

富氮生物质掺氮碳材料的制备及其电化学性能研究

刘倩倩¹, 袁 川^{1,2,*}, 陈 茂¹, 倪国松¹, 凌祺凡¹, 张江山¹, 王 爽^{1,*}

(1. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013;

2. 江苏农牧科技职业学院 智能制造学院, 江苏 泰州 225300)

摘要: 超级电容器作为一种高储能设备, 凭借其稳定性强、循环寿命长、充放电速率快、功率密度高、环境适应性良好等优点受到广泛关注。近些年, 天然生物质衍生的多孔碳材料因其廉价易得、绿色清洁、可循环再生等优点, 被广泛应用于超级电容器领域。以海藻羊栖菜为原料, 尿素为氮源, 氢氧化钾为活化剂, 通过一步碳化-活化法制备了一种具有高比表面积、丰富孔隙结构和适宜含氮量的多孔碳材料。研究表明, 在碳化温度为 700 °C、羊栖菜与尿素质量比为 1 : 1 的条件下, 所制备的多孔碳材料在三电极体系中比电容最大, YN₁C-700 在 0.5 A/g 电流密度下比电容达到 307.9 F/g, 其比表面积高达 2 371.07 m²/g。分别在 6 mol/L KOH 和 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中组装了对称电容器。在 6 mol/L KOH 中, YN₁C-700 在 13.37 W·h/kg 的能量密度下, 功率密度为 325 W/kg, 经过 10 000 次充放电循环后, 电容保持率为 70.45%; 在 1 mol/L Na₂SO₄ 中, 当能量密度为 20.78 W·h/kg 时, 功率密度为 400.0 W/kg, 经过 10 000 次循环后电容保持率为 83.67%。本研究为开发高性能、低成本、环保型的超级电容器电极材料提供了有效策略, 同时为海藻资源的高值化利用开辟了新途径。

关键词: 海藻基碳材料; 氮掺杂; 超级电容器; 生物质; 碳化温度

中图分类号: X505

文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Carbon Materials from Nitrogen-Rich Biomass

LIU Qianqian¹, YUAN Chuan^{1,2,*}, CHEN Mao¹, NI Guosong¹, LING Qifan¹, ZHANG Jiangshan¹, WANG Shuang^{1,*}

(1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Intelligent Manufacturing, Jiangsu Agri-animal Husbandry Vocational College, Taizhou 225300, China)

Abstract: Supercapacitors have garnered significant research interest as advanced energy storage devices due to their remarkable stability, extended cycle life, rapid charge-discharge rates, high power density, and strong environmental adaptability. In recent years, porous carbon materials derived from natural biomass have been widely employed in supercapacitors owing to their cost-effectiveness, eco-friendliness, and renewable nature. In this study, *Sargassum fusiforme*, a species of seaweed, was used as the primary carbon source, with urea serving as a nitrogen dopant and potassium hydroxide as a chemical activating agent. A one-step carbonization and activation process was utilized to synthesize a nitrogen-enriched porous carbon material characterized by a high specific surface area, well-developed

收稿日期: 2025-09-20

修回日期: 2025-11-06

接受日期: 2025-12-09

DOI: 10.20078/j.eep.20251109

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2025YFE0112600); 江苏省杰出青年基金资助项目(BK20230012); 国家自然科学基金青年基金资助项目(52506240)

第一作者: 刘倩倩(2002—), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质资源化利用。E-mail: liuqianqian157@163.com

*通讯作者: 袁 川(1994—), 男, 江苏泰州人, 讲师, 主要研究方向为生物质资源化利用。E-mail: yuanchuan0128@foxmail.com

王 爽(1983—), 男, 江苏镇江人, 教授, 主要研究方向为生物质资源化利用。E-mail: alexjuven@ujs.edu.cn

pore structure, and optimized nitrogen content. Among all the prepared seaweed-based carbon materials, the sample synthesized at a carbonization temperature of 800 °C with a *Sargassum fusiforme* to urea mass ratio of 1 : 1 (designated as YN₁C-800) exhibited the highest specific surface area, reaching 2 494.48 m²/g. However, experimental results indicated that the optimal electrochemical performance was achieved at a carbonization temperature of 700 °C with the same mass ratio. The porous carbon prepared under these conditions, denoted as YN₁C-700, exhibited a specific capacitance of 307.9 F/g at a current density of 0.5 A/g in a three-electrode configuration and a substantial specific surface area of 2 371.07 m²/g. Structural characterization of YN₁C-700 by scanning electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller (BET) revealed a hierarchical porous structure. Furthermore, X-ray photoelectron spectroscopy confirmed the successful incorporation of nitrogen species, with the N 1s spectrum showing a high relative content of N-6 (pyridinic N) and N-5 (pyrrolic N) configurations. To evaluate its practical performance, symmetric supercapacitors were assembled using two different electrolytes: 6 mol/L KOH and 1 mol/L Na₂SO₄. In the 6 mol/L KOH electrolyte, the device based on YN₁C-700 delivered an energy density of 13.37 W·h/kg at a power density of 325.0 W/kg. After 10 000 consecutive charge-discharge cycles, the capacitor retained 70.45% of its initial capacitance. When tested in the 1 mol/L Na₂SO₄ aqueous electrolyte, the supercapacitor demonstrated improved performance, achieving an energy density of 20.78 W·h/kg at a power density of 400.0 W/kg and exhibiting superior cycling stability with a capacitance retention of 83.67% after 10 000 cycles. These findings suggest that the biomass-derived porous carbon material produced via this facile synthetic route holds great promise for application in high-performance supercapacitors, combining competitive electrochemical properties with the advantages of sustainability and low cost. Moreover, the performance differences between the two electrolytes highlight the critical role of electrolyte selection in optimizing device characteristics. This study provides an effective strategy for developing high-performance, low-cost, and environmentally friendly supercapacitor electrode materials, while opening up a new avenue for the high-value utilization of seaweed resources.

Keywords: Algae-based carbon materials; Nitrogen doping; Supercapacitor; Biomass; Carbonization temperature

0 引 言

随着经济持续发展,能源需求不断攀升,既加剧了传统化石能源的枯竭,又因化石能源的大量使用引发了一系列环境问题。在碳达峰、碳中和目标的时代背景下,为了实现可持续发展,加速新型储能技术的规模化应用,推动用能高效化、低碳化和绿色化发展至关重要^[1]。在众多储能器件中,超级电容器因循环寿命长、充放电速率快、功率密度高、环境适应性强等优势受到广泛关注^[2]。电极作为超级电容器最核心的组成部分,是评价超级电容器储能性能的关键^[3]。研究开发高性能电极材料是提升超级电容器能量密度的有效途径之一。

生物质资源丰富、价格低廉、孔隙结构丰富、

环境友好,以生物质为前驱体制备多孔碳材料,既能解决生物质废弃物处理难题,减轻环境污染,又能显著降低成本,具有良好的经济价值与环境效益^[4]。近年来,用于制备生物质基碳材料的原料种类日益增多,如玉米秸秆^[5]、核桃壳^[6]、动物粪便^[7]、微生物^[8-9]等。选择不同的碳化方法和活化方法可以制备出不同微观结构的碳材料。通常来说,生物质基碳材料的比电容主要取决于孔径分布和比表面积,但更大的比表面积并不意味着电容性能的提升^[10]。为了进一步提高比电容,在生物质基碳材料中掺杂杂原子是一种有效方法^[11]。杂原子掺杂能够提供更多的活性位点,从而增强氧化还原反应、增加碳材料表面对电解质的润湿性、提高电子传输速率等^[12]。

氮是应用最广泛、研究最多的掺杂元素,相比

于其他原子,氮原子的原子半径最接近碳原子,但又具有与碳原子不同的电子构型,更容易置换碳原子,可以在调节生物质基碳材料微观性质的同时保持氮原子固有性质^[13]。目前,氮元素掺入生物质基碳材料的方式可分为内源氮掺杂和外源氮掺杂。外源氮掺杂通过引入外部氮源(如尿素、三聚氰胺、硫脲)实现氮元素的掺入,通过控制氮源用量调节生物炭的碳氮比^[14]。例如,LIU等^[15]在稻壳中加入外源氮剂乙二醇四乙酸铁钠水合物制备了氮掺杂类石墨烯纳米片。高氮含量(5.02%)的样品 RNGN800-1:1 表现出良好的导电性和较大的比表面积(1 130 m²/g)。此外,当组装成对称电容器时,RNGN800-1:1 具有出色的长期循环性(25 000 次循环后仍保持 94.77%)。

内源氮掺杂适用于含氮量较高的生物质,在惰性气氛下高温热解以合成氮掺杂碳材料^[16]。内源氮掺杂生物炭的核心在于利用生物质自身含氮组分实现氮的原位掺杂。常见原料包括动物粪便、富氮植物及微生物菌体等。例如,WANG等^[17]以含有多种碱金属元素及氮元素的橙皮作为碳源和活化剂与木粉混合,通过一步碳化,成功将原料转化为氮掺杂多孔碳,且产率极高。

藻类生物质是一类常见的富氮生物质且可通过调节营养组分调控氮含量,实现内源氮掺杂^[18]。TIAN 课题组^[19]将浒苔冷冻干燥后热解得到比表面积为 450 m²/g 的生物炭,在 6 mol/L KOH 中,700 °C 条件下制备的生物炭在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 234 F/g。由于其天然杂原子和独特的分层纳米孔提供了赝电容,并为电解质离子扩散提供了活性位点,在 2 000 次循环后电容保持率为 95%,具有优异的循环稳定性。富氮生物质含氮量较高,但热解过程中部分氮会以挥发分形式流失。外部氮源可在热解中提供额外的氮,补偿流失并促进内源氮掺杂。因此,通过内源氮与外源氮的协同作用,能够实现更高含量的氮掺杂。

本研究选择海藻羊栖菜作为碳源,同时加入外源氮剂尿素,内源氮协同外源氮进行氮掺杂,通过一步碳化活化法制备了海藻基多孔碳材料。通过优化尿素用量和碳化温度,获得了高比表面积和发达孔隙结构的多孔碳材料。系统研究了所制备的多孔碳作为电极材料在三电极体系和组装的电容器件中的电化学性能。

1 实验与方法

1.1 实验材料

羊栖菜购自浙江舟山港海域,氢氧化钾(KOH)购自上海麦克林生化科技有限公司,无水硫酸钠(Na₂SO₄)购自上海阿拉丁生化科技公司。其他试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,所用试剂均为分析纯,并直接用于实验研究。

1.2 海藻基碳材料的制备

称取质量比为 1.0:0.5 的羊栖菜与 KOH,并与一定质量的尿素共同置于研钵中研磨均匀,随后将混合物转移至坩埚中,在管式炉内进行碳化处理。在 N₂ 保护气氛下,以 5 °C/min 的升温速率升温至 700 °C,保温 2 h。将样品自然冷却至室温,加入 150 mL 2 mol/L 的盐酸溶液,搅拌 24 h 后去除多余的活化剂,再用去离子水反复洗涤至中性,在 105 °C 烘箱中干燥至恒重,充分研磨得到粉末状的氮掺杂碳材料(YNCs)。样品命名为 YN_xC-*T*,其中 *x* 为羊栖菜与尿素的质量比,*x*=1、2、4; *T* 为碳化温度,*T*(°C)=650、700、750、800。

1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM,捷克 TESCAN 公司, MIRA)观察样品形貌;使用元素分析仪(EA,美国赛默飞世尔科技有限公司,FlashSmart)进行元素分析;通过比表面积及孔径分析仪(BET,北京贝士德仪器科技有限公司, BSD-PM2)测定比表面积和孔径分布;利用 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司, SmartLab)和拉曼光谱仪(Ram,美国赛默飞世尔科技有限公司, DXR)分析材料的晶体结构;借助 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技有限公司, Nexsa)表征材料表面化学性质。

1.4 电极的制备及性能测试

将 YNCs、聚偏二氟乙烯(PVDF)以及导电炭黑按照质量比 8:1:1 混合,滴入适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮在研钵中研磨均匀,将大约 2 mg 的混浆均匀涂覆在镍片上,烘干并进行压片。通过循环伏安法(CV)、恒流充放电测试(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试海藻基碳材料的电化学性能。采用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司, CHI760E)测试材料的电化学性能,使用蓝电测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司, CT3002A)评估组装的对称电容器的循环稳定性。

在三电极体系中,以 6 mol/L KOH 溶液为电解液, Hg/HgO 电极为参比电极, Pt 电极为对电极。质量比电容的计算公式如下:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中: C 为三电极体系的质量比电容, F/g; I 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; ΔV 为电压窗口, V; m 为单电极片上的活性物质质量, g。

在两电极体系中,由纽扣电池正极壳、负极壳、2 个负载同等质量活性物质的电极片、隔膜、垫片和弹片组成对称电容器,电解液选择 6 mol/L KOH 和 1 mol/L Na_2SO_4 。对称电容器的质量比电容计算公式如下:

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

式中: C_s 为两电极体系中单电极的质量比电容, F/g。

对称电容器的能量密度和功率密度计算公式

如下:

$$E = \frac{C_s(\Delta V)^2}{2 \times 3.6} \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad (4)$$

式中: E 为能量密度, $\text{W} \cdot \text{h/kg}$; P 为功率密度, W/kg 。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

通过 SEM 对 $\text{YN}_1\text{C-700}$ 的形貌进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a)可以看出, $\text{YN}_1\text{C-700}$ 整体呈现不规则的块状结构,表面粗糙, KOH 的刻蚀作用使样品有明显凹陷,可观察到大孔分布。图 1(b)与图 1(c)进一步表明材料内部孔隙相互交错、连通,形成网络状结构。丰富的孔道结构能够为电化学反应提供更多的化学活性位点,从而提高电极材料在电解质中的润湿性,更有利于提高电极材料的比电容^[20]。

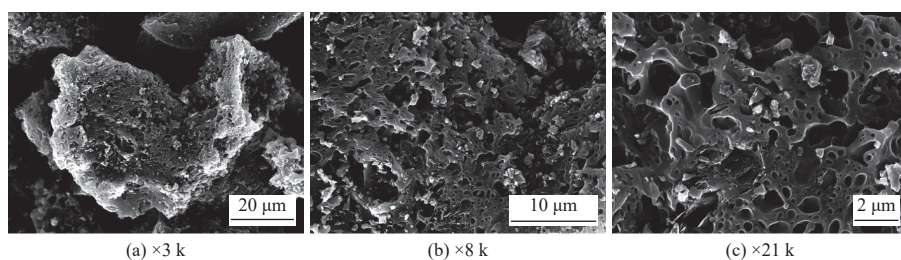


图 1 在不同放大比例下 $\text{YN}_1\text{C-700}$ 的形貌图

Fig. 1 Morphology images of $\text{YN}_1\text{C-700}$ at different magnification ratios

2.2 XRD 和拉曼分析

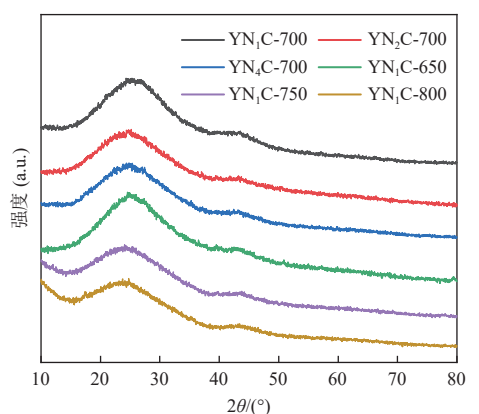
氮掺杂多孔碳的 XRD 结果如图 2(a)所示。所有的样品均在 23° 附近出现宽峰,对应石墨碳的(002)晶面,在 43° 附近出现低强度的衍射峰,对应石墨碳的(100)晶面,表明其为无定形碳^[21]。 $\text{YN}_1\text{C-750}$ 和 $\text{YN}_1\text{C-800}$ 在小角度区域出现显著增强的峰值,表明样品中存在高密度的微孔^[22]。

利用拉曼光谱对 $\text{YN}_x\text{C-T}$ 的石墨化程度进行分析。如图 2(b)所示,所有样品均在 1350 cm^{-1} (D 峰)和 1590 cm^{-1} (G 峰)附近存在 2 个强峰。D 峰反映碳材料中的缺陷或无序程度, G 峰由碳材料中 sp^2 杂化碳原子在面内的拉伸振动引起^[23]。D 峰和 G 峰的相对强度比(I_D/I_G)反映碳材料的石墨化程度, I_D/I_G 比值越大,表明其石墨化程度越低^[24]。随着尿素用量的改变, I_D/I_G 比值未发生明显变化,说明尿素用量对 I_D/I_G 比值的影响较小。当碳化温度由 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $750\text{ }^\circ\text{C}$, I_D/I_G 比值从

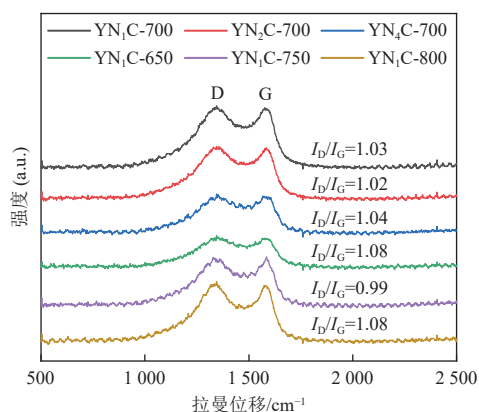
1.08 降低至 0.99。由此可见,高温碳化有利于促进碳材料的结构取向有序性,提高石墨化程度。然而 $\text{YN}_1\text{C-800}$ 的 I_D/I_G 比值升高到 1.08,表明其具有最多的缺陷。

2.3 BET 比表面积及孔径分析

使用 BET 研究具有分级孔隙结构的碳材料的比表面积和孔径分布,可以有效表明孔隙结构与电化学性能之间的关系。如图 3(a)所示,根据国际分类标准(IUPAC),所有样品的氮气吸附-脱附等温线为 I 型和 IV 型等温线与磁滞回线的结合,表明样品同时存在微孔与介孔的分级孔结构。孔径分布曲线表明了碳材料中存在介孔和微孔,孔径范围为 $0.35\sim 10.00\text{ nm}$ 。低压($P/P_0 < 0.1$)条件下的氮气吸脱附等温线趋向于垂直线,表明碳材料中存在微孔结构^[25]。材料中微孔、介孔和大孔的存在有利于提高电化学性能,其中微孔提供更大的比表面积和孔容,增加电荷积累位点^[26],介



(a) XRD 图谱



(b) 拉曼图谱

图2 YN_xC-T的XRD图谱、拉曼图谱

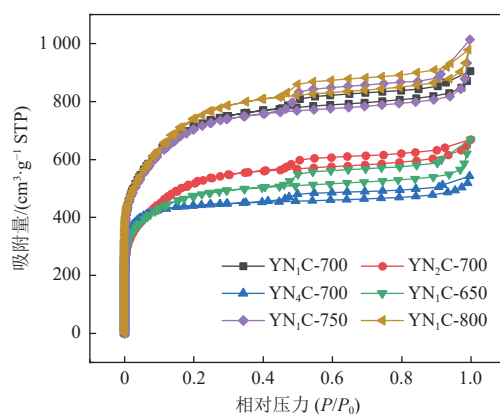
Fig. 2 XRD patterns and Raman spectra of YN_xC-T

孔和大孔为电解质离子提供更宽的扩散通道,促进离子的快速扩散。同时,在较高相对压力区域($0.9 < P/P_0 < 1$)观察到氮气吸脱附等温线存在向上弯曲的尾部,表明碳材料存在大孔^[27]。

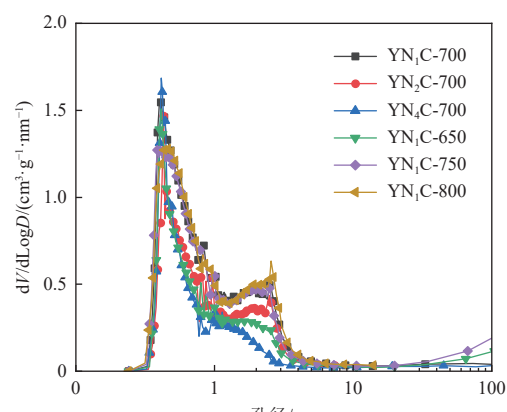
由表1可知,制备的海藻基碳材料中,YN₁C-700 具有较大的比表面积($2\,371.07\text{ m}^2/\text{g}$)。较大的比表面积以及分级多孔结构有利于电解质渗透、离子吸附和电荷积累,能够有效提高电荷的存储能力,使其成为理想的超级电容器电极材料。

2.4 XPS 分析

通过 XPS 分析 YN₁C-700 表面官能团的类型。图 4(a)为 YN₁C-700 的 XPS 全谱图,285.1、400.1 和 533.1 eV 处的 3 个特征峰分别对应于 C 1s、N 1s 和 O 1s^[28],碳材料中 C、N、O 元素的含量百分比分别为 83.42%、4.40%、12.18%。由图 4(b)可知, C 1s 峰经过分峰拟合可得到 4 个峰: C—C(约 284.8 eV)、C—O/C—N(约 286.4 eV)、C=O(约 288.4 eV)和—COOH(约 290.6 eV)^[29]; O 1s 经过分峰拟合得到 2 个特征峰: C=O、C—O^[30],对应的结合能分别为 531.8 eV 和 533.4 eV。



(a) 吸脱附等温线



(b) 孔径分布图

图3 YN_xC-T的氮气吸脱附等温线和孔径分布图

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of YN_xC-T

表1 YN_xC-T的比表面积及孔容数据表

Table 1 Specific surface area and pore volume data of YN_xC-T

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
YN ₄ C-700	1 388.98	0.66	0.14
YN ₂ C-700	1 742.31	0.79	0.53
YN ₁ C-700	2 371.07	1.07	0.66
YN ₁ C-650	1 545.32	0.70	0.35
YN ₁ C-750	2 336.53	1.06	0.66
YN ₁ C-800	2 494.48	1.12	0.81

图 4(c)为 N 1s 的精细谱图,在结合能 398.3、400.3、402.2 和 404.6 eV 处发现 4 个峰,分别为吡啶-氮(N-6)、吡咯-氮(N-5)、石墨-氮(N-Q)和氧化-氮(N-X)。早期研究证实, N-Q 可以提供正电荷并作为电子受体,有利于在充放电过程中增强碳电极的导电性^[31]。N-Q 和 N-X 会加速电解质和电极界面的电荷转移,进一步提高电化学性能。

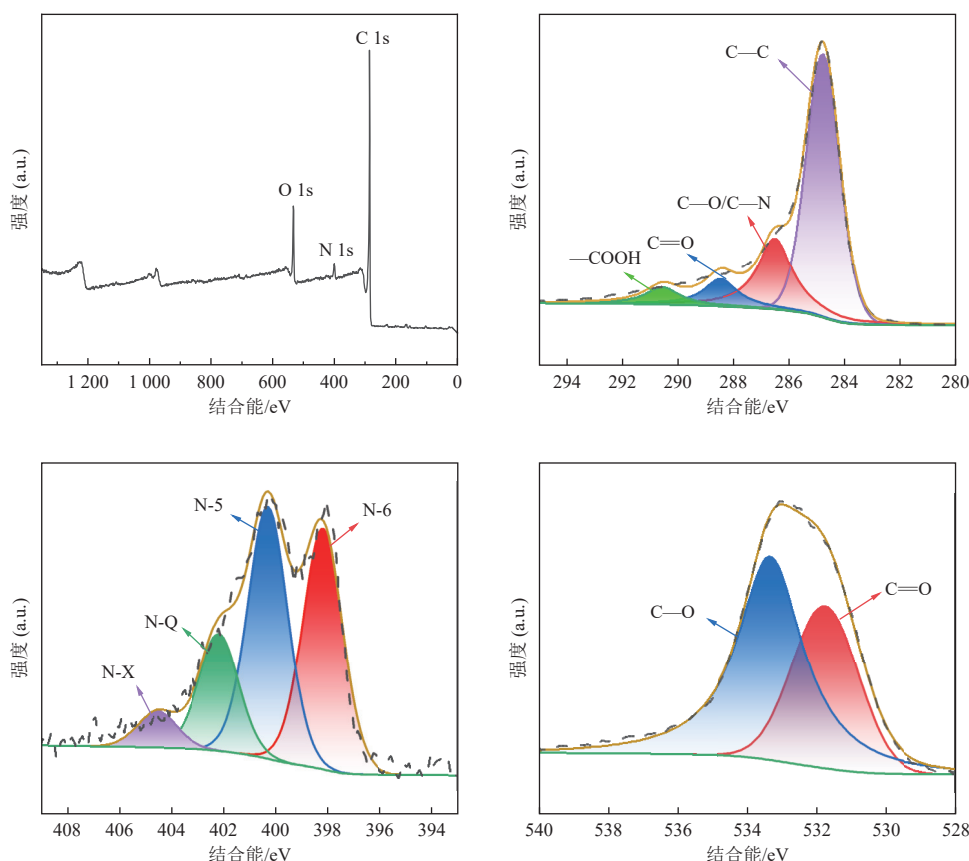


图 4 YN₁C-700 的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of YN₁C-700

N-6 和 N-5 与 sp^2 碳原子结合可以为碳结构体系贡献更多的孤对电子, 促进氧化还原反应, 从而增加比电容^[32]。N-5 可通过 2 种路径发生氧化还原反应: 一是质子转移, 二是提供孤对电子。N-5 上的孤对电子会参与碳结构的离域 π 电子体系, 为碳材料的整体 π 体系贡献 2 个 π 电子。N-6 能通过孤对电子或质子中的一种路径发生单向氧化还原反应。N-6 通常与碳晶格边缘或缺陷处的 2 个碳原子结合, 为 π 体系贡献 1 个 π 电子。这种孤对电子的参与可增强体系稳定性, 从而提升碳材料的电子特性与反应活性^[33]。YN₁C-700 的 N 1s 谱图中 N-6 和 N-5 相对含量较高, 进一步强化了超级电容器的电容性能。

2.5 电极材料的电化学性能

在三电极体系下, 以 6 mol/L KOH 溶液为电解质, 电位窗口设置为 -1.0 V 至 0 V, 研究了在不同掺氮比和碳化温度下碳材料的电化学性能, 结果如图 5 所示。在图 5(a) 中, 在 10 mV/s 的扫描速率下, 所有样品的 CV 曲线均呈现近似对称的矩形, 这表明电化学反应主要由双电层电容主导。此外, 在 YN_xC-T 的 CV 曲线中可以看到一个

微弱的驼峰, 这是含氮和含氧官能团引起的赝电容所致^[34]。

通过 GCD 测试进一步分析了所有样品的比电容。从图 5(b) 可以看出, 所有样品的 GCD 曲线均呈现类似等腰三角形的形状, 表明其具有高度可逆的充放电行为, 进一步证明了良好的电容性能。在 0.5 A/g 的电流密度下, 不同碳化温度样品 YN₁C-650、YN₁C-700、YN₁C-750、YN₁C-800 对应比电容分别为 234.7、307.9、287.5、259.6 F/g。在 0.5 A/g 的电流密度下, 随着尿素用量的提高, 比电容由 196.6 F/g 提升至 307.9 F/g。YN₁C-700 具有最大的 CV 曲线面积和最长的放电时间, 比电容最大。综合上述分析, 主要原因是 YN₁C-700 材料具有良好的比表面积、丰富的孔隙结构和合适的氮含量。图 5(c) 展示了 YN₁C-700 在不同扫描速率下的 CV 曲线。随着扫描速率的增加, 曲线仍保持较好的矩形形状, 证明其具有良好的双电层电容行为。由图 5(d) 可以看出, YN₁C-700 在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 307.9 F/g, 即使在 20 A/g 的高电流密度下仍能保持 66.9% 的比电容 (206 F/g), 表明其具有良好的倍率性能。

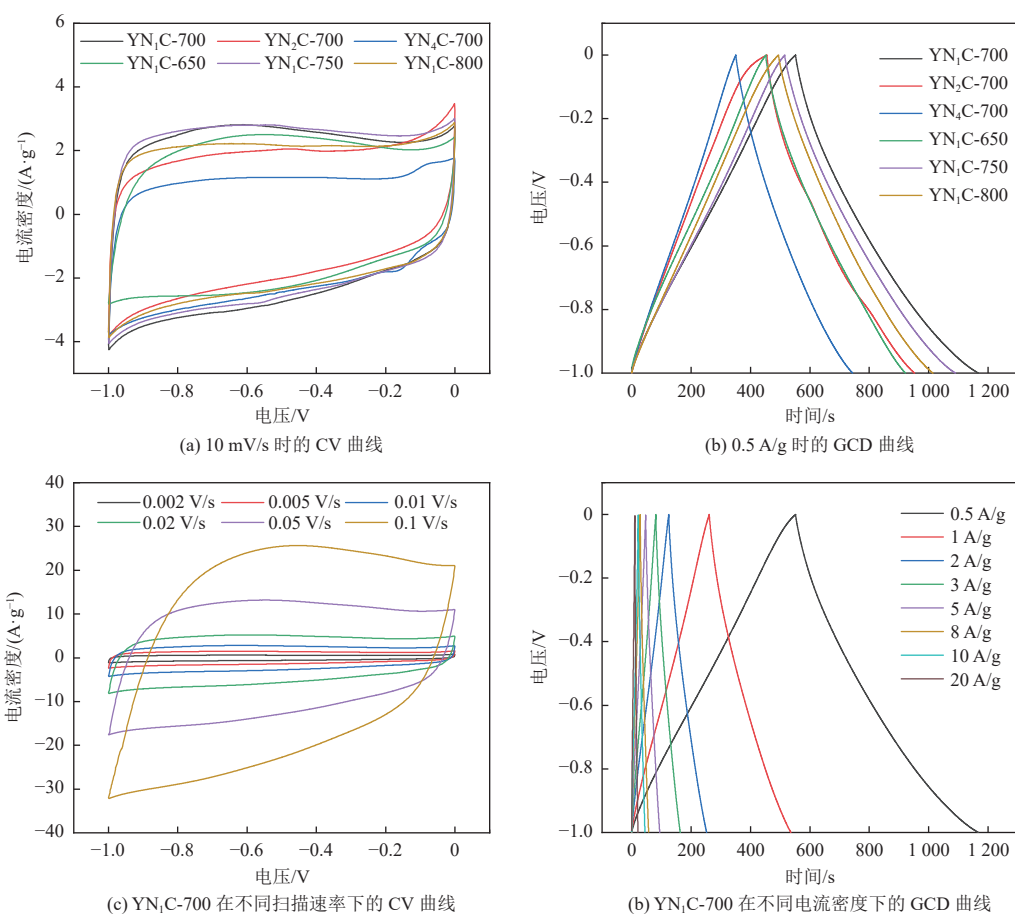


图 5 $\text{YN}_i\text{C-T}$ 在三电极体系中的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of $\text{YN}_i\text{C-T}$ in a three-electrode system

图 6 展示了所有样品的 Nyquist 图, 在高频区域呈现半圆, 在低频区域呈现直线, 右侧插图为高频区域的放大图。 $\text{YN}_1\text{C-650}$ 的半圆最大, 离子转移速率较低。其他所有样品高频区半圆直径较小, 表明电荷转移电阻较低, 离子转移速率较快, 低频区直线接近垂直线, 表明样品具有良好的双电层电容行为和优异的离子扩散能力。高频区域

的半圆直径和截距分别表示电荷转移电阻(R_{ct})和串联电阻(R_s)。在低频区域, 45° 短对角线的斜率表示 Warburg(W)阻抗, 它与电解质离子向材料孔隙中的扩散有关。对 EIS 数据进行拟合得到 R_{ct} 、 R_s 和 W , 相应数据见表 2。 $\text{YN}_1\text{C-700}$ 具有最小的 R_{ct} , 表明其具有较高的离子电导率和更快速的离子扩散/传输速率。

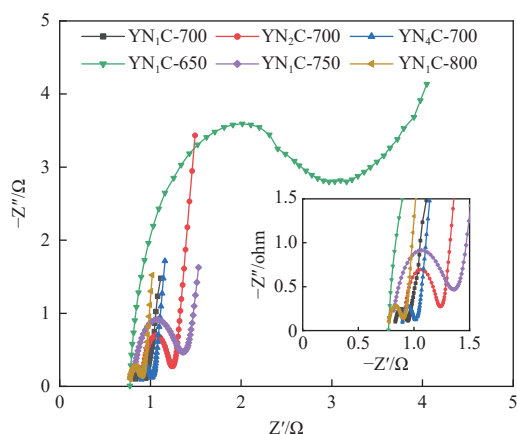


图 6 $\text{YN}_i\text{C-T}$ 的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of $\text{YN}_i\text{C-T}$

表 2 $\text{YN}_i\text{C-T}$ 的 R_s 、 R_{ct} 和 W

Table 2 R_s , R_{ct} , and W values of $\text{YN}_i\text{C-T}$

样品	R_s	R_{ct}	W	等效电路图
$\text{YN}_1\text{C-700}$	0.83	0.08	0.06	
$\text{YN}_2\text{C-700}$	0.91	0.28	0.04	
$\text{YN}_4\text{C-700}$	0.90	0.10	0.05	
$\text{YN}_1\text{C-650}$	0.81	0.49	1.38	
$\text{YN}_1\text{C-750}$	0.80	0.49	0.18	
$\text{YN}_1\text{C-800}$	0.77	0.11	0.06	

为了探究 $\text{YN}_1\text{C-700}$ 在 KOH 和 Na_2SO_4 水性电解质中的实际应用, 分别以 6 mol/L KOH 和

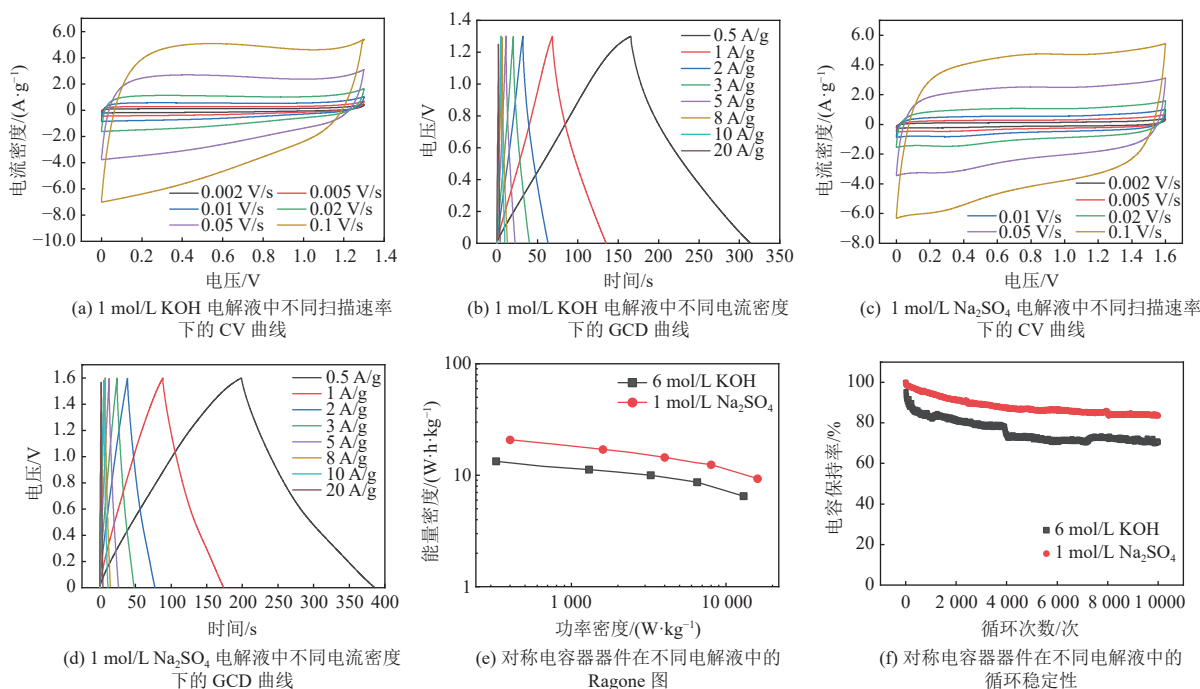


图 7 YN₁C-700 组装对称电容器的电化性能

Fig. 7 Electrochemical performance of YN₁C-700 assembled symmetric supercapacitors

1 mol/L Na₂SO₄ 为电解液组装了对称电容器,其电化性能结果如图 7 所示。通过 CV 测试确定在 KOH 电解质中对称电容器的电压窗口为 1.3 V。通过不同扫描速率下 CV 曲线的形状可以看出,在低扫描速率和高扫描速率下, CV 曲线均呈现接近矩形的相似形状,表明其具有良好的电容性能,在实际应用中表现良好。在不同电流密度下,放电曲线和充电曲线之间保持良好的对称性,这表明充电时间与放电时间接近,证明了器件具有优异的电化学可逆性和良好的库仑效率。进一步探究对称超级电容器的能量密度和功率密度。在 KOH 电解质中, YN₁C-700 器件在 13.37 W·h/kg 的能量密度下,功率密度为 325.0 W/kg。经过 10 000 次充放电循环后,电容保持率仅为 70.45%。这可能是由于 KOH 的强碱性环境诱导碳表面含氧官能团的不可逆氧化,破坏电极界面,使活性位点失活^[35]。并且在连续的充放电过程中,部分碳骨架会被 KOH 腐蚀,孔隙结构坍塌^[36],阻碍离子的传输,电荷存储能力下降,导致循环稳定性降低。

为了使组装的电容器器件在具有较高的能量密度与功率密度的同时进一步提高其循环稳定性,使用 Na₂SO₄ 电解质组装了对称电容器,测试电压窗口可扩展至 1.6 V, YN₁C-700 器件在 20.78

W·h/kg 的能量密度下,功率密度为 400.0 W/kg,在生物质基碳材料中处于较高的水平(表 3)。在 5 A/g 的电流密度下,经过 10 000 次充放电循环后,电容保持率为 83.67%,表明 YN₁C-700 具有良好的循环稳定性。因此,目前的电极材料作为高

表 3 生物质基碳材料的能量密度与功率密度总结

Table 3 Summary of energy density and power density of biomass-based carbon materials

生物质	电解液	功率密度/ (W·kg ⁻¹)	能量密度/ (W·h·kg ⁻¹)	参考文献
榛子	6 mol/L KOH	300.4	11.40	[37]
核桃壳	6 mol/L KOH	250.0	4.98	[38]
马铃薯淀粉	6 mol/L KOH	200.0	7.60	[39]
青萝卜	6 mol/L KOH	247.5	9.20	[40]
玫瑰茄果	2 mol/L KOH	225.0	13.10	[41]
樟树	6 mol/L KOH	250.0	12.50	[42]
洋葱皮	1 mol/L Na ₂ SO ₄	150.0	17.00	[43]
椰子壳	0.5 mol/L Na ₂ SO ₄	120.0	14.70	[44]
羊栖菜	1 mol/L Na ₂ SO ₄	400.0	15.90	[45]
荔枝皮	1 mol/L Na ₂ SO ₄	400.1	15.36	[46]
羊栖菜	6 mol/L KOH	325.0	13.37	本研究
羊栖菜	1 mol/L Na ₂ SO ₄	400.0	20.78	本研究

效安全的储能组件,在水性电解质的实际应用中展现出较大的潜力。

3 结 论

本研究以富氮海藻羊栖菜为碳源,结合 KOH 活化与尿素氮掺杂,通过一步碳化法制备了氮掺杂多孔碳材料。采用“内源+外源”氮掺杂策略可有效调控材料的孔隙结构与表面化学性质,进而优化其电容行为。海藻基掺氮碳材料用于超级电容器电极的研究对实现海藻资源化利用及绿色储能也具有重要意义。

结果表明,在碳化温度为 700 °C、羊栖菜与尿素质量比为 1 : 1 条件下所制备的 YN₁C-700 样品,在三电极体系中表现出最优的比电容,在 0.5 A/g 的电流密度下比电容为 307.9 F/g。以其组装的对称超级电容器在 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中,能量密度达 20.78 W·h/kg,功率密度为 400.0 W/kg,且在 10 000 次循环后仍保持 83.67% 的电容,显示出良好的实际应用潜力。

未来研究方向可进一步拓展:其一,重点探究外源氮对海藻内源氮掺杂过程的协同强化机制,实现更高含量的氮掺杂,进一步提升材料的电化学性能,推动海藻资源的高值化与绿色储能应用;其二,当前研究聚焦水性电解液体系,后续可尝试与有机电解液、固态电解质结合,开发适应高电压、宽温度范围的超级电容器,满足车载储能、柔性电子等场景需求。

参考文献 (References) :

- [1] ZHAO Yang, CHEN Pei, TAO Sixu, et al. Nitrogen/oxygen Co-doped carbon nanofoam derived from bamboo fungi for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228835.
- [2] LAMBA P, SINGH P, SINGH P, et al. Recent advancements in supercapacitors based on different electrode materials: Classifications, synthesis methods and comparative performance[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 103871.
- [3] CUONG D V, MATSAGAR B M, LEE M, et al. A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111029.
- [4] GOPALAKRISHNAN A, BADHULIKA S. Effect of self-doped heteroatoms on the performance of biomass-derived carbon for supercapacitor applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 480: 228830.
- [5] REN Bo, WANG Xiao'e, ZHANG Xin, et al. Designed formation of hierarchical core-shell NiCo₂S₄@NiMoO₄ arrays on cornstalk biochar as battery-type electrodes for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 937: 168403.
- [6] 周凌风, 李腾, 张娱, 等. 铜氮共掺杂生物炭活化过一硫酸盐降解盐酸四环素的研究 [J]. *能源环境保护*, 2025, 39(2): 95-108.
ZHOU Lingfeng, LI Teng, ZHANG Yu, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by peroxymonosulfate activation using Cu/N Co-doped biochar[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(2): 95-108.
- [7] 唐雨菲, 宋佳诚, 郭宇航, 等. 有机固废制备生物炭材料及应用 [J]. *能源环境保护*, 2025, 39(3): 27-39.
TANG Yufei, SONG Jiacheng, GUO Yuhang, et al. Preparation and applications of biochar materials from organic solid waste[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(3): 27-39.
- [8] LIU Zhanglin, HU Jinguang, SHEN Fei, et al. Trichoderma bridges waste biomass and ultra-high specific surface area carbon to achieve a high-performance supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 497: 229880.
- [9] ZHANG Kejing, LIU Mingren, SI Mengying, et al. Polyhydroxyalkanoate-modified bacterium regulates biomass structure and promotes synthesis of carbon materials for high-performance supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1732-1742.
- [10] HUANG Yuancheng, TANG Zheng, ZHOU Siyu, et al. Renewable waste biomass-derived carbon materials for energy storage[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2022, 55(31): 313002.
- [11] LI Wei, ZHANG Wenhui, XU Ying, et al. Heteroatom-doped lignin derived carbon materials with improved electrochemical performance for advanced supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154829.
- [12] 李艳玲, 卓振, 池亮, 等. 氮掺杂生物炭的制备与应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3720-3735.
LI Yanling, ZHUO Zhen, CHI Liang, et al. Research progress on preparation and application of nitrogen-doped biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3720-3735.
- [13] RUAN Guanbiao, YANG Yuehong, PENG Xiaoling, et al. A review of the current status of nitrogen self-doped biochar applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(1): 115291.
- [14] 王动尘一, 朱来英, 刘深丽, 等. 氮掺杂生物炭的制备及其净化处理水体中抗生素污染物的研究进展 [J]. *现代化工*, 2024, 44(11): 38-42+47.
WANG Dongchenyi, ZHU Laiying, LIU Shenli, et al. Advances on production of N-doped porous biochar and its application in treating with antibiotics pollutants in wastewater[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(11) : 38-42+47.

- [15] LIU Pengfei, GU Caiting, ZHANG Long, et al. Rice husk-derived nitrogen-doped graphitic carbon/graphene nanosheets self-assembly for high-performance supercapacitors with chemical blowing method[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 222: 119705.
- [16] 李宇明, 刘梓烨, 张启扬, 等. 氮掺杂碳材料的制备及其在催化领域中的应用 [J]. *化工学报*, 2021, 72(8): 3919–3932.
LI Yuming, LIU Ziyue, ZHANG Qiyang, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon materials and their applications in catalysis[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(8): 3919–3932.
- [17] WANG Chao, WANG Hanwei, DANG Baokang, et al. Ultrahigh yield of nitrogen doped porous carbon from biomass waste for supercapacitor[J]. *Renewable Energy*, 2020, 156: 370–376.
- [18] YUAN Chuan, LI Chenchen, CHENG Xiaoxue, et al. Study on low-temperature dry distillation characteristics and product distribution of algal-derived bio-oils[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 338: 126528.
- [19] TIAN Zhongwei, XIANG Min, ZHOU Jicheng, et al. Nitrogen and oxygen-doped hierarchical porous carbons from algae biomass: Direct carbonization and excellent electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 225–233.
- [20] FU Jiemei, CHEN Yi, MA Rui, et al. Microwave-modulated graded porous carbon for supercapacitors: Pore size matching and operating voltage expansion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 673: 163–177.
- [21] CHU Qian, CHEN Zhizhou, CUI Changyu, et al. Jackfruit waste derived oxygen-self-doped porous carbon for aqueous Zn-ion supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 629: 235931.
- [22] SHANG Zhen, AN Xingye, ZHANG Hao, et al. Houttuynia-derived nitrogen-doped hierarchically porous carbon for high-performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2020, 161: 62–70.
- [23] SENTHIL C, PARK J W, SHAJI N, et al. Biomass seaweed-derived nitrogen self-doped porous carbon anodes for sodium-ion batteries: Insights into the structure and electrochemical activity[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 286–295.
- [24] YING Keke, GAO Zhen, CHEN Sheng, et al. Reconfigurable massive MIMO: Harnessing the power of the electromagnetic domain for enhanced information transfer[J]. *IEEE Wireless Communications*, 2024, 31(3): 125–132.
- [25] KARVE V V, ESPÍN J, ASGARI M, et al. N-containing carbons derived from microporous coordination polymers for use in post-combustion flue gas capture[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(21): 2212283.
- [26] WANG Xin, XU Yiwei, LI Yahui, et al. Rapid detection of cadmium ions in meat by a multi-walled carbon nanotubes enhanced metal-organic framework modified electrochemical sensor[J]. *Food Chemistry*, 2021, 357: 129762.
- [27] ZHANG Jinhao, CHEN Hou, BAI Jiabao, et al. N-doped hierarchically porous carbon derived from grape marcs for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157207.
- [28] LI Yunchao, SUN Yangkai, LI Hanming, et al. High nitrogen-oxygen dual-doped three-dimensional hierarchical porous carbon network derived from Eriochloa sinensis for advanced supercapacitors[J]. *Energy*, 2023, 270: 126942.
- [29] CHEN Mao, YUAN Chuan, CAO Bin, et al. Synthesis of floral spherical porous carbon materials from heavy bio-oil for efficient green energy storage[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025, 195: 106747.
- [30] LI Hongping, XIE Guiming, YANG Lanwen, et al. Nanoarchitectonics of fulvic acid based oxygen-rich hierarchical porous carbon with high specific surface area as supercapacitor electrodes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 301: 127567.
- [31] YU Dengfeng, CHEN Chong, ZHAO Gongyuan, et al. Biowaste-derived hierarchical porous carbon nanosheets for ultrahigh power density supercapacitors[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(10): 1678–1685.
- [32] LI Qinglu, TANG Ruihua, ZHOU Hao, et al. A high-performance and flexible electrode film based on bacterial cellulose/polypyrrole/nitrogen-doped graphene for supercapacitors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 311: 120754.
- [33] EJAZ A, JEON S. The individual role of pyrrolic, pyridinic and graphitic nitrogen in the growth kinetics of Pd NPs on N-rGO followed by a comprehensive study on ORR[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(11): 5690–5702.
- [34] CHEN Mao, NI Guosong, EL KHODARY S A, et al. Nanoflower porous carbon derived from bio-oils with enhanced supercapacitors by thermoplastic temperature control[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 198: 107883.
- [35] YANG Kai, FAN Qingwen, SONG Chaoyun, et al. Enhanced functional properties of porous carbon materials as high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. *Green Energy and Resources*, 2023, 1(3): 100030.
- [36] MA Mengyue, ZHANG Jiaqi, HUAN Yu, et al. 3D stack tubular mesoporous carbon derived from discarded sesame capsule shells for high-performance supercapacitors[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 131: 109562.
- [37] LI Huimin, MA Yufan, WANG Yan, et al. Nitrogen enriched high specific surface area biomass porous carbon: A promising electrode material for supercapacitors[J]. *Renewable Energy*, 2024, 224: 120144.
- [38] HU Jiarong, ZHOU Jiawei, JIA Yuxin, et al. Cu-modified biomass-derived activated carbons for high performance supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(2): 412–421.
- [39] WANG Fangping, LIAO Tao, HU Sijiang, et al. Effects of

- binder content on potato starch-derived porous carbon microspheres for high-performance supercapacitors[J]. [Journal of Energy Storage](#), 2024, 91: 112081.
- [40] GAO Yuan, SUN Ruixuan, LI Aimin, et al. In-situ self-activation strategy toward highly porous biochar for supercapacitors: Direct carbonization of marine algae[J]. [Journal of Electroanalytical Chemistry](#), 2021, 882: 114986.
- [41] HAMOUDA H A, CUI Shuzhen, DAI Xiuwen, et al. Synthesis of porous carbon material based on biomass derived from hibiscus sabdariffa fruits as active electrodes for high-performance symmetric supercapacitors[J]. [RSC Adv](#), 2021, 11(1): 354–363.
- [42] HAO Jiayi, WANG Bixia, XU Hui, et al. Interfacial regulation of biomass-derived carbon towards high-performance supercapacitor[J]. [Journal of Energy Storage](#), 2024, 86: 111301.
- [43] GOPALAKRISHNAN A, BADHULIKA S. From onion skin waste to multi-heteroatom self-doped highly wrinkled porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitor device[J]. [Journal of Energy Storage](#), 2021, 38: 102533.
- [44] WANG Junlong, ZHANG Qi, DENG Meigen. Eco-friendly preparation of biomass-derived porous carbon and its electrochemical properties[J]. [ACS Omega](#), 2022, 7(26): 22689–22697.
- [45] YUAN Chuan, CHENG Xiaoxue, EL KHODARY S A, et al. Self-sourced nitrogen doping hierarchical porous carbon materials from algae-derived bio-oil distillation residues for high-performance supercapacitors[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2025, 516: 164036.
- [46] WANG Yuanyuan, DONG Xingshen, XIA Yingjing, et al. N/O co-doped litchi peel derived porous carbon materials for supercapacitors[J]. [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#), 2025, 198: 112472.