

碳热还原活化扩孔提升介观结构碳纳米笼超级电容器性能^{*}

刘佳 陈光海 陈轶群 江杰涛 肖霄 吴强^{*}

杨立军 王喜章^{*} 胡征

(南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210023)

摘要 双电层电容器(EDLC)具有高功率密度和快速充/放电等优点,但能量密度较低。影响 EDLC 性能的主要因素包括:电极材料的比表面积、孔结构、导电性、浸润性,电解液的电压窗口和离子电导率。介观结构碳纳米笼(hCNC)新材料在超级电容器领域应用前景广阔。利用溶度积规则结合碳热还原,有效调变了 hCNC 壁上的通道数量和尺寸,在 KOH 和 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIMBF₄)电解液中电极材料均展现出优异的超级电容性能:在 1 A·g⁻¹ 电流密度下优化样品的比电容分别为 255 和 220 F·g⁻¹,比常规的 hCNC 提高了 50%和 25.7%;在 200 A·g⁻¹ 高电流密度下其比电容仍分别保持在 179 和 129 F·g⁻¹ 的高水平,比常规的 hCNC 提高了 68.9%和 33.0%;其能量密度分别可达 12.8 Wh·kg⁻¹@0.3 kW·kg⁻¹ 和 116 Wh·kg⁻¹@0.97 kW·kg⁻¹。性能的提升归因于 hCNC 笼壁上引入了小尺寸介孔,同时增加了微孔的数量和尺寸,显著增加了比表面积,有利于离子在纳米笼内外的快速传输。本研究为开发先进超级电容器电极材料提供了新的思路。

关键词 超级电容器;介观结构碳纳米笼;碳热还原活化;扩孔;离子传输通道

Boosting the Supercapacitance Performance of Mesoporous Carbon Nanocages by Enlarging Pore Sizes via Carbothermal Reduction^{*}

Liu, Jia Chen, Guanghai Chen, Yiqun Jiang, Jietao Xiao, Xiao Wu, Qiang^{*}
Yang, Lijun Wang, Xizhang^{*} Hu, Zheng

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Electrical double layer capacitors (EDLCs) with the merits of high power density and fast charging/discharging have been widely used in the different fields, e.g. green energy and national defense, which is however limited by the unsatisfied energy density. The factors dominating the EDLCs performance mainly include the specific surface area, pore structure (i.e., ion transport channel), conductivity and wettability of the electrode material, the working voltage window and ionic conductivity of the electrolyte. In recent years, mesoporous carbon nanocage have been attracting more and more attention as advanced platform materials for energy storage and conversion, which have a particularly broad application prospect in the field of supercapacitors. Based on the rule of solubility product and the carbothermal reduction method, herein we have developed a new route to regulate the pore size distribution of hierarchical carbon nanocages (hCNCs) and effectively increased the number and size of the channels across the shells of hCNCs. The optimized sample exhibits excellent supercapacitive performances in KOH and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF₄) electrolytes: the specific capacitance of 255 and 220 F·g⁻¹ at 1 A·g⁻¹ (50% and 25.7% higher than those of the pristine hCNCs); 179 and 129 F·g⁻¹ at a high current density of 200 A·g⁻¹ (68.9% and 33.0% higher than those of the pristine hCNCs); energy density of 12.8 Wh·kg⁻¹@0.3 kW·kg⁻¹ and 116 Wh·kg⁻¹@0.97 kW·kg⁻¹, respectively. Such excellent electrochemical performances can be attributed to the introduction of small-sized mesopores and the increase in number and size of micropores on the shells of hCNCs, which much increases the specific surface area and benefits the rapid transport of ions through the microchannels on the nanocage shells. This study provides a new thought to develop the advanced supercapacitor electrode materials.

Keywords supercapacitor; mesoporous carbon nanocage; carbothermal reduction activation; enlarging pore sizes; ion transport channel

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: wqchem@nju.edu.cn; wangxzh@nju.edu.cn; Tel.: +86-25-89681910

Received March 8, 2023; published April 26, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2018YFA0209100, 2021YFA1500900) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21972061, 21832003, 52071174).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家重点研发计划(Nos. 2018YFA0209100, 2021YFA1500900)和国家自然科学基金(Nos. 21972061, 21832003, 52071174)资助。

1 引言

双电层电容器(EDLC)具有高功率密度、长循环寿命和快速充/放电等优点,已广泛应用于消费电子产品、电动汽车、绿色能源、国防和航空等领域,但能量密度较低^[1-3].在不牺牲功率密度的基础上,研发高能量密度的超级电容器是该领域的目标.由EDLC的能量密度($E=CU^2/2$)和最大功率密度($P_{\max}=U^2/4R_{\text{ESR}}$)计算公式可知,提高比电容(C)、拓宽工作电压窗口(U)和减小等效串联电阻(R_{ESR})是关键^[4-5].这要求电极材料具有高导电性、大比表面积(主要来自表面、微孔和小尺寸介孔)、合适孔结构(微孔、介孔和大孔)和高电化学稳定性等特征,电解液应有尽可能宽的工作电压窗口和高的离子电导率等特征,电解液在电极材料表面应有良好的浸润性^[6-8].就电极材料而言,表面、微孔和小尺寸介孔是储存电荷的主要场所,大尺寸介孔和大孔是电解液的主要储存场所和离子传输通道,与微孔相连的介孔可提高微孔利用率^[9-11].微孔的尺寸和长度是决定EDLC材料倍率性能的关键因素之一.一般而言,微孔尺寸越小,长度越长,离子在微孔孔道中传输越困难,倍率性能越差.例如,商业化活性炭具有大的比表面积和丰富的微孔,但因微孔尺寸较小,长度较长且无序,增大了离子传输阻力,其倍率性能欠佳^[12-13],一般需要用化学方法(如KOH和ZnCl₂等)活化扩孔以提高其倍率性能^[14-17].因此,增加微孔的尺寸和数量,减小微孔的长度,是提高比电容、能量密度和功率密度的有效途径.

近年来,我们课题组发展了原位MgO模板法,创制了形貌结构新颖独特的介观结构碳纳米笼(hCNC)新材料.其结构单元为碳纳米笼,笼壁富含贯通纳米笼内外的微孔(约0.6 nm).碳纳米笼单元连成片,片再连成球,具有微孔-介孔-大孔相互连通的等级孔结构,比表面积高、导电性好、易于掺杂,成为一类新型的超级电容器电极材料,性能极为优异^[18-22].我们注意到,笼壁上自然形成的微孔约0.6 nm,尺寸较大的离子难以在纳米笼内外快速传输.从进一步提升超级电容器性能的角度考虑,对碳纳米笼进行扩孔或造孔可望有效提高其内表面的利用率,并便于离子的传输,从而提升其能量密度和功率密度.

基于上述考虑,本工作利用溶度积规则,通过碳包覆的MgO在碳纳米笼微孔处水解生成的Mg(OH)₂与Fe(NO₃)₃溶液反应转化为FeOOH沉淀($K_{\text{sp, Mg(OH)}_2}=5.61\times 10^{-12}$ ^[23], $K_{\text{sp, FeOOH}}=10^{-37}\sim 10^{-44}$ ^[24]),进而通过碳热还原刻蚀碳纳米笼壁,在笼壁上引入小尺寸介孔,同时增加微孔的数量和尺寸,既有效提升了比表面积,又大大促进了大尺寸离子在纳米笼内外的扩散或输运.优化处理所得的纳米笼在KOH和离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIMBF₄)电解液中均展现出显著提升的电化学储能性能,在1 A·g⁻¹下其比电容分别为255和220 F·g⁻¹,比常规的hCNC分别提高了50%和

25.7%,大幅提升了超级电容器的能量密度.

2 结果与讨论

图1是系列样品的制备和结构表征.采用原位氧化镁模板法,以介观结构碱式碳酸镁和苯为原料,在800 °C下制得碳包覆氧化镁(MgO@C)(图1b, 1c).采用图1a中的路径①,直接用盐酸去除MgO模板即得常规的介观结构碳纳米笼(hCNC)(图1h, 1i)^[19,25].采用图1a中的路径②即得碳热还原活化扩孔的介观结构碳纳米笼.具体而言,将MgO@C浸渍在特定浓度的Fe(NO₃)₃水溶液中,MgO@C中的少许氧化镁会水解生成氢氧化镁(图1j),根据沉淀向溶度积小的方向转化的原则,溶解在水中的OH⁻在碳层的外表面(尤其便于在微孔孔口处)与Fe³⁺反应,发生沉淀转化生成羟基氧化铁(FeOOH)纳米粒子,得到FeOOH/(MgO@C)-x样品(路径②Step 1,图1d, 1e, 支持信息图S1).在Ar气氛和350 °C下通过碳热还原反应($3C+4FeOOH=3CO_2+4Fe+2H_2O$)刻蚀碳层(路径②Step 2,图1k).用盐酸去除MgO模板和Fe纳米粒子后,即得活化扩孔的介观结构碳纳米笼(路径②Step 3,图1f, 1g),X射线光电子能谱仪(XPS)结果显示Fe基本被去除完全(支持信息图S3).活化后,样品仍保持独特的介观结构,但纳米笼壁上引入了小尺寸介孔(图1g, 支持信息图S2),同时增加了微孔的数量和尺寸(见图2表征结果),既提高了比表面积,又有利于大尺寸离子进出纳米笼、提高纳米笼内表面的利用率.根据Fe/C的质量投料比($x=0.1\%$, 0.5% 和 1.0%),所得样品被标记为hCNC-x.

图2为hCNC活化扩孔前后比表面积、孔分布和缺陷程度的演变图.所有样品的N₂吸/脱附等温线呈现相似的H2型形状, $p/p_0<0.01$ 的台阶表明其富含微孔, $p/p_0>0.42$ 的滞后环对应于介孔和大孔,孔分布图表明其微孔-介孔-大孔共存的分级孔结构特征(图2a, 2b)^[26-27].相比于常规的hCNC,活化扩孔后hCNC-x的微孔和小尺寸介孔孔分布曲线明显上移,表明微孔和小尺寸介孔数量增加.小尺寸介孔数量增加与在高分辨率透射电镜(HRTEM)观察到的笼壁上引入了小尺寸介孔的结果一致;归一化的微孔孔分布曲线明显右移,表明微孔尺寸增加(图2b, 支持信息图S4).该结果是由FeOOH碳热还原刻蚀碳纳米笼壁所致,有利于比表面积的增大、电解液进出碳纳米笼,进而有利于电荷存储,获得更高的比电容和倍率性能.随Fe/C投料比增加,样品的总比表面积、微孔比表面积、微孔体积、介孔体积均呈现先增加后减小的趋势,在hCNC-0.5%达到最大,分别为2087 m²·g⁻¹、1120 m²·g⁻¹、0.833 cm³·g⁻¹和3.432 cm³·g⁻¹(图2c, 支持信息表S1).总比表面积和微孔比表面积的显著增加有助于存储更多的电荷.拉曼光谱上约1350和1580 cm⁻¹的峰来自于碳材料的D-和G-带,D-带与缺陷及非sp²杂化碳相关,G-带对应于sp²杂化碳(石

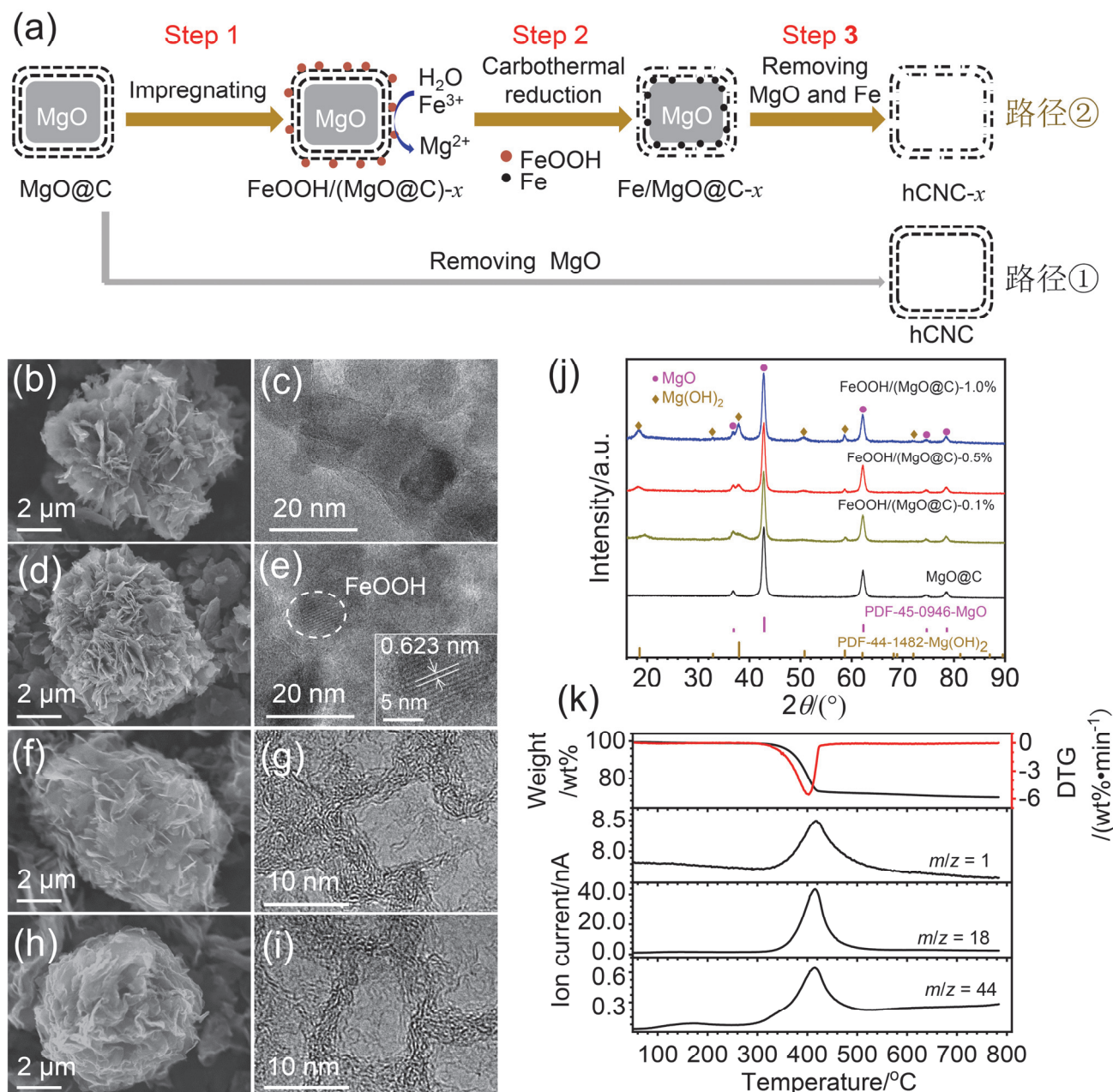


图1 hCNC-x系列样品的制备和结构表征。(a)制备过程示意图。(b~i) MgO@C (b, c)、FeOOH/(MgO@C)-0.5% (d, e)、hCNC-0.5% (f, g)及hCNC (h, i)的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图。(j) XRD图。(k) FeOOH/(MgO@C)-0.5%的热分析-质谱联用(TG-MS)图, m/z 为质荷比(300~400 °C发生碳热还原反应出现 H、H₂O 和 CO₂ 的信号)。(e)中的插图为相应的 TEM (HRTEM)照片。纳米粒子的 0.623 nm 面间距对应于 FeOOH 的 (020)晶面(PDF No. 76-2301)

Figure 1 Preparation and structural characterizations of hCNC-x. (a) Schematic preparation process. (b~i) Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images of MgO@C (b, c), FeOOH/(MgO@C)-0.5% (d, e), hCNC-0.5% (f, g) and hCNC (h, i). (j) XRD patterns. (k) TG-MS plots of FeOOH/(MgO@C)-0.5%, m/z presents mass charge ratio (The signal of H, H₂O and CO₂ occurs in carbothermal reduction reaction at 300~400 °C). Inset of (e) is corresponding high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image. The lattice spacing of 0.623 nm of the nanoparticle corresponds to the (020) lattice plane of FeOOH (PDF No. 76-2301)

墨态碳)^[28-30]。一般地, D-和 G-带的峰面积比(I_D/I_G)越高, 碳材料缺陷程度越高。 I_D/I_G 值从 hCNC 的 2.30 增加到 hCNC-1.0% 的 2.73; D-带半峰宽(FWHM(D))从 282 cm⁻¹ 增加至 306 cm⁻¹, 这源于 FeOOH 碳热还原刻蚀碳纳米笼壁后引入的孔边缘缺陷; G-带半峰宽(FWHM(G))几乎保持不变[(108±2) cm⁻¹], 即石墨碳的平均晶化尺寸 L_a

几乎不变[(4.57±0.11) nm], $L_a=430/(\text{FWHM(G)}-14)^{[31]}$ (图 2d, 支持信息表 S2)。相应地, 体相电导率从 hCNC 的 620 S·m⁻¹ 降低至 hCNC-1.0% 的 460 S·m⁻¹(图 2c, 支持信息表 S1), 可归因于活化扩孔后引入的缺陷带来更多的散射中心^[32]。这些结果表明, 活化扩孔后样品的石墨化程度依然很高, 并保持高的体相电导率, 有

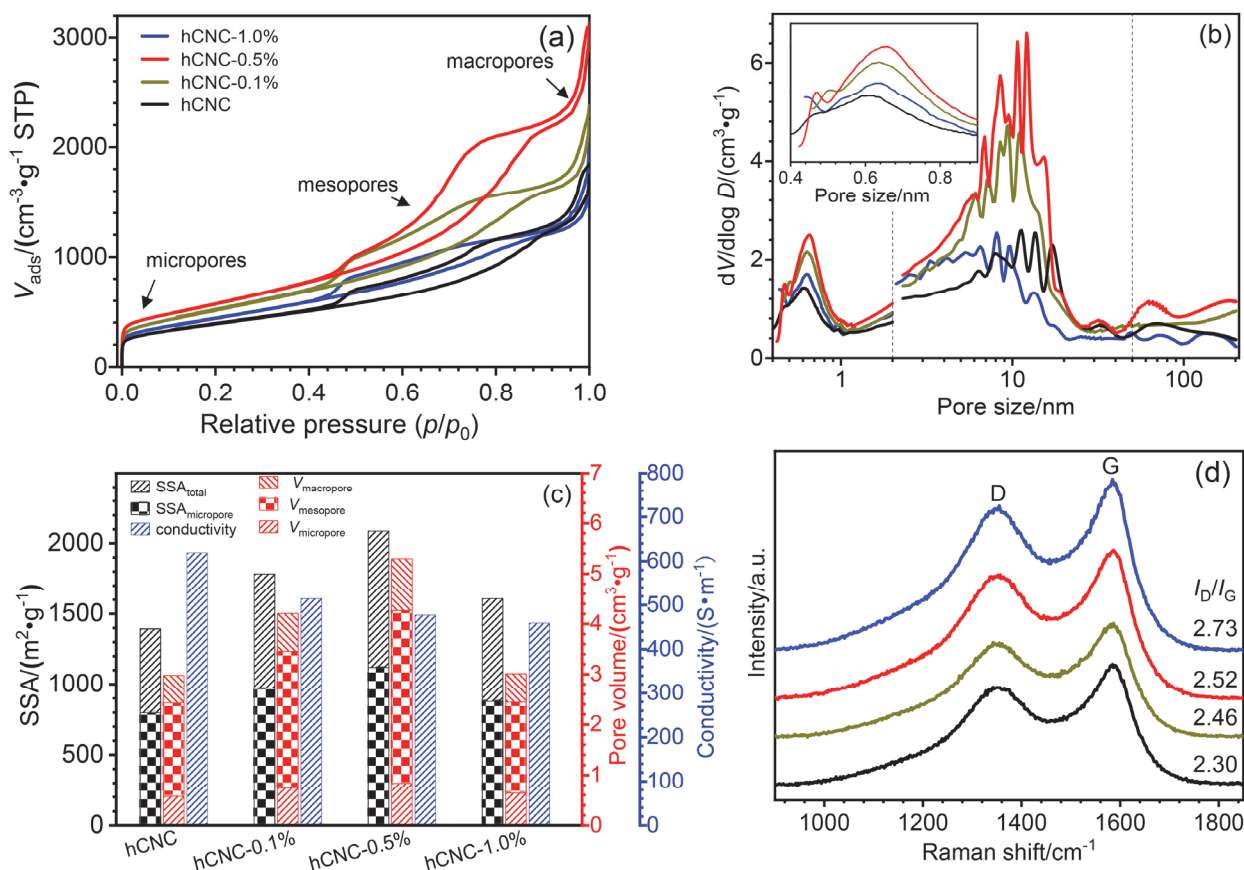


图2 hCNC活化扩孔前后物性参数的演变。(a) N₂吸/脱附等温线。(b)孔径分布,插图是微孔分布的局部放大。(c)比表面积、孔体积和体相电导率。(d)拉曼光谱图。I_D/I_G是D-和G-带的峰面积比

Figure 2 Evolution of physical parameters for hCNC before and after enlarging pore sizes. (a) N₂ adsorption/desorption isotherms. (b) Pore size distributions, inset is the local enlargement of the micropore distributions. (c) Specific surface area (SSA), pore volume and bulk conductivity. (d) Raman spectra. I_D/I_G represents the ratio of peak areas of D- and G-band

利于保持高的电化学稳定性和电子传输能力, 获得长寿命和高倍率性能。6 mol·L⁻¹ KOH 电解液中接触角结果表明, 30 s 的动态接触角从 hCNC 的 146.9°减小到 hCNC-1.0%的 131.1°。浸润性的提高有助于存储更多的电荷, 这源于在碳热还原过程中引入少量的含氧官能团^[33](支持信息图 S5, 表 S2)。上述结果表明, 利用溶度积规则结合碳热还原活化扩孔(图 1a 路径②)在碳纳米笼壁上增加了小尺寸介孔, 同时增加微孔的数量和尺寸, 能有效地增大总比表面积和微孔表面积, 并能保持高的导电性。这应有利于提高碳纳米笼在水系和离子液体 EMIMBF₄ 中的超级电容性能。

首先, 以 6 mol·L⁻¹ KOH 为电解液, 采用两电极体系评估所得材料的 EDLC 性能, 如图 3 所示(支持信息图 S6)。所有材料的循环伏安(CV)曲线均呈现矩形形状, 计时电位(CP)曲线均为三角形, 具有典型的 EDLC 特征(图 3a, 3b)。在 1 和 200 A·g⁻¹ 的电流密度下, 常规 hCNC 的比电容(C_{wt})分别为 170 和 106 F·g⁻¹, 电容保持率为 62.4%。随 Fe/C 投料比增加, 在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下, hCNC-x (x=0.1%, 0.5%和 1.0%)的比电容(C_{wt})先增加后

下降, 依次为 237, 255 和 230 F·g⁻¹, 与比表面积的变化趋势一致(支持信息表 S1)。在 200 A·g⁻¹ 的高电流密度下, C_{wt} 分别为 162, 179 和 152 F·g⁻¹(图 3b, 3c), 电容保持率依次为 68.4%, 70.2%和 66.1%; 与常规 hCNC 相比, hCNC-0.5%在 1 和 200 A·g⁻¹ 的电流密度下 C_{wt} 分别提高了 50%和 68.9%, 表现出最佳的比电容和倍率性能。在 200 A·g⁻¹ 的高电流密度下, hCNC 的电压(IR)降为 0.556 V, 随 Fe/C 投料比增加, hCNC-x 的 IR 降先减小后增大, 依次为 0.537, 0.350 和 0.472 V(支持信息表 S3)。电化学交流阻抗(EIS)测试表明, hCNC 的接触电阻(R_s)为 0.62 Ω, 电荷转移电阻(R_{ct})为 0.61 Ω, 等效串联电阻(R_{ESR})为 1.44 Ω(图 3d)。随 Fe/C 投料比增加, hCNC-x 的 R_s 逐渐增加, 与缺陷增加电导率下降的趋势一致(图 2c, 2d)。R_{ct} 与 R_{ESR} 均呈现先下降后升高的趋势, 这与 IR 降变化趋势一致(支持信息表 S3), 先下降是因为纳米笼壁上引入小尺寸介孔、增加微孔数量和尺寸、以及改进的浸润性促进了离子的传输, 而后升高是由过度的活化导致缺陷过多、比表面积及电导率明显下降所致。hCNC-0.5%的比电容和倍率性能最佳、R_{ESR} 最小, 在相同功率密度下展

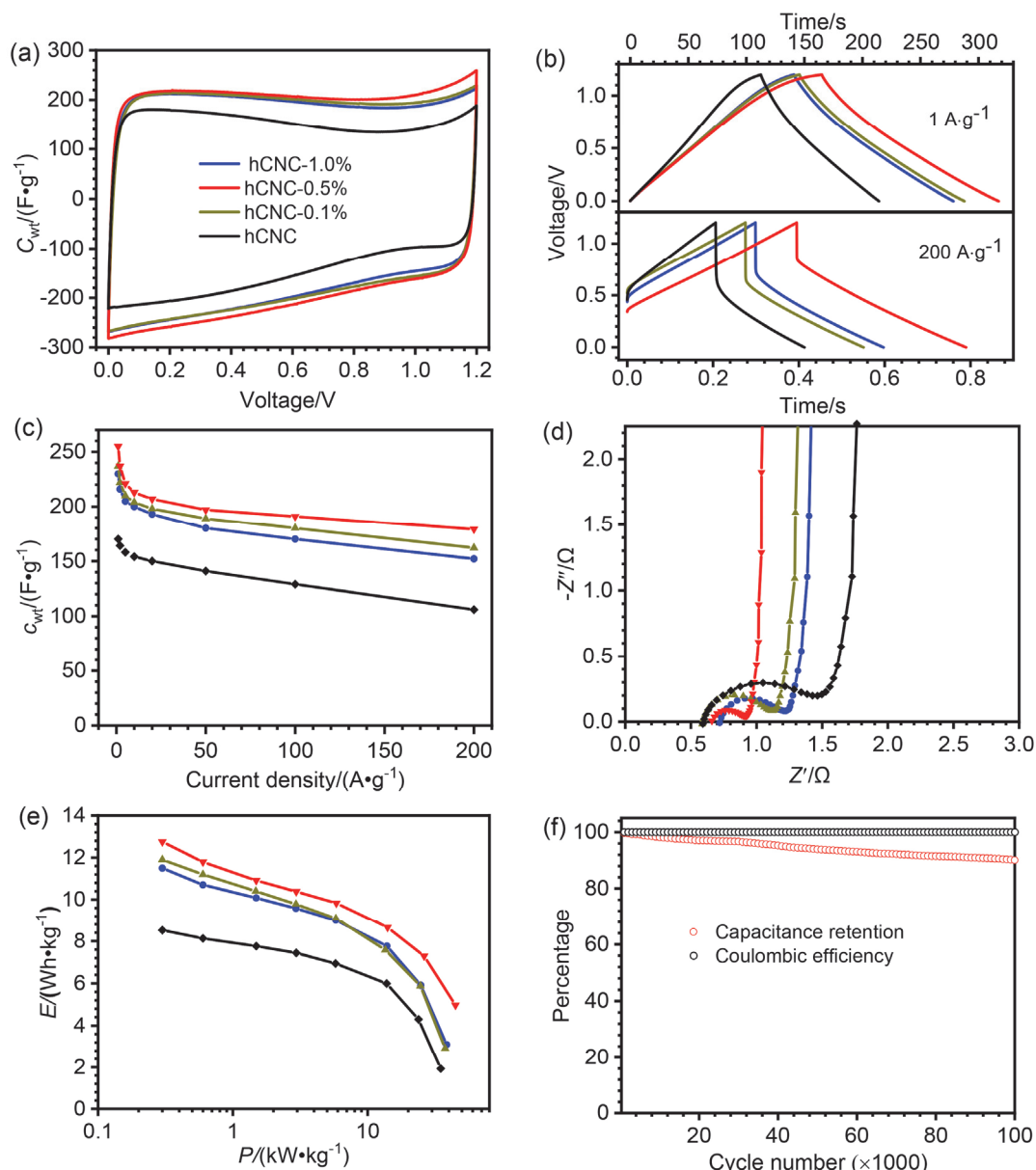


图3 在 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 电解液中 hCNC 活化扩孔前后的电化学性能. (a) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线. (b) 1 和 $200 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的 CP 曲线. (c) C_{wt} 对电流密度图. (d) Nyquist 图. (e) Ragone 图. (f) $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 hCNC-0.5% 的循环稳定性和库仑效率图

Figure 3 Electrochemical performance of hCNC before and after enlarging pore sizes in $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH electrolyte. (a) CV curves at the scan rate of $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) CP curves at the current densities of 1 and $200 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. (c) Plots of C_{wt} versus current density. (d) Nyquist plots. (e) Ragone plots. (f) Cycling stability and Coulombic efficiency of hCNC-0.5% at the current density of $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

示出最大的能量密度(图 3e). 具体而言, 在 $0.3 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 功率密度下的能量密度为 $12.8 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在 $44.8 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高功率密度下仍保持 $5.0 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度, 显著优于 hCNC 的 $8.5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}@0.3 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.9 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}@34.8 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$. hCNC-0.5%还表现出优异的循环稳定性, 在 $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 100000 次循环后电容保持率超过 90%, 库仑效率接近 100%(图 3f). 与文献对比, hCNC-0.5%的倍率性能、功率密度和能量密度处于碳材料的先进行列(支持信息图 S7, 表 S4).

进一步以具有较大阳离子尺寸的 EMIMBF₄ 为电解液进行了电化学性能测试, 其变化规律与在 KOH 电解液中的情形相似, 如图 4 所示(支持信息图 S8). 所有的 CV 曲线和 CP 曲线均呈现矩形和三角形形状, 表明其呈现理想的双电层行为(图 4a, 4b). 在 1 和 $200 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 常规 hCNC 的比电容(C_{wt})分别为 175 和 $97 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 电容保持率为 55.4%. 随 Fe/C 投料比增加, 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, hCNC- x ($x=0.1\%$, 0.5% 和 1.0%) 的比电容(C_{wt})依次为 213, 220 和 $200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. 在 $200 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

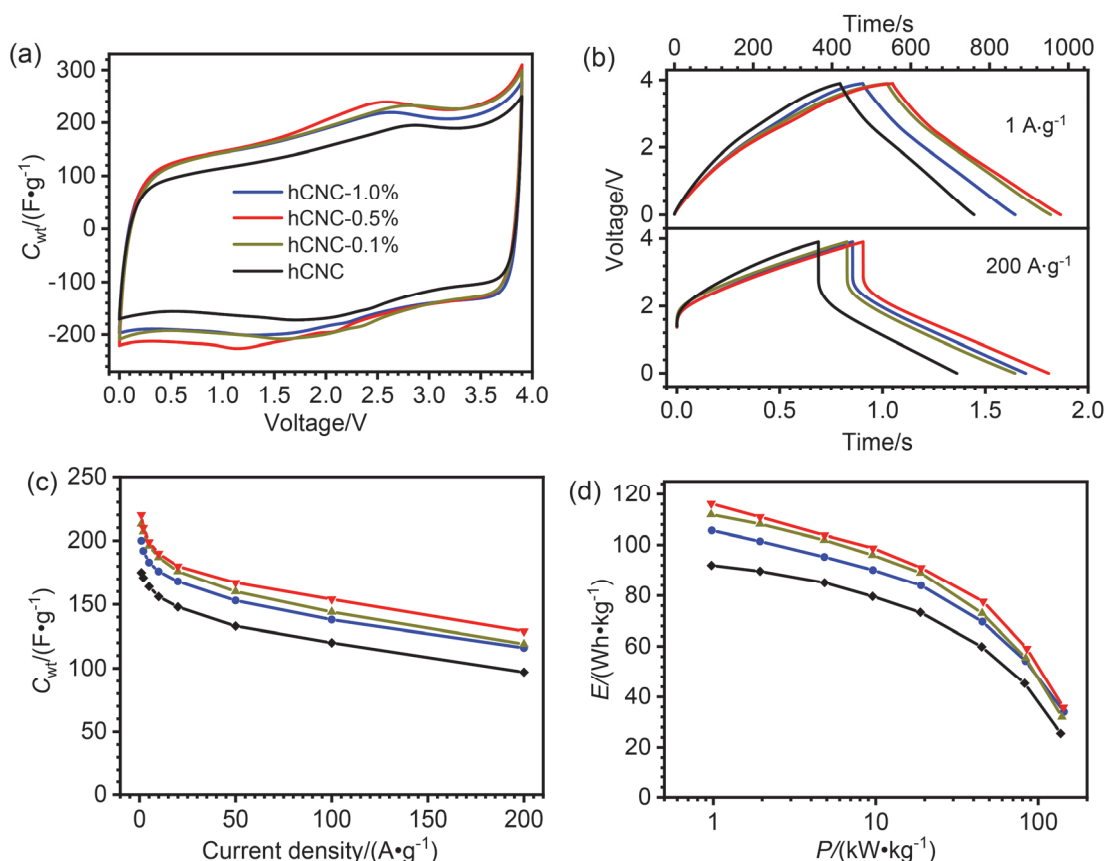


图4 在EMIMBF₄电解液中hCNC活化扩孔前后的电化学性能. (a) 100 mV·s⁻¹扫速下的CV曲线. (b) 1和200 A·g⁻¹电流密度下的CP曲线. (c) C_{wt}对电流密度图. (d) Ragone图

Figure 4 Electrochemical performance of hCNC before and after enlarging pore sizes in EMIMBF₄ electrolyte. (a) CV curves at the scan rate of 100 mV·s⁻¹. (b) CP curves at the current densities of 1 and 200 A·g⁻¹, respectively. (c) Plots of C_{wt} versus current density. (d) Ragone plots

的高电流密度下, C_{wt}分别为119, 129和116 F·g⁻¹(图4b, 4c), 电容保持率依次为55.9%, 58.6%和58.0%; 与常规hCNC相比, hCNC-0.5%在1和200 A·g⁻¹的电流密度下C_{wt}分别提高了25.7%和33.0%. 在200 A·g⁻¹高电流密度下, hCNC的IR降为1.23 V, 随Fe/C投料比增加, hCNC-x的IR降依次为1.18, 1.05和1.12 V(支持信息表S3). 由图4d的Ragone图可知, hCNC-0.5%能量密度可达116 Wh·kg⁻¹@0.97 kW·kg⁻¹和35.8 Wh·kg⁻¹@143 kW·kg⁻¹, 显著优于hCNC的92.0 Wh·kg⁻¹@0.97 kW·kg⁻¹和25.6 Wh·kg⁻¹@137 kW·kg⁻¹, 展现出很好的应用潜力. 与文献相比, hCNC-0.5%的倍率性能、功率密度和能量密度处于碳材料的先进行列(支持信息图S9, 表S5).

由上述结果可知, 无论对于小尺寸的水系离子还是较大尺寸的EMIM⁺, 活化扩孔后小尺寸介孔的引入、微孔数量和尺寸的增加均有利于二者在纳米笼内外的传输, 增加了比表面积. 但由于这两种离子尺寸的差异, 使得二者对比表面积的利用率不同. 不同尺寸孔道的引入均有利于小尺寸水系离子的存储与输运, 对比表面积的利用更为充分; 而只有尺寸大于EMIM⁺尺寸的孔道

才能被EMIM⁺有效利用. 因此, 相对于hCNC, hCNC-0.5%在KOH电解液中电化学性能的提升幅度明显优于在EMIMBF₄电解液中的提升幅度.

3 结论

利用溶度积规则结合碳热还原成功调变了介观结构碳纳米笼的孔结构, 即在hCNC笼壁上有效地引入小尺寸介孔, 同时增加了微孔的数量和尺寸. 这种调变既显著增加了比表面积, 也有利于离子在纳米笼内外的传输, 提高了hCNC内表面的利用率, 从而显著提升了介观结构碳纳米笼的比电容、倍率性能、能量密度和功率密度. 相比于常规的hCNC, 在1和200 A·g⁻¹电流密度下优化的样品(hCNC-0.5%)在KOH电解液中的比电容分别提高了50%和68.9%, 在EMIMBF₄电解液中分别提高了25.7%和33.0%; 在KOH和EMIMBF₄电解液中的能量密度分别可达12.8 Wh·kg⁻¹@0.3 kW·kg⁻¹和116 Wh·kg⁻¹@0.97 kW·kg⁻¹. 本研究为调变介观结构碳纳米笼新材料的孔结构提供了有效的方法和技术, 也为发展具有优异超级电容性能的先进电极材料提供了有效的策略.

4 实验部分

4.1 电极材料制备

MgO@C 制备: 采用本课题组发展的原位氧化镁模板法在 800 °C 下制备 MgO@C. 将具有 3D 分级结构的碱式碳酸镁($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (4 g) 置于立式炉中的石英管中, 在 100 sccm 氩气中以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 800 °C, 通过注射泵以 $50\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的进料速率进样 400 μL 苯, 保温 1 h, 在 Ar 气流中自然冷却至升温, 即得介观结构 MgO@C. 用 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 去除 MgO, 用超纯水多次洗涤至中性, 冷冻干燥, 即得分级结构碳纳米笼(hCNC).

hCNC-*x* 材料制备: 将 MgO@C 浸渍在指定浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中(Fe/C 质量投料比 *x* 为 0.1%, 0.5% 和 1.0%), 搅拌 20 min、抽滤、冷冻干燥. 将干燥后的材料在 Ar 气流中以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温到 350 °C, 保温 1 h, 自然冷却至室温, 用 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 去除 MgO 和 Fe, 用超纯水多次洗涤至中性, 冷冻干燥, 即得活化扩孔的分级结构碳纳米笼. 所得样品依次命名为 hCNC-0.1%, hCNC-0.5% 和 hCNC-1.0%.

4.2 材料成分和结构表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800, 5 kV)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, 200 kV)、拉曼光谱仪(HORIBA, LabRAM Aramis, Ar 离子激光器, 激发波长 514 nm)、X 射线光电子能谱仪(XPS, ULVAC-PHI INC, PHI 5000 VersaProbe)、X 射线衍射仪(XRD, Bruker, D8 Advance A25, Cu 靶, $K_{a1}=0.154056\text{ nm}$)、热重-质谱联用(TG-MS, NETZSCH STA 449F3-QMS 403C Aeolos)、比表面积和孔分布分析仪(Thermo Fisher Scientific Surfer Gas Adsorption Porosimeter, 300 °C 预处理 6 h, 液氮(77 K)下测量, Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Horvath-Kawazoe (HK, <2 nm) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH, >2 nm) 方法处理吸附支数据获得 BET 比表面积、微孔-介孔-大孔分布)、在德国 DataPhysics 仪器公司的 OCA30 型接触角测量仪上测试动态水接触角、通过四线法在 Keithley 6430 上测量样品的电导率.

4.3 电极制备和超级电容器组装

4.3.1 电极片制备

首先, 将活性材料(1.0000 mg, Sartorius MSE2.7S, 2.1 g/0.0001 mg)、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE) (Aladdin, 质量分数为 60% 水分散液)按照质量比 8.5 : 1 : 0.5 在玛瑙研钵中混合成均匀的糊状物, 将其压在泡沫 Ni 上, 在 120 °C 下真空干燥 12 h.

4.3.2 EDLC 组装

对于 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液, 将两个相同的电极片组装对称型电容器. 对于 EMIMBF₄ 电解液, 在 Ar 气氛手套箱中[水和 O₂ 含量 < 1 ppm (ppm, parts per million,

$V: I$)]将两个相同的电极片按电极-隔膜-电极的顺序组装在 CR2032 不锈钢纽扣电池壳中, 隔膜采用多孔纤维素膜.

4.3.3 超级电容器性能测试

所有的电化学测试在 Biologic VMP3 电化学工作站上进行. 在 KOH 电解液中, 循环伏安曲线法(CV)的测试条件为扫描速度 $20 \sim 500\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电压窗口 $0 \sim 1.2\text{ V}$ 的范围内测试, 计时电位法(CP)测试条件为电流密度 $1 \sim 200\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、电压窗口 $0 \sim 1.2\text{ V}$. 在 EMIMBF₄ 电解液中, CV 曲线的扫描速度为 $50 \sim 2000\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电压窗口为 $0 \sim 3.9\text{ V}$, CP 曲线的电流密度为 $1 \sim 200\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、电压窗口为 $0 \sim 3.9\text{ V}$. 采用 CP 法在 $50\text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下评估电容器的循环稳定性. 电化学阻抗谱(EIS)测试条件为振幅 5 mV、频率 $10^{-2} \sim 10^5\text{ Hz}$.

单电极质量比电容(C_{wt} , $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)由 Eq. 1 从 CP 放电曲线计算得到^[21]:

$$C_{\text{wt}} = 2 \times I \times \Delta t / (m \times \Delta U) \quad (1)$$

其中, I 是放电电流, Δt 是放电时间, m 是单个电极上活性材料的质量, ΔU 是排除电压降(IR)的电压窗口.

器件的质量能量密度(E_{wt} , $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)由 Eq. 2 计算得到^[21]:

$$E_{\text{wt}} = C_{\text{wt}} \times (\Delta U)^2 / (2 \times 4 \times 3.6) \quad (2)$$

器件的质量功率密度(P_{wt} , $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$)由 Eq. 3 计算得到^[21]:

$$P_{\text{wt}} = E_{\text{wt}} \times 3600 / \Delta t \quad (3)$$

References

- [1] Wu, J. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 10821.
- [2] Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797.
- [3] Zhao, J.; Gong, J.; Li, Y.; Cheng, K.; Ye, K.; Zhu, K.; Yan, J.; Cao, D.; Wang, G. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 107 (in Chinese). (赵婧, 龚俊伟, 李一, 程魁, 叶克, 朱凯, 闫俊, 曹殿学, 王贵领, 化学学报, **2018**, *76*, 107.)
- [4] Shao, H.; Wu, Y. C.; Lin, Z.; Taberna, P. L.; Simon, P. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3005.
- [5] Wu, Z.; Li, L.; Yan, J. M.; Zhang, X. B. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600382.
- [6] Liu, C.; Yan, X.; Hu, F.; Gao, G.; Wu, G.; Yang, X. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705713.
- [7] Zhong, M.; Zhang, M.; Li, X. *Carbon Energy* **2022**, *4*, 950.
- [8] Yan, J.; Wang, Q.; Wei, T.; Fan, Z. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300816.
- [9] Das, S. K.; Pradhan, L.; Jena, B. K.; Basu, S. *Carbon* **2023**, *201*, 49.
- [10] You, Z.; Zhao, L.; Zhao, K.; Liao, H.; Wen, S.; Xiao, Y.; Cheng, B.; Lei, S. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *607*, 155080.
- [11] Beguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2219.
- [12] Frackowiak, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1774.
- [13] Li, Y.; Li, Z.; Shen, P. K. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2474.
- [14] Dubey, P.; Maheshwari, P. H.; Mansi; Shrivastav, V.; Sundriyal, S. J. *Energy Storage* **2023**, *58*, 106441.
- [15] Yin, J.; Zhang, W.; Alhebshi, N. A.; Salah, N.; Alshareef, H. N. *Small Methods* **2020**, *4*, 1900853.
- [16] Zhang, R.; Jing, X.; Chu, Y.; Wang, L.; Kang, W.; Wei, D.; Li, H.; Xiong, S. J. *Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17730.
- [17] Hor, A. A.; Hashmi, S. A. *Electrochim. Acta* **2020**, *356*, 136826.
- [18] Xie, K.; Qin, X.; Wang, X.; Wang, Y.; Tao, H.; Wu, Q.; Yang, L.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 347.
- [19] Lyu, Z.; Xu, D.; Yang, L.; Che, R.; Feng, R.; Zhao, J.; Li, Y.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Nano Energy* **2015**, *12*, 657.
- [20] Bu, Y.; Sun, T.; Cai, Y.; Du, L.; Zhuo, O.; Yang, L.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700470.

- [21] Zhao, J.; Lai, H.; Lyu, Z.; Jiang, Y.; Xie, K.; Wang, X.; Wu, Q.; Yang, L.; Jin, Z.; Ma, Y.; Liu, J.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3541.
- [22] Li, G.; Mao, K.; Liu, M.; Yan, M.; Zhao, J.; Zeng, Y.; Yang, L.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004632.
- [23] Fu, X. C. *College Chemistry*, High Education Press, Beijing, **1999**, p. 434 (in Chinese). (傅献彩, 大学化学, 高等教育出版社, 北京, **1999**, p. 434.)
- [24] Schwertmann, U. *Plant Soil* **1991**, *130*, 1.
- [25] Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1904177.
- [26] Tang, G.-a.; Mao, K.; Zhang, J.; Lyu, P.; Cheng, X.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 444 (in Chinese). (汤功奥, 毛鲲, 张静, 吕品, 程雪怡, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2020**, *78*, 444.)
- [27] Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 665.
- [28] Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 751.
- [29] Ferrari, A. C.; Basko, D. M. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235.
- [30] Jiang, Y.; Yang, L.; Sun, T.; Zhao, J.; Lyu, Z.; Zhuo, O.; Wang, X.; Wu, Q.; Ma, J.; Hu, Z. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6707.
- [31] Maslova, O. A.; Ammar, M. R.; Guimbreti re, G.; Rouzaud, J. N.; Simon, P. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 134205.
- [32] Yazyev, O. V.; Louie, S. G. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 806.
- [33] Xu, Z.; Tian, D.; Sun, Z.; Zhang, D.; Zhou, Y.; Chen, W.; Deng, H. *Colloids Surf., A* **2019**, *565*, 180.

(Lu, Y.)