

爆米花衍生氮掺杂纳米碳的制备及其电化学性能研究

梁 听¹, 谌春林², 李 星^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 纳米碳材料被广泛应用于能量存储和催化等领域, 但简便而有效地制备高性能碳材料仍是一个挑战. 本文采用微波法制备爆米花, 经过预碳化、KOH 活化后得到高比表面积和高微孔率的氮掺杂纳米碳材料, 并利用 SEM、TEM、XRD、Raman、XPS 和 N_2 物理吸附表征材料的结构和组成, 并将其用作超级电容器电极材料. 结果表明: 活化样品由于具有发达的孔结构和合适的氮含量而具有优异的电化学性能; 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 比电容高达 $214 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其倍率性能保持 65%.

关键词: 纳米碳; 微波法; 爆米花; 氮掺杂材料; 超级电容器

中图分类号: O646; O613.71

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 03-0060-07

随着气候变化和化石燃料的逐渐枯竭, 能源和环境问题受到越来越多的关注, 而绿色可持续能量存储系统是解决以上问题的有效途径. 其中, 超级电容器(Supercapacitors)吸引了广大研究人员的兴趣, 并且已经广泛应用于便携式电子产品和混合动力汽车^[1-3]. 碳材料具有高导电性、高比表面积、稳定性好、孔结构及组成可调、形状多样和廉价易得等特点而被广泛应用于催化、吸附和能量存储等领域^[4-6]. 并且, 碳纳米管^[7]、石墨烯^[6]、活性炭^[8]和碳气凝胶^[9]等已经被广泛研究, 且逐渐成为理想的超级电容器电极材料.

碳材料是基于电化学双电层理论在电解液和电极之间的界面储存能量, 因此, 材料的比表面积和孔结构是影响材料电化学性能的关键因素^[10]. 文献报道, 微孔对于材料的比电容有一定影响, 微孔的存在能显著增加碳材料的比表面积, 从而增加电极材料的比电容^[11-13]. 此外, 研究发现杂原子掺杂可以在双电层电容之外引入部分赝电容, 以增强材料的电化学性能^[14]. 因此, 研究人员致力制备高比表面积、杂原子掺杂的多孔碳材料. 生物质由

于来源广泛, 本身含有氮元素等优点, 而被广泛用于制备掺杂纳米碳材料, 例如柚子皮^[15]、头发^[16]、木材^[17]等. 淀粉是一种来源广泛、绿色可再生的天然多糖化合物, 是制备炭材料的理想碳源. 目前, 国内淀粉资源主要包括玉米淀粉、薯类淀粉和豆类淀粉等, 其中玉米淀粉约占总量的 80%, 木薯淀粉占 14%, 其他种类淀粉占 6%^[18]. Li 等^[19]用 KOH 活化阳离子淀粉和玉米淀粉($m_{\text{KOH}} / m_{\text{C}}$ 为 2:1), 制备出的炭材料比表面积高达 1510 和 $1339 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在质量浓度 30% KOH 电解液和 $0.37 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 质量比电容高达 194 和 $178 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Zhao 等^[20]以玉米淀粉为前体, 通过 KOH 活化($m_{\text{KOH}} / m_{\text{C}}$ 为 2:1)得到比表面积 $1605 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的碳材料, 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中和 $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 质量比电容高达 $298 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Wang 等^[21]用 KOH ($m_{\text{KOH}} / m_{\text{C}}$ 为 3:1) 和 ZnCl_2 ($m_{\text{ZnCl}_2} / m_{\text{C}}$ 为 2.5:1) 活化阳离子淀粉, 得到比表面积高达 3332 和 $1674 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在质量浓度 30% KOH 电解液中和 $0.37 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 质量比电容高达 238 和 $136 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

将高淀粉含量的玉米等制成市售淀粉需要经

收稿日期: 2016-05-15.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(60874083); 浙江省教育厅科研项目(Y200907622); 宁波大学科技学院预研项目(003-21021003).

第一作者: 梁听(1988-), 男, 安徽宿州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米碳材料. E-mail: liangting@nimte.ac.cn

*通信作者: 李星(1969-), 男, 安徽阜阳人, 教授, 主要研究方向: 纳米材料、配位化学. E-mail: lixing@nbu.edu.cn

过复杂的工艺流程,而使用商业化淀粉为前体无疑增加了生产成本.因此,笔者以价廉易得的玉米为前体,使用简便环保的微波加热法(加热时间只需几分钟),使玉米颗粒内的淀粉膨化,获得内部具有蜂窝状开放结构的爆米花,节省了玉米颗粒粉碎的步骤.开放结构使得预碳化产物能和活化剂充分接触,将原料的骨架很好地暴露在活化剂中,以增强活化效果提高活化剂的利用率,使得以较低的活化剂用量($m_{\text{KOH}}/m_{\text{C}}$ 为1:1)即可获得较高比表面积($1\,212\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的氮掺杂多孔碳材料,而且表现出良好的电化学性能,在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,比电容高达 $214\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

1 实验

1.1 材料的制备

将市售玉米在微波炉中加热处理5~10 min,制备得到爆米花.将爆米花在 400°C 惰性气氛中预碳化1 h,得到预碳化产物.预碳化产物与 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液按KOH与碳的质量比为1:1的比例混合,然后放到 80°C 真空烘箱中,待水分蒸干,将产物研磨,快速转移到管式炉中, 800°C 下活化处理1 h,得到产物用适量 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液洗涤,除去杂质,去离子水洗几遍后, 100°C 下烘12 h,得到终产物标记为AMPC.作为对比,预碳化产物直接在 800°C 碳化,得到产物标记为MPC.同时,市售椰壳活性炭AC(Jacobi, 比表面积 $1\,050\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)用作电极材料作为对比实验.

1.2 仪器表征

S4800 型场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); Tecnai F20 型号透射电子显微镜(美国 FEI 公司); D8 Advance 型号 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司); inVia-Reflex 型号显微共聚焦拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司); AXIS ULTRA DLD 型号多功能 X 射线光电子能谱仪(日本岛津公司); ASAP-2020 型号物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司); CHI 760E 型号电化学工作站(上海辰华公司).

1.3 电化学测试

1.3.1 电极材料的制备

碳材料为电极活性材料,美国 CABOT 公司的 VULCAN-72 型号导电炭黑用作导电剂,稀释后的 PTFE 乳液(质量分数 5%)为粘结剂.将电极材料、

导电剂和粘结剂以 8:1:1 比例混合,置小色谱瓶中,超声混合 0.5 h,得到黑色均匀乳液,然后滴加、涂覆在准备好的泡沫镍集流体上($1.0\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}$),滴加面积控制为 $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$.然后将电极放在真空干燥箱 100°C 充分干燥,之后在压片机 6 MPa 压力下压成薄电极片,电极标记为 MPC、AMPC 和 AC.

1.3.2 电化学测试

首先采用三电极循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)对制备的电极进行测试来考察材料的电化学性能.电解液为 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液,工作电压区间为 $-1\sim 0\text{ V}$.

然后对电极进行恒流充放电测试(Galvanostatic Charge-discharge, GCD),来分析电极材料在电解液中的电化学行为.根据充放电得到的电压—时间($V-t$)曲线可以直接计算材料的电容大小,根据下式计算材料的比电容值:

$$C_s = I \times t / (m \times \Delta V),$$

式中, C_s 为材料的质量比电容, $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$; I 为充放电过程中所设恒定电流, A; t 为充电段/放电段时间, s; m 为电极上负载的活性电极材料质量, g; ΔV 为放电过程中电位变化(除去电压降以后), V.

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌及结构分析

图1为MPC和AMPC的SEM图片.从图1(a)中可以看出MPC具有蜂窝状的大孔结构,尺寸在十几到几十微米不等,这些大孔在研磨时很容易被破坏.图1(b)为AMPC在高倍下的SEM图片,可以看出其表面有少量的大孔.

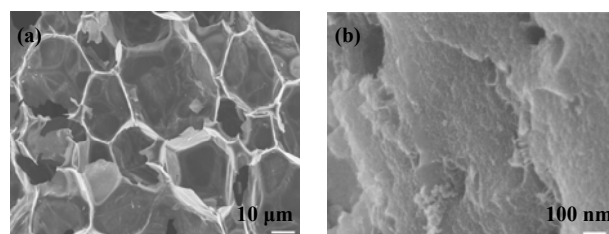


图1 MPC(a)和AMPC(b)的SEM图片

图2为MPC和AMPC的TEM图片,其中图2(a)和(c)为蜂窝状的结构破坏后的碳壁碎片,未发现明显的多孔结构.图2(b)和(d)为MPC和AMPC的HRTEM图片,表明材料的非晶结构,图2(d)中

的选区衍射插图很好地证明了此点. 其中的图 2(d) 具有明显的扭曲的晶格条纹, 表明其局部区域具有良好的石墨化程度.

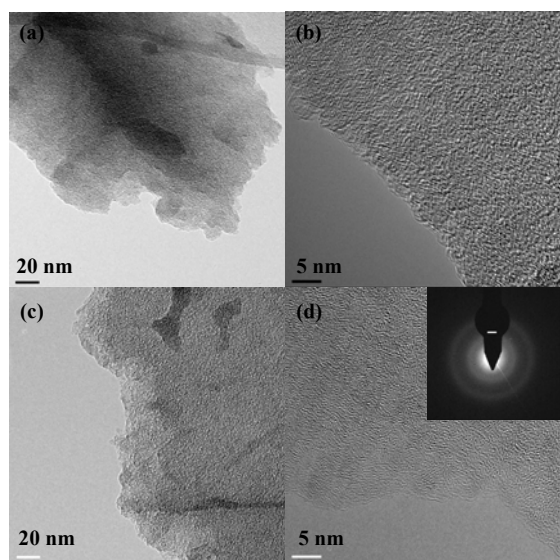


图2 MPC(a,b)和AMPC(c,d)的TEM图
((d)中插图为其相应的选区衍射图片)

从 MPC 和 AMPC 的 XRD 谱(图 3)可知, 在约 24° 和 43° 处有 2 个宽衍射峰, 对应于石墨的(002)和(100)面, 这和石墨碳一致^[22]. 弱而宽的衍射峰说明石墨化程度和结晶度的降低, 这是由短程有序结构和无定型碳的形成引起的^[23]. 其中 AMPC 相比于 MPC 的衍射峰更弱而宽, 表明活化后的样品短程有序度增加, 这与 TEM 结果相一致. 在低角度区域 AMPC 具有相当高的强度, 表明其具有

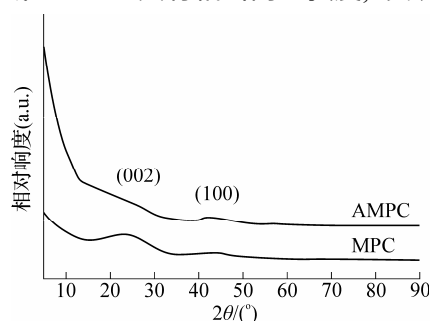


图3 MPC和AMPC的XRD谱图

丰富的孔结构^[24].

拉曼光谱(Raman)是分析碳材料石墨化程度的重要途径之一, 其中 Raman mapping 是一种非常用的技术来阐明碳材料在大范围内的晶格有序性. 图 4 为样品 MPC 和 AMPC 的 I_D/I_G mapping 图, 显示出样品 I_D/I_G mapping 具有相似的分布, 表明材料的缺陷和无序程度基本相近, 这与 XRD 测试结果相一致. 计算所得 MPC 和 AMPC 的 I_D/I_G 平均值为 0.941 和 0.945, 表明材料具有相近的石墨化程度.

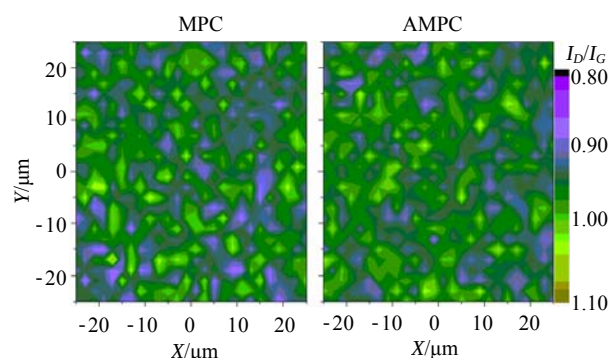


图4 MPC和AMPC的Raman I_D/I_G mapping 图

进一步对材料的结构、组成进行分析, 图 5 为 MPC 和 AMPC 的氮气物理吸附曲线和相应的孔径分布曲线, 可知 KOH 活化后的样品 AMPC 具有较大的比表面积, 其等温曲线为典型的 I 型吸附曲线, 且带有不明显的 H4 型回滞环, 这是典型的微孔为主兼有部分介孔的结构. 在低压区($P/P_0 < 0.03$), 吸附量急剧增加, 表明 AMPC 具有丰富微孔结构, 而不明显的 H4 型回滞环表明其也含有部分介孔结构. 活化后的样品比表面积为 $1212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远大于未活化样品 MPC 的比表面积($16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 从孔径分布曲线可知, MPC 只在介孔部分具有分布, 而 AMPC 经过 KOH 活化后产生了大量微孔, 微孔孔隙率为 79.7%(以孔容计算), 赋予 AMPC 高比表面积. XPS 测试结果表明, MPC 和 AMPC 中含有 1.98% 和 1.42% 的表面氮, KOH 活化使得表面氮含量减少. 由于 AMPC 具有丰富的孔结构, 合适的表面氮含

表1 MPC和AMPC的组织参数

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径		氮含量/ (at%) ³⁾
					nm ¹⁾	nm ²⁾	
MPC	16	NA ⁴⁾	0.009	NA	2.1	NA	1.98
AMPC	1 212	1 011	0.59	0.47	1.9	0.6	1.42

注: 1)根据 BJH 方法计算; 2)根据 HK 方法计算; 3)相对原子百分含量; NA 表示无有效数据.

量, 因此下文将对其用作超级电容器电极材料的性能进行测试, 详细的织构参数见表 1.

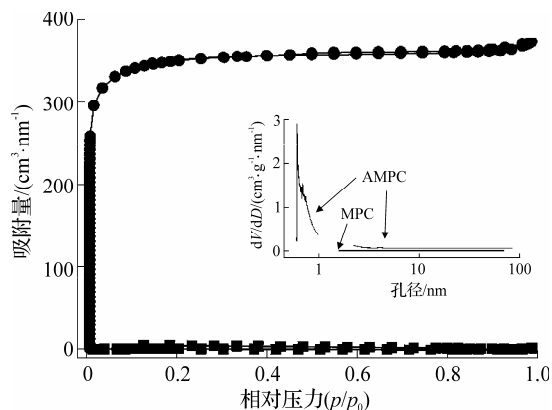


图5 MPC和AMPC的 N_2 吸附等温曲线和孔径分布

2.2 材料的电化学性能测试

图6为MPC、AMPC和AC在不同扫速下的

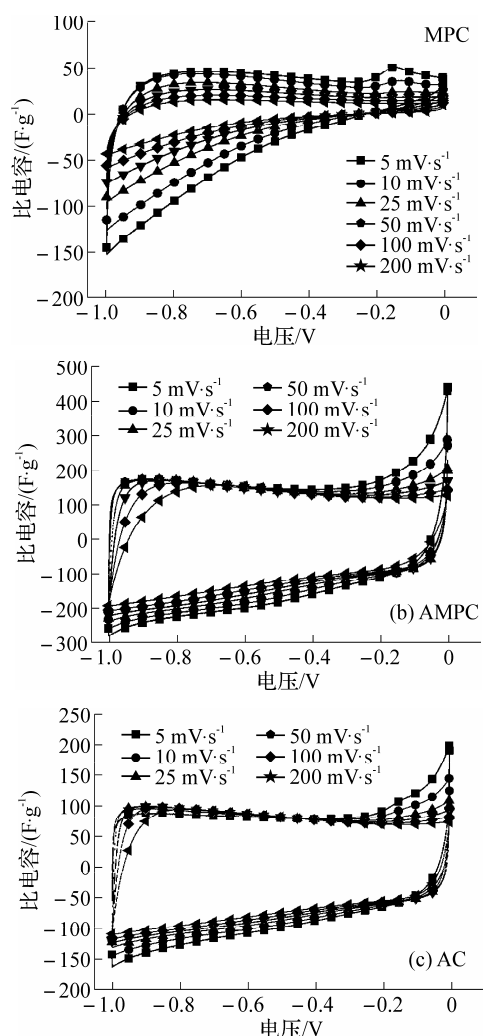


图6 MPC、AMPC和AC不同扫速下的循环伏安曲线

循环伏安(C-V)曲线图. 可知活化前后样品 MPC和AMPC均有明显的氧化还原峰, 这是由于氮原子掺杂产生的赝电容. MPC的C-V图明显偏离矩形形状, 说明MPC不具有理想双电层电容行为, 而且随着扫速增大形状变化明显. AMPC和AC的C-V曲线接近矩形形状, 表明其具有良好的理想双电层电容行为, 随着扫速的增加, 曲线形状基本保持不变, 即使在 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高扫速下, 曲线的形状仍然接近矩形, 表明AMPC和AC具有良好的倍率性能. 同样, 由于AMPC中也存在表面氮, 其C-V曲线也具有明显的氧化还原峰, 比电容既包含了双电层电容, 也包含了氮掺杂提供的赝电容. 而且在相同扫速下, AMPC的C-V曲线面积大于MPC和AC的C-V曲线的面积, 说明AMPC的比电容要大于MPC和AC的比电容.

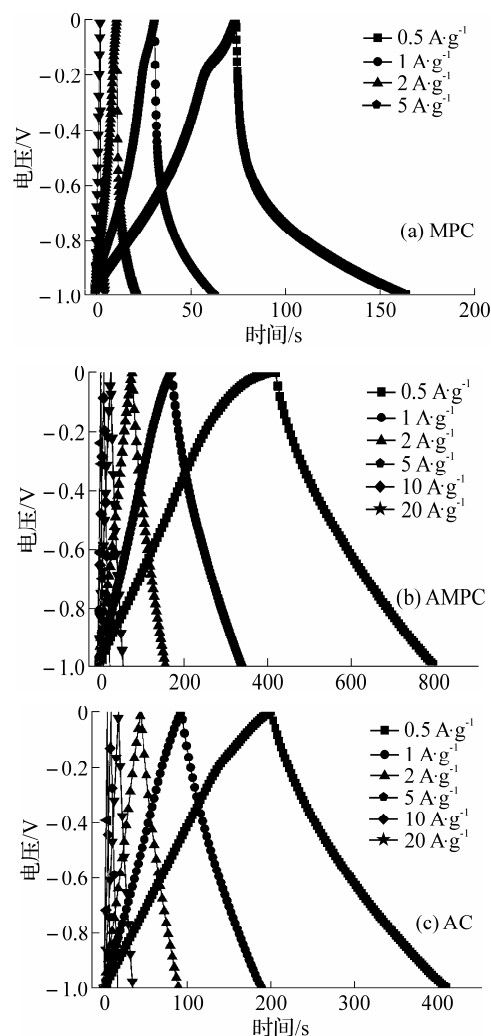


图7 MPC、AMPC和AC不同电流密度下的充放电曲线

将材料 MPC、AMPC 和 AC 在不同电流密度下进行恒流充放电测试, 图 7 分别为 MPC、AMPC 和 AC 的恒流充放电曲线。未活化样品 MPC 的充放电曲线线性较差, 而且充放电时间很短, 比电容很低, 表明材料的电化学性能差。AMPC 和 AC 的充放电曲线呈现良好的等腰三角形形状, 而且充放电时间较长, 表明其良好的倍率性能和较高的比电容, 这与循环伏安曲线结果一致, 其中 AMPC 的充放电时间最长, 表明其具有最高的比电容。在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, AMPC 比电容高达 $214 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于 MPC 的 $87 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 这是由于 KOH 活化后样品产生了大量微孔, 这为电极提供了更高的比表面积和更多的电活性位点来增强材料的电荷存储能力, 获得高比电容; 材料中的介孔可作为离子通道促进离子快速的运输到电极的体相, 保证材料具有良好的倍率性能。同时也高于 AC 的 $146 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 AMPC 具有良好的实际应用价值。

MPC、AMPC 和 AC 在不同电流密度下的比电容值如图 8 所示。MPC 在电流密度增加到 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

时, 比电容值降为 $13 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率仅为 15%; 而在电流密度从 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时(电流密度扩大 100 倍), AMPC 比电容值仍高达 $139 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 65%, 高于 AC $81 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容值和 55% 的容量保持率。利用玉米爆米花开放结构, 使预碳化产物可与活化剂充分接触, 用少量 KOH 即可获得具有较高比表面积的多孔碳材料, 从而赋予材料优异的电化学性能。与文献已报道相关生物质碳材料电化学性能的对比见表 2, 从表 2 可见, 笔者用较少量的活化剂($m_{\text{KOH}}/m_{\text{C}}$ 为 1:1)

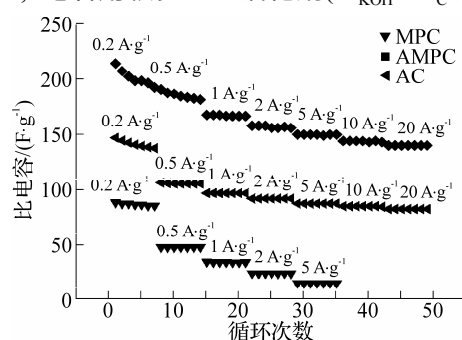


图 8 MPC、AMPC 和 AC 在不同电流密度下的比电容

表 2 与文献报道相关碳材料电化学性能对比

前体	活化剂	活化剂/碳质量比	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	电解质溶液	比电容/ ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
玉米爆米花	KOH	1:1	1 212	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	214	0.20	本文
阳离子淀粉	KOH	2:1	1 510	30 wt% KOH	194	0.37	[19]
木薯淀粉	KOH	2:1	1 410	30 wt% KOH	179	0.37	[19]
玉米淀粉	KOH	2:1	1 339	30 wt% KOH	178	0.37	[19]
接枝共聚物淀粉	KOH	2:1	1 451	30 wt% KOH	191	0.37	[19]
土豆淀粉	KOH	2:1	1 605	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	298	0.05	[20]
阳离子淀粉	KOH	3:1	3 332	30 wt% KOH	238	0.37	[21]
阳离子淀粉	ZnCl_2	2.5:1	1 674	30 wt% KOH	136	0.37	[21]
玉米芯	KOH	3:1	2 019	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	253	0.05	[25]
玉米芯	KOH	3:1	2 311	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	278	0.05	[25]
椰壳碳	KOH	2:1	924	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4	102	1.00	[26]
西瓜皮	KOH	1:1	1 889	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	179	0.25	[27]
茶籽壳	K_2CO_3	NA ¹⁾	1 272	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	150	1.00	[28]
柚子皮	KOH	1:1	1 421	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	226	0.85 ²⁾	[29]
果壳基活性炭	KOH	1:1	1 294	$7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	167	0.05	[30]
果壳基活性炭	NaOH	1:1	891	$7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	168	0.05	[30]
玉米淀粉	H_3PO_4	1:1	572	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	138	0.10	[31]
玉米淀粉	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$	1:1/NA	1 230	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	158	0.10	[31]
土豆淀粉	CO_2	NA	2 596	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	181	0.05	[32]

注: 1)NA 表示无可用数据; 2)电流密度为 mA。

得到的碳材料比表面积($1\,212\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 相比表中其他材料的比表面积较小, 但电容性能($214\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)较为优异, 具有良好的应用前景。

3 总结

以生物质玉米原料, 微波法辅助和 KOH 活化制备氮掺杂纳米多孔碳, 用于超级电容器电极材料的研究, 获得以下结论:

(1)由于爆米花蜂窝状的开放结构, 使得碳骨架很好地暴露在活化剂中, 活化后的样品比表面积高达 $1\,212\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔孔隙率高达 79.7%。

(2)用作超级电容器电极材料时, 在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 比电容高达 $214\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 当电流密度扩大 100 倍, 容量保持率高达 65%。高比表面积、良好的孔隙结构和适量的氮含量是其具有优异电化学性能的关键因素。材料的电化学性能优于大部分文献报道的相关碳材料的电化学性能。

(3)提出了一种利用生物质为前体简便制备氮掺杂微多孔碳的方法。利用微波法使碳前体先膨胀开, 获得开放结构, 使体相与活化剂充分接触, 提高活化剂利用率。

参考文献:

- [1] HIGGINS D, CHEN Z, LEE D U, et al. Activated and nitrogen-doped exfoliated graphene as air electrodes for metal-air battery applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(7):2639-2645.
- [2] WANG H, XU Z W, KOHANDEHGHAN A, et al. Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(6):5131-5141.
- [3] LIU J L, ZHANG L L, WU H B, et al. High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11):3709-3719.
- [4] ZHANG J, LIU X, BLUME R, et al. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane[J]. *Science*, 2008, 322(5898):73-77.
- [5] XIA Y D, MOKAYA R, WALKER G S, et al. Superior CO_2 adsorption capacity on N-doped, high-surface-area, microporous carbons templated from zeolite[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4):678-683.
- [6] MILLER J R, OUTLAW R A, HOLLOWAY B C. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance[J]. *Science*, 2010, 329(5999):1637-1639.
- [7] FUTABA D N, HATA K, YAMADA T, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(12):987-994.
- [8] ELMOUWAHIDI A, ZAPATA B Z, CARRASCO M F, et al. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 111:185-190.
- [9] BIENER J, STADERMANN M, SUSS M, et al. Advanced carbon aerogels for energy applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3):656-667.
- [10] ALABADI A, YANG X J, DONG Z H, et al. Nitrogen-doped activated carbons derived from a co-polymer for high supercapacitor performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30):11697-11705.
- [11] HAO L, NING J, LUO B, et al. Structural evolution of 2D microporous covalent triazine-based framework toward the study of high-performance supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(1):219-225.
- [12] WANG Q, YAN J, WANG Y B, et al. Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors[J]. *Carbon*, 2014, 67:119-127.
- [13] SHIM Y, KIM H J. Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid: A computer simulation study[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(4):2345-2355.
- [14] ZHOU M, PU F, WANG Z, et al. Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors[J]. *Carbon*, 2014, 68:185-194.
- [15] LIANG Q H, YE L, HUANG Z H, et al. A honeycomb-like porous carbon derived from pomelo peel for use in high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(22):13831-13837.
- [16] QIAN W J, SUN F X, XU Y H, et al. Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1):379-386.
- [17] JEON J W, ZHANG L B, LUTKENHAUS J L, et al. Controlling porosity in lignin-derived nanoporous carbon for supercapacitor applications[J]. *Chemsuschem*, 2015, 8(3):428-432.
- [18] 于世锋, 张永春, 林佳楠, 等. 玉米淀粉、绿豆淀粉和皱皮豌豆淀粉热特性及回生性质比较[J]. *食品科技*, 2013, 38(9):136-140.
- [19] LI Q Y, WANG H Q, DAI Q F, et al. Novel activated carbons as electrode materials for electrochemical

- capacitors from a series of starch[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(7/8):269-273.
- [20] ZHAO S, WANG C Y, CHEN M M, et al. Potato starch-based activated carbon spheres as electrode material for electrochemical capacitor[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70(9):1256-1260.
- [21] WANG H Q, ZHONG Y L, LI Q Y, et al. Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(10):2420-2425.
- [22] PU J, LI C W, TANG L, et al. Impregnation assisted synthesis of 3D nitrogen-doped porous carbon with high capacitance[J]. *Carbon*, 2015, 94:650-660.
- [23] WANG Q, YAN J, WANG Y B, et al. Template synthesis of hollow carbon spheres anchored on carbon nanotubes for high rate performance supercapacitors[J]. *Carbon*, 2013, 52:209-218.
- [24] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6037):1537-1541.
- [25] 邢宝林, 陈丽薇, 张传祥, 等. 玉米芯活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2015, 29(3):45-48.
- [26] 侯敏, 孙康, 邓先伦, 等. 椰壳基超级电容活性炭的制备及其电化学性能研究[J]. *生物质化学工程*, 2016, 50(2):13-18.
- [27] 康伟伟, 黄光许, 张传祥, 等. 西瓜皮基层次孔炭的制备及其电化学性能[J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2015, 29(10):18-22.
- [28] 田莹莹, 刘恩辉, 沈海杰, 等. 茶籽壳质活性炭的制备及其电化学性能[J]. *功能材料*, 2012, 43(6):752-755.
- [29] 张双杰, 黄光许, 邢宝林, 等. 柚子皮基层次孔炭的制备及电化学性能[J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2016, 30(1):28-33.
- [30] 张灿, 张浩, 王碧燕, 等. 二次活化净水炭用于超级电容器[J]. *电池*, 2015, 45(4):212-214.
- [31] 马小丰, 田艳红, 王颖, 等. 淀粉基活性炭的制备及在超级电容器中的应用[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2012, 39(1):53-57.
- [32] ZHAO S, XIANG J, WANG C Y, et al. Characterization and electrochemical performance of activated carbon spheres prepared from potato starch by CO₂ activation[J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(1):15-20.

Preparation and electrochemical performance of popcorn derived nitrogen-doped nanocarbon materials

LIANG Ting¹, CHEN Chun-lin², LI Xing^{1*}

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Nanocarbon materials are widely used in energy storage, catalysis and other important fields. It still poses a great challenge to preparing the high-performance carbon materials via a facile and efficient method. The nitrogen doped microporous nanocarbon materials with high specific surface area are conveniently acquired by carbonization of popcorn prepared by microwave method and subsequent KOH activation. The materials are characterized by SEM, TEM, XRD, Raman, XPS and nitrogen physisorption, which are used as the electrode materials of supercapacitor. The results indicate that the satisfactory electrochemical performance of activated sample is owing to the well-developed pore structure and the suitable nitrogen content. The specific capacitance of the activated sample at the current density of 0.2 A·g⁻¹ can be as high as 214 F·g⁻¹, and the rate performance is maintained at 65% when the current density is kept at 0.2~20 A·g⁻¹.

Key words: nanocarbon; microwave method; popcorn; nitrogen doped materials; supercapacitor

(责任编辑 章践立)