

功能化多孔碳纳米球的制备及电化学性能^{*}

钟文斌[†], 高月

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以聚吡咯(PPy)纳米球为前驱体,经1000 °C高温炭化后,采用KOH在750 °C进行活化制备多孔碳纳米球(PCS),并利用对巯基苯胺(PATP)与PCS进行溶剂热反应对PCS进行功能化处理,制备了高密度的功能化多孔碳纳米球(PATP-PCS).结果表明,经过PATP功能化之后,低密度的多孔炭材料转变为高密度的功能化炭材料. PATP-PCS的体积电容在0.5 A/g时可达183.63 F/cm³;当电流密度增大到20 A/g时,体积电容仍有123.14 F/cm³,显示出优异的倍率性能;在电流密度为10 A/g的条件下,经过3000次恒流充放电循环后,其循环寿命高达94.7%,表明了突出的循环稳定性.

关键词:功能化;多孔碳纳米球;体积电容;超级电容器

中图分类号:O631

文献标志码:A

Preparation and Electrochemical Performance of Functionalized Porous Carbon Nanospheres

ZHONG Wenbin[†], GAO Yue

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract:In this paper, porous carbon nanospheres (PCS) were prepared by carbonization at 1000 °C and KOH activation at 750 °C of polypyrrole (PPy) nanospheres. Then the post treatment of PCS was carried out by solvothermal reaction with p-Aminothiophenol (PATP) to prepare PATP functionalized PCS with high density (PATP-PCS). The results showed that after functionalization with PATP, low-density porous carbon material turned into high-density functionalized carbon material. The volumetric capacitance of PATP-PCS was up to 183.6 F/cm³ at 0.5 A/g; when the current density increased to 20 A/g, the volumetric capacitance is still 123.14 F/cm³, showing excellent rate performance. After 3000 cycles of charge and discharge at the current density of 10 A/g, the cycle life is up to 94.7%, indicating a prominent cycle stability.

Key words:functionalized; porous carbon nanospheres; volumetric capacitance; supercapacitors

随着社会的快速发展和科技的日益进步,传统不可再生能源的消耗不但造成了资源短缺的问题,

还给环境带来巨大污染.我国目前日益严重的雾霾给人们敲响警钟,绿色环保的新型能源成为不可阻

* 收稿日期:2017-05-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273061,51473049),National Natural Science Foundation of China(51273061, 51473049)

作者简介:钟文斌(1970-),男,湖南桃江人,湖南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail: wenbinzhong@163.com

挡的发展趋势. 超级电容器, 作为一种新型储能器件, 具有功率密度高、快速充放电、循环寿命长以及节能环保等优点而备受关注^[1]. 根据超级电容器的工作原理可以将其分为两类: 一是双电层电容器, 主要通过电极和电解液的界面的电荷吸附进行能量的存储; 二是法拉第赝电容器, 其工作原理是通过在电极表面及内部发生快速可逆的氧化还原反应进行的能量存储与释放^[2]. 炭材料作为最主要的双电层电容器材料, 一直以来备受关注, 其中以多孔炭材料的研究最为广泛, 它具有极高的比表面积、可控的孔结构、优异的物理化学稳定性以及低廉的成本等特性^[3-4]. 由于多孔炭材料的孔结构对电荷的储存和转移有较大的影响, 长期以来, 人们致力于孔结构的控制, 例如有序介孔炭材料^[5], 多级多孔炭材料^[3]及微孔炭材料^[6]等, 然而, 由于其本身固有的低密度和有限的电容值, 导致能量输出较低^[7], 为了弥补这一缺陷, 对多孔炭材料进行一系列的处理使其含氮或含氧等活性基团, 并通过这些基团发生快速可逆的氧化还原反应来提供赝电容是一个行之有效的办法^[5]. 例如通过氨气热处理制备功能化炭材料等^[8]. 尽管多孔炭材料的许多研究在质量电容上取得很多进展, 但体积电容的研究仍然缺乏.

本文采用 PPy 纳米球为前驱体, 经过炭化及 KOH 活化处理, 制备出活性炭多孔碳纳米球 PCS 后, 采用 PATP 对 PCS 进行热处理, 这样既引入了活性基团, 同时也对孔隙进行部分填充以增大材料的密度, 获得的 PATP-PCS 在电流密度为 0.5 A/g 时, 体积电容高达 183.63 F/cm³, 经过 3 000 次充放电循环后比电容剩余 94.7%.

1 实验部分

1.1 实验原料

吡咯, AR, 萨恩化学技术有限公司, 经减压蒸馏后使用; 甲酸, AR, 天津市光复科技发展公司; 甲酸钠, AR, 天津市科密欧化学试剂公司; F108, AR, Aldrich 化学试剂公司; 过硫酸铵 (APS), AR 级, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; KOH, AR 级, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 无水乙醇, AR, 天津大茂化学试剂厂; PATP, AR, 上海迈瑞尔化学技术有限公司.

1.2 实验步骤

1.2.1 多孔碳纳米球 (PCS) 的制备

首先制备聚吡咯 (PPy) 纳米球: 取 260 mL 去离子水, 3.6 g F108, 10 g 甲酸钠, 30 mL 甲酸及 0.6 mL 吡咯单体于 500 mL 三口烧瓶中, 冰浴条件下反应 2 h, 将 2 g 过硫酸铵 (APS) 溶于 20 mL 去离子水中并加入上述体系, 冰浴条件下反应 24 h. 将所得产物加入丙酮进行破乳. 将破乳后所得黑色产物用去离子水反复洗涤, 经冷冻干燥后备用. PCS 的制备过程如下: PPy 纳米球在 1 000 °C 高温氮气保护下保温 2 h 碳化, 形成碳纳米球, 之后将碳纳米球与 50% KOH 溶液按质量 1 : 5 进行混合, 干燥后在 750 °C 下保温 130 min 进行活化, 产物洗涤干燥后研磨过筛, 并在 60 °C 真空条件干燥 24 h 以上即得多孔碳纳米球 PCS.

1.2.2 功能化多孔碳纳米球 (PATP-PCS) 的制备

取 60 mg 的 PATP 溶于 20 mL 无水乙醇中, 随后加入 20 mg 的 PCS, 超声分散 1 h, PCS 与 PATP 的质量比为 1 : 3. 然后将分散好的悬浮液转移至聚四氟乙烯反应釜内衬中, 并密封在不锈钢高压釜中, 置于 90 °C 烘箱中反应 12 h. 当反应釜冷却至室温, 取出产物并用无水乙醇浸泡洗涤, 直至上层清液呈无色. 将洗涤后的产物烘干过筛即得 PATP 功能化的 PCS, 记为 PATP-PCS.

1.3 材料的表征和电化学测试

1.3.1 材料的结构表征

使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (日本 Hitachi), JEM-3010 透射电子显微镜 (日本 JEOL) 观察材料的微观形貌; 用 ASAP2020 气体吸附分析仪 (美国 Micrometrics) 在低温 77 K 下采用 N₂ 作为吸附介质, 对材料的比表面积和孔径分布进行表征; 采用 D8-Advance X 射线衍射仪 (德国 Seimens) 对材料进行 XRD 分析; 拉曼 (Raman) 图谱采用激光拉曼分析光谱仪 (美国 Varian) 对材料进行测试; 利用 250 Xi X 射线光电子能谱分析仪 (XPS, 美国 Thermo Scientific) 表征材料的元素组成.

1.3.2 材料的电化学性能测试

采用 CHI660C 电化学工作站 (上海辰华责任有限公司) 表征材料的电化学性能.

1) 超级电容器工作电极的制备

将质量比为 8 : 1 : 1 的活性炭粉末、聚四氟乙烯乳液和乙炔黑混合均匀后, 均匀涂覆在不锈钢集

流体(1 cm×1 cm)上,并于 15 MPa 压力下压片后烘干.

2) 电化学性能测试及质量比电容的计算

使用铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,与工作电极构成三电极体系,以 1 M H₂SO₄ 作为电解质,在窗口电压为 -0.2~0.8 V 范围内测试样品的电化学性能.用恒电流充放电(GCD)和循环伏安法(CV)来表征电极的电化学性能.

体积电容 ($C_v, \text{F}/\text{cm}^3$) 的计算公式如下^[9]:

$$C_g = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{1}{V_{\text{total}} + \frac{1}{\rho_{\text{carbon}}}} \quad (2)$$

$$C_v = \rho C_g \quad (3)$$

式中: I 为充放电电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为工作电极上活性物质的质量, g; ΔU 为放电电位差, V; V_{total} 为由 N₂ 吸脱附曲线(77 K) 计算得到的总孔体积, cm³/g; ρ_{carbon} 为单纯的碳密度(2 g/cm³).

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

为了观察和分析样品的微观形貌,分别采用了扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对样品进行微观结构表征.所制备 PPy 纳米球和 PCS 以及功能化的 PCS 的扫描电镜图如图 1(a)(b)所示.图 1(a)为前驱体 PPy 的形貌图,从图中可以看出,PPy 纳米颗粒呈现规则的球形结构,表面光滑且尺寸均一,平均直径在 110~120 nm 之间;经过 1 000 °C 碳化和 750 °C 活化之后的形貌如图 1(b)所示,可以看出,PCS 仍然保留了球形结构,但尺寸明显减小(平均直径约为 100 nm),且颗粒表面较为粗糙,这是由于 KOH 的刻蚀造孔所致^[10].PCS 经过 PATP 功能化之后的形貌如图 1(c)所示,由图可知,功能化之后的 PCS 形貌基本保持不变,均呈现单分散的球形结构,尺寸约为 100 nm.图 1(d)为 PATP-PCS 的 TEM 图(内嵌图为对应的低倍电镜图),可以看出样品保持球状结构不变,并且边缘及表面均存在短程有序的条纹结构,说明材料具有一定的石墨化程度^[6].

2.2 比表面积及孔径分布

为了研究 PCS 与功能化之后的 PCS 比表面积

及孔径分布情况,对所制备样品采用了 N₂ 吸附方法进行测试,图 2(a)和(b)分别为所制备样品的 N₂ 吸脱附等温曲线及 DFT 方法对应的孔径分布曲线.其中 PCS 的 N₂ 吸脱附等温曲线表现为 I 和 IV 结合型,在相对压力比很小时($P/P_0 < 0.1$) 吸附量急剧增加,说明存在大量的微孔^[11],而在压力比值较大时,吸附量稍微上升并存在回滞环,表明存在一定数量的介孔;PATP-PCS 表现为典型的 IV 型等温曲线,说明材料主要以介孔为主^[12].从图 2(b)的孔径分布曲线也可以看出,PCS 的孔径主要集中在 0~1.5 nm 的微孔区域及 2~4 nm 的介孔区域,而 PATP-PCS 的微孔介孔数量相比于 PCS 都急剧减少.所制备样品的 BET 比表面积、微孔面积、总孔体积、微孔体积以及平均孔径等参数如表 1 所示.PCS 具有较高的比表面积和总孔体积,分别为 1 364 m²/g 和 0.984 1 cm³/g,经过功能化后的 PATP-PCS 的比表面积和总孔体积均急剧下降,为 522.9 m²/g 和 0.559 3 cm³/g,说明大部分孔径都被填充.

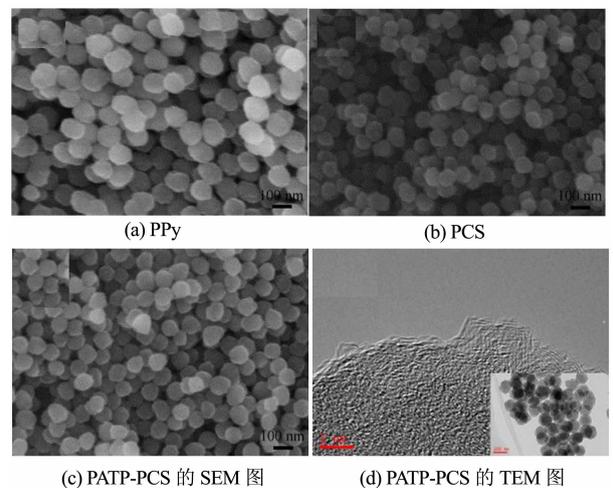


图 1 (a) PPy, (b) PCS, (c) PATP-PCS 的 SEM 图; (d) PATP-PCS 的 TEM 图

Fig. 1 SEM images of (a) PPy, (b) PCS and (c) PATP-PCS; (d) TEM image of PATP-PCS

表 1 PCS 和 PATP-PCS 比表面积和孔径分析
Tab. 1 Specific surface area and pore size analysis of PCS and PATP-PCS

样品	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)		孔体积 / (cm ³ · g ⁻¹)		平均孔径 / nm
	Total	Micro	Total	Micro	
PCS	1 364	937.76	0.984 1	0.35	2.886
PATP-PCS	522.9	281.145	0.559 3	0.093	4.279

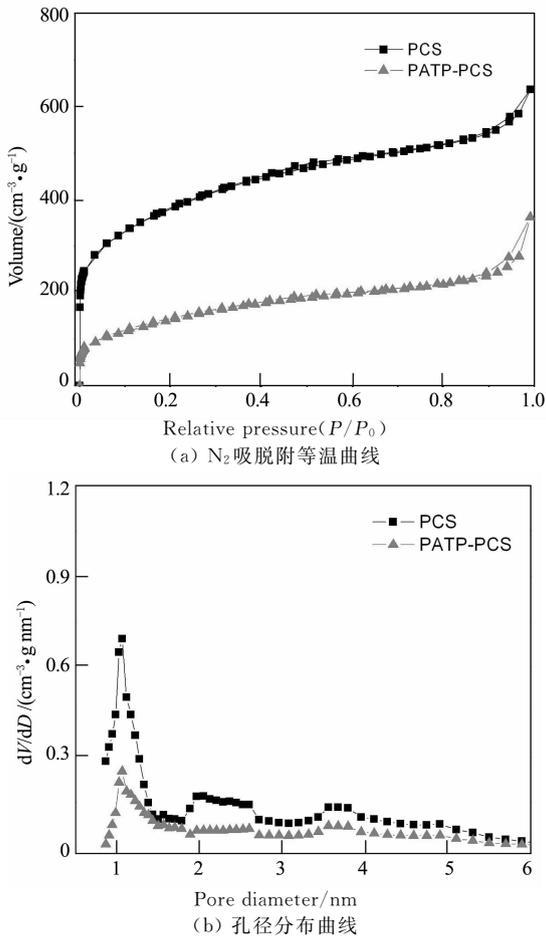


图 2 PCS 和 PATP-PCS 的 N_2 吸脱附等温曲线和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore-size distribution of PCS and PATP-PCS

2.3 XRD 和 Raman 分析

PCS 及 PATP-PCS 的 XRD 图谱如图 3(a) 所示, 可以看到, 所有样品均有两个明显的、较宽的衍射峰, 位于 $2\theta = 25^\circ$ 和 43° 处, 分别对应于石墨的 (002) 和 (100) 晶面^[13], 说明所有样品均具有一定程度的石墨化。此外, 在小角度区域内, PCS 具有很高的衍射强度, 说明材料中有大量的微孔存在^[9]。样品 Raman 图谱如图 3(b) 所示。从图中可以看到两处明显的特征峰, 分别位于 ~ 1320 和 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 处, 称为 D 峰和 G 峰。其中, D 峰来自无序碳结构的双共振效应, G 峰则是由 sp^2 杂化的碳原子对的伸缩振动所产生的^[14], 一般采用 D 峰与 G 峰的强度比值, 即 I_D/I_G 来表征碳材料的无序程度^[14]。我们采用积分强度计算了 PCS 及 PATP-PCS 的 I_D/I_G 值, 分别为 2.36 和 2.72, 可以看出, 功能化的 PCS 的 I_D/I_G 值有所增大, 表明材料中引入了其他元素, 增加了材料的缺陷^[15]。

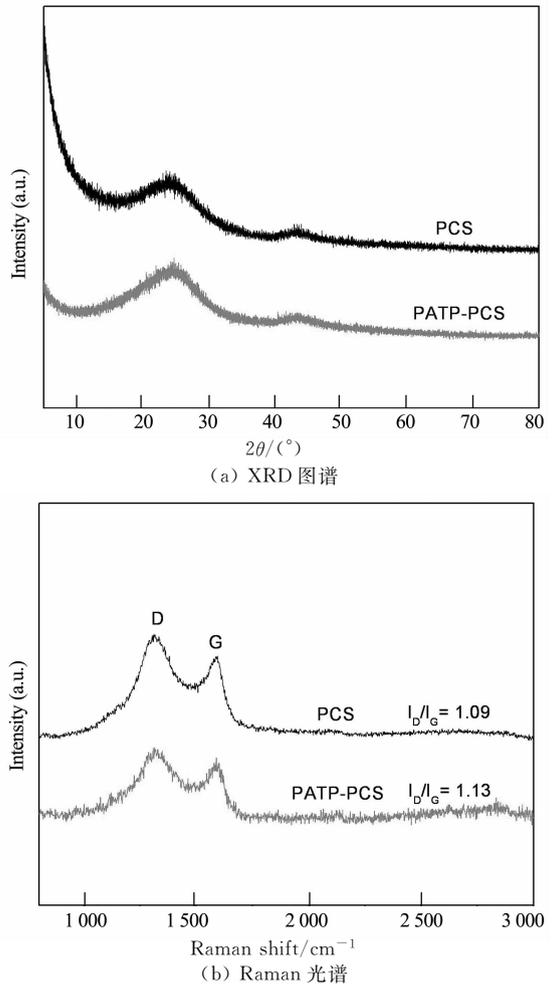


图 3 PCS 和 PATP-PCS 的 XRD 图谱和 Raman 光谱

Fig. 3 XRD spectrum and Raman spectrum of PCS and PATP-PCS

2.4 XPS 分析

为了进一步研究样品的元素组成, 采用 XPS 技术对样品进行测试分析。图 4 为 PCS 和 PATP-PCS 的 XPS 总谱图, PATP-PCS 在结合能位于 285.19、401.19 和 532.19 eV 处有三处明显的峰, 分别对应于 C1s、N1s 和 O1s^[16]; 此外 PATP-PCS 在 165.19 eV 结合能处有一处较为明显的峰, 对应于 S2p^[17]。从图中还可以看到, PCS 在 401.19 eV 处的峰几乎不可见, 表明其 N 含量较少。

几种元素的含量总结于表 2 中, 其中 PCS 中含有 5.9% 的 O 元素, 有利于杂原子的引入^[18], 而 N 元素的含量仅为 0.15%, 功能化之后的 PATP-PCS 中 N 含量增加到 4.24%, 并且还含有 2.8% 的 S 元素, 说明材料成功引入了活性基团, 有利于材料的润湿性和赝电容的提高。

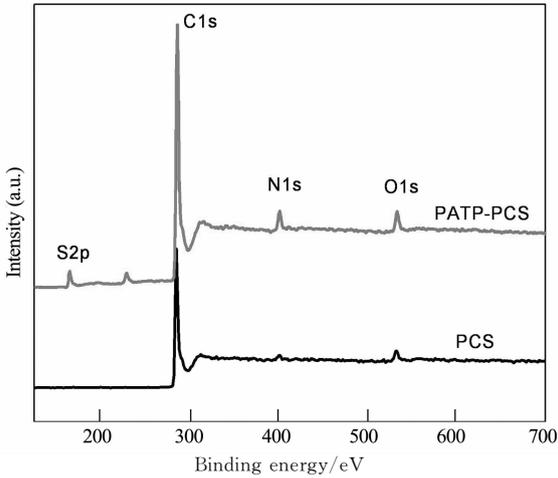


图 4 PCS 和 PATP-PCS 的 XPS 图谱

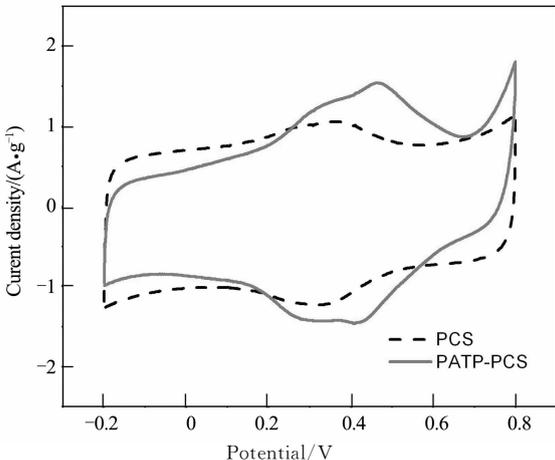
Fig. 4 XPS spectrum of PCS and PATP-PCS

表 2 PCS 和 PATP-PCS 样品中 C,N,O,S 元素的含量
Tab. 2 C, N, O and S contents of PCS and PATP-PCS

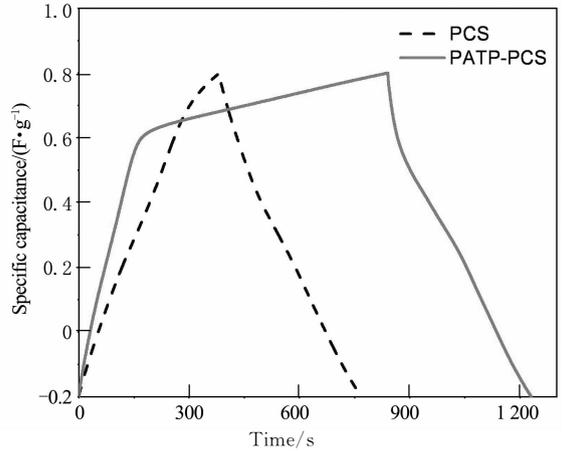
样品	元素组成及含量/%			
	C	N	O	S
PCS	93.95	0.15	5.9	—
PATP-PCS	89.84	4.24	3.12	2.8

2.5 PCS 和 PATP-PCS 的电化学性能

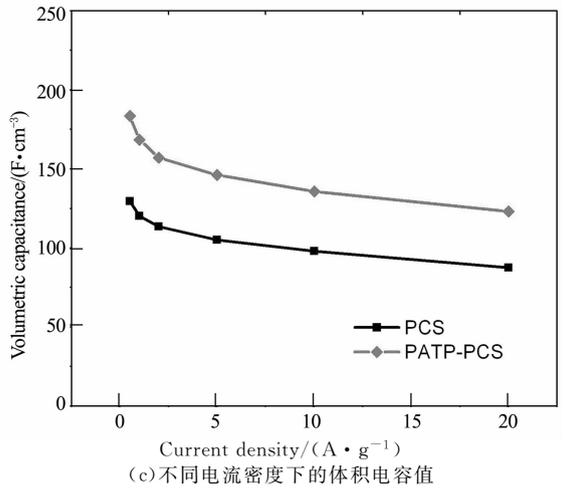
图 5 展示了 PCS 及 PATP-PCS 的电化学性能对比. 其中图 5(a)为扫描速率 5 mV/s 下的 CV 曲线, 从图中可以看到, PCS 呈现类矩形形状, 在 0.2~0.4 V 之间存在微弱的氧化还原包峰, 主要来自于 PCS 中的含氧基团; 而 PATP-PCS 在 0.3~0.5 V 之间呈现强度增加的两对氧化还原峰, 说明材料引入了赝电容. 从图 5(b)的 GCD 曲线也可以得到上述结果, 其中, PCS 的 GCD 曲线呈较为对称的三角形, 说明主要是双电层电容; 而 PATP-PCS 的 GCD 曲线呈非对称非线性状, 并存在很长的充电平台, 进一步证明了赝电容的存在.



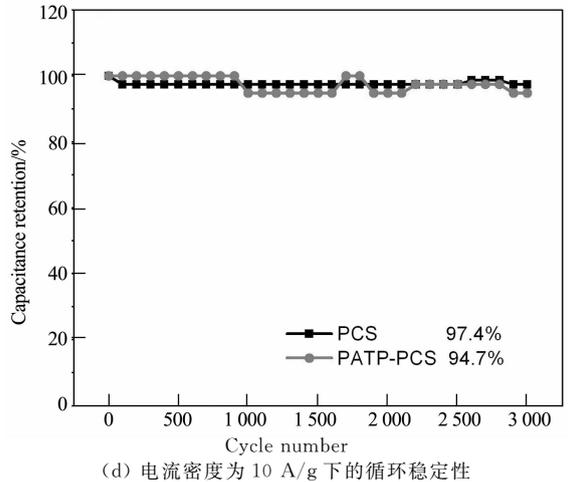
(a) 扫描速率 5 mV/s 的 CV 曲线



(b) 电流密度为 0.5 A/g 下的 GCD 曲线



(c) 不同电流密度下的体积电容值



(d) 电流密度为 10 A/g 下的循环稳定性

图 5 PCS 和 PATP-PCS 的电化学表征
Fig. 5 Electrochemical characterization of PCS and PATP-PCS

根据最新研究表明, 体积电容在电子, 运输及其他有限空间的应用比质量电容更重要^[7], 因此, 根据公式(2)分别计算了所制备样品的密度, PCS 由于其极高的孔隙率导致其密度较低, 为 0.67 g/cm³, 经过 PATP 功能化之后, 比表面积和孔隙急剧降

低,密度可高达 0.94 g/cm^3 ,根据公式(1)和(3)分别计算出样品的体积电容,如图 5(c)所示,PATP-PCS 在 0.5 A/g 的电流密度下体积电容可达 183.63 F/cm^3 ,远远高于 PCS 的体积电容(134.67 F/cm^3),而且在 20 A/g 的高电流密度下,体积电容仍有 123.14 F/cm^3 ,显示出优异的倍率性能.图 5(d)为样品在电流密度为 10 A/g 的条件下,经过 3 000 次恒流充放电循环后的循环寿命,其中 PCS 循环 3 000 次后,电容仅损失 2.6% ,PATP-PCS 的电容保持率也高达 94.7% ,显示出极出色的循环稳定性.

3 结 论

1)通过 PPy 的高温碳化及活化过程制备出了具有高比表面积,尺寸均一的单分散多孔碳纳米球 PCS;经过 PATP 与 PCS 的溶剂热反应处理制备出功能化的多孔碳纳米球 PATP-PCS.

2)PATP 具有以下作用:一是对 PCS 的孔径进行部分填充以增大碳材料的密度,进而提高体积电容;二是引入活性基团增加赝电容;三是通过引入功能化基团增加材料的润湿性.

3)PATP-PCS 相比 PCS 具有优异的电化学性能:当电流密度为 0.5 A/g 时,其体积值高达 183.63 F/cm^3 ;在 10 A/g 下经过 3 000 次充放电循环后,比电容保持率为 94.7% .功能化碳纳米球 PATP-PCS 作为超级电容器电极材料具有良好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] GONZÁLEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, *et al.* Review on supercapacitors: Technologies and materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 1189–1206.
- [2] 余丽丽,朱俊杰,赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势[J]. 自然杂志,2015, 37(3): 188–196.
YU L L, ZHU J J, ZHAO J T. The present situation and development trend of supercapacitors[J]. Chinese Journal of Nature, 2015, 37(3): 188–196. (In Chinese)
- [3] YANG X Y, CHEN L H, LI Y, *et al.* Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design[J]. Chinese Journal of Nature, 2017, 46(2): 481–558.
- [4] 郑经堂,张引枝,王茂章. 多孔炭材料的研究进展及前景[J]. 化学进展. 1996, 8(3): 241–250.
ZHENG J T, ZHANG Y Z, WANG M Z. The study progress and prospect of porous carbon materials [J]. Progress in Chemistry, 1996, 8(3): 241–250. (In Chinese)
- [5] SÁNCHEZ-SÁNCHEZ A, FIERRO V, IZQUIERDO M T, *et al.* Functionalized, hierarchical and ordered mesoporous carbons for high-performance supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(16): 6140–6148.
- [6] SU F B, POH Chee Kok, CHEN J S, *et al.* Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(3): 717–724.
- [7] GOGOTSI Y, SIMON P. True performance metrics in electrochemical energy storage[J]. Science,2011, 334: 917–918.
- [8] PU J, LI C, TANGL, *et al.* Impregnation assisted synthesis of 3D nitrogen-doped porous carbon with high capacitance[J]. Carbon, 2015, 94: 650–660.
- [9] WANG Q, YAN J, FAN Z J. Nitrogen-doped sandwich-like porous carbon nanosheets for high volumetric performance supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2014, 146: 548–555.
- [10] NING X T, ZHONG W B, LI S C, *et al.* A novel approach for the synthesis of monodisperse polypyrrole nanospheres[J]. Mater Lett, 2014, 117(7): 294–297.
- [11] 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]. J Power Sources, 2016, 319: 262–270.
- [12] HU Y J, TONG X, ZHUO H, *et al.* 3D hierarchical porous N-doped carbon aerogel from renewable cellulose: an attractive carbon for high-performance supercapacitor electrodes and CO_2 adsorption[J]. RSC Adv, 2016, 6(19): 15788–15795.
- [13] NING X T, ZHONG W B, LI S C, *et al.* High performance nitrogen-doped porous graphene/carbon frameworks for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(23): 8859–8867.
- [14] LV B B, ZHENG C, XU L, *et al.* Porous graphene-like materials prepared from hollow carbonaceous microspheres for supercapacitors[J]. Chem Nano Mat, 2015, 1(6): 422–429.
- [15] 钟文斌,谭兮亦. 高电化学性能三维网状氮掺杂石墨烯的制备[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2016, 43(6): 53–57.
ZHONG W B, TAN X Y. Synthesis of 3D N-doped graphene networks with high electrochemical performance[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2016, 43(6): 53–57. (In Chinese)
- [16] ZHANG C Z, HAO R, LIAO H B, *et al.* Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction[J]. Nano Energy, 2013, 2(1): 88–97.
- [17] XU Y, WANG T Q, HE Z D, *et al.* Well-dispersed gold nanoparticles anchored into thiol-functionalized hierarchically porous materials for catalytic applications[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 229: 1–7.
- [18] BYRNE Timothy M, GU X, HOU P, *et al.* Quaternary nitrogen activated carbons for removal of perchlorate with electrochemical regeneration[J]. Carbon, 2014, 73(1): 1–12.