809–815.
- [77] Reddygunta K K R, Callander A, Šiller L, et al. Sono-exfoliated graphene-like activated carbon from hazelnut shells for flexible supercapacitors [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(12): 16512-16537.
- [78] Raza A, Rasheed A, Farid A, et al. Synthesis of binder-free nanofibers ZnS/MoS₂/NiF electrode material for asymmetric supercapacitor applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110811.
- [79] Jiang Q, Chen X, Li L, et al. Synthesis and Electrochemical Properties of Molybdenum Disulfide/Carbon Microsphere Composite [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(2): 1079-1087.
- [80] Guo S, Zhang Q, Zhu Z, et al. Facile Synthesis of Molybdenum Disulfide Nanosheets/Nitrogen-Doped Porous Carbon Composites for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries [J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(10): 3117-3128.
- [81] Zhai Z, Zhang L, Du T, et al. A review of carbon materials for supercapacitors [J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 111017.
- [82] Sun L, Tian C, Li M, et al. From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(21): 6462-6470.

- [83] 王伟. 生物质基材料对水中微污染物去除性能研究 [D]; 芜湖: 安徽工程大学, 2020.
- [84] 张志华. 螺旋碳纤维基复合材料制备及性能研究 [D]; 芜湖: 安徽工程大学, 2020.
- [85] Enock T K, King'onde C K, Pogrebnoi A, et al. Biogas-slurry derived mesoporous carbon for supercapacitor applications [J]. *Materials Today Energy*, 2017, 5: 126-137.
- [86] Pereira F J, Castro E M d, Oliveira C d, et al. Lead tolerance of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Mart. - Pontederiaceae) as defined by anatomical and physiological traits [J]. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 2014, 86 3: 1423-1433.
- [87] Deng W N, Li Y H, Xu D F, et al. Three-dimensional hierarchically porous nitrogen-doped carbon from water hyacinth as selenium host for high-performance lithium-selenium batteries [J]. *稀有金属: 英文版*, 2022, 41(10): 3432-3445.
- [88] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [89] Biswas S, Chowdhury A. Organic Supercapacitors as the Next Generation Energy Storage Device: Emergence, Opportunity, and Challenges [J]. *Chemphyschem: A European journal of chemical physics physical chemistry*, 2023, 24(3): 200567.
- [90] Luo C, Zhu Y, Xu Y, et al. Graphene oxide wrapped croconic acid disodium salt for sodium ion battery electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 250: 372-378.
- [91] Raymundo-Piñero E, Azais P, Cacciaguerra T, et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation [J]. *Carbon*, 2005, 43(4): 786-795.

- [92] Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry, A Materials for energy*, 2012, 22(45): 23710-23725.
- [93] Heidarinejad Z, Dehghani M H, Heidari M, et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(2): 393-415.
- [94] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [95] Spokas, Kurt A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios [J]. *Carbon Management*, 2010, 1(2): 289-303.
- [96] Chen Q, Tian Y, Li P, et al. Study on Shale Adsorption Equation Based on Monolayer Adsorption, Multilayer Adsorption, and Capillary Condensation [J]. *Journal of Chemistry*, 2017, 2017: 1496463.
- [97] 付卫静. 水葫芦净化水中重金属及其生物炭的制备和性能研究 [D]; 新乡: 河南师范大学, 2019.
- [98] 米娟, 李文翠. 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算 [J]. *电源技术*, 2014, 38(07): 1394-1398.
- [99] Wang X, Guan Z, Li Y, et al. Guest-host interactions and their impacts on structure and performance of nano-MoS₂ [J]. 2014, 7(2): 637-641.
- [100] Shan D, Yang J, Liu W, et al. Biomass-derived three-dimensional honeycomb-like hierarchical structured carbon for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016: 13589-13602.
- [101] Fukunishi G, Ikezawa A, Okajima T, et al. Impedance Analysis and Cyclability Evaluation of Graphite Composite Electrodes with All-Solid-State Three-Electrode Cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(21): 10908-10917.

- [102] Ning K, Zhao G, Liu H, et al. N and S co-doped 3D hierarchical porous carbon as high performance electrode material for supercapacitors [J]. *Diamond Related Materials*, 2022, (126): 26-37.
- [103] Yao Q, Wang H, Wang C, et al. One Step Construction of Nitrogen - Carbon Derived from *Bradyrhizobium japonicum* for Supercapacitor Applications with a Soybean Leaf as a Separator [J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2018, (9): 6.
- [104] Zaman F, Ishaq M W, Munawar A, et al. Aesculus indica-derived heteroatom-doped carbon as an electrode material for super-capacitor [J]. *Carbon Letters*, 2023, 33(7): 1967-1976.
- [105] Trinh K T, Tsubota T. Supercapacitors composed of Japanese cedar bark-based activated carbons with various activators [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 307: 128148.
- [106] 王经纬. 二硫化钼层间距调控及其超级电容器性能研究 [D]; 长沙: 湘潭大学, 2021.
- [107] Xu J, Zhang J, Zhang W, et al. Interlayer Nanoarchitectonics of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides Nanosheets for Energy Storage and Conversion Applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700571.
- [108] Liu N, Guo Y, Yang X, et al. Microwave-Assisted Reactant-Protecting Strategy toward Efficient MoS₂ Electrocatalysts in Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Acs Applied Materials*, 2015, 7(42): 23741-23749.
- [109] Ma C, Qi X, Chen B, et al. MoS₂ nanoflower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5624-5629.
- [110] Khawula T N Y, Raju K, Franklyn P J, et al. The Effects of Morphology Re-Arrangements on the Pseudocapacitive Properties of Mesoporous Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanoflakes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(9): 1927-1935.

- [111] Wang X, Xu J, Razal J M, et al. Unimpeded migration of ions in carbon electrodes with bimodal pores at an ultralow temperature of-100 degrees C [J]. Journal of Materials Chemistry, A Materials for energy sustainability, 2019, (27): 16339-16346.
- [112] 李方. 二硫化钼复合材料的制备及其电化学性能研究 [D]; 太原: 中北大学, 2017.
- [113] AmonradaSaning, ServannHerou, DechaDechtrirat, et al. Green and sustainable zero-waste conversion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) into superior magnetic carbon composite adsorbents and supercapacitor electrodes [J]. 2019, 9(42): 24248-24258.
- [114] Rajasekaran S J, Grace A N, Jacob G, et al. Investigation of Different Aqueous Electrolytes for Biomass-Derived Activated Carbon-Based Supercapacitors [J]. Catalysts, 2023, 13(2): 286.
- [115] Gang B, Zhang F, Li X, et al. A ulva lactuca-derived porous carbon for high-performance electrode materials in supercapacitor: Synergistic effect of porous structure and graphitization degree [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 33: 102132.
- [116] Kurniawan F, Wongso M, Ayucitra A, et al. Carbon microsphere from water hyacinth for supercapacitor electrode [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 47: 197-201.
- [117] 彭成洋. 三维石墨烯和其复合材料的制备及其电化学性能的研究 [D];合肥: 合肥工业大学, 2019.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

1. 以第一作者在安徽工程大学学报期刊上发表论文一篇。
2. 以第二作者在 Research Bulletin 期刊(SCI)上发表论文一篇。
3. 以第四作者在 Separation and Purification Technology 期刊(SCI)上发表论文一篇。

致谢

时光飞逝，岁月如梭。转眼间攻读硕士的经历已可以悄然看到尽头，在这短短的三年间，经历和感受颇丰，经历过实验失败的痛苦和迷茫，经历过同学和同门师兄弟对我的鼓励和支持，也经历过老师的指导和鞭策。人生能有多少个三年，可这三年却让我成长很多，我想借此机会向所有在我学习生涯中给予支持和帮助的人们致以最诚挚的谢意，在这段旅程中，我深知自己无法独自前行，有了你们地帮助才能够迈出每一步、克服每一个难关。

首先，我要感谢我的导师陶锋教授和王志俊副教授。在这三年中，我并不是一个让人老师省心的学生，并没有成为一个合格的学生，科研进度慢，做事拖拉，平时没少给老师增添烦恼，让老师烦心，十分感谢陶老师和王老师依然可以耐心地对我进行教导，一次次包容我的错误，在学习和生活上对我依然像家人一样帮助我，教会了无论是在科研学习还是日后走入社会，在面对事情时都要学会认真思考，要学会变通，分析问题，解决问题，让我成长较大。再次感谢老师对我的谆谆教诲，我会牢记老师对我的帮助。

同时还要感谢我的同门，感谢祝淑媛和曹若昭师姐，文亚东、刘兴龙和吴智清师兄对我在实验上的指导和帮助，感谢张广源对我在学校和生活上的帮助，感谢马忠云、陈浩师弟以及李艺佳师妹在我最困难的时候对我伸出援手，安慰我、鼓励我，也感谢他们的积极向上给实验室带来新的活力。

最后要感谢父母和家人一直以来对我的支持，在生活上让我没有后顾之忧。另外很开心能够在硕士期间的最后一年幸运地收获了幸福的爱情，感谢如意的到来和陪伴让我枯燥的生活充满色彩，希望未来能相互扶持，一起携手，共度余生。

三年时光转眼就要结束，现在的我虽然依旧不够优秀，但相比以前的我已有了明显成长，没有老师、同学和家人地支持，我不会有这样的改变，在这里对你们再次表示诚挚的感谢。祝愿每一个人日后都能万事如意！