



介孔空心碳纳米球的制备及其超电性能

朱滢滢, 王 晟, 纪律律

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用简化的硬模板法将正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛溶液均匀混合, 通过将模板制备和材料包覆过程合二为一来制备介孔空心碳纳米球。利用 SEM、TEM、XRD 和 Raman 等对介孔空心碳纳米球的结构和形貌进行表征和分析, 并通过 CV 曲线、GCD 曲线和循环稳定性曲线等对其进行电化学性能分析。结果表明: 介孔空心碳纳米球具有丰富的孔道结构和大比表面积, 在超级电容器应用中表现出优异的超电性能; 在电流密度为 1 A/g 时, 比电容为 240 F/g, 在经历 10000 次循环后材料比电容还保持 93.75%。这些良好的性能都显示了介孔空心碳纳米球作为超级电容器电极材料具有较好的储能应用潜力。

关键词: 碳材料; 介孔; 空心碳纳米球; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)09-0575-06

Preparation and supercapacitive properties of mesoporous hollow carbon nanospheres

ZHU Yingying, WANG Sheng, JI Lülü

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang
Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Tetraethyl orthosilicate, resorcinol and formaldehyde solution were mixed uniformly using a simplified hard template method, and mesoporous hollow carbon nanospheres were prepared by combining the processes of template preparation and surface coating into one. The structure and morphology of mesoporous hollow carbon nanospheres were characterized and analyzed through SEM, TEM, XRD and Raman, etc. and their electrochemical properties were analyzed by CV curve, GCD curve and cycle stability curve. The results indicate that the mesoporous hollow carbon nanospheres were successfully synthesized with abundant porous structure and big specific surface area, which show outstanding supercapacitive properties in the application of supercapacitors. When the current density is 1 A/g, the specific capacitance is 240 F/g. After 10000 cycles, the specific capacitance of the material remains 93.75%. These favorable properties indicate that as a material for supercapacitor electrode, mesoporous hollow carbon spheres have a good potential for energy storage.

Key words: carbon material; mesoporous; hollow carbon nanospheres; supercapacitor; electrochemical performance

0 引言

化石能源的不断消耗带来了严重的能源危机和环境污染,开发基于新能源体系的绿色高效的电化学储能装置是解决上述问题的有效方案之一。电化学储能装置可实现电能和化学能之间的可逆转化,是目前发展较成熟、应用较广的储能方式^[1]。在各类电化学储能装置中,超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、充放电速度快等优点,近十几年来一直是电化学储能研究领域的热点^[2]。

超级电容器是一种介于电池与传统电容器之间的特殊储能装置,主要通过双电层电容和氧化还原赝电容两种方式存储电能。碳材料作为一类双电层电容材料具有导电性好、稳定性好、价格低廉等优点,是应用最广泛的超电电极材料之一^[3]。为了进一步提高碳材料的超电性能,研究者往往通过设计合成各类空心纳米结构(如空心球等),以提高碳材料的比表面积和孔隙率^[4]。硬模板法是应用最广的空心碳材料的制备方法,然而该方法往往包含模板制备、材料包覆、模板去除等多个步骤,导致工艺繁琐,操作耗时^[5]。进一步优化硬模板法的制备方法,例如将模板制备和材料包覆过程一步进行,则可有效简化制备步骤。

基于以上考虑,本文首先采用一种优化的硬模板法制备单分散介孔空心碳纳米球,利用正硅酸四乙酯的水解缩合反应和间苯二酚-甲醛(Resorcinol formaldehyde, RF)的聚合反应一步制备具有核壳结构的 $\text{SiO}_2@\text{RF}$ 复合物纳米球;然后对 $\text{SiO}_2@\text{RF}$ 进行高温碳化,得到 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合物纳米球;最后经氢氟酸刻蚀,制备介孔空心碳纳米球(PHCS)。PHCS作为电极材料应用于超级电容器时,表现出优异的超电性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

间苯二酚(AR),甲醛溶液(AR),正硅酸四乙酯(98%),氨水(28%),氢氟酸(AR, 40%),D-葡萄糖(AR),聚丙烯酸钠(平均分子量为 150000),无水乙醇(98%),均从麦克林试剂网购买。

1.2 实验方法

1.2.1 PHCS的制备

首先,将 4 mL 正硅酸四乙酯(TEOS)添加到包含 50 mL 无水乙醇和 10 mL 去离子水的混合溶液中,搅拌 10 min 后滴加 2 mL 氨水(28%),继续搅

拌 30 min 后加入 0.3 g 间苯二酚和 0.4 mL 甲醛溶液,随后搅拌 36 h;反应结束后,将反应产物离心、清洗、烘干,获得 $\text{SiO}_2@\text{RF}$ 复合物纳米球。然后,将 $\text{SiO}_2@\text{RF}$ 复合物纳米球在 5% H_2/Ar 气氛下 1000 °C 下高温碳化 4 h,获得 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合物纳米球。最后,将 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合物纳米球置于氢氟酸水溶液(5%)中搅拌 5 h,去除内部的 SiO_2 ,经离心、清洗、烘干后得到 PHCS。

1.2.2 实心碳纳米球(CS-1000)的制备

首先,12 g D-葡萄糖溶解于 50 mL 去离子水中,并加入 12 mg 聚丙烯酸钠盐,搅拌 20 min 后将溶液转移至 100 mL 的反应釜内,将反应釜放在烘箱中 190 °C 水热反应 9 h。反应结束后,将反应产物离心、清洗、烘干,获得葡萄糖基碳纳米球(CS)。随后,将 CS 在 5% H_2/Ar 气氛下 1000 °C 下高温碳化 4 h,获得 CS-1000。

1.2.3 电极的制备与电化学测试

采用三电极体系测试 PHCS 和 CS-1000 的电化学性能。将所制备的碳材料与导电炭黑以及黏结剂聚四氟乙烯,按质量比 85:10:5 在乙醇溶液中混合均匀制成浆料,用毛刷把浆料均匀涂在清洗过的泡沫镍上(涂覆面积为 1 cm × 1 cm),并在 80 °C 的真空干燥箱中充分干燥制成工作电极。采用 Hg/HgO 电极作为参比电极,铂片电极作为对电极,6 mol/L KOH 水溶液作为电解液^[6]。采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站开展电化学性能测试,循环伏安曲线(CV)测试电压窗口为 -1~0 V,扫描速率范围 10~200 mV/s,恒电流充放电曲线(GCD)测试电压窗口为 -1~0 V,电流密度范围 1~20 A/g,交流阻抗(EIS)测试频率范围为 0.01~100000 Hz,交流信号振幅为 5 mV。

根据以下公式计算电极材料的比电容^[7]:

$$C = I\Delta t / m\Delta V$$

其中: C 是比电容, F/g; I 是放电电流, A; Δt 是放电时间, s; m 是电极材料的质量, g; ΔV 是电极的放电电势窗口, V。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 测试电压为 5 kV)和透射电子显微镜(TEM, JEM 2010, 测试电压为 200 kV)表征样品的形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)对样品的晶相结构进行表征,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 40 mA。采用拉曼光谱仪(Raman, Rainshaw invia)表征样品的石墨化程度,以 Ar 为

激发源, 激发波长为 532 nm, 频移范围从 1000 ~ 1900 cm^{-1} 。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征样品的表面元素组成和含量, X 射线辐射源为单分散的 Al 靶 $K\alpha$, 工作电压和工作电流分别为 12 kV 和 20 mA。采用比表面积分析仪(ASAP 2020)测试样品的比表面积, 在样品测试前在 300 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下干燥脱气处理 3 h。

2 结果与讨论

2.1 PHCS 的制备及形貌表征

图 1 为 PHCS 的合成路线示意图。传统硬模

板法常以 TEOS 为硅源, 通过 Stöber 法制备 SiO_2 纳米球作为硬模板, 随后是材料包覆、模板去除等步骤^[8]。为了优化制备路线, 本文采用一步法同时实现模板制备和材料包覆过程, 即通过改进的溶胶凝胶法制备了核壳结构的 $\text{SiO}_2@RF$ 复合物纳米球。该过程利用了模板形成反应和材料包覆反应的启动时间和反应速率的差异, 一步法将 RF 生长于 SiO_2 球表面(步骤 I)。随后, 通过高温退火处理将 $\text{SiO}_2@RF$ 复合物纳米球碳化成为 $\text{SiO}_2@C$ 复合物纳米球(步骤 II)。最后, 通过氢氟酸刻蚀去除内部的 SiO_2 获得 PHCS(步骤 III)。

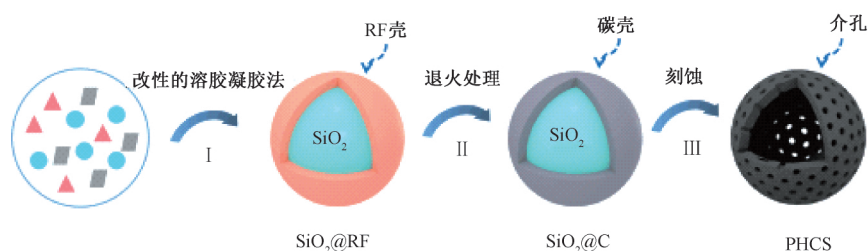


图 1 PHCS 的合成路线示意

采用 SEM 和 TEM 对 PHCS 及中间产物的形貌进行表征。图 2(a) 的 SEM 图显示 $\text{SiO}_2@RF$ 复合物纳米球尺寸均匀并且保持单分散, 其平均直径约为 385 nm。高温碳化后, $\text{SiO}_2@C$ 复合物纳米球依旧保持良好的单分散性(图 2(b)), 形貌结构未发生明显的变化。经氢氟酸刻蚀后, 图 2(c) 的 SEM 图和图 2(d)

的 TEM 图都表明 PHCS 具有规整均一的空心球形貌, 其平均直径约为 350 nm。图 2(e) 的 TEM 图表明 PHCS 空心球表面布满微小孔道(直径小于 10 nm), 其球壳厚度仅为 12 nm 左右(图 2(f))。丰富的孔道结构可为电解液和带电离子的提供大量的进出通道, 而较薄的球壳将有利于获得更高的比表面积。

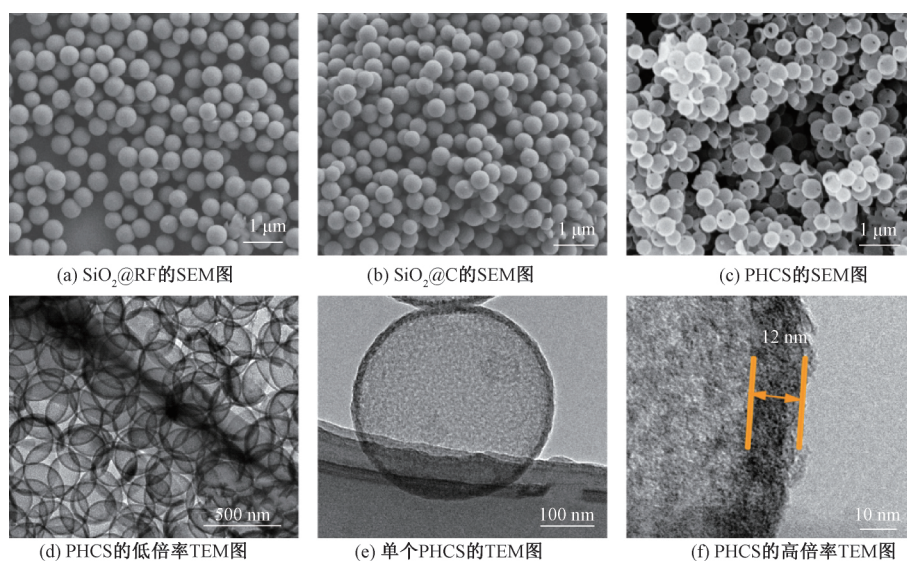


图 2 PHCS 合成过程的中间产物的 SEM 图以及 PHCS 在不同放大倍数下的 SEM 和 TEM 图

作为对比, 本文以葡萄糖作为碳源经过简单水热反应制备了实心 CS, 并经高温碳化后得到 CS-1000^[9]。通过水热法合成的 CS 的 SEM 图如图 3(a) 所示, 从图中可以看出 CS 的平均

直径约为 670 nm。CS-1000 的 SEM 图如图 3(b) 所示, 从图中可以看出在经过 1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温碳化后, CS-1000 的表面变得粗糙, 平均直径略有缩小。

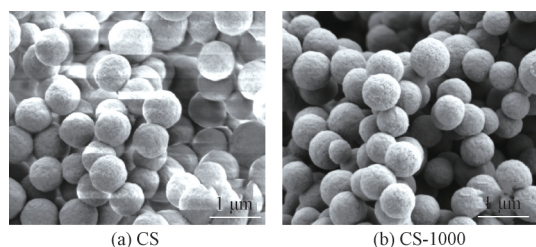
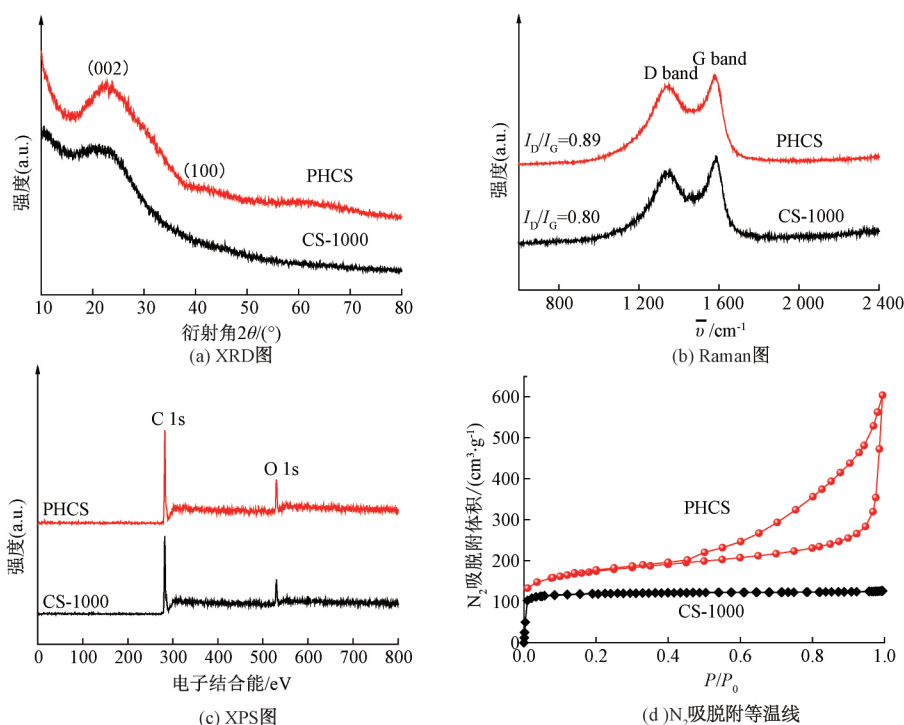


图3 CS和CS-1000的SEM图

2.2 PHCS和CS-1000的化学结构与组成表征

PHCS和CS-1000的XRD衍射图谱如图4(a)所示,从图中可以看出PHCS和CS-1000在 2θ 约为 23° 和 43° 处都有两个宽的衍射峰,分别对应于石墨相的(002)和(100)晶面,表明两个样品均为无定型碳材料^[10-11]。采用拉曼光谱(图4(b))进一步表征样品的石墨化程度,位于大约 1320 和 1590 cm^{-1} 处的峰分别对应于碳材料的特征D(缺陷和无序)带

和G(石墨)带^[12]。D峰和G峰的强度比(I_D/I_G)表征了碳材料相对于理想石墨结构的结构有序度,该值越高代表有碳材料的石墨化程度越高。对于PHCS和CS-1000,它们的 I_D/I_G 比值分别为 0.89 和 0.8 ,表明PHCS较CS-1000的缺陷结构更多^[13]。图4(c)为PHCS和CS-1000的XPS图谱,表明这两种碳材料主要是由C和O两种元素组成。图4(d)为PHCS和CS-1000的 N_2 吸脱附等温曲线。PHCS符合IV型等温线和H4磁滞回线($P/P_0 > 0.4$),表明PHCS具有丰富的孔结构。PHCS在相对压力 $P/P_0 > 0.9$ 时表现出明显的向上弯曲,归因于其内部大空腔结构。PHCS的比表面积为 $563\text{ m}^2/\text{g}$,大于CS-1000的 $383\text{ m}^2/\text{g}$,PHCS较大的比表面积将有利于获得更高的超电性能。

图4 PHCS和CS-1000的XRD、Raman、XPS图谱及 N_2 吸脱附等温曲线

2.3 PHCS和CS-1000的电化学性能测试

选择 6 mol/L KOH 溶液作为电解液,采用三电极体系对PHCS和CS-1000的电化学性能进行测试。图5(a)为PHCS电极和CS-1000电极在 $-1\sim 0\text{ V vs. Hg/HgO}$ 电位范围内的CV曲线,其扫描速率为 20 mV/s ,可以明显看出PHCS电极具有更大的CV面积和电流密度,表明PHCS电极的电容量要高于CS-1000电极。图5(b)为PHCS电极在不同

扫描速率下的CV曲线,伴随扫描速率的增大CV曲线的电流密度随之增大,当扫描速率达到 200 mV/s 时,PHCS电极的CV曲线依旧保持良好的类矩形特征。图5(c)为PHCS电极在 $-1\sim 0\text{ V}$ 电压范围内不同充放电电流密度下的GCD曲线。GCD曲线良好的线性对称性表明PHCS电极具有良好的电化学可逆性,此外未发现明显的电极电位降(IR降)显示出PHCS电极优异的电子/离子传输性能。

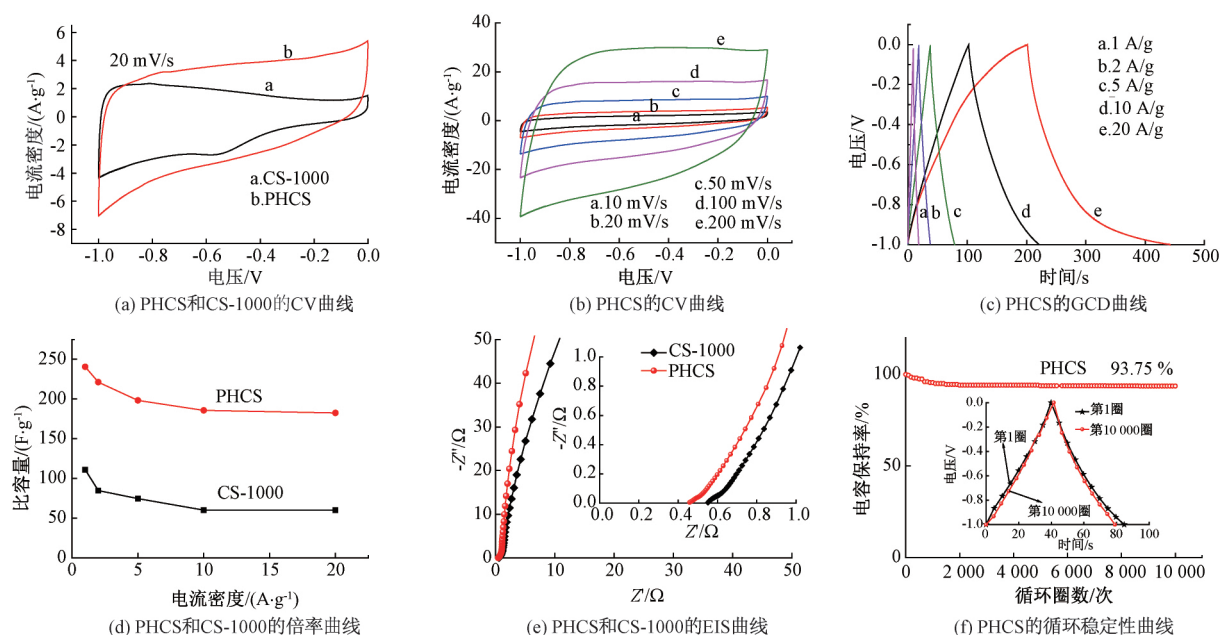


图5 PHCS电极和CS-1000电极在6 mol/L的电解液中的电化学性能

与之相比,CS-1000电极的CV曲线和GCD曲线如图6(a)—(b)所示,CS-1000电极的CV曲线形状与理想双电层电容材料的矩形形状偏离较大,表明CS-1000电极的电子/离子传输性能相对较差。PHCS电极和CS-1000的倍率性能如图5(d)所示,可以明显看到PHCS电极在所有电流密度下都具有比CS-1000电极更高的放电比电容。在1 A/g的电流密度下,PHCS电极的比电容为240 F/g,远高于CS-1000电极的比电容(111 F/g)。在20 A/g的高电流密度下,PHCS电极的比电容(182.4 F/g)是CS-1000电极(60 F/g)的三倍,PHCS电极的比电容保持率达到75.8%,同样高于CS-1000电极(54.1%)。上述结果说明,PHCS较CS-1000具有

更大的比表面积和电化学活性面积,并能有效提升充放电过程的电子/离子传输,提高电化学可逆性和倍率性能。EIS测试进一步表征了PHCS电极和CS-1000电极的电荷转移阻抗,PHCS和CS-1000的等效串联电阻(R_s)分别为0.46和0.55,表明PHCS电极具有比CS-1000电极更小的电阻和更快的扩散动力学性质,EIS的测试结果进一步揭示了PHCS的结构优势。此外,循环稳定性测试曲线如图5(f)所示:结果表明PHCS电极在10000次充放电循环后依旧保持了初始比电容的93.75%,显示出出色的电化学稳定性。

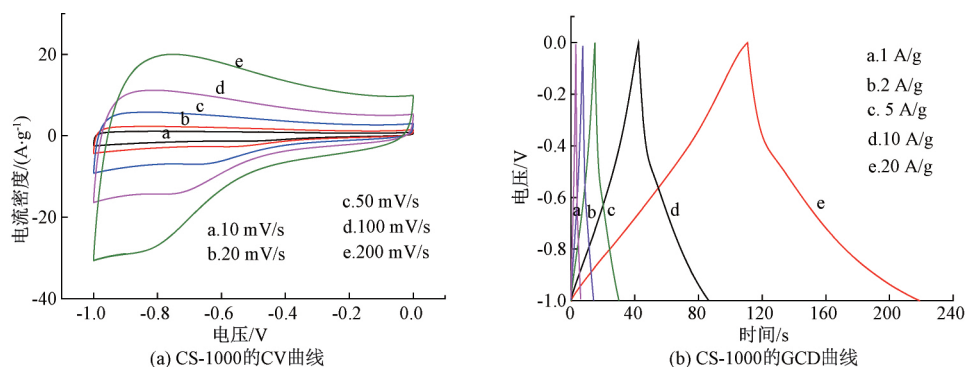


图6 CS-1000电极在6 mol/L的电解液中的电化学性能

此外,表1总结了近年来报道的用于超级电容器的碳材料,值得注意的是PHCS电极的电化学性能优于表1中HCSs@CT-60^[3]、N-OMCS^[10]、NPHCMs^[15]、甚至高于表中具有高比表面积N,

P-HCS(1155 m²/g)^[14]。优异的电化学性能可能归因于以下问题:a)尽管具有相似的比表面积,介孔结构为电解质离子的快速传输提供了通道,从而使更多的电活性位点用于能量存储;b)与微米级碳材料

相比,纳米级粒径可以显著缩短电子/离子的传输距离;c)碳材料的良好化学和结构稳定性使其保持长循环寿命。

表1 PHCS与近年已发表的碳材料的电化学性能对比

碳材料	C/ (F·g ⁻¹)	电流密度/ (A·g ⁻¹)	电解液	文献来源
PHCS	240	1	6 mol/L KOH	本文
HCSs@CT-60	235	0.2	6 mol/L KOH	[3]
N-OMCS	231	1	6 mol/L KOH	[10]
N,P-HCS	232	1	6 mol/L KOH	[14]
NPHCMs	200	0.5	6 mol/L KOH	[15]
DACFs	212	0.5	6 mol/L KOH	[16]

注:HCSs@CT-60,碳质纳米管空心碳球;N-OMC,氮掺杂有序介孔碳;N,P-HCS,氮磷共掺杂空心碳球;NPHCMs,氮-磷共掺杂介孔碳微球;DACF,双活化多孔碳纤维。

3 结论

为了简化传统硬模板法在制备介孔空心碳球时的繁琐工艺,本文通过一种优化的硬模板法制备PHCS,并研究了PHCS作为超级电容器电极材料的电化学性能。将模板制备和材料包覆过程合二为一,制备所得PHCS具有大的比表面积、丰富的孔道结构和更快的电子/离子传输特性;在三电极体系下,PHCS具有良好的电化学性能,当电流密度为1 A/g时,PHCS电极具有240 F/g的高比电容,而当电流密度提高到20 A/g时,PHCS电极依旧保持了76.8%的良好倍率性能。此外,在外循环10000次后,PHCS电极的比电容保持率高达93.75%。

参考文献:

- [1] 朱倩莹,李莹蕊,顾佳俊,等. 超级电容器生物碳电极的制备及应用进展[J]. 电源技术, 2020, 44(9): 1395-1398.
- [2] Wang J G, Liu H Z, Zhang X Y, et al. Elaborate construction of N/S-co-doped carbon nanobowls for ultrahigh-power supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(36): 17653-17661.
- [3] Chen Z, Ye S J, Evans S D, et al. Confined assembly of hollow carbon spheres in carbonaceous nanotube: A spheres-in-tube carbon nanostructure with hierarchical porosity for high-performance supercapacitor[J]. Small, 2018, 14(19): 1704015.
- [4] 仲辉,傅敬,高栋,等. 空心介孔碳球的制备及吸附亚甲基蓝性能测试[J]. 安徽化工, 2018, 44(5): 38-41.
- [5] Wang T, Zhang J, Hou Q, et al. Utilization of nutrient rich duckweed to create N, P Co-doped porous carbons for high performance supercapacitors[J]. Journal of

Alloys and Compounds, 2019, 771: 1009-1017.

- [6] Liu C, Wang J, Li J S, et al. Controllable synthesis of N-doped hollow-structured mesoporous carbon spheres by an amine-induced stober-silica/carbon assembly process[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(30): 11916-11923.
- [7] Pan H F, Zhang Y M, Pan Y F, et al. Nitrogen-doped porous carbon with interconnected tubular structure for supercapacitors operating at sub-ambient temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126083.
- [8] Hou J H, Cao T, Idrees F, et al. A co-sol-emulsion-gel synthesis of tunable and uniform hollow carbon nanospheres with interconnected mesoporous shells[J]. Nanoscale, 2016, 8(1): 451-457.
- [9] Gong Y, Xie L, Li H, et al. Sustainable and scalable production of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as the dispersant[J]. Chemical Communications, 2014, 50(84): 12633-12636.
- [10] Wang J G, Liu H Z, Sun H H, et al. One-pot synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon spheres for high-rate and long-cycle life supercapacitors[J]. Carbon, 2018, 127: 85-92.
- [11] Zhong S, Kitta M, Xu Q. Hierarchically porous carbons derived from metal-organic framework/chitosan composites for high-performance supercapacitors[J]. Chemistry-Asian Journal, 2019, 14(20): 3583-3589.
- [12] Wang C, Xiong Y, Wang H W, et al. Naturally three-dimensional laminated porous carbon network structured short nano-chains bridging nanospheres for energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(30): 15759-15770.
- [13] Du J, Zhang Y, Wu H X, et al. N-doped hollow mesoporous carbon spheres by improved dissolution-capture for supercapacitors[J]. Carbon, 2020, 156: 523-528.
- [14] Lv B, Li P P, Liu Y, et al. Nitrogen and phosphorus co-doped carbon hollow spheres derived from polypyrrole for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Applied Surface Science, 2018, 437: 169-175.
- [15] Zhang N, Liu F, Xu S D, et al. Nitrogen-phosphorus co-doped hollow carbon microspheres with hierarchical micro-meso-macroporous shells as efficient electrodes for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(43): 22631-22640.
- [16] Wang Q, Liu F Y, Jin Z Y, et al. Hierarchically divacancy defect building dual-activated porous carbon fibers for high-performance energy storage devices[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(39): 2002580.

(责任编辑:刘国金)