

文章编号: 1006-4710(2015)02-0132-06

水热法合成掺杂氮多孔碳及其超级电容特性

杨蓉, 邓坤发, 王黎晴, 吕梦妮, 姚秉华

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 分别以乙二胺、乙酰胺为氮源采用水热法合成掺氮多孔碳材料, 利用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜、比表面测试等对样品的结构、组成、形貌、比表面积进行了分析和表征, 通过循环伏安、恒流充放电对样品的电化学性能进行了测试, 探讨了不同氮源对多孔碳材料组成、表面形貌、孔径、比表面积以及电化学性能的影响。通过乙酰胺引入氮源的多孔碳材料表面微观形貌呈蜂窝状的多孔结构, 孔的内部相连, 比表面积为 $233.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径约 5.1 nm 。其孔结构丰富, 孔尺寸分布单一。作为超级电容器的电极材料, 经恒流充放电测试, 比容量为 188.7 F/g 。

关键词: 水热法; 掺杂氮多孔碳材料; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Hydrothermal synthesis and supercapacitive properties of nitrogen-doped porous carbon

YANG Rong, DENG Kunfa, WANG Liqing, LÜ Mengni, YAO Binghua

(Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Nitrogen-doped porous carbon materials are synthesized by hydrothermal method, using ethylenediamine, acetamide as the nitrogen source respectively. The structure, components, morphology and specific surface area of the as-produced samples are characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption analysis and electrical conductivity measurements. The electrochemical performance of the samples is analyzed by the cyclic voltammetry and the charge-discharge tests. The effects of different nitrogen sources on the surface morphology, pore size, specific surface area and electrochemical performance of nitrogen-doped porous carbon materials are discussed. The surface morphology of the porous carbon material using acetamide as the nitrogen source is a structure with internally connected honeycomb holes. Specific surface area of this sample is $233.1 \text{ m}^2/\text{g}$ and its pore size is about 5.1 nm . As a super capacitor electrode material, this sample shows a specific capacity of 188.7 F/g by the constant current charge-discharge tests.

Key words: hydrothermal method; nitrogen-doped porous carbon materials; super capacitor; electrochemical performance

超级电容器, 也称电化学电容器或双电层电容器, 是一类介于二次电池和物理电容器之间的新型储能器件, 具有物理电容器高比功率及电池高比能量的特点, 同时其充电速度快、寿命长, 弥补了传统静电电容器和电池的不足, 目前已被广泛应用。

超级电容器可根据存储电能的机理不同而分为双电层电容器和赝电容器^[1]。双电层电容器使用的电极材料多为活性炭、碳气凝胶、碳纳米管(CNTs)等比表面大的多孔碳材料。赝电容器也叫法拉第准电容器, 具有与双电层电容器不同的产生机制, 也具有比双电层高 $10 \sim 100$ 倍的比容量和比能量。目前

赝电容器的电极材料主要为一些金属氧化物和导电聚合物^[2]。在超级电容器不同的电极材料中, 多孔碳材料因具有化学性质稳定、高的比表面积、原料丰富、制备成本低等优点而被普遍关注。目前, 多孔活性碳材料已被成功用作商业超级电容器的电极材料^[3-4]。但是以单位面积比电容为标准, 大部分多孔碳材料的单位面积比电容为 $0.1 \sim 0.15 \text{ F/m}^2$, 少有超过 0.2 F/m^2 的, 而有的掺氮碳材料的单位面积比电容可提高到不掺杂碳材料的 10 倍^[3]。将氮原子基团引入到碳材料中, 不仅提高碳表面渗透率、改变碳材料浸润性, 还可以产生大量活性位点, 同时改变

收稿日期: 2014-12-18

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR50350); 国家自然科学基金资助项目(21276208); 陕西省教育厅自然科学基金专项资助项目(14JK1531); 西安理工大学科技创新计划资助项目(2014CX024)。

作者简介: 杨蓉, 女, 副教授, 博士, 研究方向为化学电源。E-mail: yangrong@xaut.edu.cn。

碳的电子供体/受体特性,进一步改善其电化学性能,从而产生赝电容^[5-8]。双电层电容和赝电容的同时存在,使掺氮碳材料具有了应用于超级电容的明显优势而被关注^[9]。

常用的碳材料的氮掺杂方法有,包括硬模板法^[10-11]和软模板法^[12]的直接合成法,在氨气、可分解气化的三聚氰胺和尿素等的存在下高温处理^[13],化学气相沉积含氮气体^[14],离子液体为前驱体制备纳米结构,高表面积氮掺杂多孔碳的“铸造法”^[15]等。但应用这些方法制备掺氮碳仍存在问题,例如用氨气高温处理得到的氮元素一般仅存在于材料表面,且氮掺杂量有限;化学气相沉积法的原料气体多数有毒,需谨慎使用等^[16]。White等^[17]通过水热法以虾壳为原料,成功地制备了氮掺杂多孔碳,本方法具有温和、环保和快捷的优点。

本文以葡萄糖为碳源,分别以乙二胺和乙酰胺为氮源在水热条件下制得前驱体,再通过 KOH 活化方法制备掺氮的多孔碳材料,先对其进行了物性表征,进而采用循环伏安(CV)和恒电流充放电测试对不同氮源制得的掺氮多孔碳进行了电化学特性实验研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

葡萄糖(分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司),乙二胺(分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司),乙酰胺,氢氧化钾(分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司),泡沫镍(湖南长沙力元新材料有限责任公司)。实验用水均为去离子水。

1.2 多孔碳材料的制备

1.2.1 氮掺杂前驱体制备

称取一定量的葡萄糖溶解于适量的去离子水中配成饱和溶液,加入 1 ml 乙二胺于上述溶液中搅拌,混合均匀转移到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,在 220 °C 下水热反应 5 h,冷却到室温后取出,经去离子水及无水乙醇洗涤数次,50 °C 鼓风干燥 24 h,获得掺氮的碳前驱体。

1.2.2 KOH 活化

把前驱体与 KOH 按质量比 1 : 4 混合,加入一定量去离子水并于 70 °C 搅拌均匀,置于瓷舟中 80 °C 干燥 24 h,再于管式炉中 N₂ 保护下 600 °C 煅烧 2 h。将随炉冷却的煅烧产物加入一定量的去离子水超声 30 min 后,再加无水乙醇超声 30 min,抽滤烘干后,得到掺氮多孔碳材料 A。以乙酰胺为氮源,按照 1.2.1 与 1.2.2 所述制备方法,制得掺氮

氮多孔碳材料 B。

1.3 超级电容器组装材料表征与性能测试

掺氮多孔碳材料形貌表征采用美国 Zeiss 公司的 EVO MA10 型扫描电子显微镜。傅里叶红外 (FTIR) 测试采用 KBr 压片法,由日本岛津公司的 FTIR-8900 型红外光谱仪测定。采用日本岛津公司的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相分析,电流 30 mA,管电压 40 kV,扫描速度 10° /min。采用北京精微高博科学技术有限公司的 JW-BK122W 型静态氮吸附仪测定所合成掺氮多孔碳材料的比表面积、孔径尺寸分布等数据。

实验超级电容器的两极采用相同的电极。电极材料由掺氮多孔碳样品、乙炔黑和粘结剂按质量比 8 : 1 : 1 组成,泡沫镍集为流体,隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgerd 2400),以 6 mol/L 的 KOH 为电解液,组装实验超级电容器。在 NEWARE CTS-3008 型电池测试系统 (深圳市新威尔仪器有限公司) 上对实验超级电容器进行恒电流充放电 (GCD) 测试,充放电电流密度为 0.1 A/g,充放电电压范围为 0.01 ~ 0.8 V。CV 测试采用三电极体系,在 CHI600E 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 上进行。其中,电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液,铂丝电极为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极,电压范围为 -0.5 ~ 0.5 V (相对于 Hg/HgO),扫描速率分别为 10 mV/s、20 mV/s、50 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 样品结构和组成分析

样品 A 和 B 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,样品 A 和 B 均在 2θ 为 24.6° 和 43.5° 附近出现了较宽的衍射峰,分别对应了石墨的 (002) 和 (101) 晶面的衍射,说明了以乙二胺和乙酰胺分别为氮源掺杂的多孔碳材料中主要物相为石墨相,但从衍射强度上看,其石墨化的程度均较低。

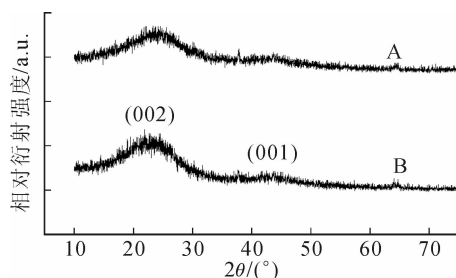


图 1 样品 A 和 B 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of sample A and B

掺氮多孔碳材料的含氮量通过德国 ELEMENTAR vario Micro cube 元素分析仪分析测定。

样品 A 和 B 的氮元素含量分别为 3.21 wt%、3.18 wt%。证明本文利用水热法制得的掺杂氮多孔碳中含有氮元素。

掺杂氮多孔碳材料的傅里叶红外光谱图为图 2。如图 2(a)所示,样品 A 在 2886.5 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—H 或 N—H 的伸缩振动;在 2283.6 cm^{-1} 处的吸收峰对应—C≡N 的伸缩振动;在 1546 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 C=C 的反对称伸缩振动,这主要可能是碳球颗粒在相互交联致孔时,碳原子相互碰撞形成类似芳环结构;在 $1224\sim 632\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰主要是烯烃的伸缩振动吸收。如图 2(b)所示,样品 B 在 2395.7 cm^{-1} 处也出现—C≡N 的伸缩振动;同时,在 $3669\sim 3544\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰可能是一NH₂、—NH 以及—OH 的伸缩振动。上述几种官能团的存在证明了氮的掺杂,而含氮基团的存在有利于碳材料与水系电解液之间的快速且充分浸润,进一步提高材料的电化学性能。

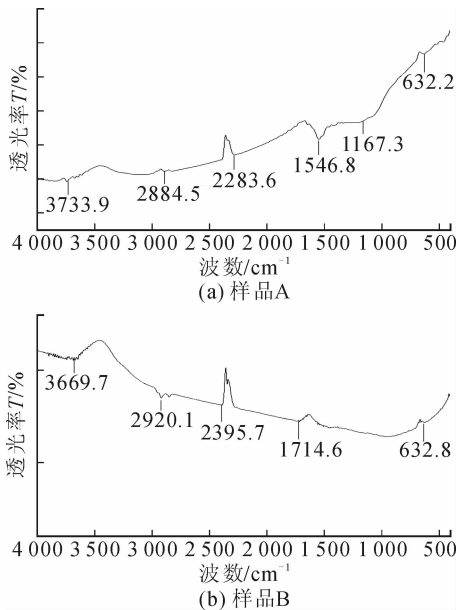


图 2 样品 A 和 B 的傅里叶红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of sample A and B

2.2 样品的比表面积与孔径分析

图 3 所示为样品 A 及样品 B 的氮气吸附脱附等温曲线。从图 3 可以看出,这两种样品的吸脱附曲线均符合国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)所提出的 IV 型物理等温吸附线。比较图 3 中样品 A 与样品 B 的吸脱附曲线可以看出,样品 A 的吸附曲线随着相对压力的升高吸附量较少,且滞后环面积较小,说明其孔结构不太发达,微孔结构存在量比较少。而样品 B 在相对压力 0.4~1.0 处有明显的 N₂ 滞后环。这是由于 N₂ 在孔道内部发生毛细管凝聚现象所引起的,表明样品 B 存在中孔结构。

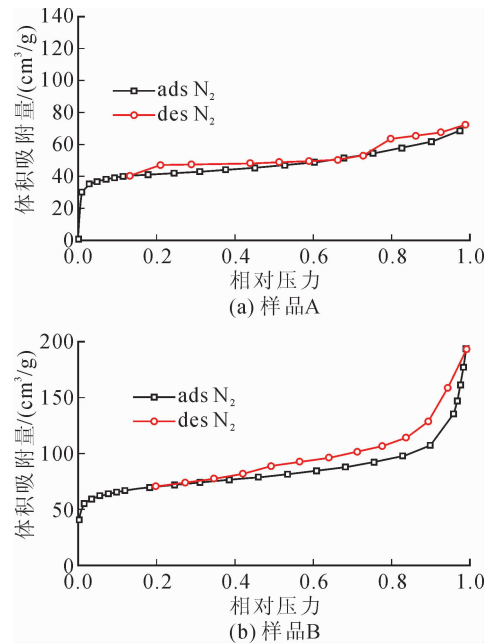


图 3 样品 A 和 B 的氮气吸附脱附等温曲线
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of sample A and B

对样品 A 及样品 B 的比表面积测试(BET)数据分析(见表 1),样品 A 的比表面积为 $134.2\text{ m}^2/\text{g}$, BJH 平均孔径为 3.343 nm ;而样品 B 的比表面积 $233.1\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 5.124 nm 。这两者比表面积和孔径的差异应该是由不同的掺杂氮源所引起的,即以葡萄糖为起始反应物,分别以乙二胺和乙酰胺为氮源的水热合成制备掺杂氮多孔碳过程中,不同氮源对形成的掺杂氮多孔碳表面形貌起了不同的影响。这一点由样品的扫描电镜图可进一步证实。从比表面积和孔径数据比较可知,以乙酰胺为氮源获得的掺杂氮多孔碳具有较大的比表面积,更有利于获得较好的电容性能。表 1 是样品 A 和样品 B 的 BET 分析数据。

表 1 样品 A 和样品 B 的比表面积及孔径尺寸
Tab. 1 Pore size distribution and specific surface area for Sample A and B

名称	氮源	BET 比表面积/ (m^2/g)	BJH 平均孔径/ nm	BJH 累积总孔体积/ (cm^3/g)
样品 A	乙二胺	134.2	3.343	0.112
样品 B	乙酰胺	233.1	5.124	0.299

图 4 是样品 A 和样品 B 的孔径分布图。由图 4(a)可知,以乙二胺为氮源得到的样品 A 的平均孔径尺寸在 3.343 nm 。由图 4(b)可知,以乙酰胺为氮源得到的样品 B 的平均孔径尺寸在 5.124 nm 。从曲线分布看,样品 A 的孔径分布曲线表现出明显的峰值,说明该材料存在大量的中孔结构,在 50 nm

后曲线出现平台,说明材料无大孔结构存在;样品 B 的曲线没有明显的峰,说明材料中孔结构的层次较强(即孔结构丰富),同时中孔结构尺寸分布较为单一。

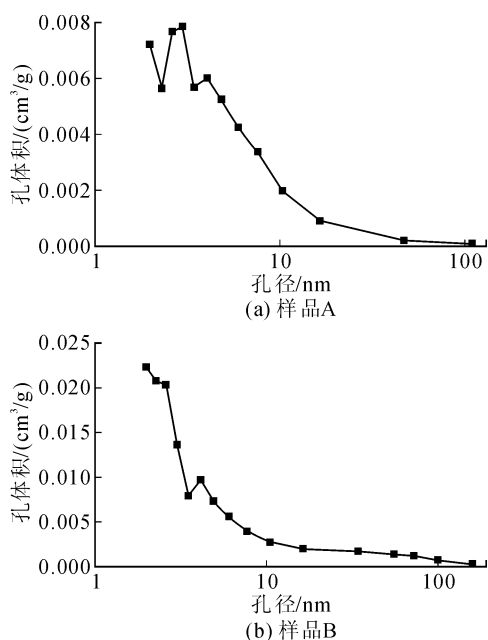
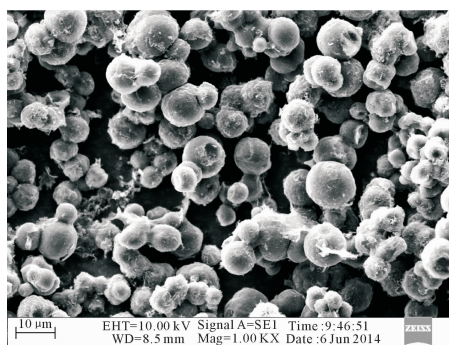


图 4 样品 A 和 B 的孔径尺寸分布曲线
Fig. 4 BJH pore size distribution of sample A and B

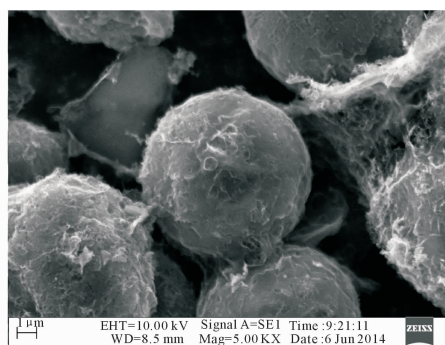
2.3 样品形貌

图 5 为样品 A 和 B 的扫描电镜图。图 5(a) 显示样品 A 是由 $3\sim 10\mu\text{m}$ 的碳球组成,碳球之间相互交联呈疏松的聚集体,由图 5(b) 可以看出碳球表

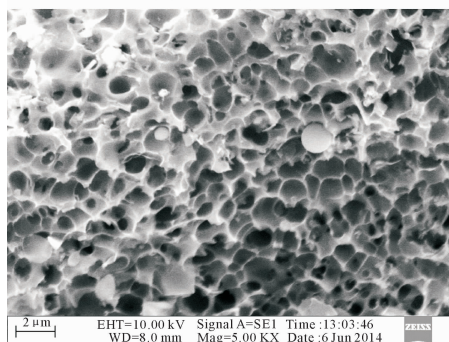
面较粗糙。图 5(c) 可以看出样品 B 的表面由大量开口的圆形孔组成,使其呈蜂窝状,图 5(d) 显示这些孔的大小较为均匀,孔的内部是相连的。通过比较样品 A 及样品 B 的扫描电镜图和 BET 数据可以发现,氮源的不同对掺杂氮多孔碳材料的比表面积、孔和表面形貌有较大影响。以乙二胺为氮源、葡萄糖为起始物所制得的掺杂氮多孔碳是由相互交联的碳球组成,其比表面积为 $134.2\text{ m}^2/\text{g}$ 。而以乙酰胺为氮源、葡萄糖为起始物获得的掺杂氮多孔碳微观形貌呈蜂窝状,是由表面开口而内部连通的孔组成,显然具有较大的比表面积,其比表面积为 $233.1\text{ m}^2/\text{g}$ 。因而推断本实验条件下掺杂氮多孔碳材料的可能形成机理为:添加一定量乙二胺的葡萄糖溶液在水热反应釜中,随着溶液温度的上升、压力的增大和反应时间进行,在溶液中最终形成碳球,且经 KOH 高温活化后,还保留了其球型相貌,但碳球表面较为粗糙;而添加一定量乙酰胺的葡萄糖溶液在水热反应后,可能因生成的碳球较小且密集,在生长到一定的数量后相互碰撞紧密连接,后经 KOH 高温活化,碳球破裂为蜂窝状、内部连通的孔结构,形成了具有丰富孔道结构和较大比表面积的多孔碳材料。对超级电容器用多孔碳而言,内部连通的孔更有利于吸收电解液;比表面积越大,越有利于吸附电荷,提供较好的电容性能。



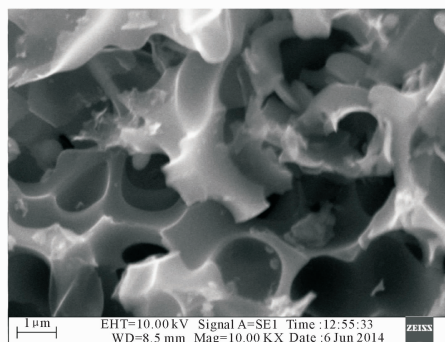
(a) 样品A(放大1000倍)



(b) 样品A(放大5000倍)



(c) 样品B(放大5000倍)



(d) 样品B(放大10000倍)

图 5 样品 A 和 B 的扫描电镜图
Fig. 5 SEM images of sample A and B

2.4 电化学性能测试

2.4.1 循环伏安测试

以掺杂氮多孔碳为活性材料的电极在 6 mol/L KOH 电解液中的 CV 曲线见图 6。

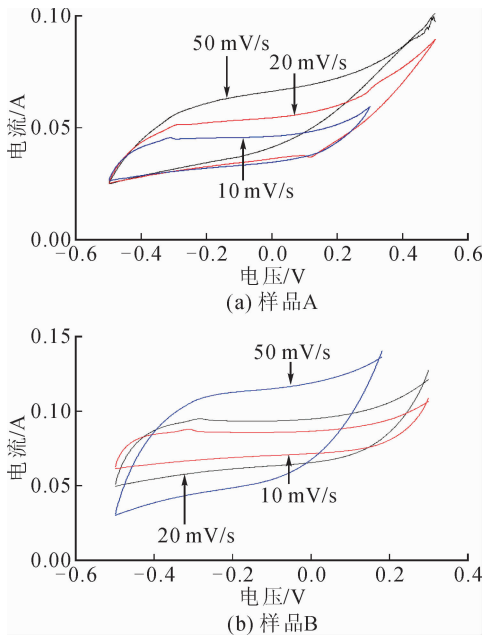


图 6 不同扫描速率下样品 A 和样品 B 的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry with the different scan rates of sample A and B

从图 6 中可以看出,在较低的扫描速率(10 mV/s)下,样品 A 和样品 B 的 CV 曲线均能保持较好的矩形特征,这是理想电容器的重要特征。此外,样品 A 及样品 B 在低扫描速率下 CV 曲线形状较为对称,说明材料的可逆性能良好。随着扫描速率的增大(20 mV/s、50 mV/s),图 6(a)中样品 A 的 CV 曲线逐渐远离矩形,而图 6(b)中样品 B 的 CV 曲线在较高扫描速率下仍能保持较好的矩形特征,说明样品 B 比样品 A 更适合快速充放电。因为样品 B 由表面开口而内部连通的孔组成,电解质的水合离子在其中所受到的阻力较小,离子能快速地在孔洞中穿梭,更为容易建立双电层。同时,样品 B 具有比样品 A 更大的 $233.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 比表面积,作为双电层电容器材料可以吸附更多的电荷。从图 6(b)还可以看出,以乙酰胺为氮源的掺杂氮多孔碳的 CV 曲线呈面积更大的准矩形,暗示了样品 B 的电容比样品 A 的明显增大。根据 CV 曲线计算得到的样品 A 和样品 B 的比容量分别为 105 F/g 和 188.7 F/g 。可见,乙酰胺改性氮掺杂处理使多孔碳电极的比电容量显著增强,增强的电容一方面来源于乙酰胺水热合成对多孔碳表面形貌的影响和比表面积的提高,另一方面来源于掺杂氮原子引入的法

拉第电容和使多孔碳亲水性改善而增加的双电层电容。

2.4.2 恒流充放电测试

样品 A 和 B 在 0.1 A/g 电流密度下的恒流充放电(GCD)曲线如图 7 所示。

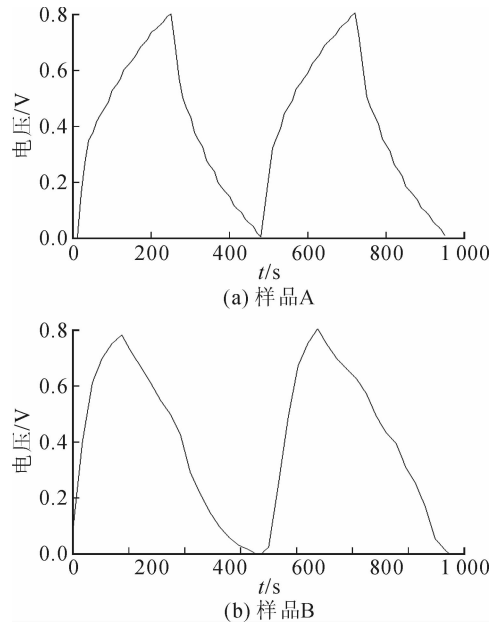


图 7 样品 A 和样品 B 在 0.1 A/g 电流密度下的充放电曲线

Fig. 7 The charge/discharge profiles of sample A and sample B at 0.1 A/g

由图 7 可知,所有的充电-放电曲线都呈现出准三角形对称分布,欧姆电压降较小,表明电极反应的可逆性较好。在 0.1 A/g 的电流密度下,样品 A 和 B 质量比电容分别为 105 F/g 和 188.7 F/g 。可见,以乙酰胺为氮源掺杂改性的多孔碳样品 B 因具有更高的比表面积和较快的离子传输速率,所以在作为超级电容电极材料时,具有更优异的电容性能。

3 结论

1) 采用葡萄糖为碳源,分别以乙二胺、乙酰胺作为氮源,利用水热法在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 5 h 制备前驱体,经 KOH 活化扩孔,煅烧后得掺杂氮多孔碳材料。

2) 实验证明,以乙二胺为氮源制得的多孔碳材料由 $3\sim 10\mu\text{m}$ 的碳球组成,碳球之间相互交联呈疏松的聚集体,表面较粗糙,其比表面积为 $134.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以乙酰胺为氮源掺杂的多孔碳表面呈蜂窝状的多孔结构,孔的内部相连,其比表面积达 $233.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3) 经不同扫描速率的 CV 测试和 0.1 A/g 下的 GCD 测试,乙酰胺掺杂多孔碳具有 188.7 F/g 比容量,显示了良好的可逆性和电化学电容性能,该材料在超级电容电极材料方面具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Conway B E. Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications[M]. New York: Plenum Publishers, 1999.
- [2] Yang R, Kang E, Cui B, et al. Progress in research on conductive polyaniline electrode materials for supercapacitors[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(5): 85-88.
- [3] Qu D, Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors [J]. Journal of Power Sources, 1998, 74(1): 99-107.
- [4] Jānes A, Kurig H, Lust E. Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials [J]. Carbon, 2007, 45(6): 1226-1233.
- [5] Kodama M, Yamashita J, Soneda Y, et al. Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam[J]. Carbon, 2007, 45(5): 1105-1107.
- [6] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [7] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2011, 23(42): 4828-4850.
- [8] Dai L, Chang DW, Baek J B, et al. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage[J]. Small, 2012, 8(8): 1130-1166.
- [9] Hulicova J D, Kodama M, Shiraishi S, et al. Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(11): 1800-1809.
- [10] Liu N, Yin L, Wang C, et al. Adjusting the texture and nitrogen content of ordered mesoporous nitrogen-doped carbon materials prepared using SBA-15 silica as a template[J]. Carbon, 2010, 48(12): 3579-3591.
- [11] Talapaneni S N, Mane G P, Mano A, et al. Synthesis of nitrogen-rich mesoporous carbon nitride with tunable pores, band gaps and nitrogen content from a single aminoguanidine precursor[J]. ChemSusChem, 2012, 5(4): 700-708.
- [12] Yang J, Zhai Y, Deng Y, et al. Direct triblock-copolymer-templating synthesis of ordered nitrogen-containing mesoporous polymers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342(2): 579-585.
- [13] Wang X, Lee J S, Zhu Q, et al. Ammonia-treated ordered mesoporous carbons as catalytic materials for oxygen reduction reaction[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(7): 2178-2180.
- [14] Weydanz W J, Way B M, Buuren T, et al. Behavior of nitrogen substituted carbon ($N_x C_{1-x}$) in Li/Li($N_x C_{1-x}$)₆ cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(4): 900-907.
- [15] Paraknowitsch J P, Zhang J, Su D S, et al. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon[J]. Advanced Materials, 2010, 22(1): 87-92.
- [16] Yu Z F, Wang X Z, Liu N, et al. Recent progress of N-doped porous carbon materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4): 824-862.
- [17] White R J, Antonietti M, Titirici M M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(45): 8645-8650.

(责任编辑 周蓓)