

锌离子混合电容器正极用稻壳/煤沥青基分级多孔碳的研究

彭国栋, 朱傲阳, 朱怡全, 李 勇, 何孝军
(安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 锌离子混合电容器 (ZHCs) 因其低成本、高安全性和长循环稳定性等众多优势而受到研究者越来越多的关注。然而, 尽管 ZHCs 有这些优势, 它的发展仍然处于早期阶段, 面临一系列挑战, 例如, 电极枝晶的生长以及能量密度仍不尽人意。因此, 开发合理匹配的电极材料极为关键。多孔碳材料具有价格低廉、孔隙率高、性能稳定等优点, 成为 ZHCs 潜在的正极材料之一。然而, 传统的多孔碳材料低的电导率和不合适的孔径分布, 限制了其在 ZHCs 中的应用。通过原料选取和结构设计有望解决上述问题。以稻壳和煤沥青为碳源, 采用 KCl、MgO 双模板耦合 K_2CO_3 活化法制备了稻壳/煤沥青基分级多孔碳材料 (HPC/RHC_x)。制得的 HPC/RHC₆ 具有互相连接的纳米囊状结构、较大的比表面积 ($1\ 234\ m^2/g$) 和层次孔结构。当作为 ZHCs 的正极材料时, HPC/RHC₆ 展现了优异的储锌性能, 在 $0.1\ A/g$ 的电流密度下, HPC/RHC₆ 的比容量达 $125.3\ mA \cdot h/g$ 、在 $115.4\ W/kg$ 的功率密度下, 能量密度为 $92.4\ W \cdot h/kg$, 且在 $5\ A/g$ 的电流密度下经过 10 000 次循环充放电后, 容量保持率为 99.9%, 展现了优异的循环稳定性。

关键词: 锌离子混合电容器; 正极材料; 煤沥青; 多孔碳; 储锌性能

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)01-0069-09

Rice husk/coal tar pitch based hierarchical porous carbons as the cathode of zinc ion hybrid capacitors

PENG Guodong, ZHU Aoyang, ZHU Yiquan, LI Yong, HE Xiaojun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Zinc-ion hybrid capacitors (ZHCs) have attracted increasing attention due to their advantages such as low cost, improved safety and long-term cycling stability. However, despite these advantages, the development of ZHCs is still in its early stages and faces a number of challenges, such as the growth of electrode dendrites and the energy density is still unsatisfactory. Therefore, it is extremely crucial to develop reasonably matched electrode materials. Porous carbon materials have become one of the most potential cathode materials for ZHCs because of the advantages of low price, high porosity and stable performance. However, the low conductivity and inappropriate pore size distribution of traditional porous carbon materials limit their application in ZHCs. It is hoped that the problems can be tackled through the selection of raw materials and structure design. Herein, the hierarchical porous carbons (HPC/RHC_x) were prepared from rice husk and coal tar pitch using double template of KCl and MgO coupled with K_2CO_3 activation strategy. The HPC/RHC₆ features interconnected nanocapsule-like structure, large specific surface area ($1\ 234\ m^2/g$) and hierarchical pore structure. As the cathode material of ZHCs, HPC/RHC₆ exhibits excellent zinc storage performance. At the current density of $0.1\ A/g$, the specific capacity of HPC/RHC₆ reaches $125.3\ mA \cdot h/g$, and at the power density of $115.4\ W/kg$, the energy density is $92.4\ W \cdot h/kg$. After 10 000 cycles of charge and discharge at a current density of $5\ A/g$, the capacity retention is 99.9%, showing excellent cycle stability.

收稿日期: 2024-03-04; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24030404

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52372037, 52072002); 安徽省高等学校优秀科研创新团队计划资助项目 (2023AH010015)

作者简介: 彭国栋 (1999—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, E-mail: gdpenggd@163.com

通讯作者: 何孝军 (1973—), 男, 江苏淮安人, 教授, 博士

引用格式: 彭国栋, 朱傲阳, 朱怡全, 等. 锌离子混合电容器正极用稻壳/煤沥青基分级多孔碳的研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 69-77.

PENG Guodong, ZHU Aoyang, ZHU Yiquan, et al. Rice husk/coal tar pitch based hierarchical porous carbons as the cathode of zinc ion hybrid capacitors [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 69-77.



Key words: Zinc-ion hybrid capacitors; Cathode materials; Coal tar pitch; Porous carbon; Zinc-storage performance

0 引言

为了减少对日益短缺的化石燃料的依赖,太阳能和风能等可再生能源成为研究的热点^[1-2]。然而,这些可再生能源的使用受时间、空间的限制,因此,发展高性能储能器件以存储可再生能源迫在眉睫^[3-4]。锌离子混合电容器(ZHCs)因其高安全性、能量密度、输出功率、长寿命和低成本而受到广泛关注^[5-6]。此外,ZHCs同时具有电池和超级电容器的优势,如:高容量(820 mA·h/g、5 855 mA·h/cm³)、锌负极的低氧化还原电位(-0.76 V)^[7-8]。更为重要的是,锌金属比锂、钠、钾等碱金属更安全、更稳定,可以直接用作水系电解质中的金属电极,这些优势激发了人们对高性能ZHCs的研究兴趣^[9-10]。

电极材料是ZHCs中最关键的组成部分,常见的电极材料有碳材料^[11]、金属氮化物^[12]、氧化物^[13-14]等。多孔碳材料因结构稳定、易于修饰等优点,成为ZHCs潜在的正极材料之一^[15-16]。稻壳(RH)等生物质原料由于低廉的价格、丰富的孔隙率已成为碳基电极的原料之一^[17]。由RH通过自活化、碱洗脱硅可以制得ZHCs用多孔碳(527.1 m²/g)^[18]。富含稠环芳烃的煤沥青(CTP)在模板诱导作用下易形成三维片状碳膜,有利于载流子的传输^[19]。JIAO等^[20]以NaCl和Na₂CO₃混合盐为模板,K₂CO₃为活化剂,由CTP合成了三维分级多孔碳纳米片,显示了较好的电化学性能。但是,如何同时以RH和CTP为原料制备ZHCs的正极材料是一个大的挑战。

以RH和CTP为碳源,K₂CO₃为活化剂、KCl、MgO为模板,通过一步碳化法制备了稻壳/煤沥青基分级多孔碳材料(HPC/RHC_x),探究了活化剂用量对多孔碳材料的形貌、孔结构和储锌性能的影响。制备的多孔碳材料具有分级的多孔结构和由纳米囊泡形成的三维结构。HPC/RHC_x作为ZHCs的电极材料在保证高的容量和倍率性能的情况下,拥有优异的循环稳定性。这一工作为生物质和化工副产物的高值化利用提供了一种新的思路。

1 试验

1.1 主要试剂

稻壳、煤沥青来自马鞍山钢铁股份有限公司;氧化镁(MgO, 99.9%)、碳酸钾(K₂CO₃, 99.5%)、氯化钾(KCl, 99.8%)均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;高纯氩(Ar, 99.999%)购于南京特种

气体有限公司;盐酸(HCl, AR)购于开封开化化工产品有限公司;聚四氟乙烯(PTFE, 50%)购于太原力之源电池材料有限公司。

场发射扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI, S-4800)和透射电子显微镜(TEM, HITACHI, HT7800)用以分析材料的表面形貌和微观结构。X射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku, MiniFlex600)和拉曼光谱仪(Raman, HORIBA Jobin Yvon, JYLAB HR800)用以获取材料的晶体结构和缺陷程度。氮吸附-脱附仪(Max, ASAP2460)用以表征材料的孔结构参数。X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher, ESCALAB250)用以分析材料中C、O、N元素的存在形式和含量。电阻率测试仪(ST2722-SD)用以分析材料导电性能。

1.2 材料的制备

取1 g CTP、1 g RH、6 g MgO、6 g KCl和 x g ($x=5, 6, 7$) K₂CO₃于研钵中研磨均匀后,转移至管式炉中。在Ar气氛中以5 °C/min加热至300 °C,恒温1 h,随后继续升温至850 °C,恒温1 h。待冷却至室温后,将产物在2 mol/L HCl溶液中搅拌12 h以除去模板和杂质。最后,通过洗涤、过滤、干燥得到样品,制备的稻壳/煤沥青基分级多孔碳材料命名为HPC/RHC_x。

1.3 电极制备和电化学性能测试

将HPC/RHC_x(质量分数85%) and PTFE(质量分数15%)在去离子水中混合制成浆料,然后卷压成膜。在110 °C下真空干燥2 h,用冲孔机裁剪成直径为12 mm的圆形碳片。采用CR2032型扣式电池壳,以碳片为ZHCs的正极、金属锌为ZHCs的负极、玻璃纤维膜为隔膜、不锈钢网为集流体、2 mol/L ZnSO₄溶液为电解液,组装成ZHCs。

采用CHI760E型电化学工作站(上海辰华有限公司)和CT3001A型蓝电测试系统(武汉蓝电电子有限公司)研究电极的反应动力学以及材料的容量、库伦效率、倍率性能和循环性能等参数。对组装好的ZHCs静置24 h后进行循环伏安(CV)和恒流充放电(GCD)测试。在频率范围为10⁻²~10⁵ Hz,交流信号振幅电压为5 mV下进行阻抗测试。电极的比容量(C , mA·h/g)、能量密度(E , W·h/kg)和平均功率密度(P , W/kg)分别由公式(1)、(2)、(3)计算,式中 I 、 V 、 m 、 t 分别为恒定放电电流、电压压降、活性材料的质量和放电时间。

$$C = \frac{2I \int V dt}{3.6Vm} \quad (1)$$

$$E = \frac{I \int V dt}{3.6m} \quad (2)$$

$$P = \frac{3\ 600E}{\Delta t} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 HPC/RHC_x 的结构和表征

采用一步碳化法制备 HPC/RHC_x 如图 1 所示。首先, 将 CTP、RH、MgO、KCl 和 K₂CO₃ 混合均匀, 随后转移至管式炉中, 在 Ar 气氛中进行高温碳化。碳化过程中, CTP 软化并包裹在 MgO、KCl 和 RH 表面。MgO 作为硬模板, 因为占位造孔; KCl 随着温度的上升逐渐液化, 填充在碳材料中, 有助于形成相互连通的孔隙结构和微孔。随着温度的持续升高, 在较高温度下 K₂CO₃ 分解并与 C 发生如下反应: K₂CO₃ → CO₂ + K₂O、CO₂ + C → 2CO、K₂O + C → 2K + CO, 由此起活化造孔作用^[21-22]。最后, 酸洗去除 MgO 等杂质, 得到 HPC/RHC_x。采用 SEM 和 TEM 观察材料的形貌和微观结构, 如图 2a—图 2c 所示, 不同剂量活化剂下得到的多孔碳样品呈现由碳颗粒组成的三维

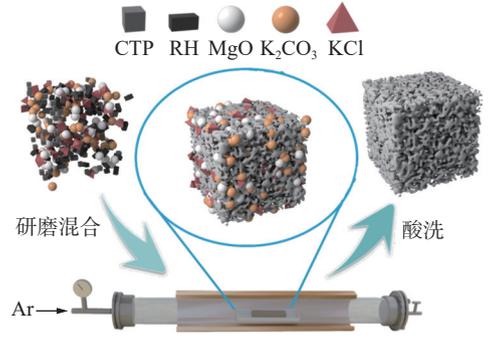


图 1 HPC/RHC_x 的合成过程示意

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis process of HPC/RHC_x

互连的囊状结构, 每个颗粒均具有许多囊泡。这种结构有利于电解液的浸入和储存^[23]。图 2d—图 2e 为 HPC/RHC₆ 的 TEM 图, 可以看出三维互连的囊状结构由超薄互相堆叠的纳米囊泡组成。图 2f 是 HPC/RHC₆ 局部放大的高分辨率 TEM 图, 未显示明显、长程晶格条纹, 证明其无定型结构, 且存在大量的石墨微晶区域, 有利于电子快速转移^[24]。HPC/RHC₆ 的元素分布显示 C、O、N 元素均匀分布在样品表面 (图 2g)。

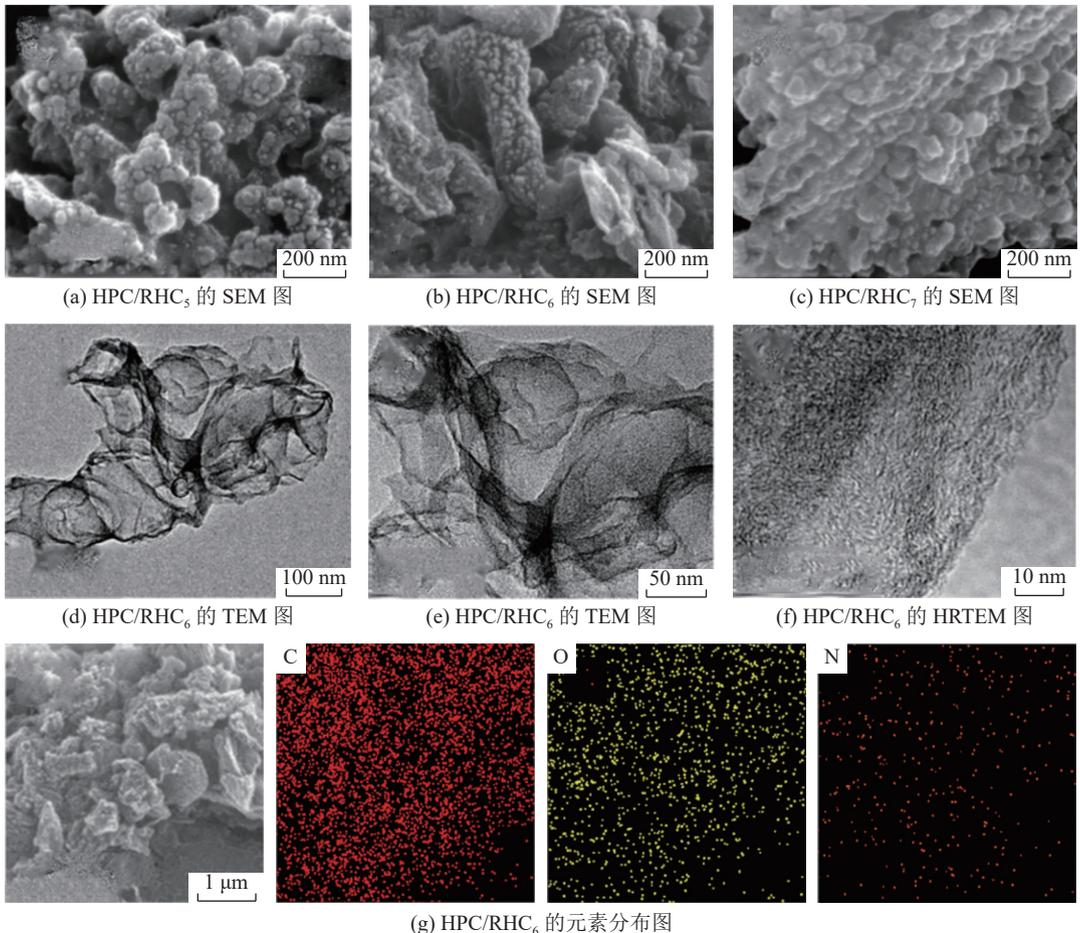


图 2 样品的扫描电镜和透射电镜照片
Fig. 2 SEM and TEM images of samples

为进一步探究 K_2CO_3 剂量对多孔碳材料孔结构的影响,对样品进行氮吸脱附测试。吸脱附等温线如图 3a 所示,等温线均表现出分层孔隙结构^[25-26],在 $P/P_0 < 0.01$ 处具有强吸附,在 $0.4 < P/P_0 < 0.95$ 处具有小滞回线,表明微孔和介孔共存。微孔可作为离子吸附活性位点,而介孔则为离子快速输送提供通道^[27]。图 3b 是 HPC/RHC_x 的孔径分布曲线。由图可知, HPC/RHC₆ 样品的微孔主要集中在 $0.4 \sim 0.6$ nm, HPC/RHC₅ 集中于 $0.5 \sim 0.8$ nm, HPC/RHC₇ 则集中在 $1 \sim 2$ nm。当 K_2CO_3 剂量由 5 g 增加至 7 g 时, HPC/RHC 样品的比表面积由 $729 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $1234 \text{ m}^2/\text{g}$, 然后减小到 $771 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时,平均孔径从 4.02 nm 减小到 2.63 nm , 然后增大到 3.35 nm (表 1)。上述结果说明, K_2CO_3 的使用可令碳材料具有大量微孔和介孔,且剂量增加可使部分介孔被继续刻蚀从而产生更多微孔,比表面积增加,但过量的 K_2CO_3 会导致部分孔隙因孔径的继续拓宽导致碳材料孔结构坍塌,比表面积减小。这表明通过调整 K_2CO_3 的用量可以有效地调控 HPC/RHC_x 的孔结构参数。相较于 HPC/RHC₅ 和 HPC/RHC₇, HPC/RHC₆ 具有大的比表面积和合理的孔结构,有望于浸润电解液和增加储锌活性位点。

图 4 是 HPC/RHC_x 的 XRD 图。从图可知,在

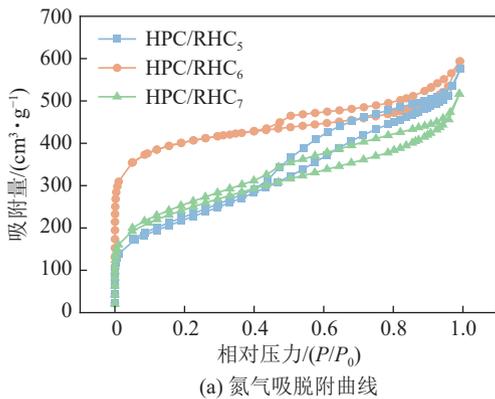


图 3 各样品的氮气吸脱附曲线和孔径分布

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of all samples

表 1 HPC/RHC_x 的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of HPC/RHC_x

样品	平均孔径/ nm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
HPC/RHC ₅	4.02	729	58	0.78	0.03
HPC/RHC ₆	2.63	1 234	778	0.81	0.42
HPC/RHC ₇	3.35	771	166	0.69	0.09

24° 和 44° 处出现 2 个宽峰,分别对应碳的 (002) 和 (100) 晶面,说明 HPC/RHC_x 为无定形碳结构且杂质去除干净^[28]。图 5 是 HPC/RHC_x 样品的拉曼光谱图,由图可知,在 1349 、 1581 cm^{-1} 附近出现 2 个特征峰,分别对应于无定形碳区域的 D 峰和石墨化碳区域的 G 峰^[29-30]。以峰强比 (I_D/I_G) 来表征材料缺陷程度, HPC/RHC₅、HPC/RHC₆、HPC/RHC₇ 的 I_D/I_G 分别为 0.94、0.97、0.89,可以看出,随着 K_2CO_3 的剂量的增加, I_D/I_G 呈先上升后下降的趋势,表明活化剂可以增加多孔碳材料缺陷的程度,进而增加活性位点,有利于锌离子的吸附和容量的增加。然而过量的活化剂会导致结构坍塌,使碳骨架重排,缺陷度降低。

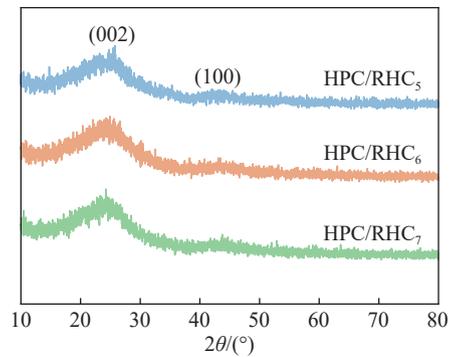


图 4 各样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of all samples

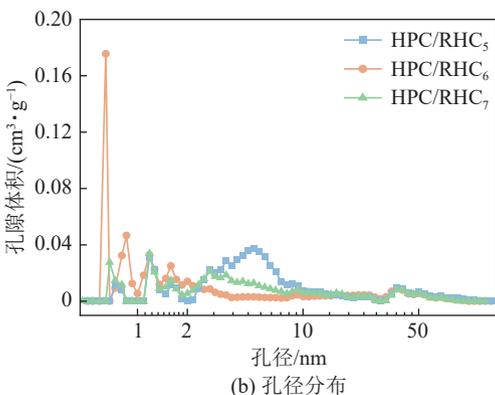


图 3 各样品的氮气吸脱附曲线和孔径分布

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of all samples

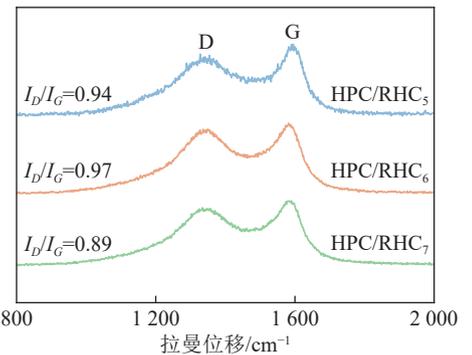


图 5 各样品的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of all samples

图 6 是 HPC/RHC_x 样品的 XPS 全谱图,由图可知, HPC/RHC_x 样品含有 C、N、O 三种元素,说

明样品中的其他杂质已被完全除去。HPC/RHC_x 样品的 C1s 谱可被拟合 4 个特征峰 (图 7a), 分别为 C=C、C—C、C—N/C—O 和 O=C—O^[31]。图 7b 是 HPC/RHC_x 样品的 N 1s 谱图, 在 398.3、399.9、

401.5、403.5 eV 分别拟合出吡啶氮 (N—6)、吡咯氮 (N—5)、石墨化氮 (N—Q) 和氮氧化物 (N—O) 4 个特征峰^[32]。由表 2 可知, HPC/RHC₆ 的 N 含量最高, 为 1.09%, N—5 和 N—6 可以通过法拉第反应产生赝电容, N—Q 可以调节碳材料表面的电子云密度, 有利于电子转移, 提高材料导电性^[33]。图 7c 是 HPC/RHC_x 样品的 O 1s 谱图, 3 个样品均含有 2 种含氧官能团: C=O, C—O。含氧官能团在充放电过程中可能发生部分法拉第氧化还原反应 (式 (4)、(5)、(6))^[32], 产生赝电容, 提高样品的比电容。

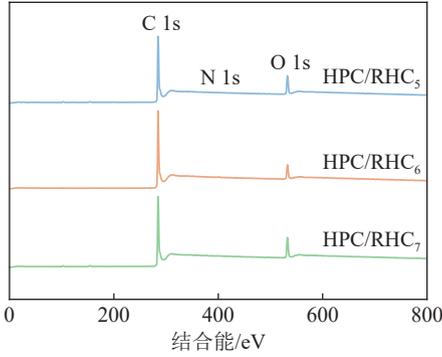
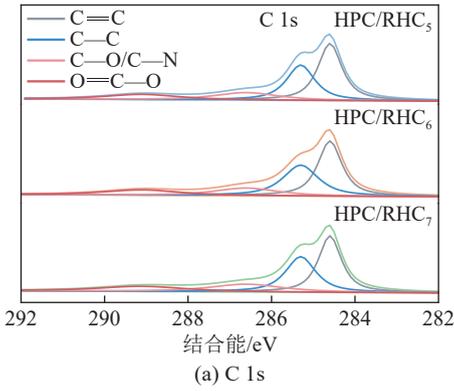
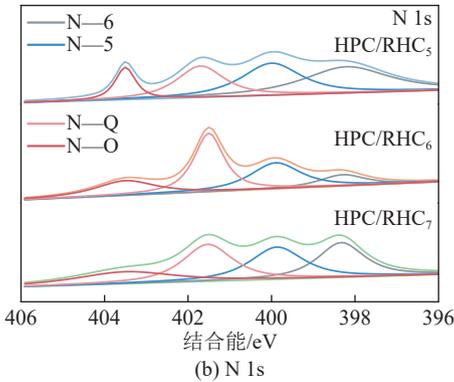


图 6 各样品的 XPS 全谱图

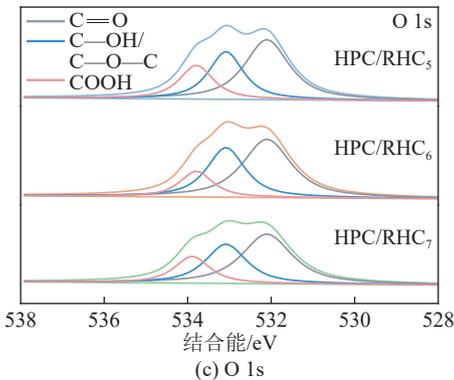
Fig. 6 Survey XPS spectra of all samples



(a) C 1s



(b) N 1s



(c) O 1s

图 7 各样品的 XPS 谱图

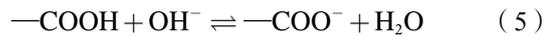
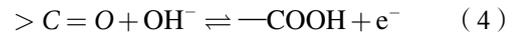
Fig. 7 XPS spectra of all samples

表 2 HPC/RHC_x 中 C、O 和 N 元素的含量

Table 2 Contents of C, O and N elements in HPC/RHC_x

样品	原子分数/at.%		
	C 1s	O 1s	N 1s
HPC/RHC ₅	87.56	11.48	0.96
HPC/RHC ₆	90.46	8.45	1.09
HPC/RHC ₇	87.15	11.85	1.00

样品	不同类型N的相对含量/%			
	N—5	N—6	N—Q	N—O
HPC/RHC ₅	30.3	35.5	23.7	10.5
HPC/RHC ₆	29.6	11.4	39.1	19.9
HPC/RHC ₇	26.9	25.5	28.9	18.7



2.2 HPC/RHC_x 的电化学性能

图 8a 是 HPC/RHC_x 样品在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线, 由于 HPC/RHC₆ 具有较高的比表面积与 N 含量, HPC/RHC₆ 正极展现了 75.6 mA · h/g 的高比容量。图 8b 是 HPC/RHC_x 正极在不同电流密度下的比容量。由图可知, 在不同的电流密度下, HPC/RHC₆ 正极的比容量始终高于 HPC/RHC₅ 和 HPC/RHC₇ 正极。这归功于 HPC/RHC₆ 具有最大的比表面积并拥有大量的短孔, 为离子吸附提供了丰富的活性位点和为离子快速传输提供了较短的通道。此外, N 原子掺杂有利于提供赝电容, 从而提高电极的比容量。图 8c 是 HPC/RHC_x 电容器的 Ragone 图。从图中可知, HPC/RHC₆ 正极的能量密度最高, 在 115.4 W/kg 的功率密度下, 能量密度为 92.4 W · h/kg。即使在 11.2 kW/kg 的功率密度下, HPC/RHC₆ 正极的能量密度仍有 34.4 W · h/kg。为了进一步评估 HPC/RHC₆ 正极性能, 表 3 总结了部分

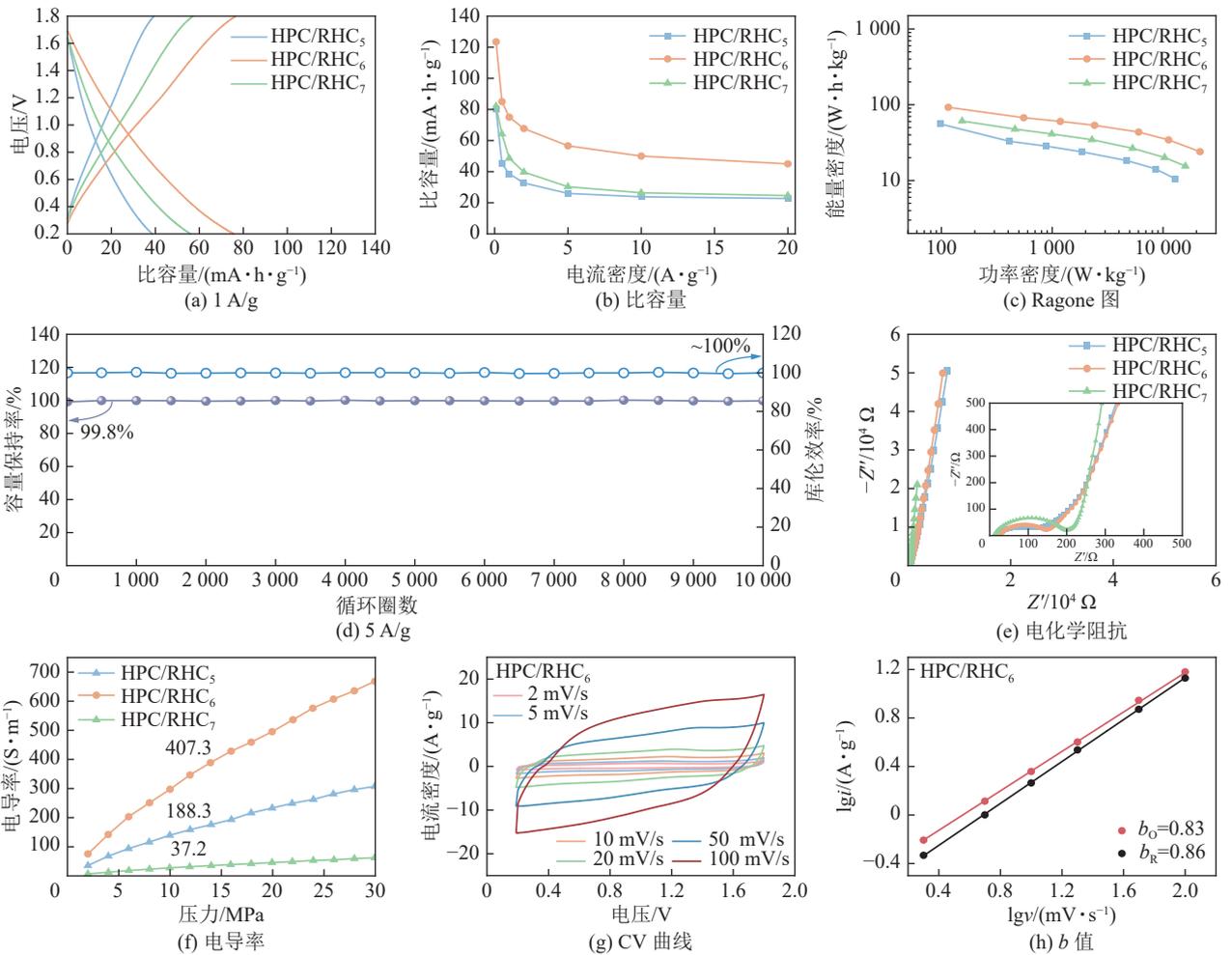


图8 各样品电化学性能图

Fig. 8 Electrochemical performance diagram of all samples

已发表的 ZHCs 的详细性能, 由表可知, HPC/RHC₆ 正极性能超过了其他正极材料。图 8d 是 HPC/RHC₆ 正极在 5 A/g 电流密度下的循环性能图。在经过 10 000 次循环后, HPC/RHC₆ 正极的比容量保持率为 99.8%, 库伦效率分别为 99.8% 和 100%, 证明其具有良好的循环稳定性和可逆性。通过 EIS 测试研究了 HPC/RHC_x 正极的导电性和电荷转移电阻。由图 8e 可知, 在低频区的倾斜线接近 90°, 表现了理想的双电层电容行为。在高频区, 小的阻抗 (Z') 截距表明 HPC/RHC_x 正极具有极低的固有欧姆电阻, 证明其良好的导电性。半圆直径代表电荷转移电阻 (R_{ct})^[40]。HPC/RHC₅、HPC/RHC₆、HPC/RHC₇ 正极的 R_{ct} 分别为 148.2、132.4、197 Ω , 说明 HPC/RHC₆ 正极具有最快的离子传输速率。HPC/RHC_x 正极的电导率对电荷转移有非常重要的影响, 采用四探针法测量了 HPC/RHC_x 的电导率, 结果如图 8f 所示。HPC/RHC₅、HPC/RHC₆ 和 HPC/RHC₇ 的平均电导率分别为 188.3、407.3 和 37.2 S/m, HPC/RHC₆ 的电导率最高。作为 ZHCs 的正极,

HPC/RHC₆ 表现出比 HPC/RHC₅ 和 HPC/RHC₇ 更好的电化学性能。

通过 CV 对 HPC/RHC₆ 正极的电荷存储机制进行了分析。图 8g 是 HPC/RHC₆ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线。HPC/RHC₆ 样品在高扫描速率下的 CV 曲线呈梭形。说明随着扫速的增加, 部分 Zn^{2+}/SO_4^{2-} 不能及时的进入/离开孔道。由图可知, HPC/RHC₆ 正极的 CV 曲线具有氧化还原峰, 说明在充放电过程中存在氧化还原反应。此外, 一部分氧化还原反应在高扫描速率下无法完成, 导致 HPC/RHC₆ 正极的 CV 曲线转变为梭形。氧化还原峰值电流密度 (i) 和扫速 (v) 的关系可用式 (7) 表示^[41-42]:

$$i = av^b \quad (7)$$

其中, a 为常量; b 为与电极动力学过程相关的常数。一般情况下, b 值接近 0.5 时, 说明 ZHCs 中的电荷存储是由扩散控制, 这与赝电容有关。当 b 值接近 1.0 时, 表明是电容控制过程, 即理想的双电层电容行为。对式 (7) 两边取对数, 可得式 (8):

表 3 已报道的锌离子电容器的电化学性能比较

Table 3 Electrochemical performance comparison for reported zinc ion capacitors

样品	能量密度/ $W \cdot h \cdot kg^{-1}$	功率密度/ $W \cdot kg^{-1}$	电解液 (电压/V)	电流密度/ $A \cdot g^{-1}$	容量	电流密度/ $A \cdot g^{-1}$	循环圈数	容量保持率
MSPC ^[34]	36.5	376.6	2 mol/L ZnSO ₄	0.68	136.5 F · g ⁻¹	5.44	10 000	85.4%
	22.7	3 200	(0.2 ~ 1.8 V)	10.88	72.9 F · g ⁻¹			
HMCS ^[35]	75.4	160	2 mol/L ZnSO ₄	0.2	212.1 F · g ⁻¹	2	2 500	99.4%
	34.2	16 000	1 mol/L Na ₂ SO ₄ (0 ~ 1.6 V)	20	100 F · g ⁻¹			
Ca-900 ^[36]	75.22	36.56	1 mol/L ZnSO ₄	0.1	106 mA · h · g ⁻¹	5	5 500	~ 75%
	43.08	879.12	(0 ~ 1.8 V)	2	50.5 mA · h · g ⁻¹			
BN-C ^[37]	105.1	382.6	3 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.1	190.2 mA · h · g ⁻¹	5	4 000	70.7%
	44.8	30 455.7	(0.1 ~ 1.8 V)	50	72.2 mA · h · g ⁻¹			
LPCS-600 ^[38]	107	86	1 mol/L ZnSO ₄	0.1	301 F · g ⁻¹	2	5 000	95%
	45	340 000	(0.2 ~ 1.8 V)	200	68.9 F · g ⁻¹			
DFs ^[39]	70.7	709.0	1 mol/L ZnSO ₄	0.2	246.1 F · g ⁻¹	1	1 000	89.9%
	16.2	4 395.3	(0.2 ~ 1.8 V)	1	56.8 F · g ⁻¹			
HPC/RHC ₆ (本文)	92.4	115.4	2 mol/L ZnSO ₄	0.1	123.5 mA · h · g ⁻¹	5	10 000	99.8%
	34.4	11 200	(0.2 ~ 1.8 V)	20	45 mA · h · g ⁻¹			

$$lgi = blgv + lga \quad (8)$$

其中, lgi 和 lgv 呈现线性关系, 通过拟合斜率即可求得 b 值。如图 8h 所示, HPC/RHC₆ 正极的氧化峰的 b 值 (b_O) 为 0.83; 还原峰的 b 值 (b_R) 为 0.85。上述结果表明, HPC/RHC₆ 正极以电容控制过程为主, 扩散控制过程为辅, 其能量主要以 Zn²⁺ 吸附/脱附的形式储存的。

图 9a 是 HPC/RHC₆ 正极在 2 mV/s 下的电容和扩散贡献图。HPC/RHC₆ 正极的电容贡献为 62%, 扩散贡献为 38%。这说明在 2 mV/s 的小扫速下存在电容控制和扩散控制 2 种储电机理, 即双电层电容和赝电容共同存在, 但双电层电容占据主导地位。图 9b 是 HPC/RHC₆ 正极在不同扫速下的电容贡献比例。随着扫速的增大, HPC/RHC₆ 正极的电容贡献比例逐渐上升, 主要因为在高扫速下充放电速率加快, 电极来不及发生氧化还原反应, 从而导致电容贡献逐渐占主导地位。综上, 得益于 HPC/RHC₆ 大的比表面积、合理的孔隙结构以及高的 N 含量, 其展现出优异的倍率性能、循环性能以及最快的离子传输速率。

3 结 论

1) 以 RHC 和 CTP 为碳源、K₂CO₃ 为活化剂、KCl、MgO 为模板, 采用一步碳化法成功制备了稻壳/煤沥青基分级多孔碳材料, 所得材料拥有较大的比表面积 (1 234 m²/g) 与微孔面积 (778 m²/g)、

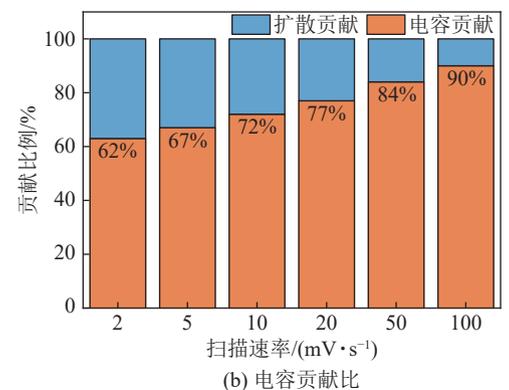
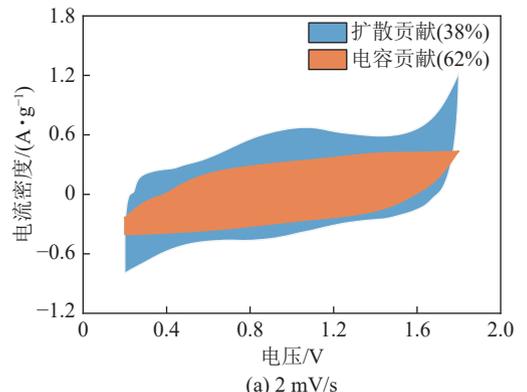


图 9 HPC/RHC₆ 电极的电容贡献比

Fig. 9 Capacitance contribution ratio of HPC/RHC₆ electrode

适当的 N 含量 (1.31%) 和三维互连的囊状结构。

2) 在 2 mol/L ZnSO₄ 电解液中, 0.1 A/g 电流密度时, HPC/RHC₆ 电极比容量达 125.3 mA · h/g; 在 5 A/g 电流密度下, 经过 10 000 次循环后, HPC/

RHC₆ 正极的容量保持率为 99.9%，库伦效率接近 100%，表明其良好的循环稳定性。

参考文献 (References) :

- [1] HOSEINI S S, SEYEDKANANI A, NAJAFI G, et al. Multiscale architected porous materials for renewable energy conversion and storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 59: 102768.
- [2] SHAN L, ZHANG Y, XU Y, et al. Wood-based hierarchical porous nitrogen-doped carbon/manganese dioxide composite electrode materials for high-rate supercapacitor[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(5): 174.
- [3] GAO X, WU H Y, SU C, et al. Recent advances in carbon-based nanomaterials for multivalent-ion hybrid capacitors: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1364–1383.
- [4] WANG Y Y, SUN S R, WU X L, et al. Status and opportunities of zinc ion hybrid capacitors: Focus on carbon materials, current collectors, and separators[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 78.
- [5] MO F, WANG Y Y, SONG T T, et al. Nitrogen and oxygen Co-doped hierarchical porous carbon for zinc-ion hybrid capacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108228.
- [6] 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): 2100201.
- [7] 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.
- [8] LI H F, MA L T, HAN C P, et al. Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 550–587.
- [9] 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: 104132.
- [10] HE P, CHEN Q, YAN M Y, et al. Building better zinc-ion batteries: A materials perspective[J]. *EnergyChem*, 2019, 1(3): 100022.
- [11] MA X P, CHENG J Y, DONG L B, et al. Multivalent ion storage towards high-performance aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 335–342.
- [12] LIU Q B, WU Y J, LI D, et al. Dilute alloying to implant activation centers in nitride electrocatalysts for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(7): 2209233.
- [13] ZHOU W X, TANG Y J, ZHANG X Y, et al. MOF derived metal oxide composites and their applications in energy storage[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 477: 214949.
- [14] LAI Y Y, XIE H X, LI P, et al. Ion-migration mechanism: An overall understanding of anionic redox activity in metal oxide cathodes of Li/Na-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(47): 2206039.
- [15] LENG C Y, ZHAO Z B, SONG Y Z, et al. 3D carbon frameworks for ultrafast charge/discharge rate supercapacitors with high energy-power density[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 13(1): 8.
- [16] WANG N, ZHANG G L, GUAN T T, et al. Microphase separation engineering toward 3D porous carbon assembled from nanosheets for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(11): 13250–13260.
- [17] ZENG J, DONG L B, SUN L L, et al. Printable zinc-ion hybrid micro-capacitors for flexible self-powered integrated units[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 13(1): 19.
- [18] ZHANG W L, LIN N, LIU D B, et al. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications[J]. *Energy*, 2017, 128: 618–625.
- [19] XIE X Y, HE X J, ZHANG H F, et al. Interconnected sheet-like porous carbons from coal tar by a confined soft-template strategy for supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 49–56.
- [20] 焦帅, 杨磊, 武婷婷, 等. 混合盐模板法制备超级电容器用氮掺杂分级多孔碳纳米片 [J]. *化工学报*, 2021, 72(5): 2869–2877.
- [20] JIAO SHUAI, YANG LEI, WU TINGTING, et al. Synthesis of nitrogen doped hierarchically porous carbon nanosheets for supercapacitor by mixed salt template[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(5): 2869–2877.
- [21] HUNSOM M, AUTTHANIT C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 334–343.
- [22] SEVILLA M, FUERTES A B. Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high-performance supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5069–5078.
- [23] EBRAHIMI M, HOSSEINI-MONFARED H, JAVANBAKHT M, et al. Biomass-derived nanostructured carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(15): 17363–17380.
- [24] 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.
- [25] SHANG Z, AN X Y, ZHANG H, et al. Houltynia-derived nitrogen-doped hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2020, 161: 62–70.
- [26] YAO B, PENG H R, ZHANG H Z, et al. Printing porous carbon aerogels for low temperature supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(9): 3731–3737.
- [27] MOYSEOWICZ A, GRYGLEWICZ G. High-performance hybrid capacitor based on a porous polypyrrole/reduced graphene oxide composite and a redox-active electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 354: 136661.
- [28] GOPALAKRISHNAN A, RAJU T D, BADHULIKA S. Green synthesis of nitrogen, sulfur-co-doped worm-like hierarchical porous carbon derived from ginger for outstanding supercapacitor performance[J]. *Carbon*, 2020, 168: 209–219.
- [29] WEI F, ZHANG H F, WANG J F, et al. N, S Co-doped porous carbons with well-developed pores for supercapacitor and zinc ion hybrid capacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 907: 164536.
- [30] TANG C, LI B Q, ZHANG Q, et al. CaO-templated growth of

- hierarchical porous graphene for high-power lithium-sulfur battery applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(4): 577–585.
- [31] SHI X, ZHANG H Z, ZENG S Q, et al. Pyrrolic-dominated nitrogen redox enhances reaction kinetics of pitch-derived carbon materials in aqueous zinc ion hybrid supercapacitors[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(9): 1291–1299.
- [32] 魏雨晨, 武婷婷, 杨磊, 等. 萘基相互连接的多孔碳纳米囊的制备及超电容性能 [J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(9): 2852–2860.
- WEI YUCHEN, WU TINGTING, YANG LEI, et al. Preparation and supercapacitive performance of naphthalene-based interconnected porous carbon nanocapsules[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(9): 2852–2860.
- [33] GOPALAKRISHNAN A, SHARMA C S. High-performance dual carbon Li-ion hybrid capacitor constructed from N, S - Co-doped candle soot derived carbon nanoparticles anode and porous carbon cathode[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105788.
- [34] ZENG S Q, SHI X, ZHENG D Z, et al. Molten salt assisted synthesis of pitch derived carbon for Zn ion hybrid supercapacitors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 135: 111134.
- [35] CHEN S H, YANG G Q, ZHAO X J, et al. Hollow mesoporous carbon spheres for high performance symmetrical and aqueous zinc-ion hybrid supercapacitor[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 663.
- [36] ZHANG Y M, WANG Z P, LI D P, et al. Ultrathin carbon nanosheets for highly efficient capacitive K-ion and Zn-ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(43): 22874–22885.
- [37] ZHU C L, WANG H L, FAN W J, et al. Large-scale doping-engineering enables boron/nitrogen dual-doped porous carbon for high-performance zinc ion capacitors[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(7): 2505–2516.
- [38] WEN F W, YAN Y, SUN S R, et al. Synergistic effect of nitrogen and oxygen dopants in 3D hierarchical porous carbon cathodes for ultra-fast zinc ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 1029–1039.
- [39] JIAN Z, YANG N J, VOGEL M, et al. Flexible diamond fibers for high-energy-density zinc-ion supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(44): 2002202.
- [40] 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.
- [41] GUO Q, HAN Y Y, CHEN N, et al. Few-layer siloxene as an electrode for superior high-rate zinc ion hybrid capacitors[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(5): 1786–1794.
- [42] ZHENG Y W, ZHAO W, JIA D 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.