

碳纳米管负载氮掺杂碳材料的构筑及储能性能

刘顺强¹ 张浩¹ 李璇² 陈建² 张燕²

(1.连云港职业技术学院医药与化学工程学院,连云港,222006;

2.黄冈师范学院化学化工学院,黄州,438000)

摘要 碳纳米管材料作为一种先进碳材料,具有十分良好的导电性,但是其比表面积和比容量比较低。氮掺杂的碳材料用于超级电容器的容量高、比表面积较大,但是其导电性较差。因此,考虑将二者相结合,将氮碳掺杂的碳材料分别负载在碳纳米管的内部与外部,研究其对超级电容器储能性能的影响。结果表明,碳纳米管外负载氮掺杂的碳材料表现出较好的电化学活性,包括高的容量和优异的循环性能。

关键词 碳纳米管,氮掺杂,超级电容器,电化学性能

Construction and energy storage performance of CNTs supported nitrogen-doped carbon material

Liu Shunqiang¹ Zhang Hao¹ Li Xuan² Chen Jian² Zhang Yan²

(1.Department of Medicine and Chemical Engineering,Lianyungang Technical College,
Lianyungang 222006;2.School of Chemical Engineering,Huanggang Normal University,
Huangzhou 438000)

Abstract As one type of advanced carbon material, carbon nanotubes (CNTs) owns very good electrical conductivity, but its specific surface area is relatively low, leading to a poor supercapacitive performance. While, as electrode for supercapacitor, nitrogen-doped carbon material has a large surface area and exhibits a high capacity but suffers from poor conductivity. Herein, a composite carbon materials combined these two carbon-based materials was fabricated, in which the nitrogen-carbon doped carbon material were respectively supported inside and outside CNTs. The electrochemical properties of the derived two carbons were systematically studied. The results shown that the nitrogen-doped carbon supported outside CNTs exhibited good electrochemical activity including high capacitance and superior cycling stability.

Key words carbon nanotubes, nitrogen doping, super capacitor, electrochemical performance

随着煤炭和石油等不可再生资源的枯竭,能源短缺已成为人类共同面对的严峻问题。科学家们都在致力于新能源的开发,如电池和超级电容器等可循环绿色能源储存装置。超级电容器不仅具有电容器快速充放电的特点,而且具有电池的储能特性。其中,碳材料作为电极材料具有成本低、易改性、高导电率的优势,使其作为电极用于超级电容器具有良好的应用前景^[1-5]。

超级电容器具有较高的功率密度、较长的使用寿命和较短的充放电时间,其结构简单,维护成本低,是一种新型储能装置。电极材料的性能、结构和制备工艺直接决定了超级电容器的应用价值和前

景。在常用的超级电容器电极材料中,碳材料成本低、导电性好、比表面积大、稳定性好,性能优异。而且杂化原子(例如 N、S、P 等)的引入可以增加其赝电容^[6-9],其中杂原子 N 掺杂最有效,因而得到广泛应用。碳材料的性能受形态、微观结构和杂原子的影响,其中杂原子的引入可以改善其亲水性,使得碳材料与电解质之间的浸润度增加,从而使得电容性能得到提升,氮碳掺杂用于储能材料具有广阔的应用前景^[10-15]。

氮原子的电负性大是其一大优点;碳纳米管作为多孔碳材料,具有良好的导电性,但其比表面积不高,活性比其他材料弱。氮碳掺杂碳材料具有高比

表面积,高氮含量,但是导电性能不佳。因此,本课题组考虑将氮掺杂的碳材料嵌入碳纳米管(CNT)的内部和外部,分别对其进行测试,来比较它们的电化学性能,并得出一定的结论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙醇(AR)、乙二胺(AR)和四氯化碳(AR),均购自国药集团化学试剂有限公司;羟基化碳纳米管(>95%),南京先丰纳米材料科技有限公司。

X射线衍射仪(XRD,6000型),日本岛津公司;透射电子显微镜(TEM,S-4800型),日本日立公司;傅里叶红外测试仪(FT-IR,IRTracer-100),日本岛津公司;电化学工作站(CHI760E),上海辰华仪器有限公司。

1.2 水饱和实验

准确称取1.00g羟基化CNT于干燥的小烧杯中;取一只10mL的离心管,加入8mL蒸馏水;使用一次性胶头滴管将水逐滴加入到盛有羟基化CNT的小烧杯中,边滴加边搅拌,直至小烧杯中的羟基化CNT成为湿润而不沾壁的团聚状态即可。此时羟基化CNT表现为水饱和状态,10mL离心管中剩余水的体积为7.5mL,说明1.00g羟基化CNT的水饱和体积为2.5mL。

1.3 CNT管外负载氮掺杂材料的合成

取1.00g羟基化CNT于干燥的小烧杯中,将2.5mL无水乙醇用一次性胶头滴管逐滴滴入到羟基化CNT中,室温静置1h;然后加入1.35mL乙二胺和1.0mL四氯化碳,用玻璃棒充分搅拌后于室温下静置1h;随后,将其转移至高压反应釜中于70℃下反应48h,即可得到羟基化CNT管外表面负载氮掺杂材料;然后将此材料转移至管式炉中,在Ar环境中于600℃温度下烧2h,即可得到CNT管外负载氮掺杂的碳材料,以下简称(CN out CNT)。

1.4 CNT管内负载氮掺杂材料的合成

取1.00g羟基化CNT于干燥的小烧杯中;将1.35mL乙二胺和1.00mL四氯化碳加入到10mL离心管中充分混合后,用一次性胶头滴管将其逐滴加入到羟基化CNT中;室温下放置2h后,转移至高压反应釜中于70℃下反应48h,即可得到初步的羟基化CNT管内负载的氮掺杂的多孔碳材料;随后,将其转移到管式炉中在Ar环境中在600℃温度下烧2h,即可得到CNT内负载氮掺杂的碳材料,以下简称(CN in CNT)。

1.5 样品表征

采用傅里叶红外测试仪、透射电镜和X射线衍射仪等表征材料的微观结构、结构和组成,并通过循环伏安法(CV)、恒流充放电(GCD)测试,以及交流阻抗(EIS)和循环寿命实验研究材料的电化学性能。

本实验材料的电化学性能在上海辰华仪器有限公司CHI760E型电化学工作站上测定。实验采用三电极系统和双电极系统。三电极中用饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极,电解液为1mol/L Na₂SO₄溶液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了表征材料的结晶程度,对材料进行了XRD测试,结果如图1所示。由图可见,两个样品的XRD谱图在26°、42°、54°和77°处均存在特征衍射峰,分别对应CNT的(002)、(100)、(004)和(110)晶面的特征衍射峰,说明样品在600℃碳化2h后,CNT的基本结构依然存在。其中(CN out CNT)的特征衍射峰明显比(CN in CNT)窄,说明(CN out CNT)的结构比(CN in CNT)有序。这可能是四氯甲烷与乙二胺聚合物在碳化过程中对CNT的损害较小,四氯甲烷与乙二胺聚合物碳化过程中产生的少量氢气对CNT具有一定的腐蚀作用,当气体从内向外排出时对其有一定影响,而负载在外管外时由于易于扩散而影响较小。

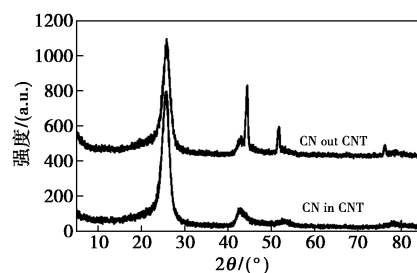


图1 CNT内、外负载氮掺杂碳材料的XRD图

2.2 TEM 分析

氮掺杂在CNT外表面和内表面的负载情况通过TEM进行观察,结果如图2所示。由图2(a)可见,CNT的外表面边沿清晰均匀,而管内部附着一些絮状填充物(如箭头所示),这些絮状填充物应该为碳掺杂的多孔碳,表明碳掺杂碳材料仅在CNT内部附着。图2(b)显示CNT内部管道颜色均匀,而外表面明显附着绒团状的沉积物,表明氮掺杂碳材料仅附着在CNT的外表面。

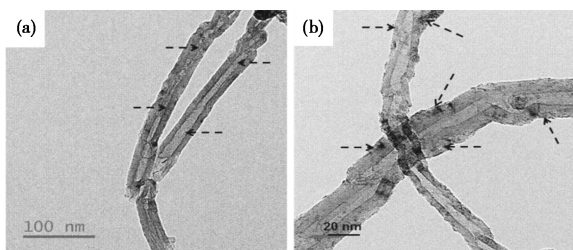


图 2 氮掺杂碳负载在 CNT 内表面(a)和
外表面(b)的 TEM 图

2.3 FT-IR 分析

氮掺杂碳材料分别附着在 CNT 内、外表面的样品 FT-IR 谱图见图 3,由图可见,无论氮掺杂碳的附着位点在 CNT 管内表面还是管外表面,在波数 3500cm^{-1} 左右都有一个吸收强度很强、峰形较宽的峰,可以归属于缔合—O—H 或缔合—N—H 的伸缩振动吸收峰。由于 FT-IR 只能检测材料外表面官能团的吸收峰,因而当附着位点在纳米管内时,该吸收峰应归属于管外表面的—O—H,当附着位点为外表面时该吸收峰可以归属于碳材料中的 N—H。此外,发现氮掺杂碳附着在 CNT 外表面时,FT-IR 谱图出现一个波数约为 1480cm^{-1} 的 C—N 伸缩振动吸收峰,而附着位点在管内时,该吸收峰消失。综上所述,FT-IR 测试结果证明,成功获得了氮掺杂碳材料分别仅附着在 CNT 外表面和仅附着在 CNT 内表面的两种复合材料(CN out CNT)和(CN in CNT)。

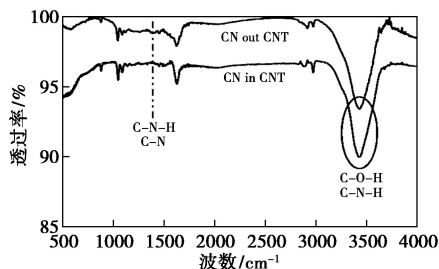


图 3 CNT 内、外负载氮掺杂碳材料的 FT-IR 谱图

2.4 电化学储能性能分析

2.4.1 CV 分析

采用三电极系统对氮掺杂 CNT 复合电极材料进行 CV 性能测试,测试结果见图 4(a)。从图中可明显看出,(CN out CNT)和(CN in CNT)两个样品的三电极 CV 曲线都呈现出一个完美的矩形形状,表明两种材料的双电层电容性能都非常优良;CV 曲线中没有观察到氧化还原峰,表明这两个电极材料的赝电容性能的贡献能力很小。

采用二电极系统对氮掺杂 CNT 复合电极制备

的电容器进行 CV 性能测试,结果见图 4(b)。图中显示,采用氮掺杂 CNT 复合电极材料的电容器的 C-V 曲线与电极材料进行三电极测试获得的 C-V 曲线类似,说明由氮掺杂 CNT 复合材料电容器的比电容主要由双电层电容贡献的。

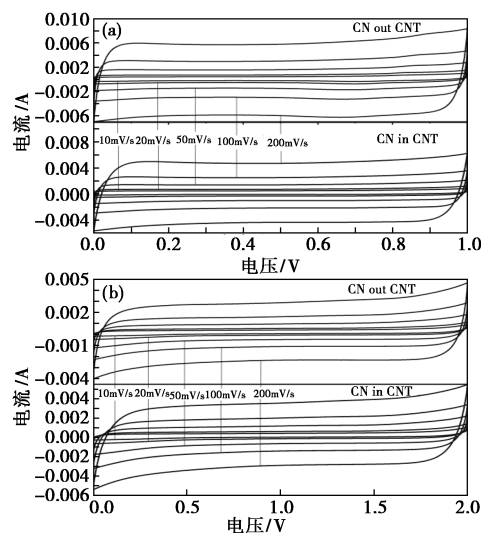


图 4 CNT 内、外负载氮掺杂碳材料的循环 CV 曲线
[(a)三电极 CV 曲线;(b)二电极 CV 曲线]

2.4.2 GCD 分析

通过 GCD 测试 CNT 负载氮掺杂碳材料电极及其对应电容器的充放电性能,结果分别见图 5 和图 6。CNT 负载氮掺杂碳电极材料的三电极测试所得充放电曲线见图 5(a),由图可见,不同电流密度下,(CN out CNT)和(CN in CNT)两种材料在充放电过程中均呈线性变化,形成类似等腰三角形的形状,表明其充放电过程遵循双电层电容储能机理,

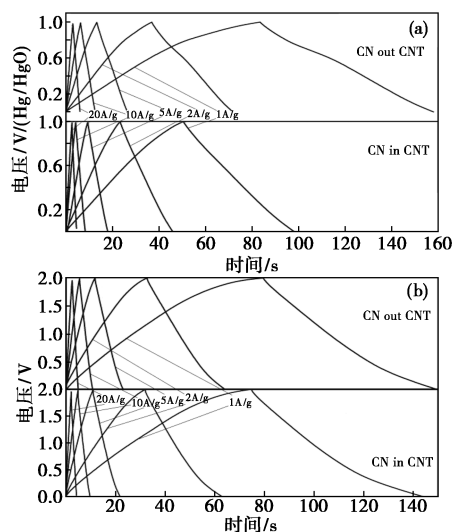


图 5 CNT 氮掺杂碳材料的充放电性能测试图
[(a)三电极;(b)二电极]

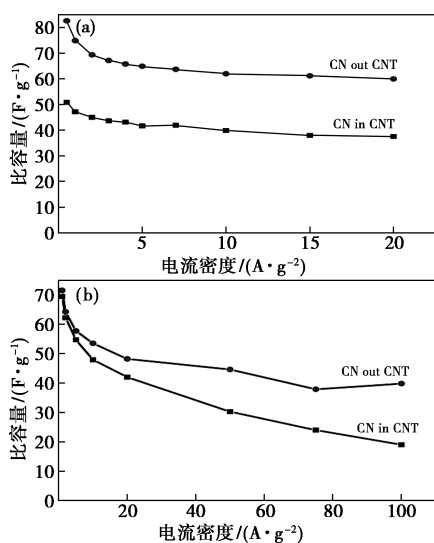


图6 CNT氮掺杂碳材料的比电容与电流密度关系曲线
[(a)三电极;(b)二电极]

与循环 CV 测试结果相印证。由该电极材料制成的电容器的充放电性能是采用二电极体系测试的,结果见图 5(b),由图可见,电容器的充放电曲线形状与电极材料的极其类似,表明该电容器也是双电层电容存储机理。

CNT 负载氮掺杂碳电极材料及其对应电容器的比电容与电流密度的关系见图 6,由图可见,随着电流密度的增加,两种电极材料的比电容均先下降并很快保持平稳,证明它们的倍率性能卓越;两种电容器中只有(CN out CNT)电容器的比电容最终趋于平稳,倍率性能较好。此外,在同一电流密度下,(CN out CNT)电极及其电容器的比电容明显高于(CN in CNT)的电极及其电容器。综上所述,(CN out CNT)材料是相对优良的复合材料。

2.4.3 EIS 测试分析

CNT 负载氮掺杂碳材料电极及其电容器的交流阻抗测试曲线见图 7,其中的插图是高频区的放大图。图 7(a)中显示,(CN out CNT)和(CN in CNT)两种电极材料的阻抗曲线在高频区均有一个半圆,但(CN out CNT)的曲率半径小于(CN in CNT)的,而曲线斜率(CN out CNT)大于(CN in CNT)的,这表明管外负载材料的电荷转移内阻小于管内负载材料的,同时也表明电解质离子在(CN out CNT)电极中的迁移率大于(CN in CNT)。图 7(b)显示两种电容器在高频区的曲线曲率半径近似相等,但由(CN out CNT)制备的电容器在低频区的曲线斜率较大,表明两种电容器的电荷转移内阻相近,但电解质离子在(CN out CNT)制备的电容

器中迁移速率较快。因此,交流阻抗的结果进一步证实(CN out CNT)具有更优的电化学储能性能。

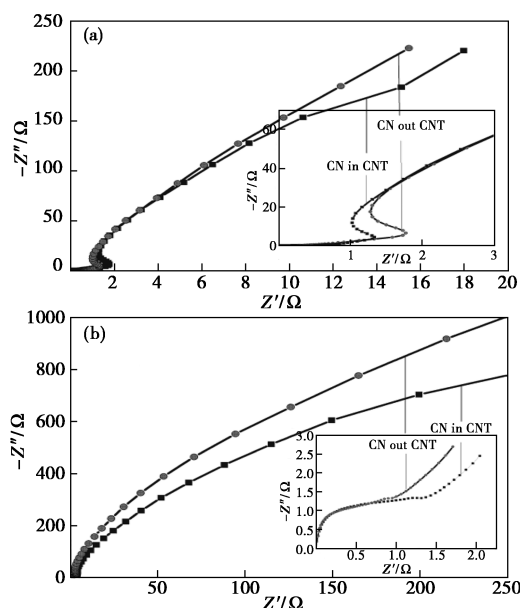


图7 CNT负载氮掺杂碳材料电极(a)及其电容器(b)的交流阻抗测试曲线
(插图,高频区的放大图)

2.4.4 循环寿命测试分析

图 8 为 CNT 氮掺杂碳材料电极的循环寿命测试曲线,由图可观察到,(CN out CNT)前 6000 次循环保持平稳的电容保留率,一直保持在 100%;后 4000 次循环的电容保留率则逐渐降低至 80%。(CN in CNT)曲线在 0~3000 次、3000~5800 次和 5800~10000 次都呈现逐渐降低的趋势,一直降低至 60%。对比这两种材料的循环稳定性曲线,可明显看出(CN out CNT)的循环稳定性更为优良。

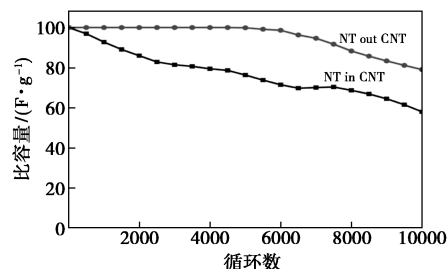


图8 CNT负载氮掺杂碳材料电极的循环寿命测试

3 结论

对样品的 TEM 测试结果与 FT-IR 测试相符,证明氮掺杂碳材料在 CNT 上附着位点不同的两种材料合成成功。循环 CV 性能的测试结果说明,氮掺杂 CNT 复合材料电容器的比电容主要由

双电层电容贡献。根据恒流充放电测试的结果分析,CNT 管外比管内负载氮掺杂碳材料具有更优良的储能性能,而且交流阻抗的结果进一步证实了这一结论。

参考文献

- [1] Chen D P, Hu X L, Huang Y Z, et al. Facile fabrication of nanoporous BCN with excellent charge/discharge cycle stability for high-performance supercapacitors[J]. Materials Letters, 2019, 246: 28-31.
- [2] Ojha M, Deepa M. Molybdenum selenide nanotubes decorated carbon net for a high performance supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 772-783.
- [3] Cheng Y, Zhai M M, Hu J B. The fabrication of NiCu_2S_2 from NiCu film on nickel foam for methanol electrooxidation and supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 505-513.
- [4] Tang N, Wang W, You H H, et al. Morphology tuning of porous CoO nanowall towards enhanced electrochemical performance as supercapacitors electrodes[J]. Catalysis Today, 2019, 330: 240-245.
- [5] Zhao N, Zhang P X, Luo D W, et al. Direct production of porous carbon nanosheets/particle composites from wasted litchi shell for supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 677-684.
- [6] Thirukumar P, Atchudan R, Shakila Parveen A, et al. Polybenzoxazine originated N-doped mesoporous carbon ropes as an electrode material for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750(20): 384-391.
- [7] Guo D, Han S, Ma R, et al. In situ formation of iron-cobalt sulfides embedded in N, S-doped mesoporous carbon as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 270(16): 1-9.
- [8] Tan A D, Wan K, Wang Y F, et al. S-containing MOF-derived dual-doped mesoporous carbon as a highly effective oxygen reduction reaction electrocatalyst[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(1): 335-343.
- [9] Tang D, Li K, Zhang W, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon-armored cobalt nanoparticles as efficient hydrogen evolving electrocatalysts[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514(6): 281-288.
- [10] Wan K, Long G F, Liu M Y, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165(4): 566-571.
- [11] Chen M, Xuan H, Zheng X, et al. N-doped mesoporous carbon by a hard-template strategy associated with chemical activation and its enhanced supercapacitance performance[J]. Electrochimica Acta, 2017, 238(16): 269-277.
- [12] 孙立, 宋伟明, 阮曦金, 等. 氮掺杂多孔晶态碳的合成及其电容特性的应用[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(3): 11-13.
- [13] Han J, Xu G, Ding B, et al. Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(14): 167-169.
- [14] 刘力源, 郭瑞, 张晓婷, 等. 氮掺杂多壁碳纳米管的制备及其电化学性能[J]. 电源技术, 2018, 42(5): 662-664.
- [15] 李莉香, 陶晶, 耿新, 等. 聚苯胺改性氮掺杂碳纳米管制备及其超级电容器性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(1): 111-116.

收稿日期: 2019-07-02

福建物构所晶体生长习性调控研究取得新进展

晶体生长习性对晶体的物理化学特性和药物活性有重大影响,因此对化学工业及药物生产研发具有重要意义。目前使用添加剂调控晶体生长习性已经取得了较好的发展,但多数研究对调控机理的解释缺少理论计算支撑,仅有少数研究涉及 NaCl 、 KCl 等立方结构晶体习性调控的理论计算。

中国科学院福建物质结构研究所光电材料化学与物理重点实验室庄欣欣课题组在实验室开放基金项目的支持下,首次使用尿素添加剂调控五水硫酸铜晶体生长习性,并利用第一性原理计算研究了添加剂分子在不同晶面的吸附能及吸附状态,以解释其调控机理。

在尿素水溶液中,硫酸铜的生长习性为斜六棱柱,与

自然状态下生长的菱形相比,尿素的调控效果显著。在不同条件下,尿素对晶面生长起两种相反的作用:在低尿素浓度下($<15\text{wt}\%$)促进晶体生长,在高尿素浓度下($>15\text{wt}\%$)起阻碍作用,此现象可归因于热力学因素和动力学因素的综合影响。

理论计算表明,尿素分子对(0 1 -1)面表现出选择性吸附, $\text{C}=\text{O}$ 与Cu成键,阻碍 H_2O 与Cu结合,该晶面生长速率减小,由此影响晶体生长习性。五水硫酸铜晶胞属PT空间群,相较现有研究的立方晶系,其晶面原子分布及相互作用更为复杂。此研究为有机添加剂调控晶体习性提供了新方法,为评估有机添加剂提供了新思路,促进了理论计算在晶体生长习性调控领域中的应用。(新型)