

## 双模板-水热炭化制备马蹄形中空多孔炭及其电化学性能

徐州, 刘宇轩, 池俊霖, 张婷婷, 王姝越, 李伟,  
马春慧, 罗沙, 刘守新

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

**摘要:** 以木糖为碳源, 利用嵌段共聚物聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷 (P123)/十二烷基硫酸钠(SDS)混合乳液构筑微反应器, 水热炭化制备马蹄形中空多孔炭。研究表明木糖在微反应器与溶液界面发生水热反应, 160 °C 水热条件下 P123 的亲水聚环氧乙烷嵌段(PEO)亲水性下降并向乳液内部增溶, 使乳液逐渐润胀和破裂。P123/SDS 质量比会影响微反应器的完整度, 而水热时间可以调控微反应器的开口角度和空腔直径。开放性空腔能储存更多电荷和离子并缩短传输距离, 使多孔炭的比电容和能量密度增大且与空腔直径呈正相关关系。当 P123/SDS 质量比为 1.25 : 1、水热时间为 12 h 时, 马蹄形中空多孔炭的开口角度(63°)和空腔直径(80 nm)最大、电化学性能最佳, 在 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH 三电极体系中电流密度 1 A·g<sup>-1</sup> 时比电容达 292 F·g<sup>-1</sup>; 在两电极体系中电流密度 0.2 A·g<sup>-1</sup> 时比电容达 185 F·g<sup>-1</sup>, 能量密度达 6.44 Wh·kg<sup>-1</sup>; 电流密度 5 A·g<sup>-1</sup> 时 5000 次充放电循环后电容保持率达 94.83%。

**关键词:** 马蹄形; 中空多孔炭; 木糖; 水热炭化; 模板; 界面

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Horseshoe-shaped Hollow Porous Carbon: Synthesis by Hydrothermal Carbonization with Dual-template and Electrochemical Property

XU Zhou, LIU Yuxuan, CHI Junlin, ZHANG Tingting, WANG Shuyue,  
LI Wei, MA Chunhui, LUO Sha, LIU Shouxin

(Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** The microreactor was constructed by using the block copolymer (P123)/sodium dodecyl sulfate (SDS) hybrid emulsion. Horseshoe-shaped hollow porous carbon was prepared by hydrothermal carbonization of xylose. The results showed that hydrothermal reaction of xylose occurred at interface between microreactor and solution. Hydrophilicity of PEO (hydrophilic block in P123) decreased at hydrothermal temperature of 160 °C. Hybrid emulsion was swelled and destroyed gradually because PEO ran into the interior of emulsion. Furthermore, the morphology of microreactor could be regulated by the mass ratio of P123/SDS and the opening angle, and cavity diameter could be controlled by the hydrothermal time. Owing to the open cavity, the capacity of charges and ions was magnified and transport distance was reduced. In addition, specific capacitance and energy density of porous

收稿日期: 2022-11-28; 收到修改稿日期: 2023-02-25; 网络出版日期: 2023-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(31971601); 中央高校基本科研业务费专项资金(2572021BB12); 东北林业大学大学生国家级创新训练计划 (202210225234)

National Natural Science Foundation of China (31971601); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2572021BB12); National Undergraduate Training Programs for Innovations (202210225234)

作者简介: 徐州(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: xuzhou0194@126.com

XU Zhou (1993-), male, PhD candidate. E-mail: xuzhou0194@126.com

通信作者: 罗沙, 工程师. E-mail: luo.sha.85@163.com; 刘守新, 教授. E-mail: liushouxin@126.com

LUO Sha, engineer. E-mail: luo.sha.85@163.com; LIU Shouxin, professor. E-mail: liushouxin@126.com

carbons were improved and showed positive correlation with cavity diameter. The horseshoe-shaped hollow porous carbon with largest opening angle ( $63^\circ$ ), cavity diameter (80 nm) and optimal supercapacitor performance was obtained at a P123/SDS mass ratio of 1.25 : 1 by hydrothermal method for 12 h. In a three-electrode system, the product showed a high specific capacitance of  $292 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  at a current density of  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . In a two-electrode system, the product showed an excellent energy density ( $6.44 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), specific capacitance of  $185 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  at a current density of  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  and outstanding cycling stability (94.83%) after 5000 cycles at a current density of  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key words:** horseshoe-shape; hollow porous carbon; xylose; hydrothermal carbonization; template; interface

中空炭<sup>[1]</sup>具有高效的封装能力<sup>[2-4]</sup>、较大的比表面积、较低的密度和丰富的表面官能团种类, 可以应用于吸附、催化、药物输送、储能等领域。在已报道的合成方法中, 模板法<sup>[5]</sup>使用最为广泛, 可分为硬模板法和软模板法。硬模板法<sup>[6]</sup>易于控制产品的形态和尺寸, 但模板剂的制备和去除困难、污染性强、经济性差。软模板法<sup>[7]</sup>使用乳液、囊泡等作为模板剂, 简单炭化便可去除模板, 但碳源却高度依赖具有腐蚀作用、剧毒或价格昂贵的碳质聚合物。

水热炭化法<sup>[8]</sup>可利用廉价易得的生物质及其衍生物制备多孔炭, 过程简单、环保、成本低, 难点在于调控多孔炭形貌和尺寸<sup>[9]</sup>。Kan 等<sup>[10]</sup>以生物质水解液和糖类为碳源, 制得的水热炭球规整度低、分散性差、尺寸不均一。Kang 等<sup>[11]</sup>以木质素、纤维素、木粉等为碳源, 经水热炭化制得的多孔炭形貌调控困难且相互黏连。将软模板法与水热炭化法相结合可以较好地解决该问题。Wang 等<sup>[12]</sup>以 *D*-果糖为碳源, 三聚氰胺为软模板剂, 通过水热炭化法制得花状有序介孔炭球。Xiong 等<sup>[13]</sup>以聚多巴胺为碳源, 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(F127)为软模板剂, 通过水热炭化方法及 KOH 活化制得氮掺杂分级多孔炭球。Yang 等<sup>[14]</sup>以  $\alpha$ -环糊精为碳源、F127 为软模板剂, 经水热炭化制得具有封闭空腔的中空炭球。Wu 等<sup>[15]</sup>以淀粉为碳源, P123 为软模板剂, 通过水热炭化方法并经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  活化制得仅具有封闭性空腔的介孔炭球。本课题组以羧甲基纤维素为碳源、F127 为软模板剂, 经水热炭化制得形貌和孔类型均可调控的笼形有序介孔炭球<sup>[16]</sup>; 以 *D*-木糖为碳源、月桂酸钠为软模板剂、硼酸为掺杂剂, 通过水热炭化方法并经  $\text{CO}_2$  活化制得硼掺杂分级多孔炭球<sup>[17]</sup>。由上述报道可知, 单一软模板法(或继续进行活化后处理) 仅可制备实心炭球或具有封闭空腔的中空炭球。

为了制得具有开放性空腔的中空炭球, 本研究以 P123/SDS 双模板混合乳液构筑微反应器, 利用 P123 中亲水嵌段 PEO 的增溶效应调节微反应器的完整性和形态, *D*-木糖在溶液与微反应器界面发生

水热反应并经炭化、 $\text{CO}_2$  活化制得马蹄形中空多孔炭。相较实心炭球或仅具有封闭空腔的中空炭球, 该开放性中空结构可以储存更多电荷和离子并缩短传输距离, 进而提高多孔炭的电化学性能<sup>[18-19]</sup>。

## 1 实验方法

### 1.1 马蹄形中空多孔炭的制备

P123( $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$ )购于 Sigma-Aldrich 公司; *D*-木糖(98%)、十二烷基硫酸钠(SDS)、无水乙醇购于天津科密欧化学试剂有限公司; 乙炔黑、聚四氟乙烯购于日本大金有限公司, 所有化学药品均为分析纯。称取一定质量比的 P123 和 SDS 溶解于 20 mL 去离子水中,  $60^\circ\text{C}$  水浴磁力搅拌 30 min 得到澄清溶液。称取 2.4 g *D*-木糖溶解于 40 mL 去离子水, 并与上述澄清溶液充分混合, 磁力搅拌 30 min 后转入 100 mL 反应釜中并在  $160^\circ\text{C}$  水热反应一定时间, 取出产物, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤、离心 8 次, 在  $105^\circ\text{C}$  干燥 24 h 得到炭前驱体( $\text{HN}_S\text{-}x\text{-}y$ ,  $x$  为 P123/SDS 的质量比,  $y$  为水热时间)。

将  $\text{HN}_S\text{-}1.25\text{-}12$  置于管式炉中, 在  $\text{N}_2$ 、 $25^\circ\text{C}$  下保持 30 min 后以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $300^\circ\text{C}$ , 继续保持 60 min 后将  $\text{N}_2$  转换为  $\text{CO}_2$ , 以  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $800^\circ\text{C}$ , 保持 120 min 后再将  $\text{CO}_2$  转换为  $\text{N}_2$ , 自然冷却至室温制得马蹄形中空多孔炭( $\text{HNC}_S\text{-}1.25\text{-}12$ )。

### 1.2 表征方法与电化学性能测试

详见补充材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌分析

图 S1 为炭前驱体  $\text{HN}_S\text{-}1.25\text{-}12$  的(a)SEM 和(b~d)TEM 照片。 $\text{HN}_S\text{-}1.25\text{-}12$  呈均匀规整且表面光滑的马蹄形结构, 尺寸为 140 nm 左右(图 S1(a))。 $\text{HN}_S\text{-}1.25\text{-}12$  具有明显的开放性空腔, 开口角度为  $63^\circ$ , 空腔直径 80 nm, 炭壁厚 30 nm(图 S1(b~d))。

图 1 为不同 P123/SDS 质量比炭前驱体的(a~f) SEM 和(g~l)TEM 照片。图 1(a, g, f, l)中, 不添加 P123 的 HN<sub>S</sub>-S-12 和只添加 P123 的 HN<sub>S</sub>-P-12 尺寸分别为 85~260 nm 和 150~300 nm, 分布不均匀且为实心球形。图 1(b~e, h~k)中, 随 P123/SDS 质量比增大, 炭前驱体开口后, 逐渐扩大并出现裂缝, 最终向碎裂转变。HN<sub>S</sub>-0.625-12 的开口角度 35°、空腔直径 45 nm; HN<sub>S</sub>-1.25-12 的开口

角度 63°、空腔直径 80 nm、平均尺寸 140 nm 且比 HN<sub>S</sub>-S-12 和 HN<sub>S</sub>-P-12 尺寸分布更加均匀。HN<sub>S</sub>-2.5-12 的平均尺寸 180 nm, 但中空粒子炭壁出现破裂。HN<sub>S</sub>-5-12 炭壁几乎完全碎裂, 空腔结构消失。

图 2 为不同水热时间制得炭前驱体的(a~e)SEM 和(f~j)TEM 照片, 表 1 为不同炭前驱体的平均粒径、空腔直径、壁厚、开口角度和 pH 变化。图 2(a, f)未观察到明显微观结构, 表明 HN<sub>S</sub>-1.25-3 水热反应程

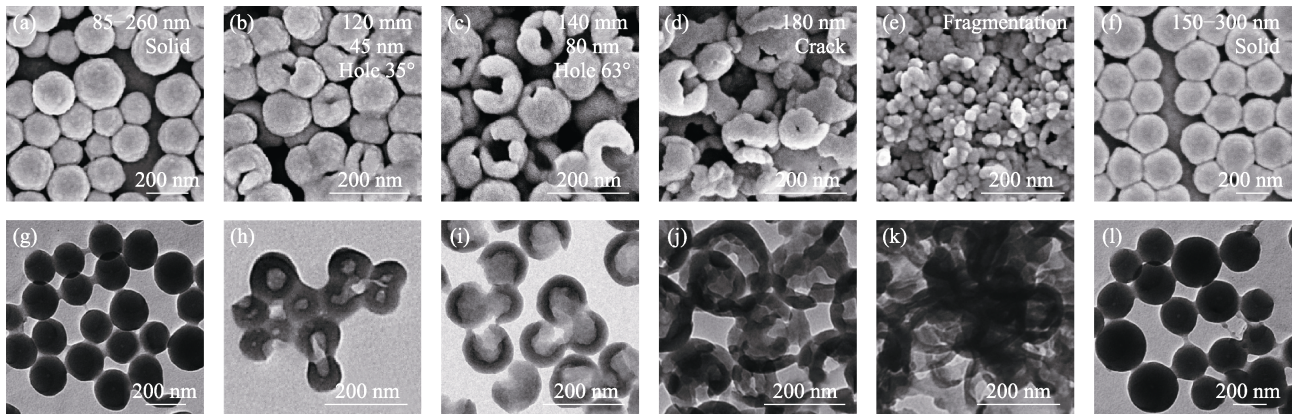


图 1 不同 P123/SDS 质量比炭前驱体的(a~f)SEM 和(g~l)TEM 照片

Fig. 1 (a-f) SEM and (g-l) TEM images of carbon precursors with different P123/SDS mass ratios (a, g) HN<sub>S</sub>-S-12; (b, h) HN<sub>S</sub>-0.625-12; (c, i) HN<sub>S</sub>-1.25-12; (d, j) HN<sub>S</sub>-2.5-12; (e, k) HN<sub>S</sub>-5-12; (f, l) HN<sub>S</sub>-P-12

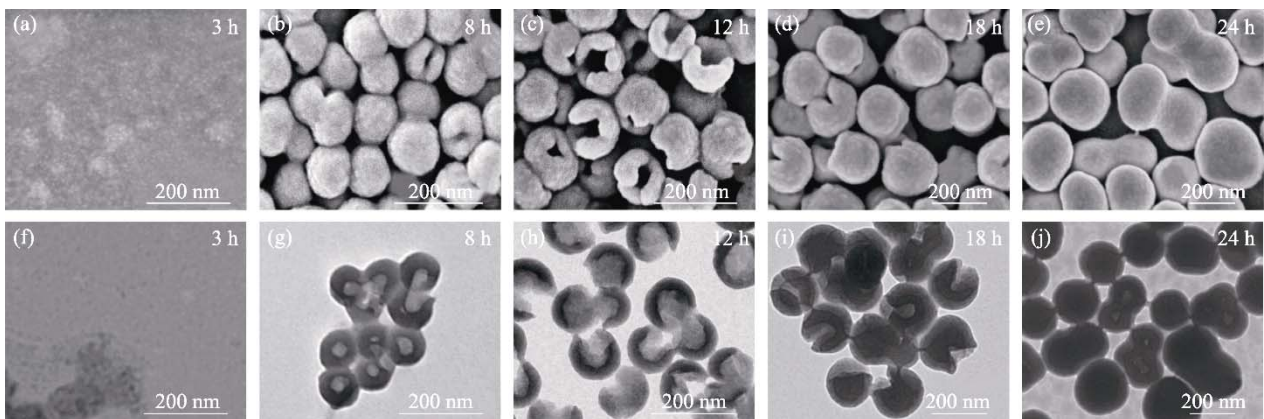


图 2 不同水热时间炭前驱体的(a~e)SEM 和(f~j)TEM 照片

Fig. 2 (a-e) SEM and (f-j) TEM images of carbon precursors after hydrothermal treatment for different periods (a, f) HN<sub>S</sub>-1.25-3; (b, g) HN<sub>S</sub>-1.25-8; (c, h) HN<sub>S</sub>-1.25-12; (d, i) HN<sub>S</sub>-1.25-18; (e, j) HN<sub>S</sub>-1.25-24

表 1 不同样品的平均粒径、空腔直径、壁厚、开口角度和 pH 变化

Sample	Average diameter of particle/nm	Average diameter of inner cavity/nm	Average diameter of carbon wall/nm	Opening angle/(°)	pH dependence
HN <sub>S</sub> -1.25-0	—	—	—	—	7.27
HN <sub>S</sub> -1.25-3	—	—	—	—	3.53
HN <sub>S</sub> -1.25-8	110	60	25	48	3.35
HN <sub>S</sub> -1.25-12	140	80	30	63	3.32
HN <sub>S</sub> -1.25-18	230	40	95	39	3.25
HN <sub>S</sub> -1.25-24	300	0	150	0	3.18

度低<sup>[20]</sup>, 难以形成结构强度足够的炭壳。图 2(b, g) 中 HN<sub>S</sub>-1.25-8 出现开口, 角度 48°、空腔直径 60 nm、炭壁厚 25 nm, 且中空粒子分散均匀、尺寸均一(110 nm)。图 2(c, h)中 HN<sub>S</sub>-1.25-12 的尺寸分布更加均一(140 nm)且呈类马蹄形, 开口角度 63°、空腔直径 80 nm、炭壁厚 30 nm。图 2(d, i)中, HN<sub>S</sub>-1.25-18 的开口角度为 39°、空腔直径为 40 nm、炭壁厚为 95 nm, 但粒子间出现黏连现象。图 2(e, j)中, HN<sub>S</sub>-1.25-24 的开口(0°)和空腔(0 nm)完全消失, 呈实心球结构, 黏连现象严重。随着水热时间延长, 产物溶液 pH 降低, 这归因于水热过程中糖类分解成小分子有机酸<sup>[19]</sup>。酸性条件下 SDS 发生水解形成醇式结构, 其烷基链末端-OH 亲水性增强促使表面活性剂更容易团聚形成乳液<sup>[18]</sup>, 同时酸性条件也有助于木糖水解并加快其聚合和芳构化进程<sup>[21]</sup>。

图 S2 为(a~d)炭前驱体 HN<sub>S</sub>-1.25-12 以及(e~h)多孔炭 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的 TEM 照片和元素映射图。图 S2(a, e)中, 多孔炭 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的表面光滑度和平均尺寸(135 nm)比炭前驱体 HN<sub>S</sub>-1.25-12 略有下降, 但其开口角度(63°)和空腔直径(80 nm)基本不变, 表明炭化后多孔炭虽略有坍塌但其炭壳结构并未破坏。图 S2(e)中, HNC<sub>S</sub>-1.25-12 炭壳上分布大量蠕虫状微孔。图 S2(b~d)和图 S2(f~h)中, 炭化前后产物表面 C、O 元素边界清晰、分布均匀, 且炭化后碳元素含量上升(90%), 氧元素含量下降(10%), 这归因于高温炭化导致炭前驱体发生了脱水、脱氢反应<sup>[22]</sup>。

## 2.2 形貌调控机理

图 S3 为 P123、SDS 以及混合乳液在溶液中的尺寸分布、Zeta 电位和表面张力。由图 S3(a)可知, P123 和 SDS 胶束在溶液中的尺寸分别以 14 和 7 nm 为主, 两种胶束混合后尺寸分布变窄并减小至 2 nm。P123 胶束、SDS 胶束以及混合乳液的 Zeta 电位值分别为-19、-61 和-31 mV。图 S3(b)中, 混合胶束的临界胶束浓度(CMC)介于 P123 和 SDS 之间。这说明 P123 和 SDS 间存在较强的相互作用, P123 中的疏水聚环氧丙烷嵌段(PPO)和 SDS 中的疏水端烷基链相互作用在溶液中形成混合胶束<sup>[23-24]</sup>。单一软模板法<sup>[12-17]</sup>仅可制备实心炭球或只具有封闭性空腔的中空炭球, 而马蹄形中空多孔炭前驱体却具有明显的开口结构(63°), 表明水热条件下双模板混合乳液发生破裂, 随着 P123/SDS 质量比增加以及水热时间延长, 炭前驱体的完整度、开口角度和空腔直径相应发生变化。

图 3 为马蹄形中空多孔炭前驱体的生长和演变机理。室温条件下, 混合乳液中 P123 的疏水嵌段

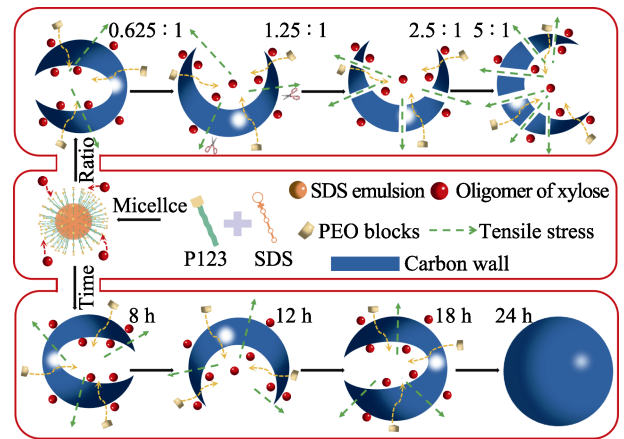


图 3 马蹄形中空多孔炭前驱体的形貌调控机理

Fig. 3 Morphology regulation mechanism of the horseshoe-shaped hollow porous carbon precursors

PPO 在内, 亲水嵌段 PEO 在外。当温度超过 100 °C, PEO 与 H<sub>2</sub>O 之间的氢键发生断裂, 亲水性减弱, PEO 嵌段倾向于镶嵌在混合乳液内部并产生向外的拉伸应力使乳液发生“润胀”<sup>[25-27]</sup>。随着 P123 用量增大, 更多 PEO 嵌段镶嵌到混合乳液内部, 乳液直径膨胀, 拉伸应力增大。当应力超过临界值时, 混合乳液出现开口和裂缝直至完全碎片化, D-木糖在混合乳液构筑的微反应器与溶液界面发生水热反应并得到不同完整度的炭前驱体。随着水热时间延长, 拉伸应力使混合乳液出现开口, D-木糖及其分解产生的小分子在微反应器内部与外部同时发生聚合反应, 炭壳厚度逐渐增大。PEO 持续增溶, 乳液不断润胀, 开口角度和空腔直径也不断增大。当混合乳液的润胀速率与微反应器内部的聚合反应速率达到平衡时(12 h), 开口角度和空腔直径达到最大。延长反应时间, 润胀速率低于内部聚合速率后, 开口角度和空腔直径收缩。当内部聚合反应导致炭前驱体空腔结构被完全填满(24 h), PEO 嵌段的增溶效应停止, 润胀作用消失, 最终获得实心球形结构。整个水热过程中微反应器外部持续发生聚合反应, 炭壳厚度和炭前驱体尺寸不断增加。各个样品的 TG 测试结果(图 S4)与机理演变相吻合。XRD 和 Raman 分析(图 S5)表明炭化后各个样品的表面炭化程度较低, 结构中存在大量缺陷, 有利于离子在材料表面的吸附和解吸。

## 2.3 孔结构分析

图 4 为不同水热时间制得多孔炭的孔结构分析。由图 4(a)可知, 经炭化和 CO<sub>2</sub> 活化后多孔炭较炭前驱体的氮气吸附量显著提高, 在低压区内符合 I 型吸附-脱附等温线特征, 在中、高压区内符合 IV 型吸附-脱附等温线特征, 为 I 型和 IV 型的混合曲线<sup>[28]</sup>。

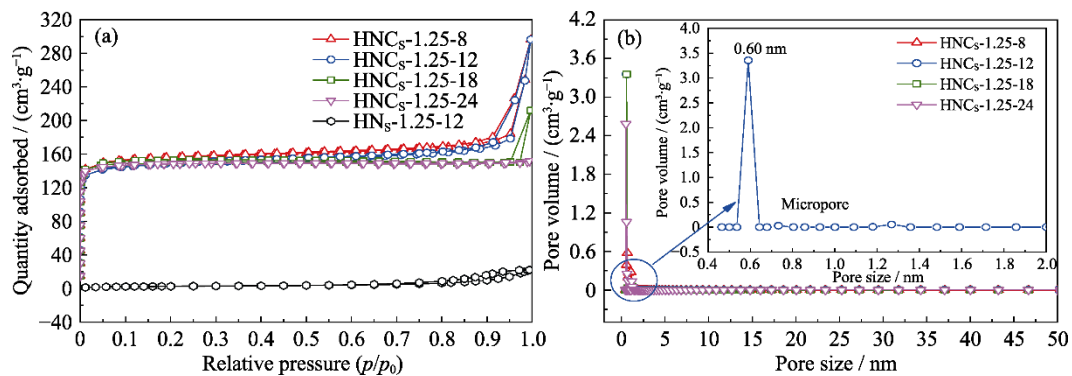


图 4 不同样品的(a)  $N_2$  吸附-脱附曲线和(b)孔径分布曲线

Fig. 4 (a)  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of different samples

当相对压力  $p/p_0 < 0.01$  时  $N_2$  吸附量急剧上升, 说明材料含有大量微孔, 归因于  $CO_2$  的活化作用<sup>[29]</sup>; 在  $0.7 < p/p_0 < 0.95$  范围出现  $H_4$  型回滞环, 表明材料具有介孔特性, 归因于模板剂的造孔(介孔)作用<sup>[30]</sup>; 当  $p/p_0 > 0.95$  时  $HNC_S-1.25-8$ 、 $HNC_S-1.25-12$ 、 $HNC_S-1.25-18$  的吸附曲线仍有骤升趋势, 说明内部还存在少量大孔, 这归因于材料的空腔结构<sup>[31]</sup>。由图 4(b)可知, 所有多孔炭的孔隙结构均以微孔为主,  $HNC_S-1.25-12$  的孔径主要在 0.60 nm 左右。表 S1 给出了不同水热时间制得多孔炭的孔结构参数。随着水热时间延长, 多孔炭的平均孔径有所上升, 微孔比表面积略有下降, 归因于水热程度加深使得聚合、芳构化程度以及残炭率增加, 导致少量微孔结构被阻塞<sup>[17]</sup>。电化学应用中, 微孔可以增大离子和电荷在材料内部的有效接触面积, 加快离子和电荷运输速率, 从而提高电化学性能<sup>[29, 32]</sup>。

## 2.4 FT-IR 和 XPS 分析

*D*-木糖和不同炭前驱体的 FT-IR 谱图如图 5 所示, 不同水热时间处理后炭前驱体与 *D*-木糖的 FT-IR 谱图均区别明显, 3215  $cm^{-1}$  处的 -OH 振动峰明显减弱甚至消失, 1705  $cm^{-1}$  处出现新的 C=O 振动峰, 说明 *D*-木糖在水热过程中发生了脱水和水解反应<sup>[33]</sup>; 在 1596  $cm^{-1}$  处出现明显的苯环 C=C 骨架吸收峰, 表明存在苯环结构; 在 2900  $cm^{-1}$  处出现的脂肪族 C-H 拉伸振动峰以及 890  $cm^{-1}$  处出现的芳香族 C-H 弯曲振动峰, 说明 *D*-木糖在水热过程中发生了聚合和芳构化反应<sup>[34]</sup>; 在 1015、1290 和 1380  $cm^{-1}$  处出现的 C-O 峰归属于羟基、酯基或醚键的拉伸振动<sup>[35]</sup>。由此可知, *D*-木糖在水热过程中发生了脱水、水解、聚合和芳构化反应, 不同水热时间后炭前驱体表面均含有多种含氧官能团, 能进一步改善其表面理化性质。经 800  $^{\circ}C$  炭化、 $CO_2$  活化后,  $HNC_S-1.25-12$  所有特征峰基本消失, 归因于炭化使得炭前驱体发生脱

水、脱氢反应, 部分特征峰强度显著减弱, 且炭化后多孔炭的吸光度明显上升使特征峰检出难度增大<sup>[36]</sup>。

图 6(a)为不同样品的 XPS 全谱图, 不同样品均出现尖锐的 C1s 峰和 O1s 峰, 且随水热时间延长, 多孔炭的 C1s 峰强度上升, O1s 峰强度下降, 这归因于水热程度深入使得聚合和芳构化程度不断提高, 炭化后多孔炭的含炭量上升, 含氧量下降<sup>[16-17, 21]</sup>。图 S6(a)不同样品的 C1s 高分辨率谱图中, 多孔炭在 286.8、285.4、284.6 和 284.3 eV 处分别出现了明显的 C=O 峰、C-O-C 峰、C-OH 峰以及 C-C 和 C=C 峰<sup>[37]</sup>。图 S6(b)不同样品的 O1s 高分辨率谱图中, 在 535.5、532.9 eV 出现的谱峰分别对应于 C=O 峰和 C-O 峰<sup>[38]</sup>, 表明多孔炭表面含有丰富的含氧官能团。表面润湿性提高有助于电解液向材料内部扩散进而改善材料的电化学性能<sup>[39]</sup>。图 6(b)为不同样品的动态水接触角测试结果, 其中水滴与  $HNC_S-1.25-8$ 、 $HNC_S-1.25-12$ 、 $HNC_S-1.25-18$  和  $HNC_S-1.25-24$  表面的接触角分别为  $51^{\circ}$ 、 $56^{\circ}$ 、 $68^{\circ}$  和  $78^{\circ}$ , 说明炭化后多孔炭仍保持亲水特性。且  $HNC_S-1.25-12$  随着时间延长接触角逐渐减小, 并在 20 s 内完全扩散, 表明  $HNC_S-1.25-12$  具有较好的表面润湿性, 这归因于材料表面的 -OH、-COOH 等亲水含氧官能团<sup>[40]</sup>。

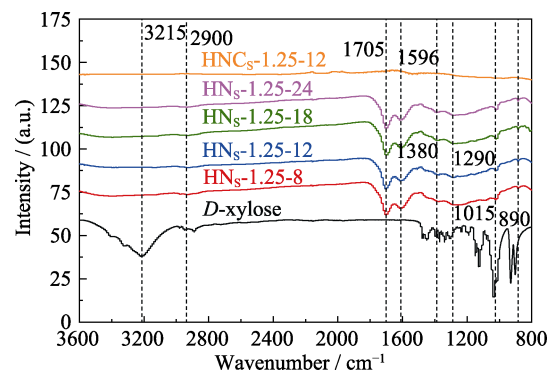


图 5 *D*-木糖和不同炭前驱体的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of *D*-xylose and different carbon precursors

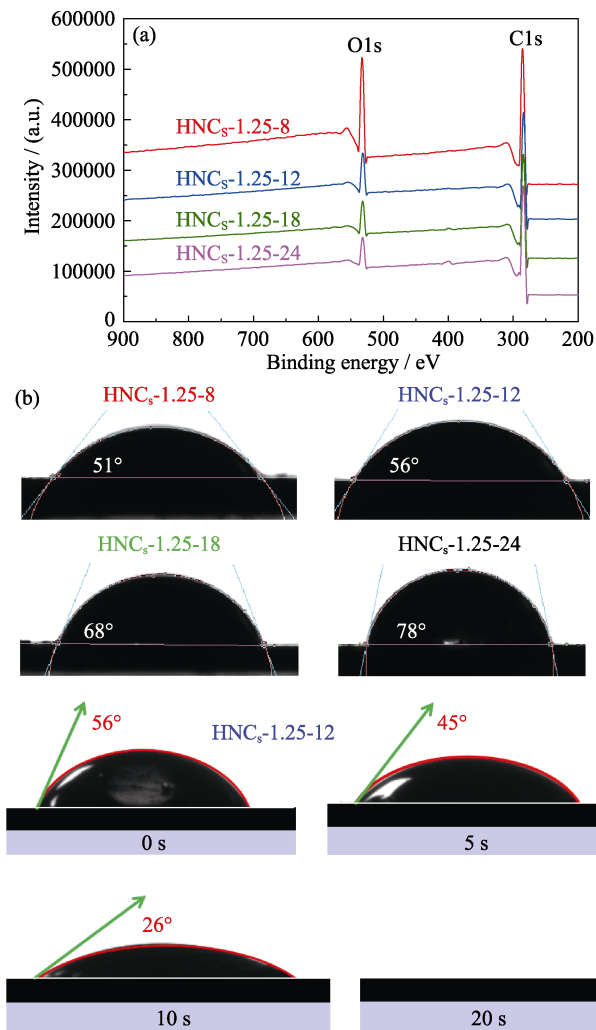


图 6 HNC<sub>S</sub>-1.25-8、HNC<sub>S</sub>-1.25-12、HNC<sub>S</sub>-1.25-18 和 HNC<sub>S</sub>-1.25-24 的(a) XPS 全谱图和(b)润湿性

Fig. 6 (a) XPS total survey and (b) wettability of HNC<sub>S</sub>-1.25-8, HNC<sub>S</sub>-1.25-12, HNC<sub>S</sub>-1.25-18, and HNC<sub>S</sub>-1.25-24

## 2.5 电化学性能分析

本研究将制备的马蹄形中空多孔炭构筑成超级电容器, 在三电极体系下测试其电化学性能, 测试结果如图 S7 和图 7 所示。

由图 S7(a)可知, 窗口电压 $-1\sim 0$  V、扫描速率 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 较炭前驱体 HN<sub>S</sub>-1.25-12, 所有多孔炭的积分面积均明显增大, 且呈类矩形形状, 这归因于炭化、活化后炭前驱体中原本的闭孔结构变成内外通孔结构, 形成更多微孔, 增大电荷和离子在材料内部的有效接触面积, 加快电荷和离子的传输速率。且由图可知, 仅 HNC<sub>S</sub>-1.25-8 在 $-0.8\sim -0.6$  V 间有非常微弱的氧化还原峰, 归因于多孔炭表面含氧官能团贡献的赝电容<sup>[41-42]</sup>, 但其仍表现出典型的双电层电容器特性。且随着氧含量下降, 该氧化还原峰在 HNC<sub>S</sub>-1.25-12、HNC<sub>S</sub>-1.25-18 和 HNC<sub>S</sub>-1.25-24 中降低甚至完全消失, 导致赝电容对多孔炭比电容的贡

献减小。HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的积分面积最大, 表现出最好的双电层电容特性, 这是由 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 具有最大的空腔直径(80 nm), 能储存更多离子和电荷, 传输距离缩短所导致。将扫描速率由 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (图 7(a)), HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的 CV 曲线仍呈类矩形, 积分面积较大, 表明其电容特性较为理想。

图 S7(b)为不同样品在窗口电压 $-1\sim 0$  V, 电流密度 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的恒电流充放电(GCD)曲线。所有样品均呈典型的等腰三角形形状, 且多孔炭较炭前驱体的放电时间大幅延长, 进一步说明多孔炭具有高效的双电层电容器特性和快速的离子传输速率。但由图可知, 多孔炭的 GCD 曲线均存在一定的电压降(IR drop), 这归因于电极材料自身存在的电阻  $R_i$ <sup>[43-44]</sup>。HNC<sub>S</sub>-1.25-18 的  $R_i(0.44\ \Omega)$ 最大, 导致其电压降最大。将电流密度由 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 7(b, c)), HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的 GCD 曲线仍呈近等腰三角形, 电流密度 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的比电容为 $292\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着电流密度增大, 其比电容逐渐下降, 这是由于体系等效电阻随着电流密度的增大产生了更多损耗<sup>[45]</sup>, 电流密度 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的比电容仍可达 $188\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其比电容保持率为 64.38%。另外, 由图 7(c)可知, 多孔炭的库仑效率随电流密度增大不断降低, 但即使经过衰减, 多孔炭的库仑效率仍较高( $>94\%$ ), 电流密度为 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的库仑效率仍能保持 97.23%, 说明其具有良好的放电性能。图 7(d)为不同样品在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比电容和其空腔直径的关系曲线, 可以看出多孔炭的比电容和空腔直径的变化趋势相同。HNC<sub>S</sub>-1.25-12 微孔比表面积相比于 HNC<sub>S</sub>-1.25-8 略有下降, 但其比电容却明显提高, 表明多孔炭的空腔结构对材料的电化学性能也有很大影响。

中空多孔炭具有良好的表面润湿性、开放性空腔和发达的微孔结构, 在提升电容性能的同时也可以降低其电化学阻抗<sup>[46-47]</sup>。图 7(e)为不同样品的 Nyquist 曲线, 曲线与  $x$  轴的交点代表材料的等效串联内阻  $R_s$ ,  $R_s$  主要包括电解液的电阻、电极材料自身的电阻和接触电阻等<sup>[43-44]</sup>。HNC<sub>S</sub>-1.25-12 具有最小的等效串联电阻值( $0.45\ \Omega$ ), 说明其电荷传输速率最快, 损耗最低。高频区半圆的直径代表电解液与材料接触界面的电荷转移电阻  $R_{CT}$ , HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的半圆直径最小, 表明其电荷在电解液与材料表面处转移阻力最小<sup>[48]</sup>。中频区域的 Warburg 型曲线(斜率为 1)为扩散阻抗  $Z_w$ , HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的倾斜部分较短, 表明其具有良好的离子扩散通道。在低频区, HNC<sub>S</sub>-1.25-12 曲线的斜率  $K_1$  最大, 表明其具有优异的双电层电容器(CPE<sub>1</sub> 和 CPE<sub>2</sub>)特性<sup>[49]</sup>。此外, 由图 7(f)

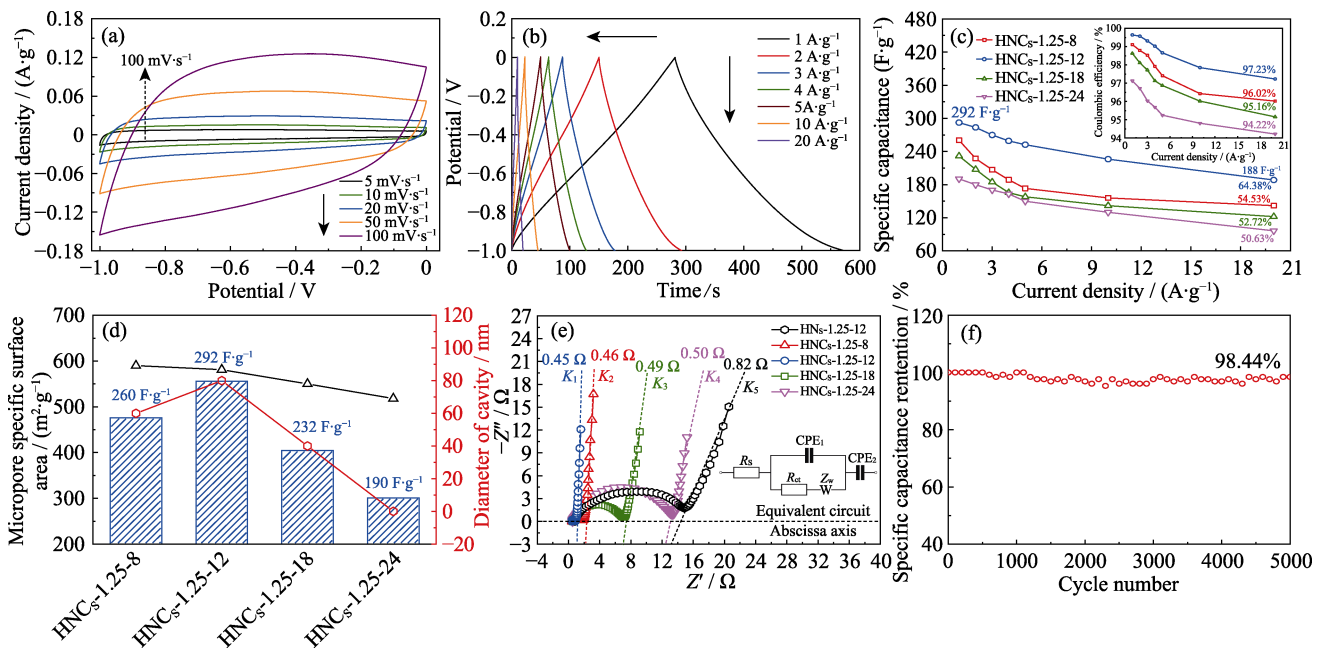


图 7 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 在(a) 5~100 mV·s<sup>-1</sup> 的 CV 曲线和(b) 1~20 A·g<sup>-1</sup> 的 GCD 曲线; 不同样品(c) 在 1~20 A·g<sup>-1</sup> 的比电容和库仑效率(插图), (d) 在 1 A·g<sup>-1</sup> 比电容和空腔直径关系及(e) Nyquist 曲线(插图)为等效电路图; (f) HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的循环稳定性性能

Fig. 7 (a) CV curves at 5–100 mV·s<sup>-1</sup> and (b) GCD curves at 1–20 A·g<sup>-1</sup> of HNC<sub>S</sub>-1.25-12; (c) Specific capacitances and Coulombic efficiencies (inset) at 1–20 A·g<sup>-1</sup>, (d) relationship between specific capacitance with diameter of cavity at 1 A·g<sup>-1</sup> and (e) Nyquist plots with equivalent circuit (inset) of different samples; (f) Cycling stability of HNC<sub>S</sub>-1.25-12

可知 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 在 20 A·g<sup>-1</sup> 下充放电循环 5000 次后, 电容保持率为 98.44%, 其充放电高度可逆, 具有稳定的循环性能。

表 S2 是近期已报道的一些多孔炭基材料的电容性能对比。由表可知, HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的比电容相对较高, 具有潜在实用价值。本研究还将中空多孔炭组装成对称型超级电容器, 在二电极体系下测试其电化学性能, 图 S8 对此进行了讨论。电流密度 0.2 A·g<sup>-1</sup> 条件下 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的比电容为 185 F·g<sup>-1</sup>, 其能量密度可达 6.44 W·h·kg<sup>-1</sup>, 5 A·g<sup>-1</sup> 条件下进行 5000 次充放电循环其电容保持率可达 94.83%。

### 3 结论

以 D-木糖为碳源, 利用 P123/SDS 混合乳液构筑微反应器, 通过水热炭化法制备马蹄形中空多孔炭, 测试多孔炭的电化学性能。研究表明, D-木糖在微反应器与溶液界面发生水热反应, P123/SDS 质量比会影响微反应器的完整度, 水热时间可以调控微反应器的开口角度和空腔直径。随着 P123/SDS 质量比增加, 炭前驱体的完整度由实心向开口、裂缝和碎裂转变。随着水热时间延长, 炭前驱体的开口角度和空腔直径也随之变化。开放性空腔结构能储存更多电荷和离子并缩短传输距离, 使多孔炭的比电容和能量密度显著增大且与空腔直径呈正相关关

系。当 P123/SDS 质量比为 1.25 : 1、水热时间为 12 h 时, 马蹄形中空多孔炭的开口角度(63°)和空腔直径(80 nm)最大、电化学性能最佳, 在 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH 三电极体系、电流密度 1 A·g<sup>-1</sup> 条件下其比电容为 292 F·g<sup>-1</sup>, 20 A·g<sup>-1</sup> 时经过 5000 次充放电循环其电容保持率可达 98.44%。两电极体系、电流密度 0.2 A·g<sup>-1</sup> 条件下其比电容为 185 F·g<sup>-1</sup>, 能量密度可达 6.44 W·h·kg<sup>-1</sup>, 5 A·g<sup>-1</sup> 时进行 5000 次充放电循环, 其电容保持率可达 94.83%。该马蹄形中空多孔炭具有良好的电化学性能, 应用潜力巨大。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220711> 查看。

### 参考文献:

- [1] LIU F, CHENG Y, TAN J C, *et al.* Carbon nanomaterials with hollow structures: a mini-review. *Frontiers in Chemistry*, 2021, **9**: 668336.
- [2] SUNDER A, KRÄMER M, HANSELMANN R, *et al.* Molecular nanocapsules based on amphiphilic hyperbranched polyglycerols. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, **38(23)**: 3552.
- [3] LIANG J, HU H, PARK H, *et al.* Construction of hybrid bowl-like structures by anchoring NiO nanosheets on flat carbon hollow particles with enhanced lithium storage properties. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(6)**: 1707.
- [4] LIANG J, YU X Y, ZHOU H, *et al.* Bowl-like SnO<sub>2</sub>@carbon hollow

- particles as an advanced anode material for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53(47)**: 12803.
- [5] ZHANG W, CHENG R R, BI H H, *et al.* A review of porous carbons produced by template methods for supercapacitor applications. *New Carbon Materials*, 2021, **36(1)**: 69.
- [6] ZHAO R G, WANG H, ZHANG X Y, *et al.* Hierarchically porous three-dimensional (3D) carbon nanorod networks with a high content of FeN<sub>x</sub> sites for efficient oxygen reduction reaction. *Langmuir*, 2022, **38(37)**: 11372.
- [7] YU L, YU X Y, LOU X W. The design and synthesis of hollow micro-/nanostructures: present and future trends. *Advanced Materials*, 2018, **30(38)**: 1800939.
- [8] KAKANI V, RAMESH S, YADAV H M, *et al.* Hydrothermal synthesis of CuO@MnO<sub>2</sub> on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotube composite electrodes for supercapacitor applications. *Scientific Reports*, 2022, **12(1)**: 12951.
- [9] LACHOS-PEREZ D, TORRES-MAYANGA P C, ABAIDE E R, *et al.* Hydrothermal carbonization and liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. *Bioresource Technology*, 2022, **343**: 126084.
- [10] KAN Y N, CHEN B W, ZHAI S C, *et al.* Chemical compositions of carbon sources affected on surface morphology and spectral properties of the synthetic carbon microspheres. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, **40(10)**: 3153.
- [11] KANG S M, LI X L, FAN J, *et al.* Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51(26)**: 9023.
- [12] WANG S P, HAN C L, WANG J, *et al.* Controlled synthesis of ordered mesoporous carbohydrate-derived carbons with flower-like structure and N-doping by self-transformation. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(23)**: 6872.
- [13] XIONG S Q, FAN J C, WANG Y, *et al.* A facile template approach to nitrogen-doped hierarchical porous carbon nanospheres from polydopamine for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(34)**: 18242.
- [14] YANG Z C, TANG C H, GONG H, *et al.* Hollow spheres of nanocarbon and their manganese dioxide hybrids derived from soft template for supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 2013, **240**: 713.
- [15] WU M B, AI P P, TAN M H, *et al.* Synthesis of starch-derived mesoporous carbon for electric double layer capacitor. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **245**: 166.
- [16] WU Q, LI W, TAN J, *et al.* Flexible cage-like carbon spheres with ordered mesoporous structures prepared via a soft-template/hydrothermal process from carboxymethylcellulose. *RSC Advances*, 2014, **4(16)**: 61518.
- [17] XU Z, LIU Y X, XU C. F, *et al.* B-doped hierarchical porous carbon spheres prepared by xylose□soft template hydrothermal strategy for enhancing electrochemical property. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, **38(10)**: 2006.
- [18] LIU H T, XU Y J, WANG J J, *et al.* A triple template of P123/SDS/CS with simultaneously enhanced utilization efficiency of P123 and crystal seeds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **765**: 907.
- [19] WU Q, LI W, TAN J, *et al.* Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: one-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **266**: 112.
- [20] WU Q, LI W, TAN J, *et al.* Hydrothermal synthesis of magnetic mesoporous carbon microspheres from carboxymethylcellulose and nickel acetate. *Applied Surface Science*, 2015, **332**: 354.
- [21] TITIRICI M M, ANTONIETTI M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39(1)**: 103.
- [22] WU L M, TONG D S, LI C S, *et al.* Insight into formation of montmorillonite-hydrochar nanocomposite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, 2016, **119**: 116.
- [23] WANG G H, HILGERT J, RICHTER F H, *et al.* Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural. *Nature Materials*, 2014, **13(3)**: 293.
- [24] XING Z B, GUO Z J, ZHANG Y W, *et al.* Regulation of SDS on the surface charge density of SB3-12 micelles and its effect on drug dissolution. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, **36(6)**: 1906006.
- [25] MONDAL R, GHOSH N, PAUL B K, *et al.* Triblock-copolymer-assisted mixed-micelle formation results in the refolding of unfolded protein. *Langmuir*, 2018, **34(3)**: 896.
- [26] HOSSAIN M K, HINATA S, LOPEZ-QUINTELA A, *et al.* Phase behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) block copolymer in water and water-C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> systems. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2003, **24(3/4)**: 411.
- [27] KANCHARLA S, BEDROV D, TSIANOU M, *et al.* Structure and composition of mixed micelles formed by nonionic block copolymers and ionic surfactants in water determined by small-angle neutron scattering with contrast variation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **609**: 456.
- [28] YIN J, ZHANG W L, ALHEBSHI N A, *et al.* Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications. *Small Methods*, 2020, **4(3)**: 1900853.
- [29] LONG S J, SI C D. Integrated gas expansion and activation strategy to prepare shaddock peel-derived nitrogen doped honeycomb carbon for high performance supercapacitor. *Journal of Porous Materials*, 2022, **29(5)**: 1639.
- [30] ZHANG F M, XIAO X S, GANDLA D, *et al.* Bio-derived carbon with tailored hierarchical pore structures and ultra-high specific surface area for superior and advanced supercapacitors. *Nanomaterials*, 2022, **12(1)**: 27.
- [31] LIU X, SONG P P, HOU J H, *et al.* Revealing the dynamic formation process and mechanism of hollow carbon spheres: from bowl to sphere. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6(2)**: 2797.
- [32] LIN H H, TAN Z X, YANG J W, *et al.* Highly porous carbon material from polycyclodextrin for high-performance supercapacitor electrode. *Journal of Energy Storage*, 2022, **53**: 105036.
- [33] YEGANEH F, CHIEWCHAN N, CHONKAWE W. Hydrothermal pretreatment of biomass-waste-garlic skins in the cellulose nanofiber production process. *Cellulose*, 2022, **29(4)**: 2333.
- [34] FU J Q, BAI L, CHI M S, *et al.* Study on the evolution pattern of the chemical structure of Fenton pretreated lignin during hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10(2)**: 107184.
- [35] JIA X, LI L C, TENG J W, *et al.* Glycation of rice protein and D-xylose pretreated through hydrothermal cooking-assisted high hydrostatic pressure: focus on the structural and functional properties. *LWT*, 2022, **160**: 113194.
- [36] QIU W L, LEISEN J E, LIU Z Y, *et al.* Key features of polyimide-derived carbon molecular sieves. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(41)**: 22322.
- [37] MA L N, BI Z J, ZHANG W, *et al.* Synthesis of a Three-dimensional interconnected oxygen-, boron-, nitrogen-, and phosphorus tetraatomic-doped porous carbon network as electrode material for the construction of a superior flexible supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(41)**: 46170.



- [38] DU J, ZHANG Y, LÜ H J, *et al.* N/B-co-doped ordered mesoporous carbon spheres by ionothermal strategy for enhancing supercapacitor performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **587**: 780.
- [39] PHOLAUYPHON W, BULAKHE R N, MANYAM J, *et al.* High-performance supercapacitors using carbon dots/titanium dioxide composite electrodes and carbon dot-added sulfuric acid electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **910**: 116177.
- [40] ZHANG J P, NING X A, LI D P, *et al.* Nitrogen-enriched micro-mesoporous carbon derived from polymers organic frameworks for high-performance capacitive deionization. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **111**: 282.
- [41] ZHANG Y, LIU K Y, ZHANG W, *et al.* Electrochemical performance of electrodes in MnO<sub>2</sub> supercapacitor. *Acta Chimica Sinica*, 2008, **66(8)**: 909.
- [42] HU Y R, DONG X L, HOU L, *et al.* Electrochemical oxidation of 2D B, N-codoped carbon nanosheets to improve their pseudocapacitance. *New Carbon Materials*, 2021, **36(6)**: 1109.
- [43] ZHOU Y, XIAO N, QIU J S, *et al.* Preparation of carbon microfibers from coal liquefaction residue. *Fuel*, 2008, **87**: 3474.
- [44] LIU C L, DONG W S, CAO G P, *et al.* Influence of KOH followed by oxidation pretreatment on the electrochemical performance of phenolic based activated carbon fibers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **611**: 225.
- [45] CHEN Y, MA Y N, HUANG J D, *et al.* Fabricating dual redox electrolyte to achieve ultrahigh specific capacitance and reasonable Coulombic efficiency for biomass activated carbon. *Electrochimica Acta*, 2022, **414**: 140215.
- [46] WANG M, YANG J, JIA K L, *et al.* Boosting supercapacitor performance of graphene by coupling with nitrogen-doped hollow carbon frameworks. *Chemistry-A European Journal*, 2020, **26**: 2897.
- [47] LU W J, HAO L N, WANG Y W. Highly active N, S co-doped ultramicroporous carbon for high-performance supercapacitor electrodes. *Micromachines*, 2022, **13(6)**: 905.
- [48] JIAO J C, ZHU Y X, PENG X W, *et al.* Preparation of high capacitive performance porous carbon assisted by sodium dodecyl sulfate. *Acta Chimica Sinica*, 2021, **79**: 778.
- [49] HU X, LIU H B, XIA X H, *et al.* Polyaniline-carbon pillared graphene composite: preparation and electrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(2)**: 145.

补充材料:

# 双模板-水热炭化制备马蹄形中空多孔炭及其电化学性能

徐 州, 刘宇轩, 池俊霖, 张婷婷, 王姝越, 李 伟,  
马春慧, 罗 沙, 刘守新

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

## S1 表征方法

采用美国 Thermo Scientific 公司 Apreo S Hivc 型扫描电子显微镜(SEM, 工作电压 5 kV)和日本株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM, 加速电压 200 kV)测试形貌特征。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2460 型全自动比表面积和孔隙度分析仪(200 °C 下真空脱气 120 min, 液氮温度 77 K)分析孔结构。采用美国 Thermo Scientific 公司 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, MgK $\alpha$  为射线源, 电子结合能 1253.6 eV)和美国 Magna 公司 Magna-560 型傅里叶变换红外分析仪(FT-IR)进行元素组成和价态分析。采用英国 Renishaw 公司 Renishaw Invia 型拉曼光谱仪(Raman, 激发波长 532 nm)和日本株式会社 D/MAX 2200 型 X 射线衍射仪(XRD, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, Cu K $\alpha$  作为放射源,  $\lambda=0.1542$  nm, 扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ )进行物相分析。采用德国 Netzsch 公司 Netzsch Sta 449 F5/F3 Jupiter 型热重分析仪(TG, N<sub>2</sub>, 升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>, 温度范围室温至 800 °C)分析热性能。采用英国 Malvern 公司 Malvern Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位仪(DLS)测试粒度和分散度。采用德国 Dataphysics 公司 Dataphysics OCA20 型表面张力仪测试表面张力。采用德国 KR $\ddot{u}$ SS 公司 DSA25 型接触角测量仪测试动态水接触角。采用苏州晶格电子有限公司 ST-2258C 型多功能数字式四探针测试仪测试导电性能。

## S2 电化学性能测试

采用英国 Solartron Metrology 公司 Analytical 1400A 型电化学工作站测试多孔炭的交流阻抗(EIS)、循环伏安(CV)和恒流充放电(GCD)性能。按照质量比 8 : 1 : 1 将多孔炭、炭黑和聚四氟乙烯(60%) 在少量乙醇中研磨至黏稠涂覆在 1 cm $\times$ 1 cm 的正方形泡沫镍上, 经 15 MPa 压制、105 °C 干燥 12 h 制得工作电极, 以 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH 为电解液、Hg/HgO 为参比电极、Pt 片为对电极构建三电极体系, 根据  $C_1=I\Delta t/(m_1\times\Delta V)$  计算比电容  $C_1$  (F·g<sup>-1</sup>)。按照三电极体系方法在  $\phi 1.5$  cm 的圆形泡沫镍上制备正、负工作电极, 以 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH 为电解液、玻璃纤维为隔膜, 组成 CR2032 纽扣型对称电容器, 分别根据  $C_2=4I\Delta t/(m_2\times\Delta V)$  计算比电容  $C_2$  (F·g<sup>-1</sup>);  $E=C_2(\Delta V)^2/(8\times 3.6)$  计算能量密度  $E$  (W·h·kg<sup>-1</sup>);  $P=3600E/\Delta t$  计算功率密度  $P$  (W·kg<sup>-1</sup>)。其中,  $I$  (A) 为充放电电流,  $\Delta t$  (s) 为放电时间,  $\Delta V$  (V) 为 GCD 窗口电位,  $m_1$  (g) 为三电极体系电极活性物质质量,  $m_2$  (g) 为二电极体系正、负电极活性物质总质量。

## S3 结果与讨论

图 S4 为 SDS、P123 和不同水热时间制得炭前驱体的 TG 曲线。SDS 快速热解的温度区间为 200~260 °C, 260 °C 之后热解速率趋缓, 当热解温度达到 800 °C 时, 其重量损失为 95%; P123 快速热解的温度区间为 300~400 °C, 此区间内其重量损失几乎为 100%。由此可知, 两种模板剂的快速分解温度均高于水热

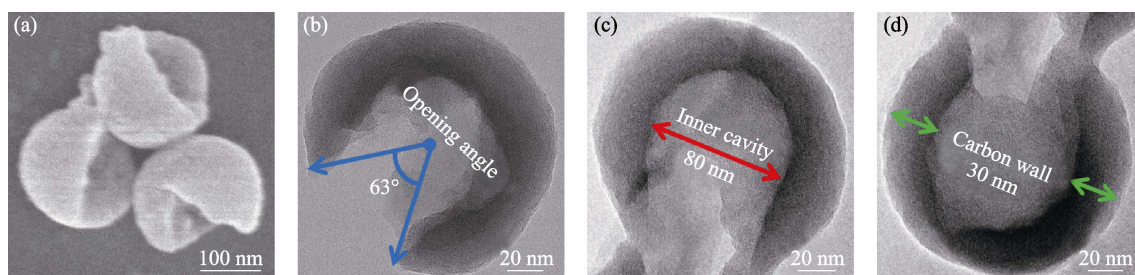


图 S1 HN<sub>S</sub>-1.25-12 的(a)SEM 和(b~d)TEM 照片  
Fig. S1 (a) SEM and (b-d) TEM images of HN<sub>S</sub>-1.25-12

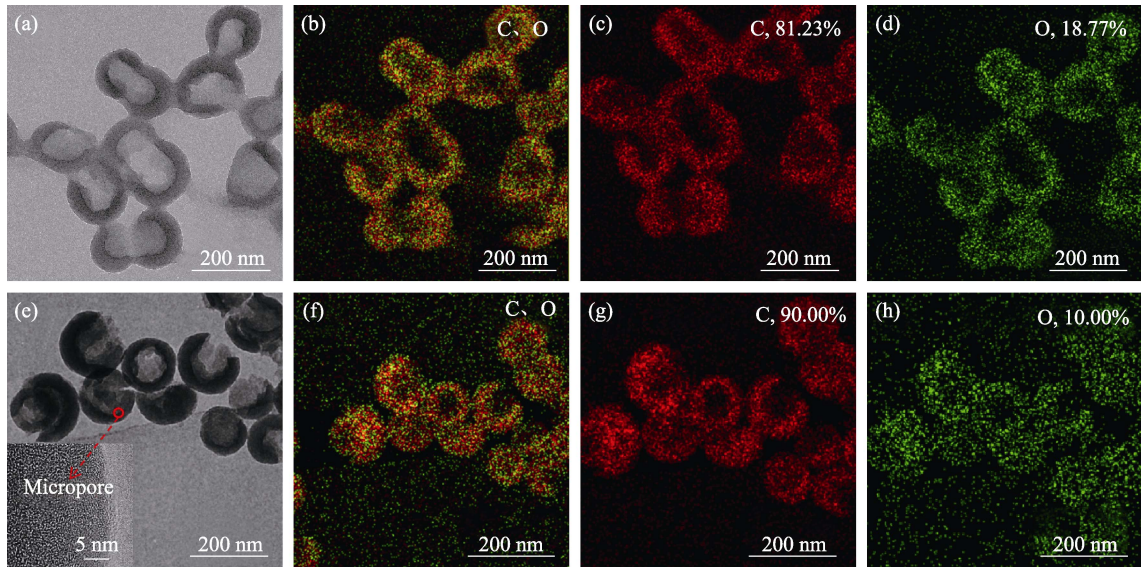


图 S2 (a~d)HN<sub>S</sub>-1.25-12 和(e~h)HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的(a, e) TEM 照片和(b~d)C、(f~h)O 元素映射图  
Fig. S2 (a, e) TEM images and (b-d) C, (f-h) O element mappings of (a-d) HN<sub>S</sub>-1.25-12 and (e-h) HNC<sub>S</sub>-1.25-12

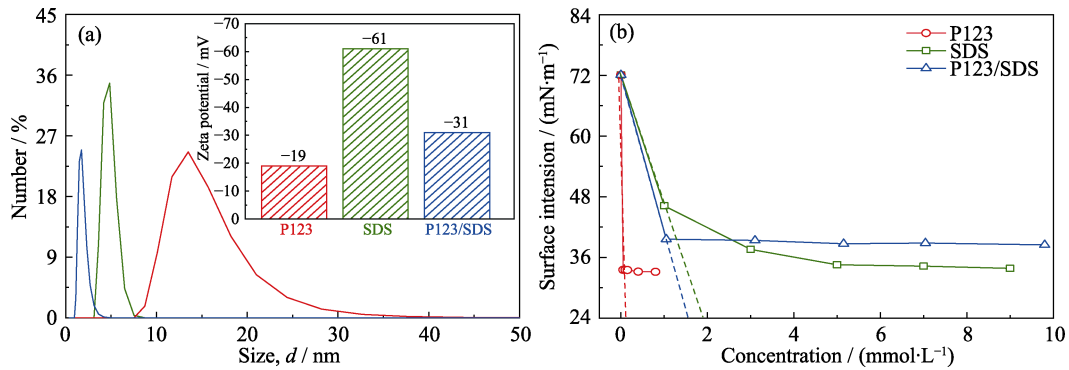


图 S3 P123、SDS 和混合乳液(P123/SDS) 的质量比恒定为 1.25:1 在溶液中的(a)尺寸分布和 Zeta 电位、(b)表面张力  
Fig. S3 (a) Size distribution and Zeta potential, and (b) surface tension of micelle/emulsion in H<sub>2</sub>O

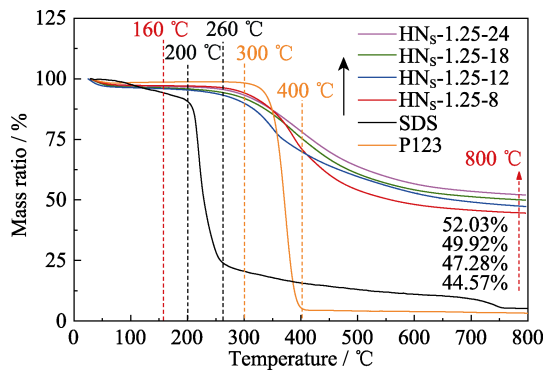


图 S4 SDS、P123 和不同炭前驱体的 TG 曲线  
Fig. S4 TG curves of SDS, P123 and different carbon precursors

温度(160 °C), 在水热过程中均能稳定存在, 水热完成后软模板核心依然保留, 可通过 800 °C 高温热解的方式将二者完全去除。所有炭前驱体的热解过程可分为三个区间(30~200 °C、200~650 °C 以及 650 °C 之后), 30~200 °C 的质量损失归因于自由水、结合水以及部分小分子化合物的挥发, 200~650 °C 的质量

损失归因于碳链上部分基团的分解<sup>[1-2]</sup>, 650 °C 之后质量损失趋于缓慢, 当温度达到 800 °C 时炭化过程基本完成。另外, 随着水热时间延长, 多孔炭的残炭率逐渐上升, 归因于水热程度加深使得聚合和芳构化程度有所增加<sup>[3]</sup>。

图 S5 为 HN<sub>S</sub>-1.25-12 和 HNC<sub>S</sub>-1.25-8、HNC<sub>S</sub>-1.25-12、HNC<sub>S</sub>-1.25-18 和 HN<sub>S</sub>-1.25-24 的(a)XRD 谱图和(b)Raman 谱图。由图 S5(a)可知, 炭前驱体 HN<sub>S</sub>-1.25-12 在  $2\theta=22.3^\circ$  附近出现宽峰, 归属于高度无序和低结晶碳原子, 炭化后多孔炭在  $2\theta=42.1^\circ$  附近出现新的石墨炭结构(100)谱峰, 归因于炭化引起的炭层堆积效应, 使得有序化程度增加。且随着水热时间延长, 多孔炭的(100)峰有所增强, 但(002)谱峰较宽和(100)谱峰较微弱, 表明多孔炭石墨化程度仍较低<sup>[1,4]</sup>。图 S5(b)中, 在  $1341\text{ cm}^{-1}$ (D 带)和  $1587\text{ cm}^{-1}$ (G 带)处多孔炭的谱峰分别归属于无序结构和有序石墨炭结构激发的特征峰。 $I_D/I_G$  强度比值代表其缺陷程度<sup>[5]</sup>, 由图可知, 随着水热时间延长, 多孔炭  $I_D/I_G$  比

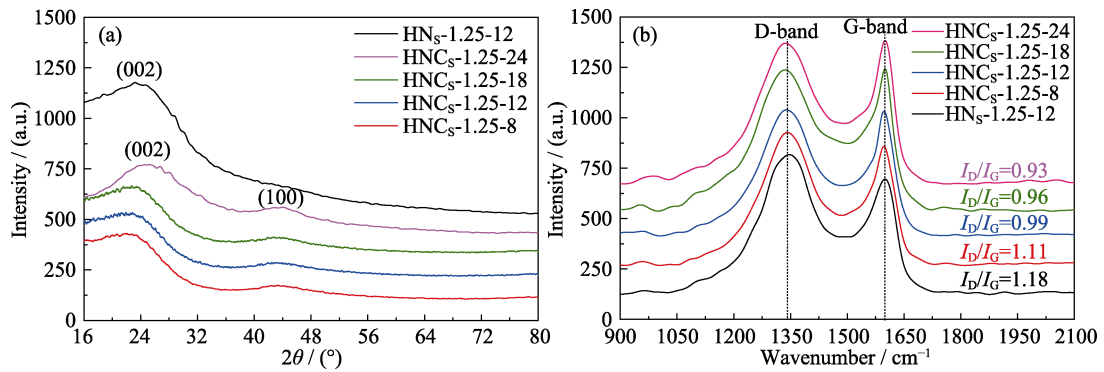


图 S5 HN<sub>S</sub>-1.25-12、HNC<sub>S</sub>-1.25-8、HNC<sub>S</sub>-1.25-12、HNC<sub>S</sub>-1.25-18 和 HNC<sub>S</sub>-1.25-24 的(a) XRD 谱图和(b) Raman 谱图  
Fig. S5 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra of HN<sub>S</sub>-1.25-12, HNC<sub>S</sub>-1.25-8, HNC<sub>S</sub>-1.25-12, HNC<sub>S</sub>-1.25-18, and HNC<sub>S</sub>-1.25-24

值不断减小, 说明多孔炭中缺陷越来越少, 有序度提高。但多孔炭的  $I_D/I_G$  比值仍较大, 表明多孔炭的石墨化程度仍然较低, 结构中存在大量缺陷<sup>[1,6]</sup>。缺陷可以提高材料表面活性<sup>[7]</sup>, 有利于离子在材料表

面的吸附和解吸, 在一定程度上改善材料的电化学性能。

由图 S8(a)可知, 当窗口电压为 0~1 V 时, 扫描速率从 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  增加到 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , HNC<sub>S</sub>-1.25-12

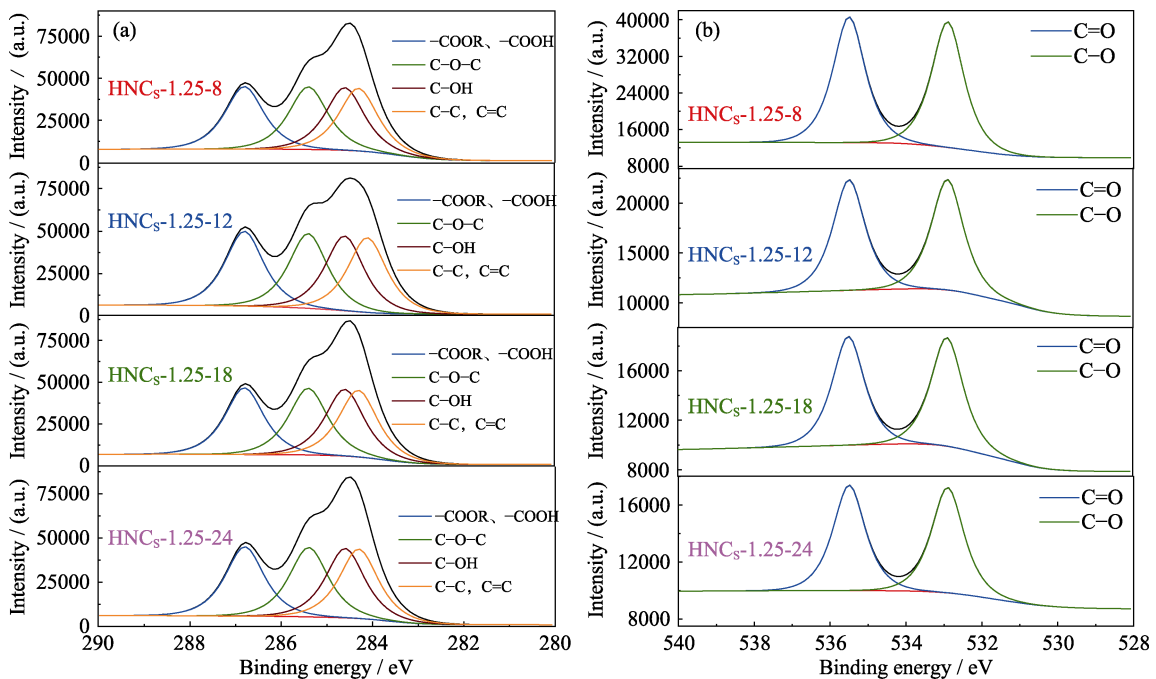


图 S6 HNC<sub>S</sub>-1.25-8、HNC<sub>S</sub>-1.25-12、HNC<sub>S</sub>-1.25-18 和 HNC<sub>S</sub>-1.25-24 的(a) C1s 和(b) O1s XPS 高分辨率谱图  
Fig. S6 (a) C1s and (b) O1s high resolution XPS spectra of HNC<sub>S</sub>-1.25-8, HNC<sub>S</sub>-1.25-12, HNC<sub>S</sub>-1.25-18 and HNC<sub>S</sub>-1.25-24

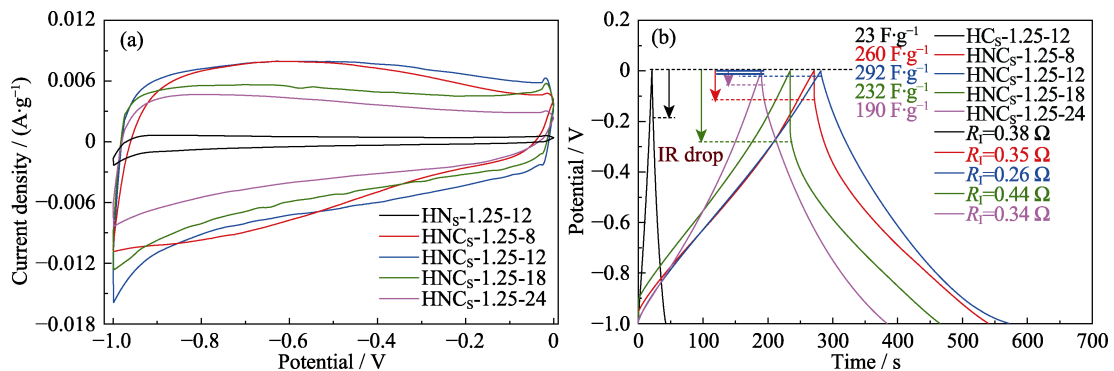


图 S7 不同样品(a)在 5  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的 CV 曲线和(b)在 1  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  的 GCD 曲线  
Fig. S7 (a) CV curves at 5  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  and (b) GCD curves at 1  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  of different samples

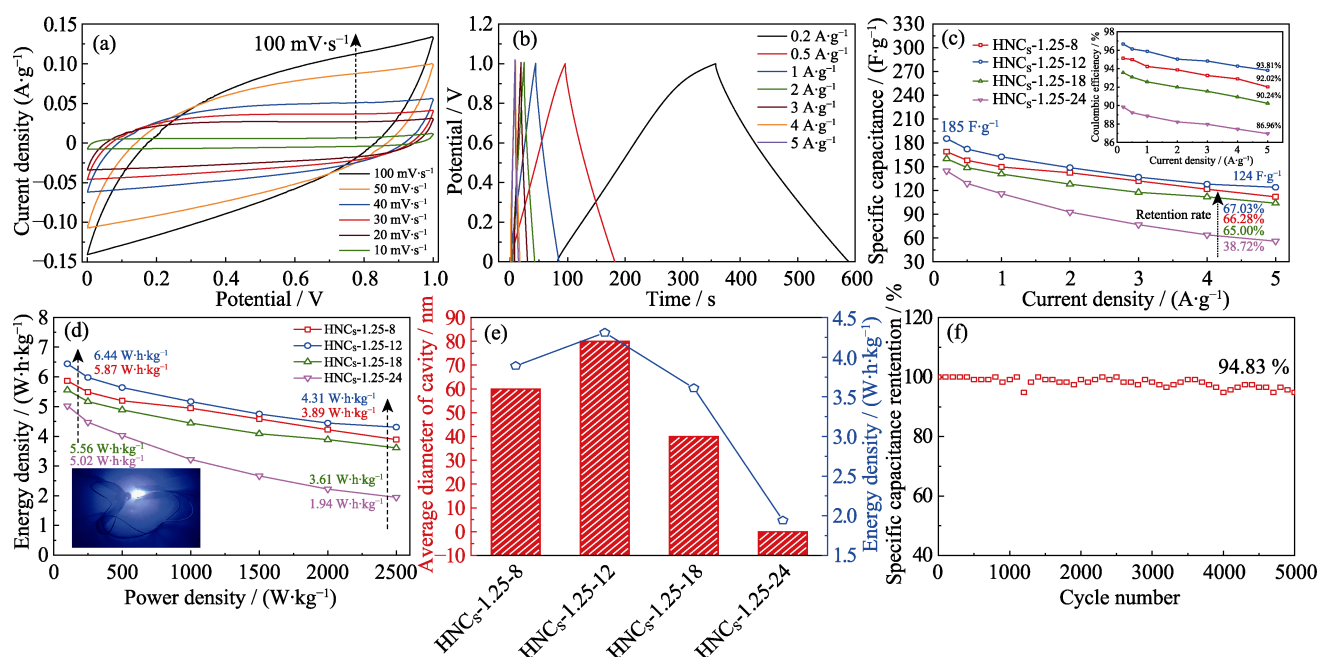


图 S8 不同材料在二电极体系下的电化学性能

Fig. S8 Electrochemical performance of different materials in two-electrode system

(a) CV curves at 10-100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  and (b) GCD curves at 0.2-5  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  of  $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$ ; (c) Specific capacitances and Coulombic efficiencies (inset) at 0.2-5  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (d) Ragone plot with inset showing picture of lit-up LED and (e) relationship between energy density and diameter of cavity at power density of 2500  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$  for different samples; (f) Cycling stability of  $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$

表 S1 不同样品的孔结构参数

Table S1 Textural parameters of different samples

Sample	Specific surface area, $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Micropore specific surface area, $S_{\text{micro}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Ratio of micropore, $S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$	Total pore volume $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume of micropore $/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
$\text{HN}_s\text{-1.25-12}$	9	—	—	0.03	—	11.90
$\text{HNC}_s\text{-1.25-8}$	619	590	95.32%	0.23	0.22	1.49
$\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$	611	581	95.09%	0.23	0.22	1.52
$\text{HNC}_s\text{-1.25-18}$	617	550	89.14%	0.32	0.21	1.84
$\text{HNC}_s\text{-1.25-24}$	588	518	88.10%	0.32	0.20	1.87

表 S2 文献报道的多孔炭基材料的电容性能

Table S2 Capacitive properties of doped-carbon materials reported in literature

Samples	Capacitance/ $(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	Current density/ $(\text{A}\cdot\text{g}^{-1})$	Electrolyte	Ref.
NMHCS <sub>s</sub>	240	0.2	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[9]
HFC	238	0.5	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[10]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Gr-CNT/NF	114	1	2 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[11]
BHPC	187	0.5	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[12]
ACS	218	0.2	6 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	[13]
N-MWCNTs	184	0.5	5 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[14]
SC-ZN	263	0.5	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[15]
PN-ECB	265	0.5	6 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	[16]
NHPC	225	0.25	3 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	[17]
BPC <sub>s</sub>	217	1	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[1]
rGONS	200	0.5	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	[18]
$\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$	292	1	6 mol·L <sup>-1</sup> KOH	This work

的 CV 曲线形状基本保持不变, 积分面积较大, 说明其具有良好的电容性能<sup>[8]</sup>。由图 S8(b)可知, 当电流密度由 0.2  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  扩展到 5  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,  $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$  的 GCD 曲线仍呈近等腰三角形形状。由图 S8(c)可知, 多孔炭的比电容随着电流密度增大逐渐衰减,  $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$  经过 25 倍衰减后, 比电容从 185  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  下降到 124  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , 电容保持率为 67.03%, 较其他多孔炭表现出更好的倍率性能。另外, 多孔炭的库仑效率随电流密度增大不断降低,  $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$  库仑效率最佳, 电流密度为 5  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  时仍能保持至 93.81%, 说明其放电性能良好。

不同样品的能量密度和功率密度的关系曲线如图 S8(d)所示。随着功率密度增大, 能量密度均有所衰减。 $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$  在功率密度 100  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 能量密度为 6.44  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。当功率密度为 2500  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$  时, 能量密度仍可保持至 4.31  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 表明  $\text{HNC}_s\text{-1.25-12}$  具有一定的应用潜能(可以点亮发光二极管)。

图 S8(e)为不同样品在功率密度  $2500 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时能量密度和空腔直径的关系曲线, 可以看出样品的能量密度和其空腔直径呈正相关关系, 较大的空腔能存储更多离子和电荷, 缩短传输距离, 提高多孔炭的能量密度。在电流密度  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下 HNC<sub>S</sub>-1.25-12 的 5000 次循环充放电测试(图 S8(f)), 电容保持率为 94.83%, 循环稳定性优异。

### 参考文献:

- [1] XU Z, LIU Y X, XU C F, *et al.* B-doped hierarchical porous carbon spheres prepared by xylose-soft template hydrothermal strategy for enhancing electrochemical property. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, **38(10)**: 2006.
- [2] WU Q, LI W, TAN J, *et al.* Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: one-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **266**: 112.
- [3] WU Q, LI W, TAN J, *et al.* Flexible cage-like carbon spheres with ordered mesoporous structures prepared via a soft-template/hydrothermal process from carboxymethylcellulose. *RSC Advances*, 2014, **4(16)**: 61518.
- [4] WANG H Y, XU C M, CHEN Y Q, *et al.* MnO<sub>2</sub> nanograsses on porous carbon cloth for flexible solid-state asymmetric supercapacitors with high energy density. *Energy Storage Materials*, 2017, **8**: 127.
- [5] ZHAO Z Y, XIAO Z Y, XI Y R, *et al.* B, N-codoped porous C with controllable N species as an electrode material for supercapacitors. *Inorganic Chemistry*, 2021, **60(17)**: 13252.
- [6] SHAH S S, CEVIK E, AZIZ M A, *et al.* Jute sticks derived and commercially available activated carbons for symmetric supercapacitors with bio-electrolyte: a comparative study. *Synthetic Metals*, 2021, **277**: 116765.
- [7] LI M M, WU Q S, WEN M, *et al.* A novel route for preparation of hollow carbon nanospheres without introducing template. *Nanoscale Research Letters*, 2009, **4(11)**: 1365.
- [8] KSHETRI T, KHUMUJAM D D, SINGH T I, *et al.* Co-MOF@MXene-carbon nanofiber-based freestanding electrodes for a flexible and wearable quasi-solid-state supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **437**: 135338.
- [9] LI W Z, LI B Y, SHEN M, *et al.* Use of gemini surfactant as emulsion interface microreactor for the synthesis of nitrogen-doped hollow carbon spheres for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **384**: 123309.
- [10] YAN D, LIU L, WANG X Y, *et al.* Biomass-derived activated carbon nanoarchitectonics with hibiscus flowers for high-performance supercapacitor electrode applications. *Chemical Engineering & Technology*, 2022, **45(4)**: 649.
- [11] JEONG H, CHO D S, HONG C G, *et al.* A novel hierarchical heterostructure derived from alpha iron oxide supported carbon nano-network for high-performance supercapacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **918**: 116492.
- [12] PANG X N; CAO M, QIN J H, *et al.* Synthesis of bamboo-derived porous carbon: exploring structure change, pore formation and supercapacitor application. *Journal of Porous Materials*, 2022, **29(2)**: 559.
- [13] WANG Y Y, LU C S, CAO X F, *et al.* Porous carbon spheres derived from hemicelluloses for supercapacitor application. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, **23(13)**: 7101.
- [14] KAKANI V, RAMESH S, YADAV H M, *et al.* Hydrothermal synthesis of CuO@MnO<sub>2</sub> on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotube composite electrodes for supercapacitor applications. *Scientific Reports*, 2022, **12(1)**: 12951.
- [15] GÜR E, SEMERCI T G, SEMERCI F. Sugar beet pulp derived oxygen-rich porous carbons for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 2022, **51**: 104363.
- [16] JIN J T, QIAO X C, ZHOU F, *et al.* Interconnected phosphorus and nitrogen codoped porous exfoliated carbon nanosheets for high-rate supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(20)**: 17317.
- [17] LONG S J, SI C D. Integrated gas expansion and activation strategy to prepare shaddock peel-derived nitrogen doped honeycomb carbon for high performance supercapacitor. *Journal of Porous Materials*, 2022, **29(5)**: 1639.
- [18] HU J M, SONG J Z, DU J, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanosheets derived from GO for enhancement of supercapacitor performance. *Diamond & Related Materials*, 2022, **128**: 109272.