

氮掺杂分级多孔碳纳米球的制备及在超级电容器中的应用

董哲, 张明, 叶妍璐, 高宇泽, 刘琦琦, 王丹丹, 弭侃*, 聂红娇*

临沂大学化学化工学院, 山东 临沂 276005

DOI: 10.61369/SSSD.2026070029

摘 要 : 以碳酸钙微球为模板剂, 通过简便易行的方法制备了氮掺杂分级多孔碳纳米球电极, 并研究了其在超级电容器中的电化学性能。由于多孔碳纳米球的分级孔道结构有效提高了比表面积和离子传输能力, 氮掺杂分级多孔碳纳米球电极在超级电容器中的电化学性能得到了显著提高。研究表明, 其在 1 A/g 时的放电容量达到 261.2 F/g, 此外, 氮掺杂分级多孔碳纳米球电极还具有良好的倍率性能和循环稳定性。

关 键 词 : 分级孔结构; 多孔碳电极; 氮掺杂; 超级电容器

Preparation of Nitrogen-doped Hierarchical Porous Carbon Nanospheres and Their Application in Supercapacitors

Dong Zhe, Zhang Ming, Ye Yanlu, Gao Yuze, Liu Qiqi, Wang Dandan, Mi Kan*, Nie Hongjiao*

School of Chemistry & Chemical Engineering, Linyi University, Linyi, Shandong 276005

Abstract : Nitrogen-doped hierarchical porous carbon nanosphere electrodes were prepared by a facile method using calcium carbonate microspheres as template, and their electrochemical performance in supercapacitors was investigated. Due to hierarchical porous structure, which could effectively improve the specific surface area and ion transport of the electrode, the electrochemical performance of the nitrogen-doped porous carbon nanosphere electrode was significantly improved. It delivered a gravimetric capacitance of 261.2 F/g at 1 A/g and had good rate performance and cycling stability.

Keywords : hierarchical porous structure; porous carbon electrode; nitrogen-doped; supercapacitor

能源是国民经济发展和国家安全的重要基石。随着社会经济的发展, 人们对能源的需求持续攀升, 但传统化石能源的大量消耗, 正带来愈发严峻的环境问题。因此, 调整能源结构、推动能源供给多元化、大规模利用可再生能源正成为世界各国的共识^[1]。然而, 风能、太阳能等可再生能源具有明显的不连续、不稳定和不可控的特征, 无法为人们的日常生活提供持续稳定的能源支持^[2]。为了调整发电与供电之间的时差矛盾, 减少自然条件影响, 保证可再生能源发电和供电的连续性和稳定性, 迫切需要开发清洁、稳定、高效的能源转化及储存技术^[3-4]。在各种储能技术中, 超级电容器具有循环寿命长、比功率高、充放电速度快等优点, 在便携式设备、固定式储能系统和电动汽车等领域有着广阔的应用前景。

电极材料是影响超级电容器电化学性能的最关键因素之一^[5-8]。常用的电极材料包括多孔碳材料、金属氧化物和导电聚合物三类^[9-11]。其中, 多孔碳材料, 例如活性炭、碳纳米管、石墨烯、生物质炭等, 因其导电性好、孔结构发达且可调、价廉易得等优点被认

为是超级电容器的理想电极材料^[12-14]。研究证明, 多孔碳材料的比表面积是决定超级电容器放电容量的主要因素之一^[15]。基于双电层电容 (EDLC) 的储能机制, 超级电容器的比电容可通过增加电极材料的活性位点而显著提高^[16]。因此, 通过调整电极材料的微观结构可以获得更高的比表面积, 并获得更高的放电容量。但是传统的多孔碳材料通常存在聚集的微孔结构, 离子传输阻力较大, 电解液能够到达的电极活性面积较小, 导致电极材料的实际比电容和能量密度较低, 是碳基双电层超级电容器的主要缺陷。因此, 在多孔碳材料中构建有效的电荷扩散路径, 对于在超快速充电速率下获得高电容至关重要。

分级多孔碳材料具有相互连接并组装为分级模式的多尺度孔, 有利于电解质的渗透和离子扩散, 可以显著改善离子传输并提高比电容。Cao 等^[17]通过将生物油直接碳化制备了氮、氧共掺杂的分级多孔碳纳米片电极。三维贯通的微孔和介孔, 一方面为离子吸附提供了大量的活性位点, 另一方面可以有效促进电解液在电极内部的传输, 提高电极的利用率。此外, 表面掺杂的大量

项目信息: 山东省自然科学基金面上项目, 用于超级电容器的 ZIF 基多通道碳纳米管电极的合成及离子动力学研究 (ZR2023ME123); 山东省高等学校大学生创新创业训练计划项目, 基于生物质的 ZIF 基碳纳米管电极的合成及在超级电容器中的应用研究 (S202510452042)。

作者简介: 董哲 (2005—), 女, 本科生, 主要从事电化学储能材料的研究。

通讯作者:

聂红娇 (1989—), 女, 博士研究生, 副教授, 从事纳米材料的制备及电化学应用方面的研究工作;

弭侃 (1990—), 男, 博士研究生, 副教授, 从事纳米材料的制备及电化学应用方面的研究工作。

杂原子可以有效调控多孔碳电极的能带结构和表面性质,促进电化学反应的快速进行。其在0.5 A/g 的电流密度下的放电容量达到289 F/g,循环10000次后放电容量基本不变。Wang 等人^[18]用花型氧化锌纳米片作为硬模板制备了花型分级多孔碳球 FHPC。合成的分级多孔结构由许多微孔和中孔碳片组成,碳片径向组装形成狭缝状大孔,作为电解液传输通道。该 FHPC 电极在2 mV/s 的扫描速率下提供了294 F/g 的高比电容,在500 mV/s 下还能保持71% 的电容,远高于在相同扫描速率下的对比电极。

除了通过控制碳材料的比表面积以及孔分布对碳材料的电化学性能进行调控外,引入杂原子同样能够提高碳纳米材料的电化学性能。这主要是由于,杂原子的引入改善了材料的浸润性,并赋予了碳材料赝电容特性^[19-20]。

基于此,本文以纳米碳酸钙为模板,采用简单的硬模板法制备了含氮多孔碳纳米球电极材料。该电极具有分级孔道结构,中间的大孔可以作为电解液传输的“高速公路”和“储液罐”,保证带电离子快速进入电极内部,而壁上附着的大量微孔主要提供离子吸附所需要的活性界面。将该电极应用于超级电容器中,其在1 A/g 的电流密度下可以获得261.2 F/g 的容量,而且当放电电流密度提高到20 A/g 时,其容量保持率高达70.5%。

一、实验部分

(一) 原料与试剂

无水氯化钙(CaCl_2)、无水碳酸钠(Na_2CO_3),均为分析纯,Aladdin 试剂有限公司;聚苯乙烯磺酸钠(PSS,平均分子量70000)、盐酸多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$,纯度98%),Tris-HCl 缓冲液(10 mM, pH=8.5),Aladdin 试剂。

(一) 样品的制备

1. 纳米碳酸钙微球的合成

在180 mL 去离子水中加入1.998g CaCl_2 和3.6g PSS 并充分溶解,标记为溶液1,同时,在60 mL 去离子水中加入0.636g Na_2CO_3 和1.2g PSS 溶解得到溶液2。然后,将溶液2置于磁力搅拌器上充分搅拌,并将溶液1缓慢加入,持续搅拌15min 得到白色沉淀,离心分离样品并用去离子水洗涤三次。最后,将洗涤后的样品置于60 °C 烘箱中干燥12h 即可得到白色纳米碳酸钙微球。

2. 含氮分级多孔碳纳米球的合成

首先将100 mg 盐酸多巴胺溶解于100 mL Tris-HCl 缓冲液中,得到均一透明溶液。在上述溶液中加入150 mg 纳米碳酸钙微球,超声分散后搅拌18h。将得到的黑色沉淀离心分离并用去离子水洗涤三次,干燥后得到 $\text{CaCO}_3\text{@PDA}$ 复合材料。

将上述 $\text{CaCO}_3\text{@PDA}$ 复合材料放置于干燥的石英舟内,在管式炉中氮气气氛下800 °C 碳化2h,升温速率为5 °C /min,降温后取出,然后再2 mol/L 的 HCl 中浸泡搅拌24h 去除残留模板,即可得到含氮分级多孔碳纳米球(N-HPCS)。

(三) 样品的表征与测试

1. 形貌表征

采用场发射扫描电镜和透射电镜对样品进行形貌表征。

2. 电化学性能测试

工作电极的制备:将上述制备的含氮分级多孔碳纳米球、聚偏氟乙烯和乙炔黑按照8:1:1 的质量比混合,将三者置于干净的研钵中,向研钵中滴加适量的 N - 甲基吡咯烷酮,充分研磨使材料混合均匀并呈浆状。然后将研磨好的电极材料均匀涂抹在规格为1 cm × 1 cm 的泡沫镍正反两面。使用油压机,在大约10 MPa 的压力条件下,将样品压制成薄的电极片。最后,将涂抹好的泡沫镍材料置于干净的烧杯内,在60°C 的真空烘箱中干燥24h。

电化学测试:利用 CHI 760E 电化学工作站在三电极测试系统中对样品的电化学性能进行研究。在三电极体系中以铂箔为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,含氮分级多孔碳纳米球电极为工作电极,使用2 mol/L 的 KOH 溶液作为电解质。根据方程式(1),从放电过程获得电极的比电容(C)。

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中,C 为活性电极的重量比电容,单位F;I 为负载电流,单位A; Δt 为放电时间,单位s; ΔV 为放电过程中的电位降,单位V; m 为工作电极的质量,单位g。

二、结果与讨论

(一) 形貌表征

首先,对作为模板剂的碳酸钙微球的微观形貌进行了透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)表征,结果如图1所示。从TEM 和SEM 图片可以看出碳酸钙呈规则的实心球形且形貌均一,球体直径为1 μm 左右。这种规则的球型结构为后续空心碳球的制备奠定了基础。

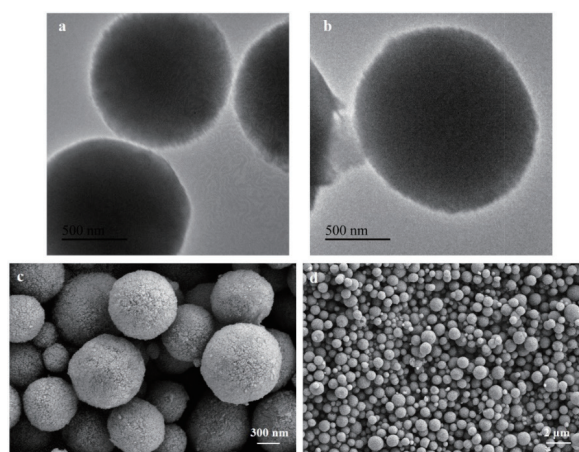


图1 碳酸钙微球的 TEM 图片(a、b)和 SEM 图片(c、d)

Fig. 1 TEM (a, b) and SEM (c, d) images of CaCO_3 spheres

对原位包裹聚多巴胺(PDA)后的碳酸钙微球进行TEM 表征,结果如图2a 和 b 所示。从图中可以看出 $\text{CaCO}_3\text{@PDA}$ 仍保留了原来的球形结构,PDA 颗粒较为均匀地覆盖在碳酸钙微球表面。 $\text{CaCO}_3\text{@PDA}$ 经高温碳化及酸洗后得到含氮多孔碳纳米球N-HPCS,其形貌如图2c 和 d 所示。N-HPCS 具有空心球状结构且形貌均一,空心球的直径约为1 μm 左右,与模板剂的尺寸相

当,且球形结构比较稳定没有出现破损。此外,空心球的外壁具有丰富的多孔结构,这些丰富的孔道结构大大增加了多孔碳纳米球的比表面积和表面活性位点,同时中间的大孔可以作为电解液传输的“高速公路”和“储液罐”,保证带电离子快速进入电极内部,以此作为超级电容器的电极材料,可以大大提高超级电容器的电化学性能。

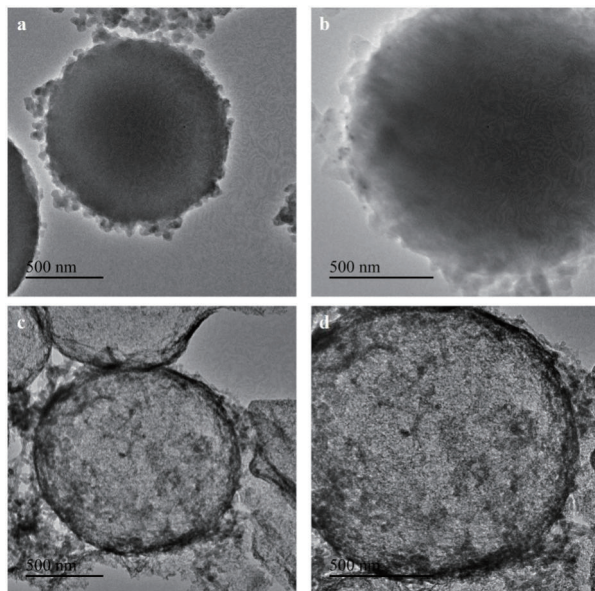


图2 $\text{CaCO}_3\text{@PDA}$ (a、b) 和 N-HPCS (c、d) 的 TEM 图片

Fig. 2 TEM images of $\text{CaCO}_3\text{@PDA}$ (a, b) and porous carbon nanospheres

(二) 电化学分析

为了研究 N-HPCS 在超级电容器中的工作性能,采用 CHI 760E 电化学工作站进行了循环伏安 (CV) 和恒电流充放电测试,电势范围选择在 $-0.5 \sim 0.0 \text{ V}$ 之间。

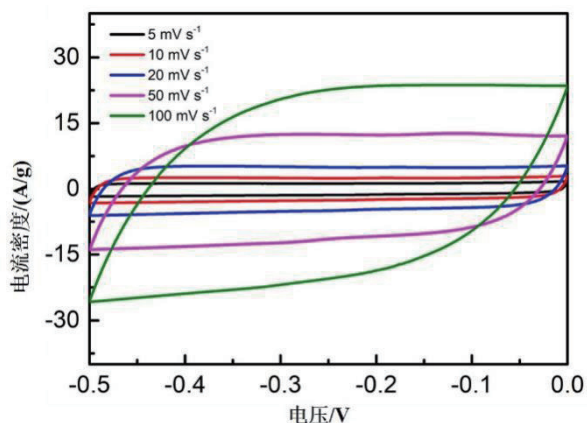


图3 N-HPCS 电极材料在不同扫描速度下的循环伏安测试曲线

Fig. 3 CV curves of N-HPCS at various scan rates

图3展示了 N-HPCS 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。如图所示, N-HPCS 电极的循环伏安曲线呈不规则的矩形,说明其受到双电层电容和表面法拉第氧化还原反应的共同影响,同时具有双电层电容特性和赝电容特性。其赝电容特性主要来源于表面的含氮官能团。此外,随着扫描速度的增加,峰电流的强度明显增加,显示出良好的电化学可逆性。

图4a 显示了 N-HPCS 电极在 $-0.5 \sim 0 \text{ V}$ 的电压范围内的恒电流充放电 (GCD) 曲线,由图可见,其 GCD 曲线近似三角形,显示出良好的电化学电容行为。随后,根据上述 GCD 曲线计算了 N-HPCS 电极在不同电流密度下的放电比电容,如图4b 所示。由图可见,在电流密度为 1 A/g 时,可获得 261.2 F/g 的最大放电容量。随着放电电流密度的增加,放电容量逐渐减小,其在 2 、 5 、 10 和 20 A/g 时的放电容量分别为 250 F/g 、 233 F/g 、 214 F/g 、 184 F/g 。电流密度为 10 A/g 时,其放电容量的保持率为 82% ,即使在 20 A/g 的高电流密度下,其放电容量仍有 70.5% 保持率,表明其具有优良的倍率性能。这主要是由于 N-HPCS 中间的空心大孔缩短了离子 / 电子扩散路径,促进了离子 / 电子的扩散。

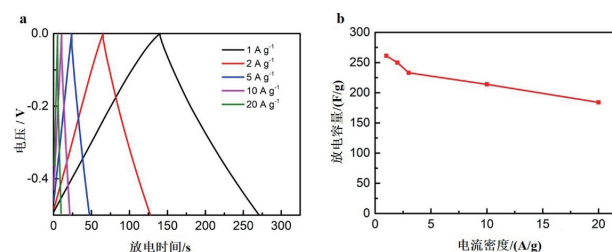


图4 N-HPCS 电极材料在不同电流密度下的 GCD 曲线 (a) 和在不同放电电流密度下的比电容 (b)

Fig. 4 GCD curves (a) and specific capacity versus discharge current density (b) of N-HPCS

图5展示了 N-HPCS 电极在电流密度为 10 A/g 时的循环稳定性。从图中可以看出,在放电电流为 10 A/g 时,经过 3000 次循环, N-HPCS 电极的放电容量保持率为 82% ,说明其在超级电容器中具有良好的循环稳定性。

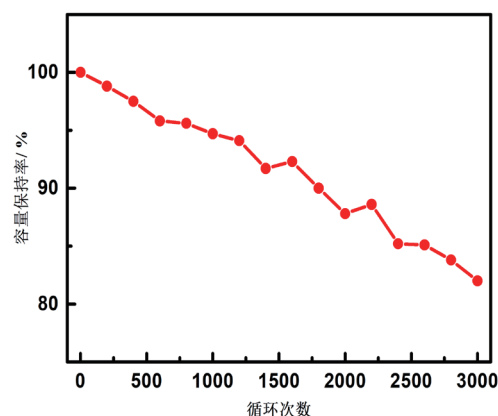


图5 N-HPCS 电极在 10 A/g 时的循环稳定性

Fig. 5 Cycling performance for N-HPCS at 10 A/g

三、结论

以简便易行的硬模板法获得了具有大比表面积和分层多孔结构的含氮空心碳球材料。该材料呈均一的空心球状,同时孔壁具有高度发达的孔道结构和较大的比表面积,中间的大孔内核可以

作为电解液传输的“高速公路”和“储液罐”，保证带电离子快速进入电极内部，而孔壁上附着的大量微孔主要提供离子吸附所需要的活性界面。电化学测试结果表明，在1.0 A/g 的电流密度下，其放电比电容达到261.2 F/g，并且具有优良的倍率性能和循环稳定性。

参考文献

- [1] 肖谧, 宿玉鹏, 杜伯学. 超级电容器研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2019, 38(9): 1-12.
- [2] 苏伯尼, 王宁. 2018年我国能源科技发展分析 [J]. 煤炭经济研究, 2019, 39(7): 15-18.
- [3] 柴华. 多孔碳纳米材料的制备及其在超级电容器中的应用 [D]. 扬州: 扬州大学, 2019: 1-83.
- [4] Chen H, Cong T N, Yang W. Progress in electrical energy storage system: a critical review[J]. Prog Nat Sci, 2009, 19(3): 291-312.
- [5] Guo T, Zhou D, Pang L, Sun S, Zhou T, Su J. Perspectives on working voltage of aqueous supercapacitors[J]. Small, 2022, 2106360.
- [6] Li T, Qin T, Yang C, Zhang W, Zhang W. Mechanism orienting structure construction of electrodes for aqueous electrochemical energy storage systems: a review[J]. Nanoscale, 2021, 13: 3412.
- [7] 聂红娇, 于跃, 宋兰兰. Cu/BTC 自支撑电极的制备及在超级电容器中的应用 [J]. 化工新型材料, 2021, 49(8): 106-110.
- [8] Sun H, Liang S, Xu Z, Zheng W, Liu X, Zhang C, Gao S, Ji Z, Liu S, Xie W. Hierarchical Ni₃S₂ nanorod@nanosheet arrays on Ni foam for high-performance supercapacitor[J]. Nanotechnology, 2022, 33 (7): 075604.
- [9] Li Y, Zhang Y, Zhang H, Xing T, Chen G. A facile approach to prepare a flexible sandwich-structured supercapacitor with rGO-coated cotton fabric as electrodes[J]. RSC Adv, 2019, 9: 4180.
- [10] Liao Q, Wang C. Amorphous FeOOH nanorods and Co₃O₄ nanoflakes as binder-free electrodes for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. CrystEngComm, 2019, 21: 662.
- [11] Blaha M, Bousa M, Vales V, Frank O, Kalbac M. Two-dimensional CVD-Graphene/Polyaniline supercapacitors: synthesis strategy and electrochemical operation[J]. ACS Appl Mater Inter, 2021, 13 (29): 34686.
- [12] Chao Y, Chen S, Xiao Y, Hu X, Lu Y, Chen H, Xin S, Bai Y. Ordinary filter paper-derived hierarchical pore structure carbon materials for supercapacitor[J]. J Energy Storage, 2021, 35: 102331.
- [13] Wang Q, Qin B, Zhang X, Xie X, Jin L, Cao Q. Synthesis of N-doping carbon nanosheets with controllable porosity derived from bio-oil for high-performance supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 19653.
- [14] Kumar S, Saeed G, Zhu L, Hui K, Kim N, Lee J. 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: A reviews[J]. Chem Eng J, 2021, 403: 126352.
- [15] Yang Y, Chen D, Han W, Cheng Y, Sun B, Hou C, Zhao G, Liu D, Chen G, Han J, Zhang X. Nature-inspired self-activation method for the controllable synthesis of highly porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. Carbon, 2023, 205: 1-9.
- [16] Liu L, Niu Z, Chen J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45: 4340-4363.
- [17] Wang Q, Yan J, Wang Y, Wei T, Zhang M, Jing X, Fan Z. Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors[J]. Carbon, 2014, 67: 119-127.
- [18] Wang Q, Qin B, Zhang X, Xie X, Jin L, Cao Q. Synthesis of N-doping carbon nanosheets with controllable porosity derived from bio-oil for high-performance supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 19653.
- [19] Lee W H, Moon J H. Monodispersed N-doped carbon nanospheres for supercapacitor application[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(16): 13968.
- [20] González A, Goikolea E, Barrena J A. Review on supercapacitors: technologies and materials[J]. Renew Sust Energy Rev, 2016, 58: 1189.