DOI:10.20038/j.cnki.mra.2023.000609



生物质花瓣衍生的氮掺杂多孔碳材料制备及性能研究

刘包平,曾辉龙,杨锐,李政,罗文*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006)

摘要:多孔碳材料因具有大的比表面积、可控的孔径分布及优良的电导率,被认为是超级电容器的一种理 想材料。基于熔盐策略,一步将生物质(花瓣)与尿素分子制备成氮掺杂多孔碳材料。结果表明:所合成的 多孔碳具有丰富的微孔及中孔,比表面积高达633.6 m²·g⁻¹;氮元素均匀地掺杂在多孔碳中,增加了多孔碳 表面的活性位点、表面极性、电导率等,同时提升了多孔碳的比电容和离子传输能力,显著降低了电阻,在1 A·g⁻¹的电流密度下氮掺杂多孔碳的比电容为204.4 F·g⁻¹,而未掺杂的多孔碳的比电容仅为149.9 F·g⁻¹。 为氮掺杂多孔碳材料的制备提供了一种绿色、高效的合成策略,可用于超级电容器领域中。 关键词:多孔碳;熔盐;掺杂;超级电容器;生物质

中图分类号:TM53 **文献标志码:** A **文章编号:**1673-9981(2023)06-1095-06

引文格式:刘包平,曾辉龙,杨锐,等.生物质花瓣衍生的氮掺杂多孔碳材料制备及性能研究[J].材料研究与应用,2023,17 (6):1095-1100.

LIU Baoping, ZENG Huilong, YANG Rui, et al. Preparation and Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials Derived from Biomass Petals[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1095-1100.

0 引言

近年来,随着能源需求的不断增长及化石燃料 的过度燃烧,对生态环境造成的危害越发严重,也对 人们的日常生活造成了巨大的影响^[1]。为了缓解这 些问题,开发绿色可持续的清洁能源得到了广泛地 关注^[2-3]。高效的电能转换和储存的新技术,被认为 是人类解决能源危机、实现可持续发展的有效途径 之一。

超级电容器已然成为储能器件领域中的一颗新 星,而多孔碳材料在其中的应用也获得了极大地关 注。地球上生物质资源丰富、成本低且可持续,将生 物质转变为用于储能的多孔碳材料,他具有比表面 积大、价格低、物理和化学性能稳定等优点^[46]。目 前,常用化学活化法来制备多孔碳材料,但是传统的 化学活化所需的活化剂会腐蚀反应器,而且设备维 护成本高昂、制备工艺复杂、污染物排放对环境有影 响,进一步限制了超级电容器的发展。因此,开发绿 色环保的新方法制备高性能的多孔碳材料是超级电 容器储能领域的重要挑战之一^[78]。

由于熔盐法具有成本低、效率高等优点,受到了 广大科研团队的诸多关注。Shao^[9]课题组把壳聚糖 作为含氮碳源,在ZnCl₂熔盐中600℃的碳化温度下

获得比表面积为1582 m²·g⁻¹和9.0% 的高氮含量 的分级多孔碳,碳产率高达42%,该法合成的碳材 料作为超级电容器的电极,在0.5、50 A·g⁻¹的电流 密度下分别具有 252 和 145 F·g⁻¹的高比电容,以及 在高电流密度下实现10000次循环后循环性能不会 过多衰减。Liu^[10]等指出,将葡萄糖在KCl/LiCl混 合熔盐体系(葡萄糖/熔融盐的质量比为1:100)中 进行碳化,可获得二维的类石墨烯结构材料(4-5 层石墨烯),这是因为熔融的KCl/LiCl可以在层间 溶解和分散部分碳化的葡萄糖,并将其转化为类石 墨烯多孔材料。Zhang^[11]等在KCl/LiCl熔盐体系中 将葡萄糖与硫酸钾(S源)混合碳化,制备出比表面 积为707 m²·g⁻¹的硫掺杂多孔碳纳米材料,同时他 们采用以上方法用琼脂和含有 PVDF 的氨基葡萄 糖制备了多孔碳纳米片。Wang^[12]等利用密封效应, 在空气中对混合和覆盖有 KCl/NaCl 的生物质玉米 秸秆进行热处理,制备了高比表面积的多孔碳材料 (SBET=1 590 m²·g⁻¹)。综上所述,选择合适的熔 盐体系,将生物质材料制备成高性能多孔碳材料是 切实可行的^[13]。

本文基于熔盐法,将生物质(花瓣)制备成多孔 碳材料,探讨和研究多孔碳材料的孔隙率和孔径分

收稿日期:2023-03-28

基金项目:广州市科技计划项目(202201010292);国家自然科学基金项目(51803036,51876044)

作者简介:刘包平,硕士研究生,研究方向为锂离子电池负极材料与超级电容器负极材料,E-mail:1727328210@qq.com。 通信作者:罗文,博士,副教授,研究方向为分子储能材料及有机无机纳米功能材料,E-mail:wenluo@gdut.edu.cn。

布。同时,将花瓣与尿素分子结合,制备含氮掺杂的 多孔碳材料,探讨氮元素的引入对其表面的活性位 点、表面极性、电导率及固液界面的传输阻力等的影 响,并将其应用在超级电容器中。

1 试验部分

1.1 生物质材料(花瓣)的预处理

首先,将拾来的花瓣(广东工业大学校园紫荆花)清洗干净,烘干后将其放入烧杯中加入无水乙醇,再放入超声清洗机中以进一步清洗干净。然后,将清洗后的花瓣放置真空烘箱中干燥,随后将较干的花瓣装入一个洗净的坩埚中,将坩埚放入管式炉中在通入惰性气体气氛中180℃下烘3h,进一步去除水分。最后,将烘好的干花瓣放入研钵中捣碎,研磨至最大程度的细碎,获得预处理的干花瓣材料。

1.2 熔盐法制备多孔碳材料(PC)

首先,取适量研磨细碎的干花瓣放入研钵中再 一次研磨,将干花瓣和熔盐(LiCl:KCl=50:50)按 1:15的比例加入到研钵中,研磨尽可能均匀后倒入 坩埚中。然后,将坩埚放到管式炉中,在通入氩气惰 性气体中550℃下碳化5h,之后将碳化热解好的多 孔碳移至烧杯中,用1mol·L⁻¹的盐酸溶液多次清洗 以除去未反应的熔盐,再去离子水清洗多次。最后, 经抽滤、真空干燥12h,即得到了熔盐法制备的PC。 与此同时,为了对比性能,以相同的方法制备了无熔 盐直接碳化热解的碳材料,标记为C。

1.3 熔盐法制备含氮多孔碳材料(PC_N)

取适量研磨细碎的干花瓣,将干花瓣、尿素和熔 盐(LiCl:KCl=50:50)按1:0.3:15的比例加入到研 钵中,尽可能充分研磨细碎均匀后倒入坩埚中,随后 放到管式炉中并通入氩气惰性气体,在550℃下碳 化5h。将碳化热解好的多孔碳移至烧杯中,用1 mol·L⁻¹的盐酸溶液多次清洗以除去未反应的熔盐, 再用去离子水清洗多次。经抽滤、真空干燥12h,获 得熔盐法制备的PC_N。

1.4 材料表征

采用 ASAP 2460,分析材料的总比表面积;用 扫描电子显微镜(SU8010,日立,thsem,S-3400N), 表征材料的微观结构;XPS采用 Thermo Fisher Scientific生产的 ESCALAB 250Xi,测试分析元素 价态,其中 A1靶的束斑为 650 μm。

1.5 电化学测试

将不锈钢钢片裁剪为2.5 cm×2.5 cm大小的 模板,将其置于无水乙醇中超声洗涤10 min以去除 钢片上的油污。称量多孔碳、炭黑和聚偏氟乙烯,并 且按比例(质量比)8:1:1加入研钵中,同时边研磨 边缓慢滴入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP),研磨 成油状液体即可。将超声后的不锈钢片烘干称重, 再将研磨的液体均匀地涂在不锈钢片上,放置50℃ 烘箱中烘干即可获得工作电极。将制得的电极以铂 电极为对电极、Ag/AgCl电极为参比电极,在电解 液为6 mol·L⁻¹的 KOH 溶液中进行循环伏安测试 (CV)、恒流充放电测试(CP)及交流阻抗的测试 (EIS)。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图1为多孔碳材料的 SEM 及 EDS 图。从图1 可见:由无熔盐制备的碳材料C,其具有光滑表面的 骨架结构,骨架宽度范围在1.5-2 μm之间;由花瓣 和熔融盐所制备的PC,其为碳片相互交联呈褶皱片 状结构,并且碳片上存在大量各种类型的孔,这些孔 是由KCl作为模板渗透到碳骨架中形成的孔隙,而 充分混合的LiCl与KCl能够促进碳纳米片形成,碳 片的尺寸在2-5μm的范围内,这有利于电子和离 子的转移和传输,碳片表面的微孔可提供丰富的比 表面积,贡献了主要比电容,同时又可以促进大电流 密度下的离子传输速率,从而达到性能优异高电荷 储存能力^[14-15];由花瓣、熔盐和尿素所制得的PC_N, 由于氮元素的引入,多孔碳仍能观察到宽度约3µm 的碳骨架且表面孔隙较多,这些孔隙提供更大的比 表面积,从而提升电容,而表面褶皱崎岖构成空间网 络的结构有利于电解液侵入,使之与多孔碳材料充 分接触,与此同时观察到有很薄的碳纳米片在碳骨 架上延展出来,为带电离子转移和传输提供高比表 面积和短扩散路径,而提高电极的电化学性能^[16]; 从 PC_N的 EDS 图像可以观察到,氮元素分布均匀,



(a)—C的SEM图;(b)—PC的SEM图;(c)—PC_N的SEM 图;(d—f)—PC_N的EDS元素谱图。

(a)—SEM diagram of C;(b)—SEM diagram of PC;(c)— SEM diagram of PC_N ;(d—f)—EDS element spectrum of PC_N .

图 1 多孔碳材料的 SEM 和 EDS 图

Figure 1 SEM and EDS images of porous carbon materials

熔盐法能够很好地将氮元素掺杂进多孔碳材料中。

2.2 孔结构分析

图2为C与PC_N样品的氮气吸脱附等温线。从



图 2 C和 PC_N材料的吸附/解吸等温线

Figure 2 Adsorption/desorption isotherms of C and PC_N materials

图 2可以看出:相同条件下,PC_N具有很明显的大比 表面积,体现到微观层面上就是更多的微孔和介孔等; 在 0.1的相对压力下,PC_N的氮气吸附量在160 m³·g⁻¹ 左右,相对气压在 0.1—0.3的中压下,PC_N的氮气 吸附量仍在上升,说明有介孔的存在;PC_N的比表面 积为 633.6 m²·g⁻¹,远超过C的124.2 m²·g⁻¹,大的比 表面积能够大大地缩短电子传输和锂离子扩散的路 径,明显提高性能^[17]。基于熔盐法制备的多孔碳中 存在中孔及较多的微孔,具有明显的电化学性能优 越性。

2.3 化学结构分析

图 3 为 PC_N材料的 XPS 测试图谱。从图 3(a)可见,氮掺杂的多孔碳的 XPS 总图中可以看到 3 个峰, 分别是 O1s、N1s 和 C1s,他们的结合能分别约为 532、401 和 284 eV,其中 C、N、O 分别占了 84.6%、 10.3% 和 5.1%,没有其他杂元素的峰,说明熔盐在 其中未参与反应,表明熔盐彻底被清洗掉。为了探 究各原子在超级电容器中作用的影响,对每个元素



(a) 一氮掺杂的多孔碳的XPS总图;(b)—C1s分峰图;(c)—O1s分峰图;(d)—N1s分峰图。
(a) —XPS full spectrum of nitrogen-doped porous carbon; (b)—high-resolution C1s region; (c)—high-resolution O1s region; (d) —high-resolution N1s region.

图 3 PC_N材料的 XPS 测试图谱

Figure 3 XPS test map of PC_N material

进行了分峰拟合处理。从图3(b)可见,C1s分峰图 根据化学键的结合能可分为4个峰解卷积峰,分别 为C = C - C(284.5 eV)、C - N(285.4 eV)、C - O(286.4 eV)和C=O(288.6 eV)。从图3(c)可见, O1s 分峰图对应 3 种化学键, 分别为 C=O(531.6)eV)、C-O(532.1 eV)和O=C-O(533.5 eV),说 明所制备的多孔碳表面含有丰富的含氧官能团,含 氧官能团可以优化表面润湿性,促进电解液离子在 微孔中的扩散和运输,同时也能增强表面活性位点, 提供额外的赝电容。从图3(d)可见:N1s分峰图可 解卷积出4个特征峰,分别为Pyridinic-N(398.8 eV), Pyrrolic-N(399.9 eV), Graphitic-N(401.3 eV) 和 Oxidized-N(403 eV);由于 Pyridinic-N 形成氮原 子占据边缘部分的碳结构,能与质子相结合,从而提 高赝电容;Graphitic-N是氮原子取代类石墨层状结 构的中心碳原子而形成的,能够提高多孔碳材料的 导电性;而氮的加入可以提高碳材料的润湿性和亲 水性,从而增加离子的存储及活性表面。

2.4 电化学性能分析

图 4 为 C、PC 和 PC_N的 CV、CP 及 EIS 测试曲 线。从图 4(a)可见:在 50 mV·s⁻¹下,C 材料的 CV 曲 线呈近似矩形的闭环曲线,表明在碳中双电层电容 行为的电容占主导;而引入熔盐制备的PC材料的 CV曲线也表现出近矩形的闭环曲线,其闭环面积 比C材料的大,说明其电容要更高,这是因为熔盐的 引入,使多孔碳中产生了大量的微孔,贡献了大量的 电容;PC在-1.0V左右有一个氧化还原的小驼 峰,说明还有基于氧化还原反应的赝电容,其来自于 表面的含氧基团。从图4(b)可见:在1A·g⁻¹下,C 材料和PC材料的CP曲线均呈对称的三角形形状, C材料的充电时间为71s、放电时间为79s,而PC的 充电时间为148s、放电时间为154s,PC的充放电时 间远比C的高;通过计算得知,C在1A·g⁻¹电流密度 下的比电容为70.8 F·g⁻¹, 而 PC 达 149.9 F·g⁻¹, PC 的比电容远远比C的高,这得益于微孔和中孔对电 容的贡献。从图4(c)可见:引入熔盐制备的PC材 料的 EIS 曲线的半圆半径比 C 材料的小,说明其等 效串联电阻更小,性能更优良;C材料的欧姆接触电 $\mathbb{I}(R_s)$ 为0.4 Ω 、电荷转移电阻(R_{ct})为25.6 Ω ,而PC 的 R_s 为 0.5Ω 、 R_{ct} 为 13.5Ω ,二者的 R_s 都很小,说明 导电性良好,在制备时引入熔盐后二者R_{ct}小了接近 10 Ω,也证实了多孔碳的碳片交联褶皱与中孔等因 素有利于离子的传输和扩散,从而降低了电荷转移 电阻,提升了超级电容器的性能。从图4(d)可见:



(a)—CV diagram of C and CP;(b)—CP diagram of C and CP;(c)—EIS diagram of C and CP;(d)—CV diagram of PC and PC_N;(e)—CP diagram of PC and PC_N;(f)—EIS diagram of PC and PC_N.

图 4 C、PC 和 PC_N的 CV、CP 及 EIS 测试

Figure 4 CV, CP and EIS test maps of C, PC and PC_N

在50 mV·s⁻¹下,在加入尿素后制备的PC_N材料很好 地掺杂了氮元素,其CV曲线的闭环面积比PC大, 电容更高,这是由于在PC_N制备过程中加入尿素,表 面崎岖的褶皱和大量的孔隙提供了大量的电容,氮 作为强电负性元素掺杂进多孔碳材料中,与碳原子 形成的化学键能够提升电导率,从而使PC_N性能得 到提升;在一1.0V时,PCN存在比PC大一点的氧化 还原驼峰,说明Pyridinic-N提供了一部分的赝电容。 从图 4(e)可见,在1 A·g⁻¹ 电流密度下, PC_N的充电 时间为195 s、放电时间为213 s,比电容为204.4 F· g⁻¹,比PC高了30%左右,这是由于氮元素的引入 形成了丰富的含氮官能团,从而形成活性表面,促进 了固液界面之间的传输。从图4(f)的EIS曲线可 见,PC_N的阻抗比PC更小、性能更优良,其中PC_N材 料的 R_s 为0.45 Ω 、 R_{ct} 为3.1 Ω ,说明其导电性良好, 这是由于强电负性元素氮的引入,增加了表面的活 性位点、电导率等,降低了固液界面的传输阻力,从 而降低了电荷转移电阻,提升了超级电容器的性能。

3 结论

本文提出了一种绿色可行的一步合成策略,用 花瓣和尿素分子制备了氮掺杂的多孔碳材料。与未 掺杂的多孔碳材料相比,氮掺杂的多孔碳材料微观 结构复杂、碳片相互交联,存在着丰富的孔结构,氮 元素均匀地掺杂进多孔碳中,提高了多孔碳材料的 比电容、导电性及表面活性位点数,同时降低了固液 界面的传输阻力。氮掺杂的多孔碳材料的比表面积 高达 633.6 m²·g⁻¹、比电容为 204.4 F·g⁻¹,比未掺杂 的多孔碳材料提高了接近 30%,可应用于高性能的 超级电容器中。

参考文献:

- PARSIMEHR H, EHSANI A, PAYAM S A. Electrochemical energy storage electrodes from rice biochar[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, 907:164536.
- [2] WEI F, ZHANG H, WANG J, et al. N, S co-doped porous carbons with well-developed pores for supercapacitor and zinc ion hybrid capacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 907: 164536.
- [3] NING K, ZHAO G, LIU H, et al. N and S co-doped 3D hierarchical porous carbon as high-performance electrode material for supercapacitors [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 126: 109080.
- [4] CHEN Huaxia, LU Xingyu, WANG Haihua, et al. Controllable fabrication of nitrogen-doped porous nanocarbons for high-performance supercapacitors via

supramolecular modulation strategy [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 49: 348-357.

- [5] 邱美佳,孙鹏,麦文杰.全纤维基柔性非对称超级电容器的构建与性能研究[J].材料研究与应用,2022,16
 (4):528-536.
- [6] 赵悦,张海燕,陈建飞,等.三维碗状结构CoS₂/C复合 材料的制备及其在超级电容器中的应用[J].材料研究 与应用,2020,14(1):19-25,30.
- [7] WU Zhenyu, XU Shilong, YAN Qiangqiang, et al. Transition metal-assisted carbonization of small organic molecules toward functional carbon materials [J]. Science Advances, 2018, 4(7): eaat0788.
- [8] 赵广震, 宁珂, 史慧敏, 等. ZIF-8 衍生柔性多孔炭材料 的制备及其电容性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(4):537-545.
- [9] DENG X, ZHAO B, ZHU L, et al. Molten salt synthesis of nitrogen-doped carbon withhierarchical pore structures for use as high-performance electrodes in supercapacitors [J].Carbon, 2015, 93: 48-58.
- [10] LIU Xiaofeng, GIORDANO C, ANTONIETTI M. A facile molten-salt route to graphene synthesis [J]. Small, 2014, 10(1): 193-200.
- [11] ZHANG Yu, LIN Li, XIANG Yinger, et al. High sulfur-doped hard carbon with advanced potassium storage capacity via a molten salt method [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(27): 30431-30437.
- [12] WANG Cunjing, WU Dapeng, WANG Hongju, et al. A green and scalable route to yield porous carbon sheets from biomass for supercapacitors with high capacity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6 (3): 1244-1254.
- [13] ANTONIETTI M, FECHLER N, FELLINGER T P. Carbon aerogels and monoliths: Control of porosity and nanoarchitecture via sol-gel routes [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 196-210.
- [14] KIM T, JUNG G, YOO S, et al. Activated graphenebased carbons as supercapacitor electrodes with macroand mesopores [J]. ACS Nano, 2013, 7 (8): 6899-6905.
- [15] WHITE R J, BUDARIN V, LUQUE R, et al. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(12): 3401-3418
- [16] INAGAKI M, KONNO H, TANAIKE O. Carbon materials for electrochemical capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(24): 7880-7903.
- [17] TANG M M, BACON R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis [J]. Carbon, 1964, 2(3): 211-220.

Preparation and Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials Derived from Biomass Petals

LIU Baoping, ZENG Huilong, YANG Rui, LI Zheng, LUO Wen*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Porous carbon materials are considered an ideal material for supercapacitors due to their large specific surface area, controllable pore size distribution, and excellent electrical conductivity. In this paper, nitrogen-doped porous carbon materials were prepared from biomass (petals) and urea molecules in one step based on the molten salt strategy. The results show that the synthesized porous carbon material has abundant micropores and mesoporous, with a large specific surface area of 633.6 m²· g^{-1} . The nitrogen is uniformly doped into the porous carbon, which not only increases the active sites, surface polarity, and electrical conductivity of the porous carbon surface, but also improves the specific capacitance and the ion transport ability of the porous carbon surface the electrical resistance. The specific capacitance of nitrogen-doped porous carbon is 204.4 F·g⁻¹ at a current density of 1 A·g⁻¹, while that of undoped porous carbon is only 149.9 F·g⁻¹. This work provides a green and efficient synthesis strategy for nitrogen-doped porous carbon materials, which can be used in the field of supercapacitors.

Keywords: porous carbon; molten salt; doping; supercapacitor; biomass

(学术编辑:宋琛)