

# 高分子材料衍生多孔碳的制备及其电化学性能研究

尚浩然, 陆露, 叶向荣\*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华  
Email: 921259852@qq.com, \*yxr@zjnu.cn

收稿日期: 2021年2月1日; 录用日期: 2021年2月17日; 发布日期: 2021年2月25日

---

## 摘要

为了制备出适合有机电解液的多孔碳材料, 提高其电化学性能, 本文利用高分子作为碳源, 葡萄糖作为诱导剂, 通过KOH活化, 制备出3D交联多孔碳材料。通过XRD、拉曼、XPS、SEM等方法对其进行表征。组装成超级电容器, 通过电化学测试表明, 在 $1 \text{ A g}^{-1}$ 下具有较高的比电容。在 $20 \text{ A g}^{-1}$ 的电流密度下循环10,000次, 还有66.2%的电容保持率。此外, 在 $10 \text{ A g}^{-1}$ 的高电流密度下, 具有较小的电容衰减。

## 关键词

高分子, 葡萄糖, 超级电容器, 比表面积

---

# Preparation and Electrochemical Properties of Porous Carbon Derived from Polymer Materials

Haoran Shang, Lu Lu, Xiangrong Ye\*

College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang  
Email: 921259852@qq.com, \*yxr@zjnu.cn

Received: Feb. 1<sup>st</sup>, 2021; accepted: Feb. 17<sup>th</sup>, 2021; published: Feb. 25<sup>th</sup>, 2021

---

\*通讯作者。

文章引用: 尚浩然, 陆露, 叶向荣. 高分子材料衍生多孔碳的制备及其电化学性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(2): 143-150. DOI: 10.12677/ms.2021.112019

## Abstract

In order to prepare porous carbon material suitable for organic electrolyte and improve its electrochemical performance, this paper used polymer as carbon source and glucose as inducer, and prepared 3D cross-linked porous carbon material through KOH activation. It was characterized by XRD, Raman, XPS and SEM. The supercapacitor was assembled and the electrochemical test showed that it had a high specific capacitance at  $1 \text{ A g}^{-1}$ . There is still capacitance retention of 66.2% at a current density of  $20 \text{ A g}^{-1}$  for 10,000 cycles. Furthermore at a high current density of  $10 \text{ A g}^{-1}$ , there is only a small capacitance attenuation.

## Keywords

Macromolecule, Glucose, Supercapacitor, Specific Surface Area

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

发展可持续和可再生能源已成为当今社会最重要的问题之一，近些年来，随着电动汽车，移动可穿戴设备等需求的不断提升和化石燃料的持续消耗，提高传统能源的利用率和拓展新能源应用范围的问题日益凸显[1]。现如今，在能量储存这一领域的研究发展迅速。这些设备的性能依赖于材料的特性，开发新型材料是能量转换和储存方面的核心所在[2]。例如引入可充电的锂离子电池。近年来，纳米材料受到广泛的关注，纳米材料在电化学储能领域也变得越来越重要[3]。

储能系统新材料的开发已经引起了极大的关注。在化石燃料有限的情况下，设计可持续的功能材料替代化石能源是一种既可行又有前景的方法[4]。超级电容器具有充放电时间更短，安全可靠，使用寿命更长，较高的功率密度，绿色环保等优点，已广泛应用于商业和工业领域[5]。从便携式消费电子产品，计算机存储备份系统，混合动力汽车和下一代全电动汽车，以及大工业规模的电力能源管理[6]。虽然超级电容器具有快速充放电、高的功率密度，但是其能量密度太低，所以制约了其商业化应用，根据能量密度公式： $E = 1/2CV^2$ ，提高材料的比电容和电压窗口都可以提升能量密度，但现在对超级电容器电解液的研究开发进行较慢，想要进一步提高超级电容器的能量密度，只有制备出与电解液相匹配的电极材料才能使能量密度到达最高[7]。

Nan 等人[8]利用葡萄糖为碳源，三聚氰胺为氮源，通过简单的水热反应结合冷冻干燥得到有机聚合物框架，并以此为自模板高温热解得到氮掺杂的葡萄糖基多孔碳微球，三电极体系下，测试结果显示样品在  $0.5 \text{ A/g}$  时比电容为  $280.8 \text{ F/g}$ ，在  $20 \text{ A/g}$  下电容仍保持 62.5%。在本项研究工作中，我们以聚乙烯醇(PVA)为碳源，以葡萄糖(Glucose)作为辅助碳源和诱导剂，以 KOH 作为活化剂，制备出一种交联三维多孔碳材料(PG)，通过表征发现材料具有很高的比表面积和适当的微孔结构。作为超级电容器的电极材料，组装成纽扣电池并进行电化学性能测试，发现其具有优异的电化学性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. PG 的制备

首先，称取 3 g 的聚乙烯醇置于烧杯中，加入 25 ml 去离子水，并加热至  $90^\circ\text{C}$  搅拌 2 h。并在  $110^\circ\text{C}$

下干燥 8 h, 之后置于管式炉中, 在氮气氛围下, 以  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  的速率升温至  $500^{\circ}\text{C}$  保持 2 h。得到的样品加入 KOH 溶液, 搅拌并干燥。然后置于管式炉中在氮气氛围下, 以  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  的速率升温至  $800^{\circ}\text{C}$  保持 2 h。得到的样品用稀盐酸和蒸馏水洗涤直至中性, 最后真空  $100^{\circ}\text{C}$  干燥 12 h 得到 PG 粉末。为了对比加入葡萄糖的量对样品的影响, 设置了不同质量比的聚乙烯醇和葡萄糖(1:0, 1:1 和 1:2)。将合成的碳材料总命名为 PGX, X 为聚乙烯醇和蛋白质质量比的第二个数值。

## 2.2. 材料的表征

分析样品的微观结构和成分特性通过扫描电镜(SEM, Model S-4800), 透射电镜(TEM, JEM-2100F), X 射线衍射(XRD, Smart APex II), X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)以及拉曼(Raman, Ranishaw RM1000,  $\lambda = 514\text{ nm}$ )来进行表征。分析样品在高温时候的分解过程通过热分析仪(TGA, STA449C), 升温速率为  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 在惰性气体的氛围中。

## 2.3. 电化学测试

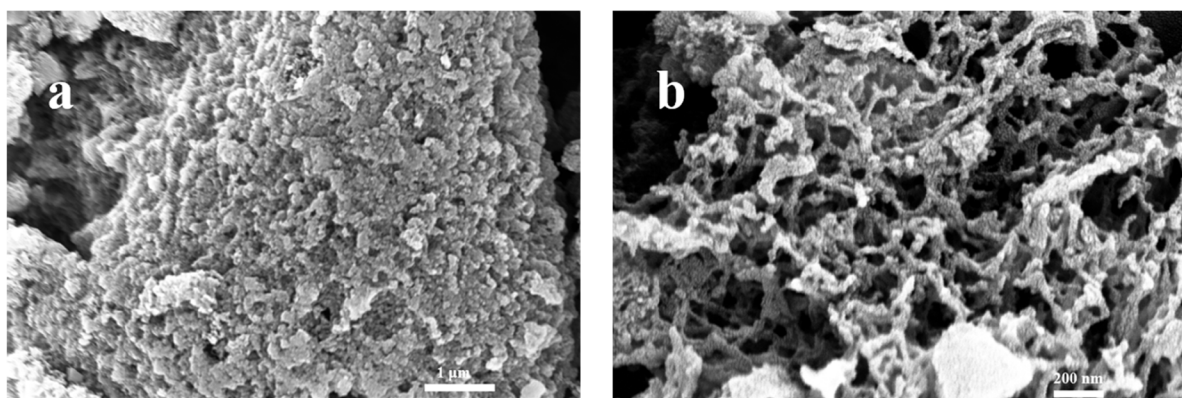
超级电容器电池的组装: 称取两片质量相同的电极片, 并放在一个样品袋中。运用切片机, 裁剪出直径为 18 mm 的隔膜。先是观察手套箱中的水氧含量是否低于 0.1 ppm, 若没有需等它自动净化至 0.1 ppm 以下, 或者通过洗气的方式, 净化至 0.1 ppm 以下。把隔膜、电极片转移至充满氮气的手套箱中进行组装。组装顺序为正极电机壳 - 钢片 - 电极片 - 隔膜 - 电极片 - 钢片 - 弹片 - 负极电池壳。电解液采用的是 1 M 的  $\text{TEABF}_4/\text{AN}$ , 滴加在电极片与隔膜之间, 并用电池封装机进行封装, 组装成 CR2025 型扣式电池。使用 CHI660E 电化学工作站进行循环伏安和交流阻抗测试。通过新威电池性能测试系统对电池进行恒流充放电测试测试。

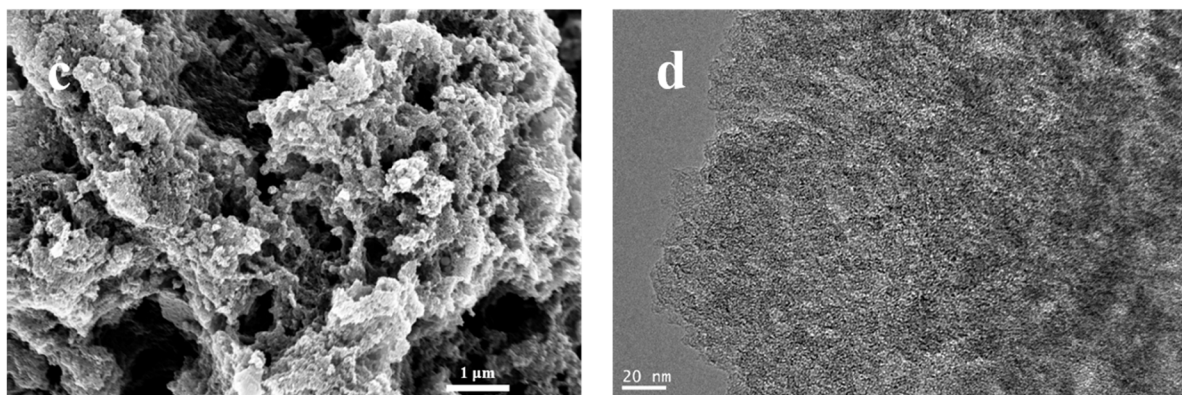
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 材料表征

#### 3.1.1. 形貌表征

为了更好的观察到材料的形貌结构, 我们对 ACPX 进行了 SEM 和 TEM 表征, 结果如图 1 所示, 通过扫描电镜(SEM)测试研究了 PGX 的形貌和结构特征。图 1(a)为 PG0 的 SEM 图, 可以观察到样品基本成无规则团聚状态, 加入葡萄糖(图 1(b))呈现出 3D 交联多孔骨架。但在加入过量的葡萄糖后(图 1(c)), 样品开始出现团聚的趋势, 3D 多孔结构消失, 呈现不规则的状态。说明过量的葡萄糖可能会影响 3D 交联多孔骨架的形成。此外, PG1 的 HR-TEM 图像(图 1(d))表明存在大量的微孔, 有利于电荷存储。

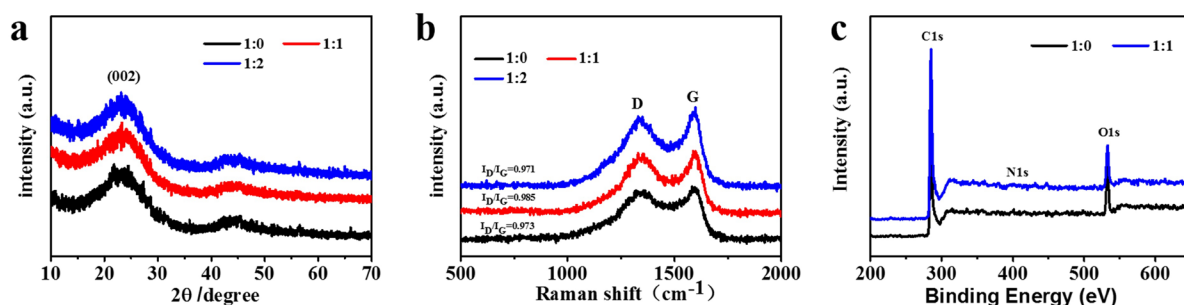




**Figure 1.** (a) SEM image of PG0; (b) SEM image of PG1; (c) SEM image of PG2; (d) TEM image of PG1

**图 1.** (a) PG0 的 SEM 图; (b) PG1 的 SEM 图; (c) PG2 的 SEM 图; (d) PG1 的 TEM 图

### 3.1.2. XRD、XPS 和拉曼光谱



**Figure 2.** (a) XRD patterns of PG0, PG1 and PG2; (b) Raman spectra of PG0, PG1 and PG2; (c) XPS spectra of PG0 and PG1

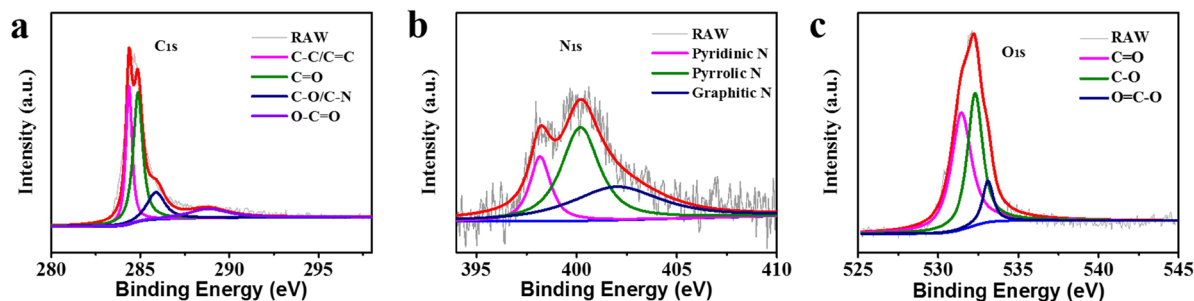
**图 2.** (a) PG0、PG1 和 PG2 的 X 射线粉末衍射(XRD); (b) PG0、PG1 和 PG2 的拉曼光谱; (c) PG0 和 PG1 的 XPS 全谱分析

为了进一步研究晶体的结构和物相分析,对 PGX 进行了 XRD 分析,结果如图 2(a)所示,显示了 PGX 的 XRD 谱图,PGX 拥有两个宽峰,属于石墨化碳的(002)晶面和(100)晶面,表明了 PGX 是由石墨化碳和无定形碳构成[9]。对 ACPX 进行了拉曼光谱分析。结果如图 3(b)所示,ACPX 的拉曼光谱显示在  $1340\text{ cm}^{-1}$  和  $1575\text{ cm}^{-1}$  处有两个明显的峰,  $1340\text{ cm}^{-1}$  附近的强峰归属于 D 峰,代表材料的缺陷诱导结构也就是无定型程度,  $1575\text{ cm}^{-1}$  附近的强峰,代表着材料的石墨晶体结构,这主要与  $\text{sp}^2$  杂化键的伸缩振动有关。利用 D 带峰和 G 带峰的强度比( $I_D/I_G$ )来估算碳材料的石墨化程度。从图中可知 PG1 的  $I_D/I_G$  为 0.985,表明 PG1 的无定型程度最高。利用 XPS 分析表征了 PG0 和 PG1 材料中不同原子之间的成键状态,结果如图 2(c)所示,可以得出是无金属的碳材料,谱图中出现了碳(C1s)和氧元素(O1s)的强峰,另一个的氮元素(N1s)的弱峰,三个特征峰分别位于  $531.7\text{ eV}$ ,  $400.2\text{ eV}$  和  $284.6\text{ eV}$  [10]。

### 3.1.3. XPS 分峰拟合

为了进一步研究 PG1 材料中各元素存在的状态,对 PG1 的峰进行了拟合,结果如图 3 所示。图 3(a)为 C1s 的分峰拟合图,其中在  $284.5\text{ eV}$ ,  $285.6\text{ eV}$ ,  $286.2\text{ eV}$  和  $287.4\text{ eV}$ , 分别对应 C-C/C=C, C=O, C-O/C-N 和 O-C=O。图 3(b)为 N1s 的 XPS 分峰拟合图,在  $398.5\text{ eV}$ ,  $400.3\text{ eV}$ ,  $401.8\text{ eV}$ , 对应啶氮,吡咯氮,石墨氮,表明氮原子以不同的结合状态插入活性炭中,碳材料的氮掺杂可以增强电极的润湿性,有利于电解质离子在孔隙中的扩散,提高电极表面的利用率。此外,图 3(c)显示了 O1s 的 XPS 分峰拟合

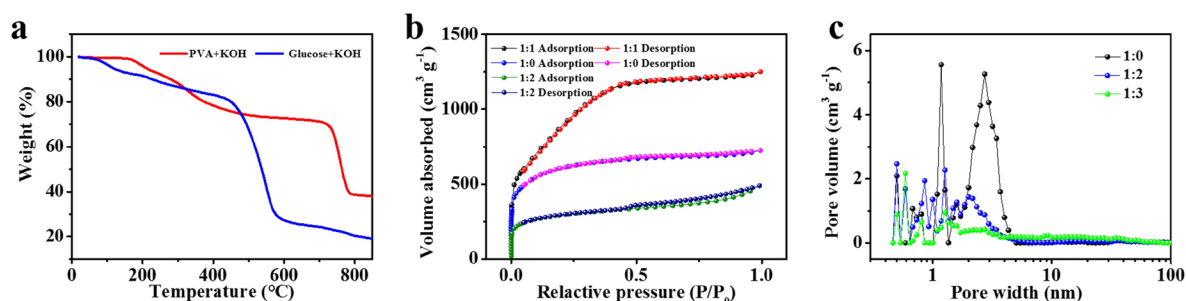
图, 其中在 531.3 eV, 532.2 eV 和 533.2 eV, 分别对用 C=O, H-O-C 和 O=C-O 三种含氧官能团[10]。



**Figure 3.** XPS binding energy spectra of (a) C, (b) N and (c) O

**图 3.** C, N 和 O 的 XPS 谱图分析

### 3.1.4. N<sub>2</sub> 的吸脱附曲线和热重分析



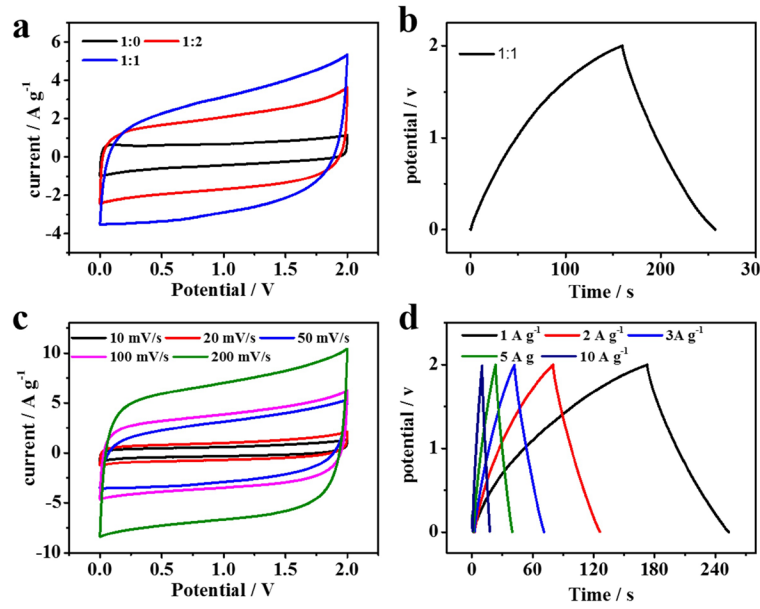
**Figure 4.** (a) TGA curves of PVA + KOH and Glucose + KOH; (b) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of PG0 and PG1; (c) Pore size distributions of PG0 and PG1

**图 4.** (a) PVA + KOH 和 Glucose + KOH 的热重分析曲线; (b) PG0 和 PG1 的氮气吸脱附曲线; (c) PG0 和 PG1 的孔尺寸分布曲线

通过热重(TGA)分析 PVA + KOH 和 Glucose + KOH 的分析过程, 结果如图 4(a)所示, PVA+KOH 在 100°C 开始失重, 代表了水分的损失, Glucose + KOH 在 100°C~500°C 开始缓慢失重, 表明葡萄糖脱水浓缩成焦糖, 但从 500°C, 开始有了明显的失重。PVA + KOH 在 200°C~710°C 没有化学变化, 但在 710°C 之后有了快速的失重现象。说明在 250°C~500°C 范围内, 焦糖包覆在已经初步碳化的 PVA 上, 作为骨架, 引导 PVA 的炭化过程, 从而形成了 3D 交联多孔结构。PGX 的比表面面积和孔特征可以通过氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线来进行分析, 结果如图 4(b)~(c)所示, 图谱呈现了 I 型等温线, 在相对较低的压力范围内( $P/P_0 < 0.1$ )出现了快速的吸收, 说明存在微孔, 且 PG1 的微孔最多。在较高的相对压力范围内( $P/P_0 > 0.45$ ), PG0 和 PG1 展示了 H4 型磁滞回线, PG2 展现了 H3 磁滞回线, 表明介孔结构的存在[11]。通过密度泛函理论(DFT)方法进一步分析了 PGX 的孔径分布, 结果如图 4(b)所示, PGX 的孔径分别集中在 2~5 nm 左右。随着葡萄糖的加入, 可以明显观察到介孔增多, 表明葡萄糖的加入可以显著增加介孔的孔容。但随着加入过量的葡萄糖, 会导致微孔和介孔的减少。从图 4 可以得出 PG1 时最理想的电极材料, 其  $S_{BET}$  和总孔容分别为  $3165.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  和  $1.89 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , 高于 PG0 和 PG2。因此, 含有微孔和介孔的活性炭有利于离子储存和运输, 降低传输阻力。

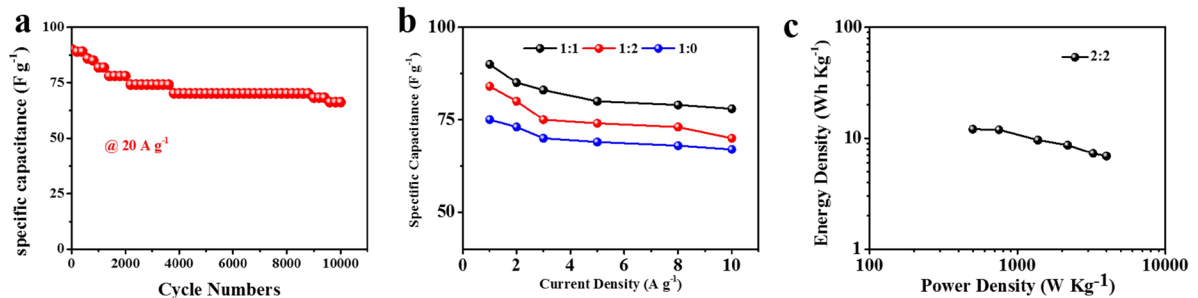
## 3.2. 电化学性能研究

图 5(a)为 PG0、PG1 和 PG2 样品在  $50 \text{ mV s}^{-1}$  扫描速率下的循环伏安曲线。从图中可以看出三个样品



**Figure 5.** (a) CV curves of PG0, PG1, PG2 at the scan rates of  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) GCD curves of PG1 at  $1 \text{ A g}^{-1}$ ; (c) CV curves of PG1 at different scan rates; (d) GCD curves of PG1  
**图 5.** (a) PG0、PG1 和 PG2 在  $50 \text{ mV s}^{-1}$  扫描速率下的循环伏安曲线, (b) PG1 在  $1 \text{ A g}^{-1}$  的 GCD 曲线, (c) PG1 在不同扫描速率下的循环伏安曲线, (d) PG1 在不同电流密度下的 GCD 曲线

在相同的扫描速率下都呈现出类似矩形的形状, 说明了材料在有机体系中表现出典型的双电层行为。在加入合适质量比的葡萄糖, 可以看出 PG1 的面积大于其他两种材料, 同样说明 PG1 具有最大的比电容。**图 5(b)**为 PG1 在  $1 \text{ A g}^{-1}$  下的恒电流充放电曲线, 从图中可以看出曲线呈现出类三角形的形状, 意味着典型的双电层行为, 在放电时, 很小的压降说明材料拥有优异的微观结构和合适的中孔, 通过从放电曲线可以计算出材料的比电容为  $90 \text{ F g}^{-1}$ 。**图 5(c)**为 PG1 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 即使在高的扫描速率下, 循环伏安曲线也呈现出类似矩形的形状, 说明材料具有优异的倍率性能。**图 5(d)**为 PG1 电极在不同电流密度下的恒电流充放电曲线, 在  $1 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下, 充放电曲线发生了一些弯曲, 代表了有赝电容的存在, 但在高倍率的电流密度下, 材料的从放电曲线依然呈现出类似三角形的形状, 表现出优越的电化学性能。

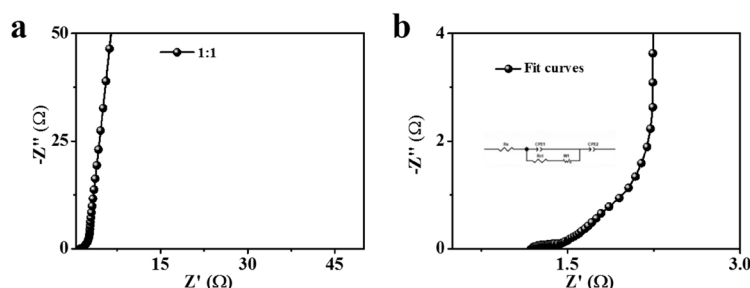


**Figure 6.** (a) Cycling stability of the PG1; (b) Specific capacitance of PG0, PG1, PG2 at different current densities; (c) Ragone plots of PG1

**图 6.** (a) PG1 循环性能; (b) PG0、PG1 和 PG2 在不同电流密度下的特定比电容对比; (c) PG1 的能量密度和功率密度图

**图 6(a)**为 PG1 在  $20 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下, 循环性能图。从图中可以看出在循环一万次之后仍有 66.2%,

说明了材料具有优异的循环性能。图 6(b)为 PG0、PG1 和 PG2 的倍率性能图，从图中可以看出，即使在  $10 \text{ A g}^{-1}$  的大电流密度下，比电容仍然还有  $76 \text{ F g}^{-1}$ ，说明 PG1 拥有最优异的初始容量和倍率性能。图 6(c)为 PG1 的能量密度和功率密度图，从图中可以看出当功率密度为  $500 \text{ W Kg}^{-1}$ ，可产生最大能量密度  $12.15 \text{ W h Kg}^{-1}$ ，当功率密度升至  $10,000 \text{ W Kg}^{-1}$  时，最高能量密度仍然有  $9.85 \text{ W h Kg}^{-1}$ ，证明 PG1 具有优异的倍率性能



**Figure 7.** (a) Nyquist plots of PG1; (b) Equivalent circuit model of PG1  
**图 7.** (a) PG1 的电化学阻抗图; (b) PG1 的等效电路模型图

图 7(a)为 PG1 的电化学阻抗图，可以看出，在高频拥有较小的弧线，在低频拥有几乎垂直的直线，说明没有明显的扩散电阻。图 7(b)为 PG1 的等效电路图，主要电阻有  $R_s$  (等效串联电阻)、 $R_{ct}$  (电荷传递电阻)和  $R_{w1}$  (瓦尔堡阻抗)和低频的斜线。从图中可以看出，在低频区，斜线与实轴的夹角接近  $90^\circ$ ，说明材料在反应过程中比较符合理想的离子扩散情况。其中 CPE 为超级电容器中的恒相元件。

#### 4. 结论

利用高分子作为碳源，加入葡萄糖作为诱导剂，KOH 为活化剂，制备出了一种新型 3D 交联多孔碳材料，比表面积高达  $3165.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，具有较高的孔体积( $4.5 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ )，独特的扩孔结构，有利于离子的吸附和传输。相较于 Zhang, 等人[12]利用蔗糖和氯化锌一步碳化法制备了多孔碳材料，但其比表面积只有  $1688 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，具有较小的孔体积( $1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )。将其作为超级电容器的电极材料，在  $1 \text{ A g}^{-1}$  下具有较高的比电容。在  $20 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下循环 10,000 次，也还有 66.2% 的电容保持率，对比常规的活性炭材料，表现出优越的电化学性能和稳定性。

#### 参考文献

- [1] Liu, W.W., Yan, X.B., Lang, J.W., *et al.* (2012) Flexible and Conductive Nanocomposite Electrode Based on Graphene Sheets and Cotton Cloth for Supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 17245-17253. <https://doi.org/10.1039/c2jm32659k>
- [2] Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., *et al.* (2009) Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 13103-13107. <https://doi.org/10.1021/jp902214f>
- [3] Snook, G.A., Kao, P. and Best, A.S. (2011) Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes. *Journal of Power Sources*, **196**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- [4] Yan, J. Fan, Z.J., Sun, W., *et al.* (2012) Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)<sub>2</sub>/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density. *Advanced Functional Materials*, **22**, 2632-2641. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
- [5] Simon, P. and Gogotsi, Y. (2008) Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*, **7**, 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- [6] Yan, J., Fan, Z., Wei, T., *et al.* (2010) Fast and Reversible Surface Redox Reaction of Graphene-MnO<sub>2</sub> Composites as Supercapacitor Electrodes. *Carbon*, **48**, 3825-3833. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.047>
- [7] Xue, J.L., Zhao, Y., Cheng, H.H., *et al.* (2013) An All-Cotton-Derived, Arbitrarily Foldable, High-Rate, Electrochemical Supercapacitor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 8042-8045. <https://doi.org/10.1039/c3cp51571k>

- [8] 南吉星. 生物质碳基复合材料的制备及其超级电容器性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [9] Wang, S., Ren, Z., Li, J., *et al.* (2014) Cotton-Based Hollow Carbon Fibers with High Specific Surface Area Prepared by Ammonia Etching for Supercapacitor Application. *RSC Advances*, **4**, 31300-31307. <https://doi.org/10.1039/C4RA04383A>
- [10] Zhou, Q., Ye, X., Wan, Z., *et al.* (2015) A Three-Dimensional Flexible Supercapacitor with Enhanced Performance Based on Lightweight, Conductive Graphene-Cotton Fabric Electrode. *Journal of Power Sources*, **296**, 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.012>
- [11] Li, Z.J., Lv, W., Zhang, C., *et al.* (2015) A Sheet-Like Porous Carbon for High-Rate Supercapacitors Produced by the Carbonization of an Eggplant. *Carbon*, **92**, 11-14. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.054>
- [12] Zhang, L., Zhu, Y., Zhao, W., *et al.* (2018) Facile One-Step Synthesis of Three-Dimensional Freestanding Hierarchical Porous Carbon for High Energy Density Supercapacitors in Organic Electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **818**, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.031>