

# 氮掺杂碗状空心碳微球的制备及其在超级电容器中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.05.004

易文洁 陈宪宏  
朱裔荣

湖南工业大学  
冶金与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:** 针对碳电极材料存在比电容小、能量密度低的问题,采用异质成核合成路径制备了新型的碗状空心碳微球,进一步以尿素为氮源,通过水热法制备了高性能氮掺杂碗状空心碳微球。采用X射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、能谱仪、傅立叶红外光谱仪和X射线光电子能谱分析仪对碗状空心碳微球和氮掺杂碗状空心碳微球的形貌及结构进行表征,并分析了氮掺杂对碗状空心碳微球的电化学性能。实验结果表明:氮掺杂对碗状空心碳微球的电化学性能有显著的改善,在1 A/g的电流密度下,氮掺杂碗状空心碳微球的比电容(235.5 F/g)远高于碗状空心碳微球的比电容(121.0 F/g),此外,氮掺杂碗状空心碳微球在3 A/g的电流密度下循环5 000次后,其比电容保持率为78.3%。

**关键词:** 超级电容器;氮掺杂碗状空心碳微球;碗状空心碳微球;比电容

**中图分类号:** O646; O613.71

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)05-0024-07

**引文格式:** 易文洁,陈宪宏,朱裔荣.氮掺杂碗状空心碳微球的制备及其在超级电容器中的应用[J].包装学报,2019,11(5):24-30.

## 1 研究背景

近年来,随着便携式电子设备市场的蓬勃发展,人们对更高的能量密度和功率密度存储器件的需求迅速增加<sup>[1]</sup>。超级电容器因具有功率密度高、快速充放电、寿命长等优点,引起了学者们浓厚的研究兴趣<sup>[2-4]</sup>。但目前超级电容器的能量密度较低,限制了其发展。电极材料是决定超级电容器性能的关键因素之一<sup>[5-6]</sup>。因此,制备高比电容和高能量密度的超级电容器的电极材料成为了研究热点<sup>[7]</sup>。

超级电容器的电极材料主要包括:碳材料、金属氧化物和导电聚合物<sup>[8-11]</sup>。其中,碳材料不仅具有良

好的导电性、较高的比表面积,还具有低成本、环保等优点,因而得到广泛的应用<sup>[12-13]</sup>。碳材料固有的化学惰性导致其比电容和能量密度较低。为解决这一问题,学者们从以下三个方面改善碳材料:1)通过改变碳材料的形貌结构以增加比表面积;2)将碳材料与金属氧化物或导电聚合物进行复合;3)将杂原子引入碳材料中。通过增加材料的微孔来获得比表面积,会导致离子运输问题;过渡金属氧化物/碳复合材料或导电聚合物/碳复合材料可能堵塞微孔结构,导致复合材料的比表面积减小<sup>[14-16]</sup>;与前两种方法相比,将杂原子引入碳材料中成为最有效的方法。

新型的碗状空心碳微球(bowl-like hollow carbon

收稿日期:2019-07-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21601057),湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40069)

作者简介:易文洁(1995-),女,湖南邵阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为超级电容器电极材料,新能源材料, E-mail: YL959330@163.com

通信作者:陈宪宏(1966-),男,湖南汨罗人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事能源材料和聚合物基复合材料的研究, E-mail: xianhongchen@hnu.edu.cn

microspheres, BHCSs)材料不仅具有典型的空腔结构,还具有独特的碗状结构。与空心碳微球相比,碗状空心碳微球可以节省空间,从而缩短离子传输距离,这引起了锂离子电池、超级电容器和燃料电池等领域的专家和学者的研究兴趣。另一方面,研究结果表明,杂原子掺杂可以显著提高碳基质电极材料的表面润湿性和导电性<sup>[17-18]</sup>。特别是,氮掺杂碳材料中的含氮官能团可以通过法拉第氧化还原而形成赝电容,从而增强其比电容<sup>[19]</sup>。这意味着氮掺杂碗状空心碳微球材料将成为超级电容器的理想电极材料。

综上所述,本课题组拟通过异质成核合成路径制备BHCSs,再以尿素为氮源,通过水热法制备氮掺杂碗状空心碳微球(nitrogen-doped bowl-like hollow carbon microspheres, N-BHCSs),最后采用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)、能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)、傅立叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrophotometer, FTIR)、X射线光电子能谱分析仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对BHCSs和N-BHCSs两种活性材料的形貌和结构进行表征和分析,并将其应用于超级电容器中进行电化学性能测试,以期超级电容器的制备提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 实验试剂、设备与仪器

#### 1) 实验试剂

正硅酸乙酯、乙醇、甲醛、间苯二酚、氨水、氢氟酸,分析纯,国药化学试剂有限公司;聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidone, NMP)、乙炔黑,分析纯,深圳科晶智达科技有限公司;蒸馏水,实验室自制。

#### 2) 设备与仪器

多头加热磁力搅拌器, HJ-4A型, 常州国华电器有限公司; 100 mL 高压反应釜, 上海鹰迪仪器设备有限公司; 电热鼓风干燥箱, 101型, 北京市永光明医疗仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF型, 北京市永光明医疗仪器有限公司; 小型管式炉, GSL-1500X型, 合肥科晶材料技术有限公司; 电化学工作站, CHI760E型, 上海辰华仪器有限公司; 电子天平, FA/JA型, 上海精密仪器有限公司; X射线衍射仪, D/MAX-Ultima型, 日本理学公司; 场发射扫描电子

显微镜, MIRA3型, 泰思肯(中国)有限公司; 能谱仪, Aztec X-MaxN 50型, 牛津仪器科技(上海)有限公司; 傅立叶红外光谱仪, Nicolet 380型, 美国热电公司; X射线光电子能谱分析仪, ESCALab 250型, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 BHCSs 的制备

1) 将 1.4 mL 正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、0.2 g 间苯二酚和 0.28 mL 福尔马林添加到由 1.5 mL 氨水溶液、5.0 mL 去离子水和 35.0 mL 乙醇组成的溶液中。

2) 在室温下将混合物剧烈搅拌 6 h 后, 添加 0.75 mL TEOS 继续搅拌 24 h。其后, 将混合液加入高压釜的聚四氟乙烯内衬中, 180 °C 下对混合物进行 24 h 水热处理。

3) 在 700 °C 的氩气气氛下碳化并通过体积分数为 10 % 的氢氟酸刻蚀 24 h, 去除二氧化硅, 即得 BHCSs。

#### 2.2.2 N-BHCSs 的制备

1) 称取碗状空心碳微球 100 mg, 量取 60 mL 蒸馏水搅拌 1 h 后, 加入 15 mg 尿素继续搅拌 30 min。

2) 将混合液加入高压釜中, 180 °C 下水热处理 24 h 后, 得到 N-BHCSs。

#### 2.2.3 电化学电极的制备

按照质量比为 7 : 2 : 1 称取活性材料、PVDF 和乙炔黑, 并加入适量的 NMP 混合搅拌均匀后, 涂布到泡沫镍上, 随后, 对已涂布的泡沫镍进行干燥, 在鼓风干燥箱中 50 °C 干燥 12 h 后, 转入真空干燥箱中 60 °C 下干燥 12 h, 最后通过压片机压片制得待测极片。

### 2.3 表征与测试

#### 1) 结构表征

XRD 采用 Cu K<sub>α</sub>, λ = 1.540 6 Å 下对样品进行测试。FTIR 以溴化钾(KBr)作参考, 在 500~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内对样品进行测试。FESEM 和 EDS 皆在 20 kV 的工作电压下, 对样品进行测试。XPS 采用 Al K<sub>α</sub> 的 X 光源对样品进行测试。

#### 2) 电化学测试

以活性材料制得的极片为待测极片, 铂电极为对电极, 汞/氧化汞(Hg/HgO)电极为参比电极组成三电极系统, 并将其浸泡于浓度为 2 mol/L 的氢氧化钾(KOH)溶液中, 进行电化学测试。在 -1~0 V 电

压范围内,用不同扫描速率(5~100 mV/s)对待测电极进行循环伏安测试,在不同电流密度(1~20 A/g)下对待测电极进行充放电测试;在电流密度为3 A/g下,对两种活性材料制得的待测电极进行5 000次循环充放电测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构表征分析

BHCSs 和 N-BHCSs 两种活性材料的 XRD 光谱图如图 1 所示。从图可以看出,两种活性材料的峰值几乎相同,在  $2\theta$  为  $25^\circ$  和  $42^\circ$  左右出现的宽衍射峰分别对应于石墨相的(002)和(100)衍射,这表明两种材料都是无定形碳材料;碳(002)峰是石墨碳材料的典型峰,这表明两种活性材料部分石墨化,且具有良好的导电性。

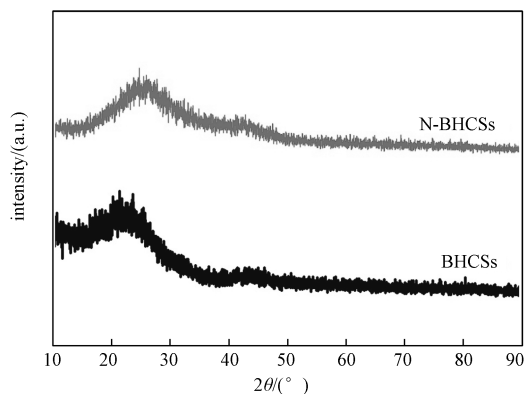


图 1 BHCSs 和 N-BHCSs 的 XRD 光谱图

Fig. 1 XRD patterns of BHCSs and N-BHCSs

BHCSs 和 N-BHCSs 两种活性材料的 FTIR 图如图 2 所示。

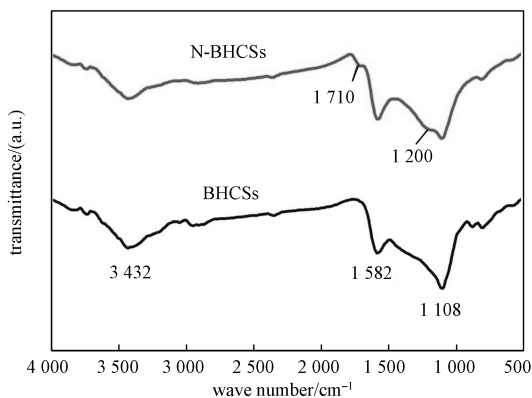


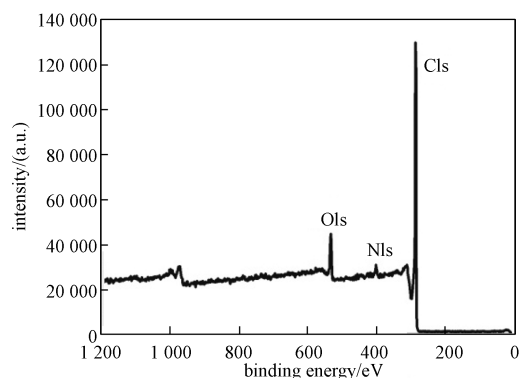
图 2 BHCSs 和 N-BHCSs 的 FTIR 光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of BHCSs and N-BHCSs

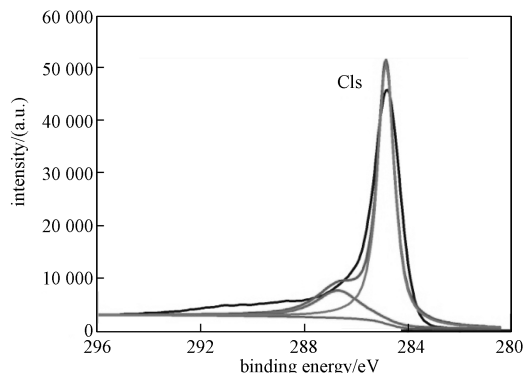
从图 2 可以看出, BHCSs 在 3 432, 1 582, 1 108  $\text{cm}^{-1}$  处均有振动峰, 分别对应—OH 键、环上 C=C

键以及 C—OH 键; 而 N-BHCSs 在 3 432  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强振动峰对应于—OH 或—NH 键, 在 1 710, 1 200  $\text{cm}^{-1}$  出现的弱振动峰分别对应 C=N、C—N 键, 这说明氮原子成功地被引入到 BHCSs 中<sup>[20-21]</sup>。研究表明氮掺杂碳材料中的含氮官能团可以通过法拉第氧化还原而形成赝电容, 从而增强其比电容, 可预期 N-BHCSs 电极在超级电容器的应用中能展现出良好的电容性能。

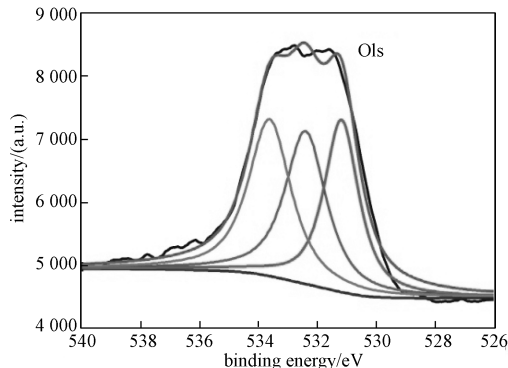
为进一步分析 N-BHCSs 的组成, 采用 XPS 对其进行检测。N-BHCSs 样品的 XPS 测试全谱图如图 3 所示。



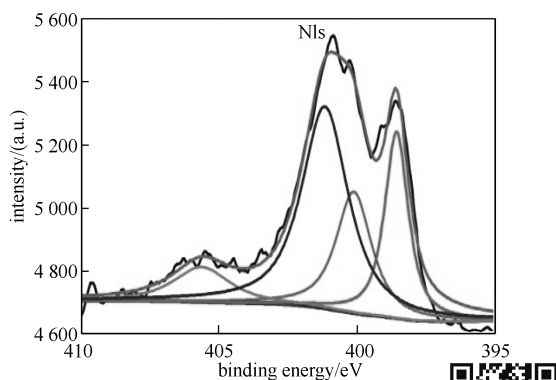
a) 全谱图



b) C1s 的高分辨率图



c) O1s 的高分辨率图



d) N1s 的高分辨率图

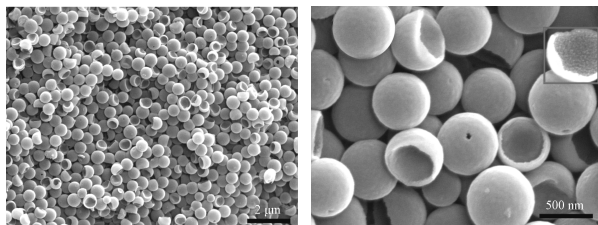
图 3 N-BHCSs 的 XPS 图

Fig. 3 XPS spectra of N-BHCSs

彩图

从图 3a 可看出, N-BHCSs 出现 C1s 峰、N1s 峰和 O1s 三个峰, 这表明碳纯度高, 不存在其它杂质。在 C1s 高分辨率图谱 (见图 3b) 中, 位于 285.0、286.2 eV 的强峰和 289.4 eV 处的弱峰, 分别对应于 C—C、C—OH 和 C=O 键<sup>[22]</sup>。在 O1s 高分辨率光谱图 (见图 3c) 中, 位于 531.7、532.5 和 533.5 eV 的三个主峰, 分别对应 C—OH、C=O 以及 O=C—O 键<sup>[21]</sup>。在 N1s 高分辨率图 (见图 3d) 中, 位于 398.5 eV 处的强峰和 403.2 eV 处的弱峰, 分别对应吡啶氮和氧化吡啶氮; 位于 399.9 eV 处的峰与吡咯氮对应, 位于 401.0 eV 处的强峰归因于四价氮, 这是在热解条件下最稳定的氮种类<sup>[1, 22]</sup>。以上分析结果表明, 氮掺杂后可形成吡啶、吡咯、吡啶氧化物等含氮官能团, 其不仅可提高碳材料的表面化学活性, 还可对其电子结构进行调节。这一结果与 FTIR 测试结果相一致。

N-BHCSs 的 FESEM 图如图 4 所示。从图可以看出, 许多向内凹陷的近似碗状的球均匀分散在 N-BHCSs 中; N-BHCSs 表面光滑, 且为空心结构 (见方框标记的破碎球), 直径约为 300~500 nm。与空心碳微球相比, 碗状空心碳结构不仅能增大空间利用率, 而且还能缩短离子传输距离, 这使得碗状空心碳微球在电化学性能方面具有一定的优势。



a) 2 μm

b) 500 nm

图 4 N-BHCSs 的 FESEM 图

Fig. 4 FESEM images of N-BHCSs

N-BHCSs 的 EDS 图如图 5 所示。从图可以看出, 氮成功掺杂到碗状空心碳微球中, 其中 C 和 N 元素的质量分数分别为 86.72 %, 13.28 %。

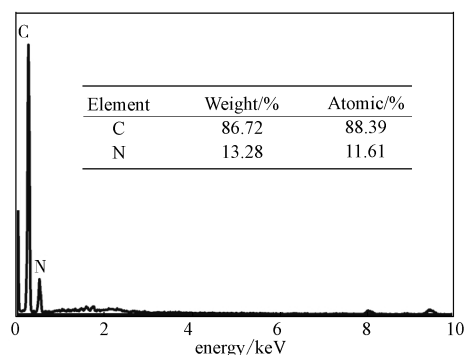
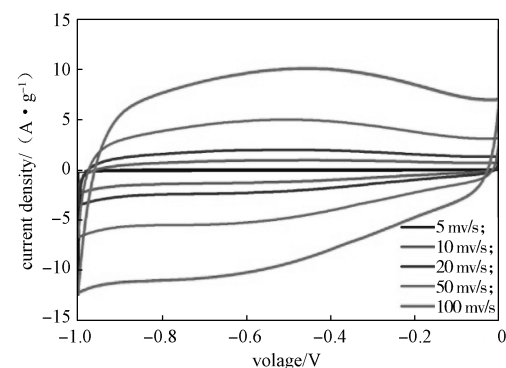


图 5 N-BHCSs 的 EDS 图

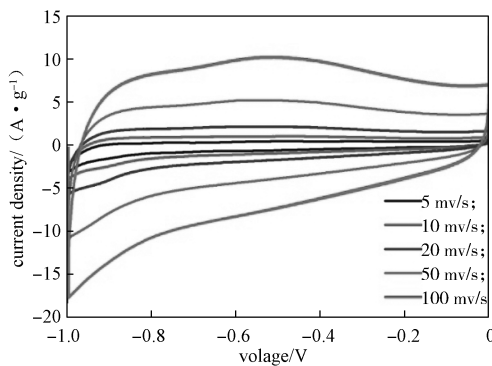
Fig. 5 EDS image of N-BHCSs

### 3.2 电化学性能分析

图 6 是 BHCSs 和 N-BHCSs 电极分别在扫描速率为 5、10、20、50、100 mV/s 下的循环伏安曲线图。



a) BHCSs



b) N-BHCSs

图 6 BHCSs 和 N-BHCSs 的循环伏安曲线图

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of BHCSs and N-BHCSs

彩图

从图 6 可以看出, 两种电极的循环伏安曲线近似矩形, 这是典型的双电层电容器的特征; 随着扫描速



率从 5 mV/s 增加到 100 mV/s, 两种电极的循环伏安曲线的面积相应增大, 即使在 100 mV/s 的高扫描速率下, 两种电极的循环伏安曲线仍然保持近似矩形, 这表明两种电极均具有优越的电化学动力行为。两种电极在同等扫描速率下的循环伏安曲线形状有差异, 这是由于杂原子掺杂, N-BHCSs 电极材料发生了较弱的法拉第氧化还原反应, 使其具有一定的赝电容特征。

为进一步验证 BHCSs 和 N-BHCSs 电极的电化学性能, 将 BHCSs 和 N-BHCSs 电极放置于浓度为 2 mol/L 的 KOH 溶液中, 在电压为 -1~0 V、不同电流密度 (1, 2, 3, 5, 10, 20 A/g) 下进行恒流充放电测试。恒流充放电测试结果如图 7 所示。

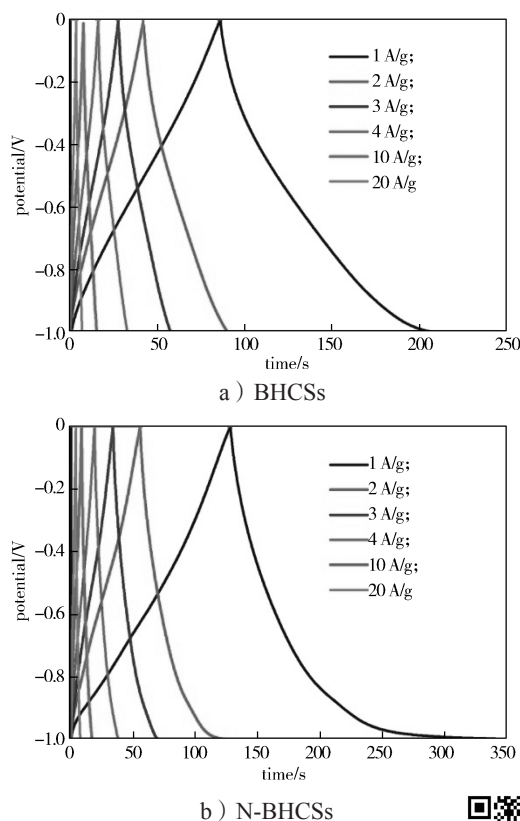


图 7 BHCSs 和 N-BHCSs 的充放电曲线图

Fig. 7 Galvanostatic charging/discharging curves of BHCSs and N-BHCSs



彩图

从图 7 可以看出, 在不同的电流密度下两种电极的充放电曲线图均呈现对称三角形, 这说明两种活性材料具有良好的充放电性能。

比电容计算公式为

$$C = I \times \Delta t / (m \times \Delta V), \quad (1)$$

式中:  $I$  为电流;  $\Delta t$  为放电时间;  $m$  为活性物质的质量;

$\Delta V$  为放电电压。

根据式 (1) 计算得出: 在不同电流密度 1, 2, 3, 5, 10, 20 A/g 下, BHCSs 的比电容分别是 121.0, 96.4, 89.7, 83.5, 76 和 67.4 F/g, N-BHCSs 的比电容分别为 235.5, 136.2, 108.0, 95.0, 83.0 和 72.2 F/g。显而易见, N-BHCSs 的比电容高于 BHCSs, 这是由于杂原子掺杂使 N-BHCSs 具有赝电容特性, 从而使其比电容增大, 这与前面所述的循环伏安曲线测试结果一致, 进一步证实了杂原子掺杂对提高碳材料的比电容有显著效果。

为探究 BHCSs 和 N-BHCSs 电极的循环稳定性, 在电流密度为 3 A/g 的条件下进行了 5 000 次循环测试。BHCSs 和 N-BHCSs 的循环性能图如图 8 所示。从图 8 可以看出, 两个电极的比电容下降后趋于稳定; 经 5 000 次循环后 BHCSs 的比电容保持率为 78.6 %, N-BHCSs 的比电容保持率为 78.3 %, 略低于 BHCSs, 这说明 BHCSs 在掺杂之后, 依旧能保持良好的循环稳定性。可见, N-BHCSs 应用于超级电容器中具有较好的前景。

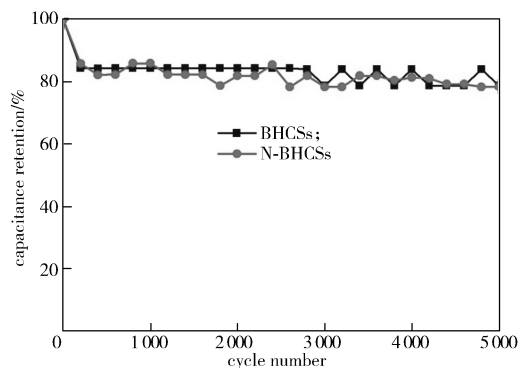


图 8 BHCSs 和 N-BHCSs 的循环性能图

Fig. 8 Cycling stability images of BHCSs and N-BHCSs

## 4 结语

本课题组利用异质成核合成路径制备 BHCSs, 进一步利用简易的水热法, 以尿素为氮源, 成功合成了 N-BHCSs。实验结果表明: N-BHCSs 具有优异的电化学性能, 在电流密度为 1 A/g 的条件下其比电容可达 235.5 F/g, 且循环稳定性优良, 在电流密度为 3 A/g 的条件下, 经 5 000 次循环后其仍能保持初始比电容的 78.3 %。由于氮掺杂提供了法拉第氧化还原反应, 促使 N-BHCSs 的比电容增加, 因而杂原子掺杂对提高 BHCSs 的比电容有显著的作用。N-BHCSs

的制备方法以及具有良好的电化学性能使其在超级电容器等领域中具有较好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] LI B, DAI F, XIAO Q F, et al. Nitrogen-Doped Activated Carbon for a High Energy Hybrid Supercapacitor[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(1): 102–106.
- [2] PENG L, LIANG Y R, DONG H W, et al. Super-Hierarchical Porous Carbons Derived from Mixed Biomass Wastes by a Stepwise Removal Strategy for High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 377: 151–160.
- [3] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Unconventional Supercapacitors from Nanocarbon-Based Electrode Materials to Device Configurations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4340–4363.
- [4] ZHU Y R, HUANG Z D, HU Z L, et al. 3D Interconnected Ultrathin Cobalt Selenide Nanosheets as Cathode Materials for Hybrid Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 30–37.
- [5] 卢雪峰, 李 奇, 冯锦先, 等. 纳米材料在超级电容器领域的有效设计与可控合成 [J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(8): 1255–1268.  
LU Xuefeng, LI Qi, FENG Jinxian, et al. The Effective Design and Controlled Synthesis of Nanomaterials for Supercapacitors[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2014, 44(8): 1255–1268.
- [6] ZHOU J, ZHANG Z S, XING W, et al. Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Materials Prepared from Meta-Aminophenol Formaldehyde Resin for Supercapacitor with High Rate Performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 68–75.
- [7] REDONDO E, CARRETERO-GONZÁLEZ J, GOIKOLEA E, et al. Effect of Pore Texture on Performance of Activated Carbon Supercapacitor Electrodes Derived from Olive Pits[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 160: 178–184.
- [8] FARAJI S, ANI F N. The Development Supercapacitor from Activated Carbon by Electroless Plating: A Review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 823–834.
- [9] LIU T, ZHANG F, SONG Y, et al. Revitalizing Carbon Supercapacitor Electrodes with Hierarchical Porous Structures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(34): 17705–17733.
- [10] HUANG M, LI F, DONG F, et al. MnO<sub>2</sub>-Based Nanostructures for High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(43): 21380–21423.
- [11] ZANG L M, LIU Q F, QIU J H, et al. Design and Fabrication of an All-Solid-State Polymer Supercapacitor with Highly Mechanical Flexibility Based on Polypyrrole Hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 33941–33947.
- [12] ZHOU J, ZHU T T, XING W, et al. Activated Polyaniline-Based Carbon Nanoparticles for High Performance Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 160: 152–159.
- [13] 焦 琛, 张卫珂, 苏方远, 等. 超级电容器电极材料与电解液的研究进展 [J]. *新型炭材料*, 2017, 32(2): 106–115.  
JIAO Chen, ZHANG Weike, SU Fangyuan, et al. Research Progress on Electrode Materials and Electrolytes for Supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32(2): 106–115.
- [14] LIAO Y, GAO L, ZHANG X H, et al. Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres with Enhanced Electrochemical Capacitive Properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(7): 1625–1629.
- [15] LEE W, MOON J H. Monodispersed N-Doped Carbon Nanospheres for Supercapacitor Application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13968–13976.
- [16] LIU T, JIANG C J, YOU W, et al. Hierarchical Porous C/MnO<sub>2</sub> Composite Hollow Microspheres with Enhanced Supercapacitor Performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8635–8643.
- [17] 童 颖, 赵飞文, 焦 雷, 等. 杂原子掺杂的碳材料在电容脱盐方面的应用研究进展 [J]. *功能材料*, 2017, 48(8): 08001–08006.  
TONG Ying, ZHAO Feiwen, JIAO Lei, et al. Heteroatom-Doped Carbon Materials for Capacitive Deionization[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(8): 08001–08006.
- [18] LI Y T, ZHANG S, SONG H H, et al. New Insight into the Heteroatom-Doped Carbon as the Electrode Material for Supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 879–886.
- [19] WANG Y L, XUAN H Q, LIN G X, et al. A Melamine-Assisted Chemical Blowing Synthesis of N-Doped Activated Carbon Sheets for Supercapacitor Application[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 319: 262–270.
- [20] EDISON T N J I, ATCHUDAN R, SHIM J, et al.

Turn-off Fluorescence Sensor for the Detection of Ferric Ion in Water Using Green Synthesized N-Doped Carbon Dots and Its Bio-Imaging[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2016, 158: 235–242.

- [21] WANG F L, CHEN P, FENG Y P, et al. Facile Synthesis of N-Doped Carbon Dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity for the Degradation of Indomethacin[J]. Applied Catalysis

B: Environmental, 2017, 207: 103–113.

- [22] HAN J P, XU G Y, DING B, et al. Porous Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres Derived from Polyaniline for High Performance Supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(15): 5352–5357.

(责任编辑: 邓 彬)

## Preparation of Nitrogen-Doped Bowl-Like Hollow Carbon Microspheres and Application in Supercapacitors

YI Wenjie, CHEN Xianhong, ZHU Yirong

(College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, ZhuZhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Aimed at the issues of lower specific capacitance and lower energy density in carbon electrode materials, the novel bowl-like hollow carbon microspheres (BHCSs) were synthesized through heterogeneous nucleation route, and further utilized to prepare the high-performance nitrogen-doped bowl-like hollow carbon microspheres (N-BHCSs) by hydrothermal method using urea as nitrogen source. The morphology and structure of the BHCSs and N-BHCSs were characterized by XRD, FTIR XPS, FESEM and EDS. The effects of nitrogen doping on the electrochemical properties of the BHCSs were analyzed. The results showed that the electrochemical performances of the BHCSs were significantly improved by nitrogen doping. The N-BHCSs showed a much higher specific capacitance (235.5 F/g at a current density of 1 A/g) than that of the BHCSs (121.0 F/g at 1 A/g). In addition, the N-BHCSs exhibited good cycling stability with 78.3% of its initial capacitance retention after 5 000 cycles at a current density of 3 A/g.

**Keywords:** supercapacitor; N-BHCSs; BHCSs; specific capacitance