

含氧纳米多孔碳球的制备及其在 超级电容器中的应用

付兴平^{1,2} 金少强¹ 陈培珍^{1,2} 杨自涛¹

(1.武夷学院生态与资源工程学院,武夷山 354300;

2.福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷山 354300)

摘要 开发具有规整纳米球状结构、高比表面积、高电化学活性且合成工艺简单的纳米多孔碳材料,对高储能设备至关重要。以 β -环糊精为原料,采用高温水热、炭化以及氢氧化钾和碳酸钾活化制备纳米多孔碳球(NCSs),并对其进行硝酸和过硫酸铵表面氧化改性,系统研究了表面改性对多孔碳球电化学性能的影响。研究表明:NCSs呈规整球形结构,球直径200~300nm,比表面积为 $932.6\text{ m}^2/\text{g}$,经表面氧化改性后,球形结构并无发生较大的变化,但电化学性能有明显的提升,其中NCSs经过硫酸铵(APS)氧化改性后制得的NCSs-APS,在扫描速度为 5 mV/s 条件下,比容量为 214.1 F/g ,相比于NCSs(比容量为 140.6 F/g),比容量提升了52.3%。同时NCSs-APS具有良好的循环稳定性,经3000次循环,比容量保持率为91.4%。

关键词 β -环糊精,纳米多孔碳球,湿法氧化,超级电容器

Synthesis of oxygen-doped NCSs for electrochemical supercapacitor

Fu Xingping^{1,2} Jin Shaoqiang¹ Chen Peizhen^{1,2} Yang Zitao¹

(1.College of Ecology and Resources Engineering,Wuyi University,Wuyishan 354300;

2.Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology,Wuyishan 354300)

Abstract Development of sample synthesis process for the fabrication of nanoporous carbon materials with well-nanospheric structure, large specific surface areas and high electrochemical performance is critical for the high electricity storage devices. Nanoporous carbon spheres(NCSs) were fabricated through a high-temperature hydrothermal carbonization, KOH/ K_2CO_3 activation process and subsequent surface-modified by a wet oxidation using nitric acid and ammonium peroxodisulfate with beta-cyclodextrin raw materials. The effect of surface modification on electrochemical performance was systematically investigated. Results shown that the NCSs was regularly spherical in the shape with demeter of 200~300nm, and the specific surface was up to $932.6\text{ m}^2/\text{g}$. After surface oxidation modification, there was no large charges in the spherical structure, but the electrochemical performance had obvious improvement. NCSs oxidized by ammonium peroxodisulfate (NCSs-APS) demonstrated excellent electrochemical performance which had gravimetric capacitance of 214.1 F/g at 5 mV/s and 52.3% improvement by NCSs(140.6 F/g). Meanwhile NCSs-APS exhibited favorite cycle stability, which retained over 91.4% of the specific capacitance after 3000 cycles.

Key words beta-cyclodextrin, nanoporous carbon sphere, wet oxidation, supercapacitor

碳素材料,包括石墨烯、碳纤维和米多孔碳材料等,在航天、航空、能量存储、环保、催化和硬质材料制造等领域具有广阔的应用前景,近年来引起人们广泛关注^[1-2]。纳米多孔碳球结合多孔结构和球形结构的优点,具有规则几何构型、合适的孔径分布、

良好的机械稳定性、高比表面积、高导电性和价格低廉等,在超级电容器电极材料领域的应用具有较大的潜力^[3-5]。其制备方法包括水热炭化法、模板法、自组合法和乳化聚合法等^[6-10]。其中水热炭化法,工艺简单、高效、绿色环保和成本低等,显示出较大

基金项目:福建省大学生创新创业训练计划项目(201610397038);福建省中青年教育科研项目(JT180552);福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划(闽教科[2017]52号);武夷学院引进人才科研启动经费项目(YJ201703)

作者简介:付兴平(1987-),男,硕士,讲师,主要从事电化学材料的研究。

的应用潜力,其主要步骤包含水热法合成碳微球和化学/物理活化产生多孔结构2个步骤。为了更大程度提高多孔碳球的电化学性能,采取对多孔碳球进行表面改性,掺杂如氮、氧和硫等原子。在碳材料表面增加亲水性官能团,不仅能提高材料在各种溶剂中的分散性,增强材料的吸附性能,而且能提高超级电容器的法拉第电容^[11-13]。其表面改性可通过干法或湿法氧化、等离子体和电化学处理等方式。干法氧化主要是在氧气、臭氧的气氛下进行。湿法氧化主要是在硝酸、磷酸、过氧化氢和次氯酸钠等溶液中进行^[14-16]。

环糊精作为一种半天然产物,由6~12个D-吡喃葡萄糖单元的一系列环状低聚糖,呈局部空腔特殊结构,具有水溶性好、纯度高、性质稳定和价格低廉等优点,在药品、超分子化学、催化和纳米技术等领域等具有广泛的应用价值^[17-21]。本研究采用 β -环糊精为原料,经水热、炭化和活化制得纳米多孔碳球(NCSs),并经过硫酸铵(APS)湿法氧化,得到表面和孔隙富含含氧官能团的NCSs-APS。通过与未改性的多孔碳球比较,研究了湿法氧化对NCSs结构特性和电化学性能的影响,以期获得理想的超级电容器电极材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

β -环糊精、氢氧化钾、无水碳酸钾、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;硝酸、APS、硫酸、盐酸、*N*-甲基-2-吡咯烷酮,西陇化工股份有限公司;乙炔黑、聚偏氟乙烯,成都建中锂电池有限公司。

数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2型),巩义市予华仪器有限责任公司;水热反应釜(KH-100mL型),上海凌科实业发展有限公司;管式炉(KTL-1400型),南京大学仪器厂;微型全方位行星式球磨机(F-P400E型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型),上海博泰实验仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Avatar 330型),美国 Thermo Nicole 公司;扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA 3SBH型),捷克泰斯肯公司;物理自动吸附仪(GEMIN V II 239型),洛阳炬星窑炉有限公司;电化学工作站(RST5200D型),郑州世瑞思仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 NCSs 的制备

称取3g β -环糊精溶于去离子水中,采用数显智

能控温磁力搅拌器(SZCL-2型,巩义市予华仪器有限责任公司)搅拌至澄清,转移至水热反应釜(KH-200mL型,上海凌科实业发展有限公司)180℃反应12h,产物冷却至室温,经无水乙醇、蒸馏水洗涤,减压抽滤,干燥得到碳球前驱体。采用管式炉(KTL-1400型,南京大学仪器厂)在 N_2 气氛条件下800℃,炭化2h,获得未活化的碳球。

碳球活化:称取一定质量上述未活化的碳球与氢氧化钾和无水碳酸钾的混合物(氢氧化钾:无水碳酸钾的摩尔配合比=1:1)按质量配合比1:2混合,采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)球磨搅拌3h,采用电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型,上海博泰实验仪器有限公司)120℃干燥2h,采用管式炉(KTL-1400型,南京大学仪器厂)在 N_2 气氛条件下,800℃活化2h。样品冷却后用稀盐酸浸渍酸洗,然后用去离子水反复洗涤至中性,采用电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型,上海博泰实验仪器有限公司)100℃真空干燥,即制得NCSs。

1.2.2 含氧纳米多孔碳球的制备

分别称取0.33g NCSs样品于2个圆底烧瓶中,分别加入60mL 1mol/L的硝酸溶液和60mL 1mol/L的APS溶液,采用数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2型,巩义市予华仪器有限责任公司)80℃恒温磁力搅拌并回流4h,反应完后用去离子水反复洗涤至中性,干燥得到含氧多孔碳球,分别命名为NCSs-NA和NCSs-APS。

1.2.3 工作电极的制备

称取80%(wt,质量分数,下同)样品、10%乙炔黑、10%聚偏氟乙烯,并滴加适量*N*-甲基-2-吡咯烷酮混合均匀,涂覆在面积为1cm×1cm不锈钢网上,采用电热恒温鼓风干燥箱(GZX-GFC•101-1-BS型,上海博泰实验仪器有限公司)60℃真空干燥,制得工作电极。采用三电极体系,以纳米多孔碳球电极为工作电极,汞-硫酸亚汞电极为参比电极,高纯石墨片为辅助电极,1mol/L的硫酸溶液为电解液。

1.3 样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Avatar 330型,美国 Thermo Nicole 公司)对多孔碳球表面官能团进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Tescan VEGA 3SBH型,捷克泰斯肯公司)观察样品的微观形貌。采用物理自动吸附仪(GEMIN V II 239型,洛阳炬星窑炉有限公司)分析样品的比表面积及孔径分布。采用电化学工作站(RST5200D型,郑州世

瑞思仪器有限公司)测定样品的电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,NCSs 由规整的碳球组成,碳球尺寸较均一,直径 $200 \sim 300 \text{ nm}$,但球体之间存在一定团聚现象。从图 1(b)和图 1(c)可以看出,经表面氧化改性后,NCSs-NA 和 NCSs-APS 的表面形貌并无发生明显的改变,但碳球之间相对分散。

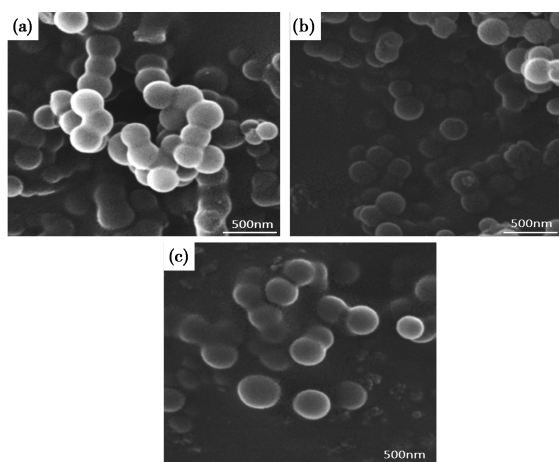


图 1 NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的 SEM 图
[(a) NCSs; (b) NCSs-NA; (c) NCSs-APS]

2.2 FT-IR 分析

NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,NCSs 的红外吸收峰不明显,而经氧化改性后,NCSs-NA 和 NCSs-APS 在 3408 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 、 1112 cm^{-1} 的 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰明显增强,并且在 1727 cm^{-1} 出现 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。这表明 NCSs 经硝酸和过硫酸铵改性后,制得的 NCSs-NA 和 NCSs-APS 引入了更多的含氧官能团,且 NCSs-APS 的红外吸收峰更显著,说明过硫酸铵比硝酸更容易使碳材料的 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂,形成含氧官能团^[22]。

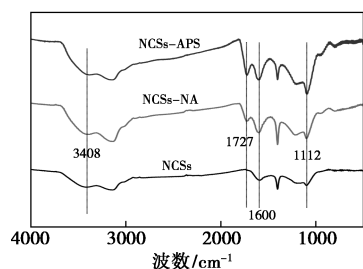


图 2 NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的 FT-IR 谱图

2.3 电化学性能分析

在扫描速度为 5 mV/s 条件下,NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的循环伏安曲线见图 3。从图可以看出,在扫描速度为 5 mV/s 条件下,NCSs 电极材料的循环伏安曲线呈类矩形对称结构,可逆性较好,无明显的氧化还原峰,展现出良好的双电层电容特性^[23];经氧化改性后,NCSs-NA 和 NCSs-APS 电极材料在 $-0.2 \sim 0.1 \text{ V}$ 显示了氧化还原峰,这也进一步证明含氧官能团的存在,有助于提高材料的法拉第电容。

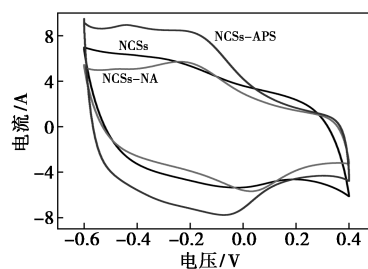


图 3 NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的循环伏安曲线图

在扫描速度为 5 mV/s 条件下,NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的恒流充放电曲线见图 4。从图可以看出,在扫描速度为 5 mV/s 条件下,NCSs 电极材料的质量比容量为 140.6 F/g ;氧化改性后的 NCSs-NA 和 NCSs-APS 比 NCSs 的质量比容量有较大的提升,比容量分别为 185.2 F/g 和 214.1 F/g ,质量比容量分别提升了 31.7% 和 52.3% 。虽然氧化改性后的 NCSs-NA 和 NCSs-APS 的比表面积有一定程度的减少,但增添了大量含氧官能团,这些含氧官能团能有效提高材料的法拉第电容和材料的润湿性,从而显著提高材料的电容性能^[24],NCSs 呈典型三角形对称结构,无明显的电阻压降,显示出典型的库仑效率和理想的电容特性,经过氧化改性后,NCSs-NA 和 NCSs-APS 的充放电时间明显变长,说明 NCSs-NA 和 NCSs-APS 的电化学性能优于 NCSs。

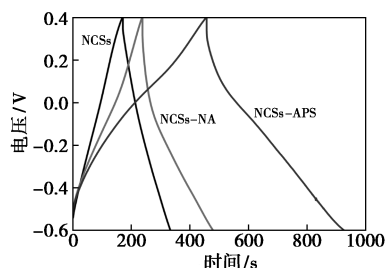


图 4 NCSs、NCSs-NA 和 NCSs-APS 的恒流充放电曲线图

NCSs 和 NCSs-APS 的交流阻抗曲线见图 5。从图可以看出,NCSs-APS 电极材料在中高频区半圆直径比 NCSs 小,说明含氧基团有助于降低了离子向多孔碳球表面迁移阻力,降低接触电阻和电荷传递电阻,从而显著地提高了 NCSs-APS 电极材料的电化学性能^[25-26]。

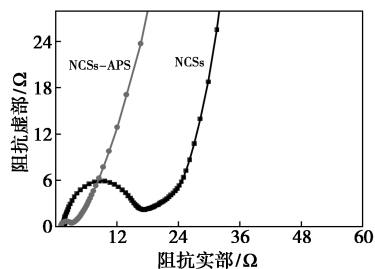


图5 NCSs 和 NCSs-APS 的交流阻抗曲线图

在扫描速度为 50mV/s 条件下,NCSs-APS 的循环曲线见图 6。从图可以看出,在扫描速度为 50mV/s 条件下,经 3000 次循环,NCSs-APS 的比容量保持率为 91.4%,说明纳米多孔碳球结构结合表面大量的含氧官能团作为超级电容器材料具有良好的循环稳定性。

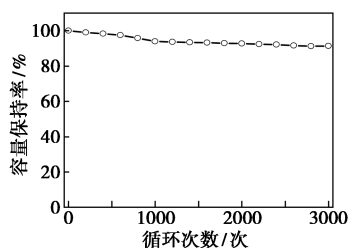


图6 NCSs-APS 的循环曲线图

3 结论

采用高温水热法制得碳球,并结合碱活化和湿法氧化过程,获得了超级电容器用富含氧的 NCSs-APS。NCSs-APS 具有高比表面积、规整纳米球状结构和表面富含含氧官能团的特点。高比表面积有利于电解质离子的扩散,规整的球形结构有利于提高材料的倍率性能和循环稳定性,表面富含氧官能团有利于提高材料的法拉第电容。在扫描速度为 5mV/s 条件下,制得的 NCSs-APS 质量比电容达到 214.1F/g,比未氧化改性 NCSs 的质量比电容为 140.6F/g 提升了 52.3%;同时 NCSs-APS 具有优异的倍率性能和循环稳定性,在扫描速度为 50mV/s 条件下,经 3000 次循环,质量比电容保持率为 91.4%,在超级电容器电极材料领域具有较好的应用潜力。

参考文献

- [1] Chen Y, Zheng M, Xiao Y, et al. A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 312-318.
- [2] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2073-2094.
- [3] Liu J, Wickramaratne N P, Qiao S Z, et al. Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(8): 763-744.
- [4] Tang J, Salunkhe R R, Liu J, et al. Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: a new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1572-1580.
- [5] Lu A H, Hao G P, Sun Q, et al. Chemical synthesis of carbon materials with intriguing nanostructure and morphology[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 213(10/11): 1107-1131.
- [6] Romero-Anaya A J, Ouzzine M, Lillo-Ródenas M A, et al. Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes[J]. *Carbon*, 2014, 68: 296-307.
- [7] Choma J, Jamiola D, Augustynek K, et al. New opportunities in stöber synthesis: preparation of microporous and mesoporous carbon spheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(25): 12636-12642.
- [8] Liu S, Cai Y, Zhao X, et al. Sulfur-doped nanoporous carbon spheres with ultrahigh specific surface area and high electrochemical activity for supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 373-382.
- [9] Fuertes A B, Valle-Vigón P, Sevilla M. One-step synthesis of silica@resorcinol-formaldehyde spheres and their application for the fabrication of polymer and carbon capsules[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(49): 6124-6126.
- [10] Qiao Z A, Guo B, Binder A J, et al. Controlled synthesis of mesoporous carbon nanostructures via a "silica-assisted" strategy[J]. *Nano Letters*, 2012, 13(1): 207-212.
- [11] Zhao W, Song C, Pehrsson P E. Water-soluble and optically pH-sensitive single-walled carbon nanotubes from surface modification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(42): 12418-12419.
- [12] Lozano-Castello D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, et al. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte[J]. *Carbon*, 2003, 41(9): 1765-1775.
- [13] Tanaka S, Fujimoto H, Denayer J F M, et al. Surface modification of soft-templated ordered mesoporous carbon for electrochemical supercapacitors[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217: 141-149.
- [14] Li H, Xi H, Zhu S, et al. Preparation, structural characteriza-

- tion, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96(1): 357-362.
- [15] Ren T Z, Liu L, Zhang Y, et al. Nitric acid oxidation of ordered mesoporous carbons for use in electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(8): 2223-2233.
- [16] Oda H, Yamashita A, Minoura S, et al. Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1510-1516.
- [17] Panichpakdee J, Pavasant P, Supaphol P. Electrospinning of asiaticoside/2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex-loaded cellulose acetate fiber mats; release characteristics and potential for use as wound dressing[J]. *Polymer Korea*, 2014, 38(3): 338-350.
- [18] Shen J, Xin X, Liu T, et al. Manipulation the properties of supramolecular hydrogels of α cyclodextrin/tyloxapol/carbon-based nanomaterials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 468: 78-85.
- [19] Lyu Z, Xu D, Yang L, et al. Hierarchical carbon nanocages confining high-loading sulfur for high-rate lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 657-665.
- [20] Zhao Y, Liu M, Gan L, et al. Ultramicroporous carbon nanoparticles for the high-performance electrical double-layer capacitor electrode[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1561-1568.
- [21] Liu M, Qian J, Zhao Y, et al. Core-shell ultramicroporous@microporous carbon nanospheres as advanced supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11517-11526.
- [22] Juan Y, Ke Q Q. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3385-3390.
- [23] Du Q, Zheng M, Zhang L, et al. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3897-3903.
- [24] Li H, Xi H, Zhu S, et al. Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96(1): 357-362.
- [25] Wang J, Liu J, Chao D, et al. Self-assembly of honeycomb-like MoS₂ nanoarchitectures anchored into graphene foam for enhanced lithium-ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(42): 7162-7169.
- [26] Zuo X, Chang K, Zhao J, et al. Bubble-template-assisted synthesis of hollow fullerene-like MoS₂ nanocages as a lithium ion battery anode material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(1): 51-58.

收稿日期: 2018-01-17

修稿日期: 2019-02-11

(上接第 45 页)

- [21] Xia J, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization. Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization using AIBN as the initiator[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(25): 7692-7696.
- [22] 郭爽, 颜培力, 马铁成. 反向原子转移自由基法制备 SiO₂/PMMA 复合粒子[J]. *大连工业大学学报*, 2008, 27(1): 54-57.
- [23] 赵淑芳. 反向原子转移自由基聚合修饰纳米 SiC 的研究[D]. 唐山: 河北理工大学, 2010.
- [24] Wang Y, Xiao Y, Huang X, et al. Preparation of poly (methyl methacrylate) grafted hydroxyapatite nanoparticles via reverse ATRP[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(2): 415-421.
- [25] Jakubowski W, Matyjaszewski K. Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4139-4146.
- [26] Tang F, Zhang L, Zhu J, et al. Surface functionalization of chitosan nanospheres via surface-initiated AGET ATRP mediated by iron catalyst in the presence of limited amounts of air[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(13): 6216-6223.
- [27] Zhang L, Zhou G, Sun B, et al. Tunable shell thickness in silica nanospheres functionalized by a hydrophobic PMMA-PSt diblock copolymer brush via activators generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2013, 214(14): 1602-1611.
- [28] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(1): 39-45.
- [29] Zhao M, Zhou G, Zhang L, et al. Fabrication and photoactivity of a tunable-void SiO₂-TiO₂ core-shell structure on modified SiO₂ nanospheres by grafting an amphiphilic diblock copolymer using ARGET ATRP[J]. *Soft Matter*, 2013, 10(8): 1110-1120.
- [30] Cheesman B T, Willott J D, Webber G B, et al. pH-responsive brush-modified silica hybrids synthesized by surface-initiated ARGET ATRP[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(10): 1161-1165.

收稿日期: 2017-08-08

修稿日期: 2019-01-02