

用于锌离子混合电容器的N、P共掺杂多孔炭/MnO₂复合材料

邹振羽 金鑫 吴晓雨 李豪杰 李朋娟 李晓丽

N, P co-doped porous carbon/MnO₂ composites for zinc-ion hybrid capacitors

ZOU Zhenyu, JIN Xin, WU Xiaoyu, LI Haojie, LI Pengjuan, LI Xiaoli

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240423.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/Ni_xMn_{1-x/2}O₂复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

超级电容器用CeO₂-MnO/3D石墨烯复合材料的制备

Synthesis of CeO₂-MnO/3D graphene composite for supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(2): 423–429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160420.001>

NiS₂/三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS₂/3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

Br-N共掺杂TiO₂/磁性炭复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of Br-N codoped TiO₂/magnetic carbon composites

复合材料学报. 2017, 34(4): 890–898 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161205.002>

碳化氧化石墨烯/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征

Preparation of carbonized graphene oxide/chitosan composites and their application as electrode composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(3): 661–667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.004>

超薄MnO_x修饰多孔碳纳米纤维及其电容脱盐

Ultrathin MnO_x-modified porous carbon fiber for capacitive desalination

复合材料学报. 2019, 36(3): 764–769 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180712.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240423.005

用于锌离子混合电容器的 N、P 共掺杂
多孔炭/MnO₂ 复合材料

分享本文

邹振羽, 金鑫, 吴晓雨, 李豪杰, 李朋娟, 李晓丽*

(东北林业大学 化学化工与资源利用学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 使用化石燃料导致的环境问题日益严重, 清洁能源装置与可再生能源的发展已经成为必然趋势。本文以咖啡渣为碳源, 通过简单的一步活化法制备出咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料, 并探讨了其在锌离子混合电容器 (ZHSC) 领域的应用。BET 测试表明: 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料的比表面积为 550.25 m²/g, 总孔体积为 0.6284 cm³/g。电化学测试结果表明, 电极材料在电流密度为 0.5 A/g 时其比电容为 401.5 F/g, 在 20 A/g 的大电流密度下比电容达到 264 F/g, 具有良好的倍率性能。组装的 ZHSC 在 0.5 A/g 的电流密度下达到 74.2 mA·h/g, 能量密度为 39.1 W·h/kg, 功率密度为 4 264 W/kg; 在 10 A/g 电流密度下, 5 000 次充放电循环测试后其电容保持率为 98%, 库伦效率为 98.7%, 表明其有良好的循环稳定性和可逆性。因此, 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料为生物质炭与 MnO₂ 复合材料的探索提供了新思路。

关键词: 锌离子混合电容器; 生物质炭材料; 多孔炭; 杂原子掺杂; 咖啡渣

中图分类号: TQ424.1; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)01-0384-09

N, P co-doped porous carbon/MnO₂ composites for zinc-ion hybrid capacitors

ZOU Zhenyu, JIN Xin, WU Xiaoyu, LI Haojie, LI Pengjuan, LI Xiaoli*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Environmental problems caused by the use of fossil fuels have become increasingly serious, and the development of clean energy devices and renewable energy has become an inevitable trend. In this paper, coffee grounds carbon/MnO₂ composite was prepared by a simple one-step activation method, and its application in zinc-ion hybrid capacitors (ZHSC) field was discussed. BET test shows that the specific surface area of coffee grounds carbon/MnO₂ composite is 550.25 m²/g, and the total pore volume is 0.6284 cm³/g. Electrochemical tests show that electrode displayed excellent specific capacitance of 401.5 F/g at a current density of 0.5 A/g and 264 F/g at a current density of 20 A/g, which revealed good rate capability. Meanwhile, ZHSC reaches 74.2 mA·h/g, energy density is 39.1 W·h/kg and power density is 4 264 W/kg at 0.5 A/g current density. Furthermore, the capacitance retention rate is 98% and the Coulomb efficiency is 98.7% after 5 000 charge-discharge cycles, at the current density of 10 A/g, which indicating it has good cyclic stability and reversibility. Therefore, coffee grounds carbon/MnO₂ composites provide a new idea for the exploration of biomass carbon and MnO₂ composites.

Keywords: zinc-ion hybrid supercapacitors; biomass activated carbon; porous carbon materials; heteroatom doping; coffee grounds

收稿日期: 2024-02-18; 修回日期: 2024-04-07; 录用日期: 2024-04-14; 网络首发时间: 2024-04-24 14:52:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240423.005>

基金项目: 东北林业大学大学生创新训练项目资助 (202310225461)

Undergraduate Training Programs for Innovations by NEFU (202310225461)

通信作者: 李晓丽, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质碳材料的制备与性能研究、磷脂衍生物合成与阻燃性能研究

E-mail: lixiaoli0903@163.com

引用格式: 邹振羽, 金鑫, 吴晓雨, 等. 用于锌离子混合电容器的 N、P 共掺杂多孔炭/MnO₂ 复合材料 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 384-392.

ZOU Zhenyu, JIN Xin, WU Xiaoyu, et al. N, P co-doped porous carbon/MnO₂ composites for zinc-ion hybrid capacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 384-392(in Chinese).

随着便携式电子产品和电动汽车的快速发展, 开发具有能量密度高、输出功率大、使用寿命长、安全高效的新型储能装置已成为储能研究的首要重点。其中锌离子混合电容器 (ZHSC)^[1-3] 是由电池型阳极和电容型阴极配对而成, 将电解质离子在锌离子电池中的嵌入/脱嵌机制与离子在超级电容器中的快速吸附/脱附机制相结合, 以其能量密度大、安全性能好、循环寿命长等优点受到越来越多的关注, 已成为便携式电子设备、柔性设备、汽车等领域的重要研究课题。阴极^[4-5] 是 ZHSC 的一个重要组成部分, 通常, 阴极主要由炭材料、金属氧化物、MXenes、导电聚合物及其复合材料组成。炭基材料主要有活性炭、多孔炭、石墨烯、碳纳米管等。其中, 多孔炭由于其低成本、优异的物理化学稳定性、大比表面积和可调节的孔结构而被广泛用作 ZHSC 的阴极材料^[6]。

但当电极仅由炭材料制成时, 它仅依赖于双电层储能, 导致比电容和能量密度较低。金属氧化物电极材料^[7-9] 是采用金属氧化物作为活性物质来存储能量, 利用体相内部或电极表面的活性材料与电解液中的离子发生高度、可逆的氧化还原反应而产生赝电容。MnO₂^[10] 是可以提高生物质炭比电容的过渡金属氧化物, 可为 ZHSC 提供赝电容。当炭材料与 MnO₂ 复合时, 两者相辅相成, 产生协同效应, 有利于提升材料的电化学性能^[11-12]。如 Wang 等^[13] 通过高锰酸钾和碳纳米管间简单的氧化还原反应制备得到了形貌独特、性能良好的复合材料, 其材料在 0.2 A/g 的电流密度下容量可以达到 162.2 F/g。而生物质多孔炭材料^[14-15] 富含非金属元素和丰富的官能团, 可以通过法拉第反应产生一定的赝电容, 且生物质的天然孔隙结构可以为 MnO₂ 的附着提供有利的条件。与其他生物质相比, 咖啡豆烘焙过程中由于内部分子 (咖啡因、丹宁酸、多酚等) 的溶解, 咖啡渣可能会有缺陷, 这使制备出的生物质炭材料具有接受其他粒子的能力, 有望成为负载 MnO₂ 的天然生物质原料^[16-18]。

综上所述, 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料对于 ZHSC 的阴极方面应具有较强的应用发展潜力。为了实现这一目标, 本文采用一步活化法, 以六对醛基苯氧基环三磷腈 (HAPCP) 为氮、磷同源掺杂剂, KMnO₄ 为锰源, KOH 为活化剂, 咖啡渣为碳源, 制备了具有高表面积, 富含氮、磷杂原子的咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料, 对材料形貌结构进行表征, 并组装成 ZHSC 对其电化学性能进行探究。

1 实验材料及方法

1.1 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料的制备

先将咖啡渣清洁除尘后, 烘干备用。将 0.88 g HAPCP (自制)^[19] 溶于 10 mL 四氢呋喃 (THF) 中, 再将一定量 KMnO₄ 溶于 50 mL 去离子水中, 将两溶液混匀后加入 2 g KOH 和 2 g 咖啡渣, 搅拌 2 h。将混合液中 THF 溶剂旋蒸除去, 溶液在干燥箱中烘干 12 h。将烘干得到的样品在氮气保护下以 10℃/min 的升温速率加热到 600℃ 并保温 2 h, 自然冷却至室温。得到的咖啡渣炭先用 10wt% 的 HCl 浸泡洗涤, 后用足量的去离子水反复洗涤至中性, 最后在 80℃ 下进行烘干。将得到的样品记为 KNP/MnO₂-X (其中 X 表示 KMnO₄ 的质量, X=1.38 g 或 2.38 g)。将上述实验在不添加 KOH 的条件下进行对比实验, 所得样品记为 NP/MnO₂。将 KOH 和咖啡渣按 2 : 1 的质量比在 50 mL 去离子水中混匀, 搅拌 2 h, 烘干后将样品炭化, 炭化时间温度同上, 得到的样品洗涤至中性, 所得样品记为 K-WCG。

1.2 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料的结构表征

采用 FEI Sirion 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 荷兰飞利浦公司) 对样品的形貌结构进行表征; 采用 ECSALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 赛默飞世尔科技公司) 对样品表面化学成分及官能团进行测试分析; 采用 3H-2000PMI 型比表面积和孔径分析仪 (BET, 贝士德仪器科技有限公司) 在液氮温度 (77 K) 研究样品的比表面积以及孔结构特征; 采用 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司) 和 DXR 型拉曼光谱仪 (Raman, 美国 Thermo Fisher 公司) 对样品晶体结构进行表征。

1.3 咖啡渣炭/MnO₂ 电极材料电化学性能测试

用三电极体系和 ZHSC 对咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料的电化学性能进行了评估。将咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料、聚四氟乙烯 (PTFE)、乙炔黑按质量比 8 : 1 : 1 混合获得浆料, 分别再均匀涂抹在 1 cm×1 cm 的方形多孔泡沫镍和铺展在圆形不锈钢箔 (直径 1.4 cm) 上, 于 80℃ 的真空干燥箱 (上海一恒科学仪器, DZF-6032) 中干燥 12 h, 冷却后使用压片机 (天津品创科技发展有限公司, PC-24) 在 10 MPa 压力下压片。

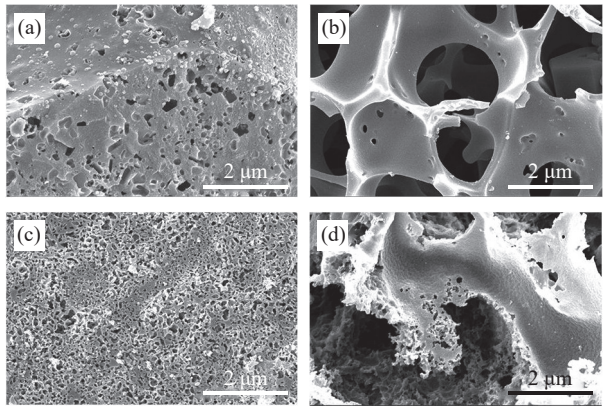
采用 CHI 760E 型电化学工作站 (上海辰华) 对咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料进行电化学性能测试。

三电极体系中以 6 mol/L KOH 为电解液, 咖啡渣炭/ MnO_2 复合材料为工作电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 铂片为对电极进行测试。循环伏安测试 (CV) 和恒流充放电 (GCD) 实验的电压窗口为 $-1\sim 0\text{ V}$ 。电化学阻抗谱测试 (EIS) 在交流振幅为 5 mV 的开路电位下, 从 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ 记录的。在锌离子混合电容器测试中, 采用 CR2025 型纽扣电池来组装 ZHSC, 以 2 mol/L ZnSO_4 水溶液为电解液, CV 和 GCD 测试的电压窗口为 $-1.8\sim 0.2\text{ V}$, 利用 Land 电池测试系统评价循环稳定性。

2 结果与讨论

2.1 咖啡渣炭/ MnO_2 复合材料的形貌与孔结构

采用 SEM 观察咖啡渣炭/ MnO_2 复合材料的形貌, 如图 1 所示。图 1(a) 是 NP/ MnO_2 材料, 由于只用 KMnO_4 活化, 材料表面只存在一些零星分散的孔, 孔道结构不明显, 说明 KMnO_4 活化能力较弱, 咖啡渣大部分未被活化。图 1(b) 中 K-WCG 材料表面可明显观察到大量的大孔结构且孔壁出现断裂, 说明 KOH 有很强的刻蚀孔道的能力。当使用 KOH 和 KMnO_4 共活化后 (图 1(c)), KNP/ MnO_2 -1.38 咖啡渣炭表面具有更丰富的孔隙结构, 且分布比较均匀, 说明咖啡渣充分被活化, 丰富的孔道结构有利于充放电过程中离子的储存与传输, 因此咖啡渣炭/ MnO_2 复合材料有望成为储能性能较好的电极材料。而当 KMnO_4 的量增加时



NP/ MnO_2 is a coffee grounds carbon/ MnO_2 composite with only hexaldehyde-phenoxy-cyclotriphosphonitrile (HAPCP) and KMnO_4 activation; K-WCG is a pure KOH activated carbon material; KNP/ MnO_2 -2.38 is a composite material activated by 2.38 g KMnO_4 and 2 g KOH; KNP/ MnO_2 -2.38 is a composite material activated by 2.38 g KMnO_4 and 2 g KOH

图 1 NP/ MnO_2 (a)、K-WCG (b)、KNP/ MnO_2 -1.38 (c)、KNP/ MnO_2 -2.38 (d) 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of NP/ MnO_2 (a), K-WCG (b), KNP/ MnO_2 -1.38 (c) and KNP/ MnO_2 -2.38 (d)

(图 1(d)), KNP/ MnO_2 -2.38 中产生了很多絮状结构, 这可能是由于部分的微孔结构被堵塞导致的, 这会对离子传输造成一定阻碍。根据图 2 的元素映射图, KNP/ MnO_2 -1.38 材料中 N、P、Mn 元素均匀分布, 表明杂原子成功掺杂。

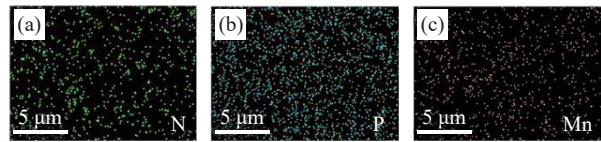


图 2 KNP/ MnO_2 -1.38 的元素映射图: (a) N; (b) P; (c) Mn

Fig. 2 Elemental mappings of KNP/ MnO_2 -1.38: (a) N; (b) P; (c) Mn

通过 N_2 吸附/脱附等温线研究了炭材料的比表面积和孔隙结构。图 3(a) 为炭材料吸附/脱附等温曲线, K-WCG 为 I 型等温线, NP/ MnO_2 、KNP/ MnO_2 -1.38、KNP/ MnO_2 -2.38 属于 IV 型等温线。在低压下, K-WCG 迅速上升, 但几乎只在低压力下增加, 这表明该炭材料几乎全是微孔; NP/ MnO_2 上升较小, 表明该复合材料的微孔较少; 而其他两个复合材料的等温线急剧上升, 表明炭材料具有大量的微孔结构。在中压区 ($0.4\sim 0.9$ 相对压力 (p/p_0)), NP/ MnO_2 有较大的滞后环, KNP/ MnO_2 -1.38 和 KNP/ MnO_2 -2.38 的滞后环较小, 说明复合材料存在介孔, 且这 3 个复合材料在高压区 ($0.9\sim 1.0\ p/p_0$) 内还有所增加, 说明复合材料中还存在少量的大孔^[13, 20]。上述分析可以通过图 3(b) 所示的孔径分布曲线进一步验证, 其中 KNP/ MnO_2 -1.38 的微孔尺寸分布主要集中在 $0.5\sim 0.8\text{ nm}$, 大量的微孔有利于提供有效的活性位点和更大的比表面积。更多的孔结构信息和比表面积数据详见表 1, 分析 4 种样品的比表面积和总孔体积数据, K-WCG 属于以微孔为主的炭材料, 但其微孔孔径较小且介孔含量太低, 不利于离子传输; NP/ MnO_2 总孔体积太小, 不利于离子储存和传输; KNP/ MnO_2 -2.38 复合材料的总孔体积较大, 但过多的 KMnO_4 可能会时微孔堵塞, 这种现象可能导致比表面积的减小和双层电容的减小; KNP/ MnO_2 -1.38 的总孔体积最大 ($0.6284\text{ cm}^3/\text{g}$) 且介孔含量最高, 为电解液离子进入电极内部提供了快速通道, 可以有效降低电极内阻, 增加电极的有效面积, 从而提高其电化学性能。

进一步采用 XRD 和拉曼光谱来表征咖啡渣炭/ MnO_2 的复合材料的晶体结构和多孔炭材料的石墨化程度, 见图 4。由图 4(a) 可以观察到 K-WCG 在 23° 和 43° 附近出现了吸收峰, 分别对应于石墨

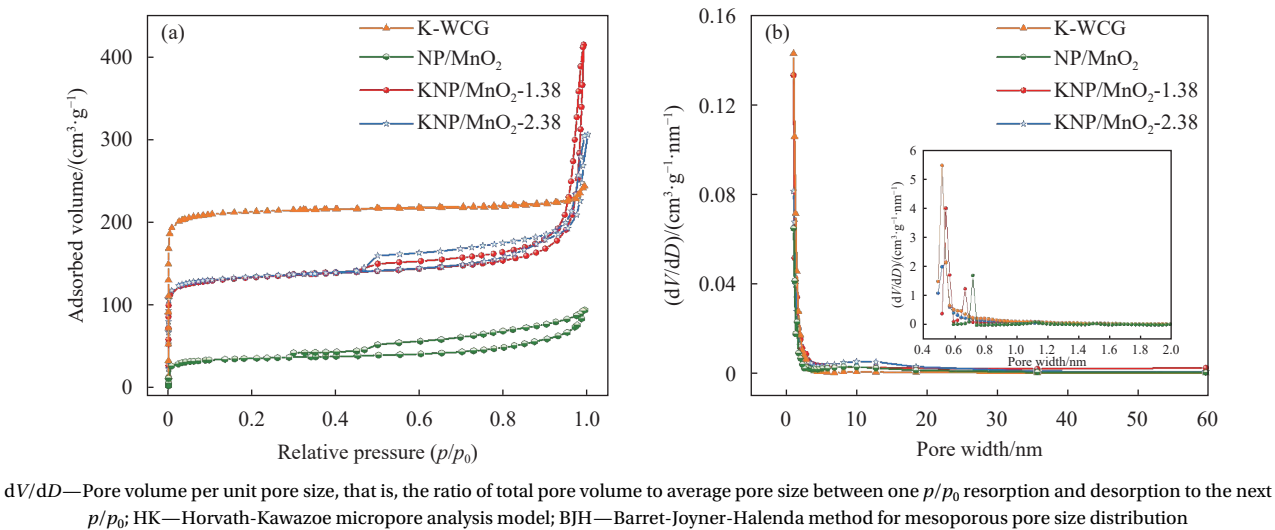


图3 不同炭材料的 N₂ 吸附/脱附等温线 (a) 和 BJH 介孔孔径分布图 (插图为 HK 微孔孔径分布图) (b)

Fig. 3 N₂ adsorption/desorption isotherms of different carbon materials (a) and BJH mesoporous pore size distribution maps (Illustrated as HK pore size distribution maps) (b)

表 1 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of coffee grounds carbon/MnO₂ composite

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{Total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{meso}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
NP/MnO ₂	133.45	0.1402	0.0970	0.0512
KNP/MnO ₂ -1.38	550.25	0.6284	0.2256	0.4028
KNP/MnO ₂ -2.38	526.78	0.4214	0.1710	0.2504
K-WCG	851.87	0.3752	0.0712	0.3040

Notes: S_{BET} —Surface area; V_{Total} —Total pore volume; V_{micro} —Micropore volume determined by using the t-plot methods; V_{meso} —Mesopore volume obtained by subtracting V_{micro} from V_{Total} .

的 (002) 和 (100) 晶面，表明其为石墨化程度更低的无定形炭。而 NP/MnO₂、KNP/MnO₂-1.38、KNP/MnO₂-2.38 分别在 34.9°、40.5°、58.7°、70.1°、73.7°附近出现了衍射峰，通过 PDF 卡片索引 (JCPDS No.77-0230)，这些衍射峰分别对应于

MnO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面，说明 MnO₂ 成功在复合材料上负载。图 4(b) 的拉曼光谱分别显示了在 1 350 cm⁻¹ 处和 1 580 cm⁻¹ 处出现了明显的吸收峰，这分别归属于石墨特征的 D 峰和 G 峰，D 与 G 峰的相对强度 (I_D/I_G) 可以反

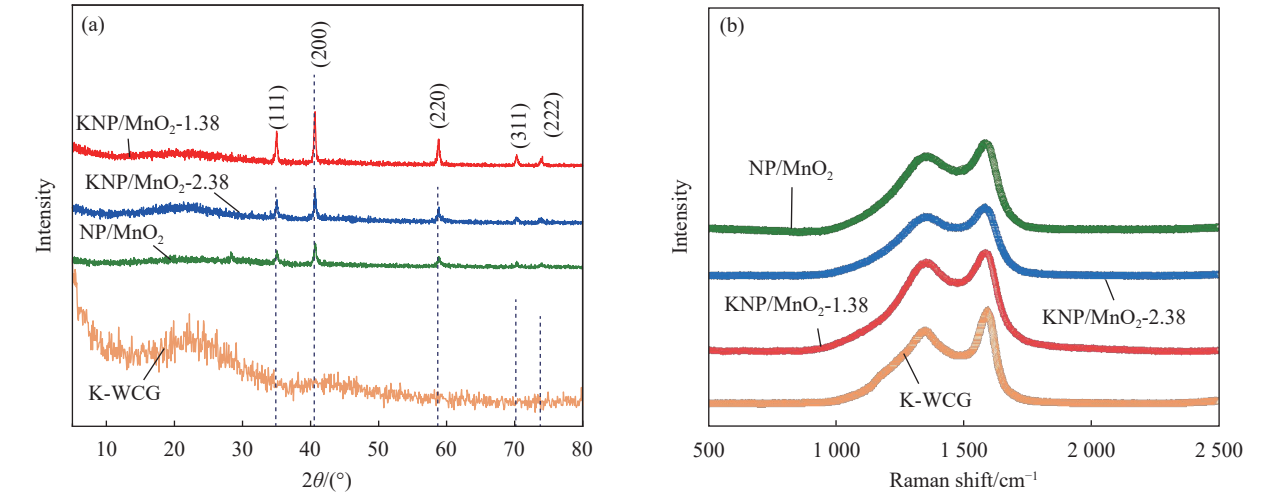


图 4 不同炭材料的 XRD 曲线 (a) 和拉曼光谱 (b)

Fig. 4 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of different carbon materials

映样品的石墨化程度， I_D/I_G 值越小石墨化程度越高^[21]。KNP/MnO₂-1.38 的 I_D/I_G 值为 0.84 (最高)，表明 N、P 杂原子引入的缺陷位点增加了碳材料的无序结构。

图 5(a) 为不同炭材料的 XPS 全谱图，由图可知，咖啡渣多孔炭材料在 284 eV、400 eV 和 531 eV 附近有明显特征峰，分别对应 C1s、N1s 和 O1s，其中 NP/MnO₂、KNP/MnO₂-1.38、KNP/MnO₂-2.38 在 135 eV 和 640 eV 附近分别出现了 P2p 和 Mn2p 的特征峰，这表明经过活化后 N、O、P 等杂原子成功掺杂。根据表 2，KNP/MnO₂-1.38 与 K-WCG 相比，N、P 杂原子含量明显增加。图 5(b) 为 KNP/MnO₂-1.38 的 N1s 的高分辨谱图，其中 N-5 和 N-6 是样品中最主要的 N 元素形式，含有这两

种形式的氮掺杂物可以有效地提供赝电容，而 N-Q 和 N-X 可以作为电子受体提高电极充放电过程中的电导率，从而降低离子转移电阻^[22-23]。P2p 光谱 (图 5(c)) 中显示含有 P—C 键、P—O 键和 P=O 键，P 元素具有较低的电负性，P 杂原子的引入将调节碳骨架的电荷密度，提高氧化还原反应的活性位点，从而产生优异的锌离子存储能力。拟合 Mn2p 谱图 (图 5(d)) 后，Mn2p_{1/2} 和 Mn2p_{3/2} 两个峰的自旋轨道耦合，分别对应峰值为 653.9、642.1 eV，两轨道的自旋分离能相差约 11.8 eV，对应于 Mn⁴⁺，这说明复合的物质为 MnO₂，与 XRD 分析结果一致，MnO₂ 可以为电子提供吸附位点，从而表现出法拉第赝电容特性，因此可以进一步提高材料的比电容^[24]。

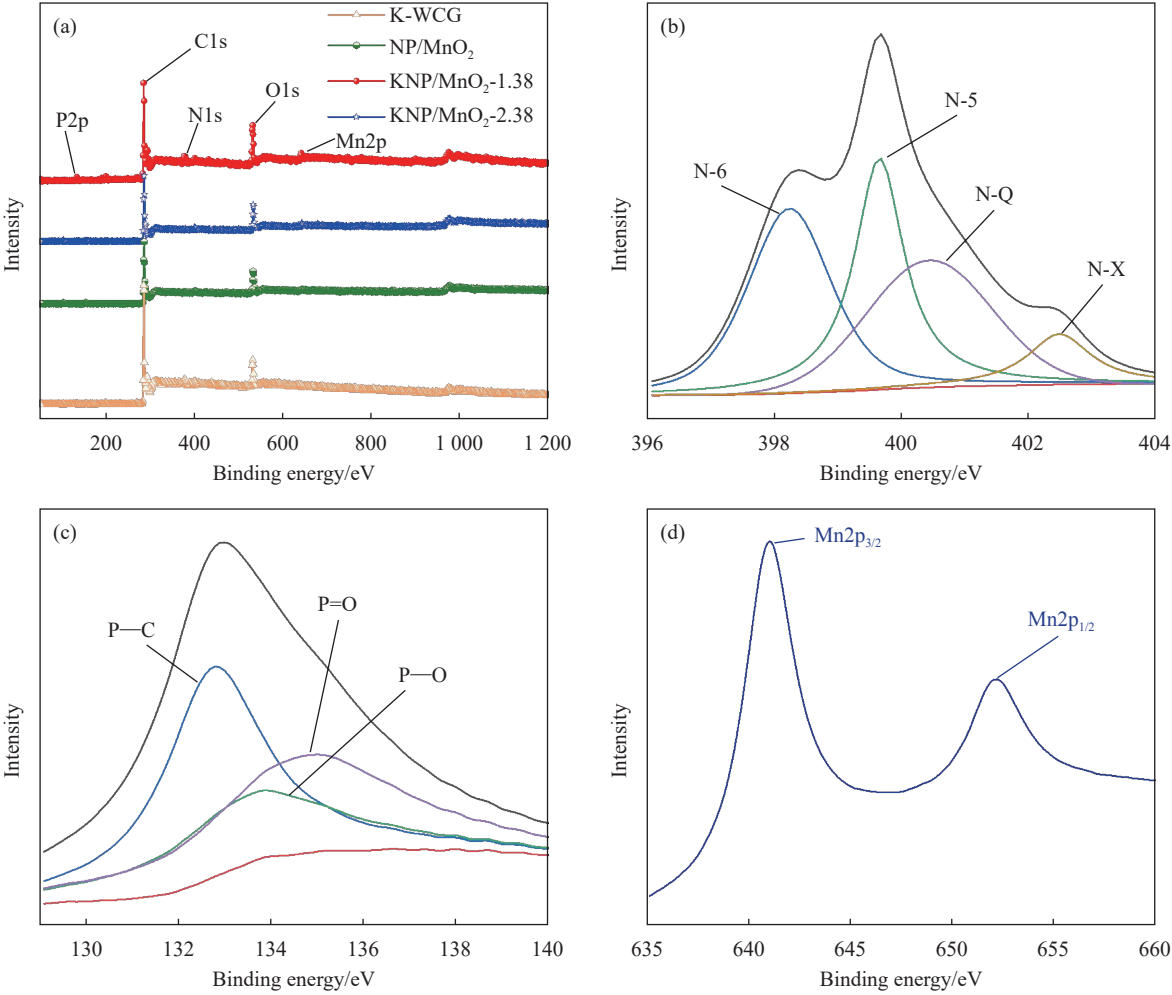


图 5 (a) 不同炭材料的 XPS 谱图; KNP/MnO₂-1.38 的 N1s (b)、P2p (c)、Mn2p (d) 拟合谱图

Fig. 5 (a) XPS survey spectra of carbon materials; N1s (b), P2p (c) and Mn2p (d) spectra of KNP/MnO₂-1.38

2.2 咖啡渣炭/MnO₂ 复合材料的电化学性能

图 6 展示了不同炭材料在三电极体系中的电

化学性能。从图 6(a) 中可以看到 K-WCG 的 CV 曲线呈类矩形，无明显氧化还原峰的存在，表明其

表 2 不同复合材料的元素含量表
Table 2 Element content table of different composite materials

Sample	N/at%	O/at%	P/at%	Mn/at%
NP/MnO ₂	1.46	11.72	1.09	0.6
KNP/MnO ₂ -1.38	4.67	15.05	1.28	1.77
KNP/MnO ₂ -2.38	3.75	16.39	1.25	1.65
K-WCG	1.54	12.58	0.23	—

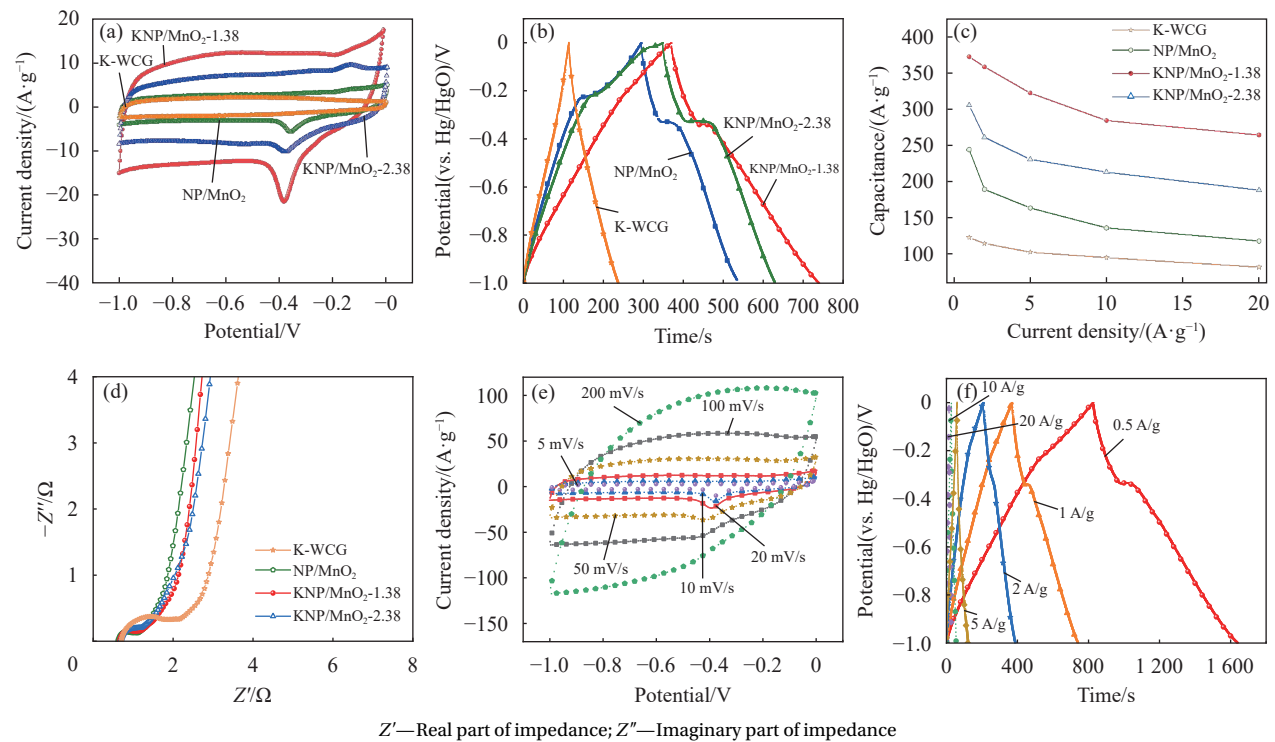


图 6 不同炭材料在三电极体系中的电化学性能: (a) 20 mV/s 时的 CV 曲线; (b) 1 A/g 时的 GCD 曲线; (c) 倍率性能图; (d) Nyquist 图; (e) KNP/MnO₂-1.38 在不同扫速下的 CV 曲线; (f) KNP/MnO₂-1.38 在不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig. 6 Electrochemical properties of different carbon materials in three-electrode system: (a) CV curves at a scan rate of 20 mV/s; (b) GCD curves at a current density of 1 A/g; (c) Specific capacitance; (d) Nyquist plots; (e) CV curves of KNP/MnO₂-1.38 at different scan rates; (f) GCD curves of KNP/MnO₂-1.38 at different current densities

主要是双层电容供应，而 NP/MnO₂、KNP/MnO₂-1.38、KNP/MnO₂-2.38 这 3 个样品的 CV 曲线在 (-0.15~-0.4 V) 附近出现了氧化还原峰，表明在 3 种材料的储能方式中存在赝电容效应。其中 KNP/MnO₂-1.38 的 CV 氧化还原峰最高，同时其积分面积也最大，说明其电化学性能最佳。图 6(b) 中 K-WCG 的 GCD 曲线为近似等腰三角形且放电时间最短，而 NP/MnO₂、KNP/MnO₂-1.38、KNP/MnO₂-2.38 的 GCD 曲线明显存在充放平台，对应于 CV 曲线中的氧化还原峰，进一步证实这 3 种材料存在着赝电容效应，这表明 MnO₂ 的协同作用可有效提高复合材料的电化学储能性能 [24-26]。KNP/MnO₂-1.38 的放电时间最长，在 1 A/g 的电流密度下可以达到 372 F/g，当电流密

度增加到 20 A/g (图 6(c))，其比电容为 264 F/g，电容保持率为 70.9%，表明 KNP/MnO₂-1.38 电极具有良好的倍率性能。从图 6(d) 的 EIS 测试分析，K-WCG 的半圆半径最大说明其电荷转移电阻 (R_{ct}) 最大，加入 KMnO₄ 后 3 个样品的 R_{ct} 明显减小，其中 KNP/MnO₂-1.38 在高频区域的半圆半径最小、中频区斜线最短、低频区的直线近乎垂直与实轴，说明该电极的电荷转移电阻最低，离子扩散内阻最小，离子扩散性能最好。因为 KNP/MnO₂-1.38 材料中丰富的微孔和介孔为电解液的输送提供了简便的输送通道，降低了电荷转移电阻，所以其 R_{ct} 最低。

此外，图 6(e) 中 KNP/MnO₂-1.38 的 CV 曲线在低扫速下明显可以看到氧化还原峰的存在，这

是由于测试过程中 Mn 发生了可逆的氧化还原反应，使得 Mn 离子在不同价态之间变化，MnO₂ 的复合更有利于赝电容的产生，从而提高样品电化学性能^[27]。随着扫速的增加氧化峰逐渐向正方向移动，还原峰向负方向移动，氧化还原峰间的电势差会增大，这是由于在这个过程中 MnO₂ 大量沉积，使得离子扩散速率变慢，发生快速可逆的表面氧化还原反应的难度越来越大。且从低扫速逐渐增加到高扫速的时候曲线的形状基本保持一致，表明在 KNP/MnO₂-1.38 材料中存在双电层和赝电容两种储能方式，两种储能方式的协同作用有利于比电容的提升。图 6(f) 中 KNP/MnO₂-1.38 的 GCD 曲线在 0.5、1、2 A/g 的小电流密度下存在充放电平台，表明在充放电的过程中发生了氧化还原反应，存在赝电容效应，而大电流密度下材料的 GCD 曲线为类似等腰三角形，说明其在储能过程中不仅有赝电容效应也存在双电层效应，与 CV 测试结果一致。KNP/MnO₂-1.38 在 0.5 A/g

的电流密度下，比电容为 401.5 F/g，表现出优异的电化学性能。

通过组装 KNP/MnO₂-1.38//Zn 来测试其电化学性能。如图 7(a) 所示，在不同扫速下，KNP/MnO₂-1.38//Zn 的 CV 曲线在 0.2~1.8 V 范围内呈现规则形状，存在明显的氧化还原峰，表明 KNP/MnO₂-1.38//Zn 表现出赝电容效应。当扫描速率增加时，氧化峰偏移，但 CV 曲线形状变化不大，因此在大扫速下，体系依旧能够保持稳定。即使在 200 mV/s 的扫速下，KNP/MnO₂-1.38//Zn 的 CV 曲线也没有明显失真，表明材料在电化学反应中表现出快速的动力学。当充电电流密度较小时，如图 7(b) 所示，体系明显出现平台，充电速率变慢；但随着充电电流密度增大，GCD 曲线的对称性明显增强，库伦效率增大，体系逐渐稳定。从图 7(c) 中可知，KNP/MnO₂-1.38//Zn 锌离子混合电容器在 0.5 A/g 的电流密度下比容量达到 74.2 mA·h/g，能量密度为 39.1 W·h/kg，功率密度为

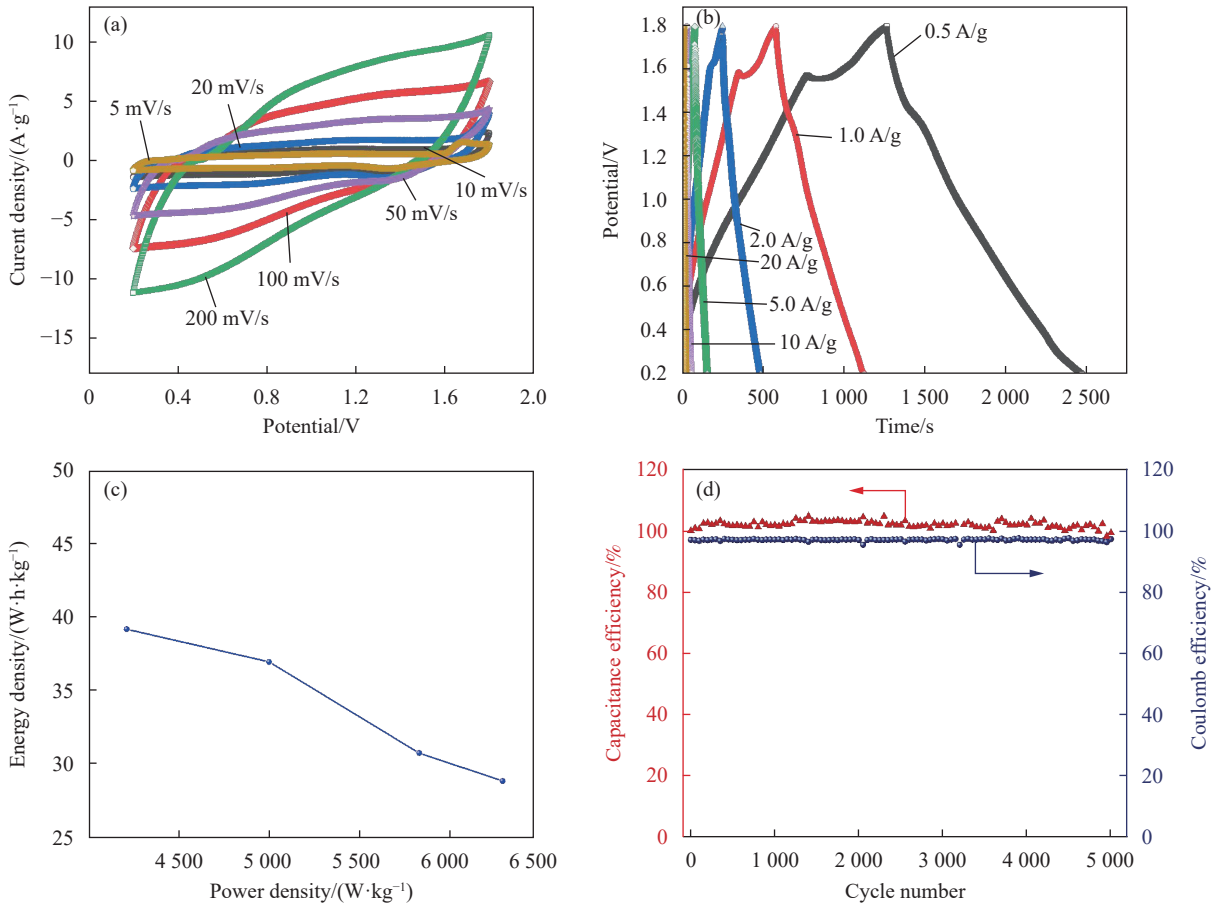


图7 KNP/MnO₂-1.38//Zn 的不同扫速下的 CV 曲线 (a)、不同电流密度下的 GCD 曲线 (b)、Ragone 图 (c) 和在 10 A/g 电流密度下循环 5 000 次的电容保持率 (d)

Fig. 7 CV curves at different scan rate (a), GCD curves at different current densities (b), the Ragone plot (c), capacitance retention after 5 000 cycles at 10 A/g current density (d) of KNP/MnO₂-1.38//Zn

4 264 W/kg。此外, KNP/MnO₂-1.38//Zn 在 10 A/g 电流密度下, 5 000 次充放电循环测试后 (图 7(d)), 电容保持率为 98%, 库伦效率为 98.7%, 表明其有良好的循环稳定性和优秀的可逆性。这可归因于 KNP/MnO₂-1.38 有丰富的内部孔隙结构, N、P 杂原子共掺杂以及 MnO₂ 的协同作用, 使得电解质离子能够在颗粒界面快速传输, 表现出良好的电化学性能。

3 结论

(1) 以咖啡渣为碳源, 通过一步活化法成功制备了咖啡渣炭/MnO₂ 的新型复合材料。以 KMnO₄、KOH 和六对醛基苯氧基环三磷腈 (HAPCP) 共活化得到的复合材料 KNP/MnO₂-1.38 的比表面积为 550.25 m²/g、总孔体积为 0.6284 cm³/g; 同时含有 N、O、P 等多种杂原子。

(2) KNP/MnO₂-1.38 在三电极体系测试中, 电流密度为 0.5 A/g 时比电容为 401.5 F/g, 电流密度为 20 A/g 时比电容为 264 F/g, 有出色的倍率性能。

(3) KNP/MnO₂-1.38//Zn 在 0.5 A/g 的电流密度下比容量达到 74.2 mA·h/g, 能量密度为 39.1 W·h/kg, 功率密度为 4 264 W/kg, 在经过 5 000 次充放电循环测试后 (10 A/g), 电容保持率为 98%, 库伦效率为 98.7%, 具有良好的循环稳定性。

(4) 本研究为解决锌离子混合电容器 (ZHSC) 阴极材料原料单一、生产成本高等问题提供了新方法, 为生物质炭与 MnO₂ 复合材料的探索提供了新思路。

参考文献:

[1] DONG L B, YANG W, YANG W, et al. Multivalent metal ion hybrid capacitors: A review with a focus on zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 13810-13832.

[2] LIU Y, WANG S, HUANG Z W, et al. Recent advances and promise of zinc-ion energy storage devices based on MXenes[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(29): 13817-13844.

[3] LIU Y, WU L J. Recent advances of cathode materials for zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 35.

[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): 39.

[5] WEI F, ZENG Y S, GUO Y C, et al. Recent progress on the heteroatom-doped carbon cathode for zinc ion hybrid ca-

pacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 18.

[6] MA Y P, HOU C X, KIMURA H, et al. Recent advances in the application of carbon-based electrode materials for high-performance zinc ion capacitors: A mini review[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(2): 17.

[7] ALAM S, FIAZ F, KHAN M I, et al. Recent advancements in the performance of MXene and its various composites as an electrode material in asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 961: 20.

[8] ARUMUGAM B, MAYAKRISHNAN G, MANICKAVASAGAM S K S, et al. An overview of active electrode materials for the efficient high-performance supercapacitor application[J]. *Crystals*, 2023, 13(7): 28.

[9] BANSAL S, SINGH A, PODDAR D, et al. A review on green approaches utilizing phytochemicals in the synthesis of vanadium nano particles and their applications[J]. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 2024, 54(2): 127-149.

[10] LIU M X, GAN L H, XIONG W, et al. Development of MnO₂/porous carbon microspheres with a partially graphitic structure for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(8): 2555-2562.

[11] NAM K W, KIM K H, LEE E S, et al. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(2): 642-652.

[12] YUAN C Z, WU H B, XIE Y, et al. Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(6): 1488-1504.

[13] WANG H J, PENG C, PENG F, et al. Facile synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Materials Science and Engineering B: Advanced Functional Solid-State Materials*, 2011, 176(14): 1073-1078.

[14] 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.

[15] ZOU Z M, LUO X L, WANG L, et al. Highly mesoporous carbons derived from corn silks as high performance electrode materials of supercapacitors and zinc ion capacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 7.

[16] NGUYEN H C, NGUYEN M L, WANG F M, et al. Using switchable solvent as a solvent and catalyst for in situ transesterification of spent coffee grounds for biodiesel synthesis[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 4-6.

[17] ROCHA M V P, DE MATOS L, DE LIMA L P, et al. Ultra-sound-assisted production of biodiesel and ethanol from

- spent coffee grounds[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167: 343-348.
- [18] TUNTIWIWATTANAPUN N, TONGCUMPOU C. Sequential extraction and reactive extraction processing of spent coffee grounds: An alternative approach for pretreatment of biodiesel feedstocks and biodiesel production[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 117: 359-365.
- [19] XU G, XU M, LAI T, et al. Synthesis and flame retardant properties of a novel cyclotriphosphazene-based epoxy resin[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2014, 22(3): 331-334.
- [20] QIN C, WANG S R, WANG Z P, et al. Hierarchical porous carbon derived from *Gardenia jasminoides* ellis flowers for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 10.
- [21] GONG Y N, LI D L, LUO C Z, et al. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(17): 4132-4140.
- [22] WANG J A, WANG M F, LIANG Y, et al. Effects of N-doping and oxygen vacancies on electronic structure of LiFePO_4 [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, 648: 6-9.
- [23] WANG Q, WANG Y, ZENG J J, et al. Nitrogen and phosphorus co-doped carbon for improving capacity and rate performances of potassium ion batteries[J]. *Flatchem*, 2022, 34: 8-11.
- [24] CUI M W, KANG L T, SHI M J, et al. Explore the influence of agglomeration on electrochemical performance of an amorphous MnO_2/C composite by controlling drying process[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 241-247.
- [25] WEI Y D, LUO W L, LI X, et al. PANI- MnO_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) as electrodes for high-performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 406: 10-15.
- [26] CHEN Z Y, ZHENG L Y, ZHU T, et al. All-solid-state flexible asymmetric supercapacitors fabricated by the binder-free hydrophilic carbon cloth@ MnO_2 and hydrophilic carbon cloth@polypyrrole electrodes[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(3): 9-12.
- [27] YU G H, HU L B, LIU N A, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4438-4442.