

文章编号:1673-9981(2010)04-0260-05

球形富氮炭材料的制备及其电化学性能*

周天祥, 周双莉, 邹武俊, 莫珊珊, 夏南南, 袁定胜

(暨南大学化学系, 纳米化学研究所, 广东 广州 510632)

摘要:以吡咯为单体、 FeCl_3 为氧化剂, 通过低温水热法制备出球形聚吡咯(PPy), 然后将 PPy 在 N_2 保护下直接炭化获得球形富氮炭材料(SC). 借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、元素分析及 N_2 吸附-脱附对产物进行了表征. 电化学测试结果显示, SC 电极在 6.0 mol/L KOH 的电解液中、-0.9~0.1 V 的电势范围内具有良好的电容行为, 比电容高达 235 F/g.

关键词:炭材料; 聚吡咯; 超级电容器

中图分类号: TM531

文献标识码: A

近年来, 超级电容器由于具有高的功率输出和能量密度而倍受关注, 同时还具有循环寿命长、充放电时间短和高的充放电效率等优点, 因此常被当作潜在的高功率电源, 有望应用于电动汽车、数字通讯设备等领域^[1-3]. 众所周知, 影响超级电容器性能的决定性因素是电极材料. 一般用作超级电容器的电极材料主要包括炭材料、金属氧化物和导电聚合物等, 而研究最早且技术最成熟的是炭材料. 炭材料电极具有较大比表面, 优良的导热和导电性能等优点, 其密度低, 抗化学腐蚀性能好, 热膨胀系数小, 能够储存较多的能量, 快速充放电, 是一种理想的双层电极材料. 为此, 制备价格低廉、理化性质稳定的多孔炭材料成了许多研究者共同的心愿. 现如今, 许多研究者为了制备用作超级电容器的富氮炭材料做出了很大的努力^[4-6]. Kim 等通过对炭材料进行氮化获得氮掺杂的介孔炭材料, 其比电容高达 182 F/g^[7]. Li 等制备了富氮介孔炭球, 电化学结果显示其比电容为 211 F/g^[8]. 本文采用吡咯为单体、 FeCl_3 为氧化剂, 通过低温水热法制备出球形聚吡咯, 然后将制得的聚吡咯在 N_2 保护下直接炭化得到球形富氮炭材料, 并考察了其在 6.0 mol/L KOH 电解液中的电化学性能.

1 实验部分

1.1 球形炭材料的制备

将 1.5 mmol 吡咯(Py)和 0.27 g 对苯磺酸钠(TsONa)溶于 20 mL 去离子水中, 室温搅拌 5 min, 向混合溶液中再滴加 17 mL、0.3 mol/L FeCl_3 溶液. 继续搅拌 10 min 后, 转入聚四氟乙烯内衬反应釜中, 120 °C 下恒温 22 h, 开釜, 过滤, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤, 再在 60 °C 真空干燥 6 h, 得到球形聚吡咯(PPy). 最后将获得 PPy 在 700 °C、 N_2 保护下炭化 2 h, 得到球形炭材料(SC).

1.2 球形炭材料的表征

X 射线衍射分析是在 MSAL-XD2 型全自动 X-射线粉末衍射仪(Cu K_α , $\lambda=0.154056$ nm, 40 kV, 20 mA)上完成的; 利用 SEM-XL30S 扫描电子显微镜对材料进行形貌分析; 比表面积孔径分布分析采用 TriStar 3000 比表面积孔径分布分析仪; 采用傅里叶红外光谱仪(6700 FT-IR)表征材料的表面官能团结构.

1.3 电极的制备及电化学性能测试

称 4 mg SC 样品, 以 SC、炭黑和 5% PTFE 为

收稿日期:2010-10-18

* 基金项目:国家自然科学基金项目(20876067); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(21609203)

作者简介:周天祥(1983—), 男, 江西余干人, 硕士研究生.

原料,按其质量比为 75 : 15 : 10 配成浆料,涂沫到 12 mm×16 mm 的泡沫镍集流体上,在 35 MPa 的压力下压成三明治状. 电化学表征在 CHI600B 电化学工作站上进行,以镍箔片作为辅助电极,汞-氧化汞电极为参比电极及上述制作的 SC 电极为工作电极,组成标准三电极体系,在 6.0 mol/L KOH 电解液中,采用循环伏安法和计时电位法在 -0.9~0.1 V 的范围内,进行电化学性能测试.

2 结果与讨论

图 1 为 PPy 和 SC 的 XRD 图. 从图 1(a)中明显可以看出,XRD 曲线在 26°处出现一个宽峰,这与 PPy 链间的层状有序结构有关^[9]. 在图 1(b)中,24.6°和 43.8°处存在两个衍射峰,分别对应于六方石墨化碳的(002)和(101)晶面,同时 24.6°处的宽峰证明了 SC 为无定型碳材料^[10]. 由元素分析得知,SC 中碳、氢、氧、氮的质量分数分别为 57.87%, 0.73%, 21.84%和 19.56%.

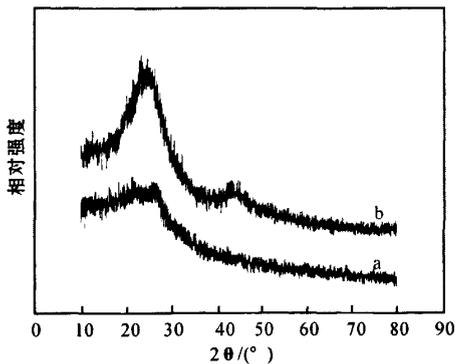


图 1 PPy (a)和 SC (b)的 XRD 图

采用扫描电镜图(SEM)对 PPy 和 SC 进行形貌分析,结果如图 2 所示. 从图 2(a)可看出,PPy 的形貌是均一的球形,大小为 200 nm 左右. 图 2(b)显示 PPy 在 700 °C、N₂ 保护下炭化后得到的炭材料的 SEM 图,图中明显可以看出 SC 基本上保持了前躯体 PPy 的原有形貌.

SC 的 N₂ 等温吸脱附曲线如图 3 所示. 根据 BDDT 分类标准,SC 的 N₂ 吸附曲线走向属于第 I 类曲线,说明样品中有微孔和中孔存在,孔径分布不

规则,吸附作用属于单分子层的化学吸附. 在低压区,吸附曲线迅速上升,发生微孔内吸附;在平坦区发生外表面吸附;在相对压力为 $P/P_0=0.9\sim 0.993$ 时,由于微粒间存在缝隙,等温线又迅速上升,这是在大孔中发生吸附. 同时其吸附容量很小,说明 SC 的比表面积较小,测得其值为 564 m²/g,平均孔径大小为 8 nm 左右. 图 4 是 PPy 和 SC 的红外光谱图. 由图 4(a)可知,PPy 在 3434 cm⁻¹、1631 cm⁻¹ 左右的特征吸收峰分别对应于 N—H 及 C=C 的伸缩振动峰;1537 cm⁻¹、1452 cm⁻¹ 左右的吸收峰为本征态的 PPy 的特征峰,分别是由吡咯环的对称和不对称伸缩振动引起的;1298 cm⁻¹、1091 cm⁻¹ 和 1032 cm⁻¹ 左右的吸收峰都是 =C—H 的面内弯曲振动峰,965 cm⁻¹ 处的吸收峰是 C—C 面外弯曲振动峰,885 cm⁻¹、769 cm⁻¹ 处的吸收峰是吡咯环上 C—H 的面外弯曲振动峰^[11],在 1153 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于磺酸根离子中的 S=O 的伸缩振动峰,说明是一种掺杂态的 PPy^[12]. PPy 在 700 °C 炭化后,N 杂原子大量挥发. SC 在 3422 cm⁻¹ 和 1616 cm⁻¹ 左右的特征吸收峰对应于 N—H 及 C=C 的伸缩振动峰;1279 cm⁻¹ 处的吸收峰是 =C—H 的面内弯曲振动峰,如图 4(b)所示.

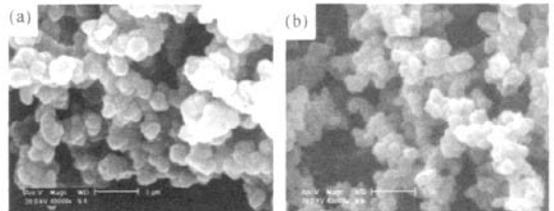


图 2 PPy (a)和 SC (b)的扫描电镜图

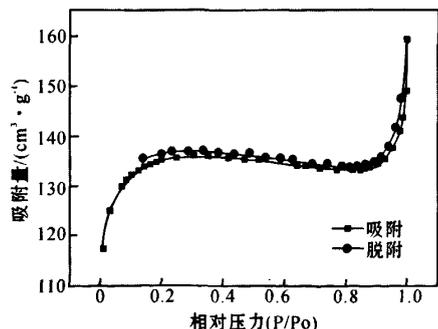


图 3 SC 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

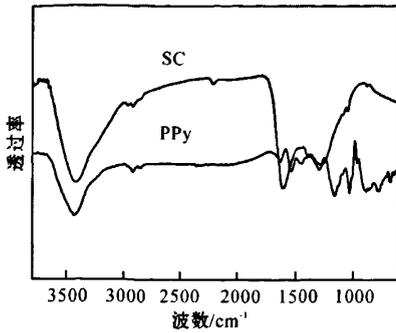


图4 PPY和SC的红外光谱图

图5为SC在6.0 mol/L KOH电解液中、电势范围为-0.9~0.1 V、扫描速率为5 mV/s时的循环伏安曲线。由图5可知,在循环曲线的端电势附近,峰电势电流曲线斜率近乎垂直,这表明电解液在孔道中的传导形成的欧姆电阻没有影响到双电层的形成,即SC具有良好的传导率,等效串联电阻较小,其功率密度也就相应较高。理想双电层电极材料的循环伏安曲线类似矩形形状,而图中该炭材料的循环伏安曲线偏离矩形形状,可能是由于炭材料表面具有氮、氧等杂原子造成的(已由元素分析和红外图谱所证实)。因为在充放电过程中氮杂原子能够发生赝电容反应,而此赝电容反应与金属氧化物产生的氧化还原反应不同,它不存在氧化、还原峰电流。

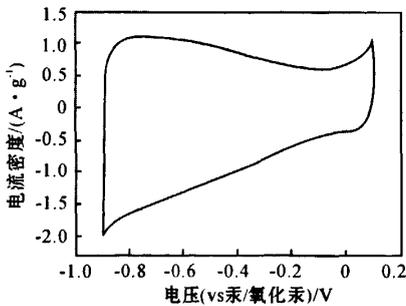


图5 SC在6.0 mol/L KOH电解液中扫描速率为5 mV/s的循环伏安曲线

图6是SC在6.0 mol/L KOH电解液中、不同电流密度下的恒电流充放电曲线图。恒电流充放电测试实质上是反映材料的电荷储存能力。图6显示,SC的充放电曲线明显呈三角形对称性分布,极间电压呈线性变化,进一步证明SC是一种典型的双电层电容材料。表1给出了SC在6.0 mol/L KOH电

解液中运用恒流充放电来求算的比电容^[13];

$$C_m = \frac{it_d}{m \Delta V} \quad (1)$$

式(1)中: C_m —质量比电容, i —充放电电流, t_d —放电时间(s), ΔV —电势窗口, m —单电极上活性炭的质量。从表1可看出,在低电流密度(0.2 A/g)条件下进行充放电,电解液能充分浸入中孔炭材料内部,得到最大比电容。随着电流密度的增加,电解液在材料孔道中传递内阻增大,从而导致材料的比电容下降。当电流密度为0.2 A/g时,CS的比电容高达235 F/g。

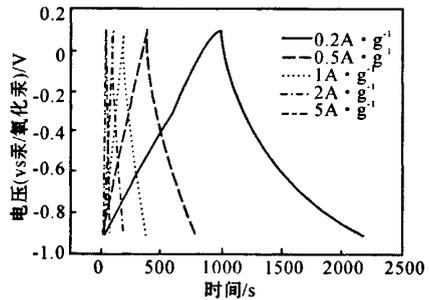


图6 SC在6.0 mol/L KOH电解液中不同电流密度下的恒电流充放电曲线

表1 SC在6.0 mol/L KOH电解液中运用恒电流充放电测得的比电容

电流密度/(A · g ⁻¹)	0.2	0.5	1	2	5
比电容/(F · g ⁻¹)	235	197	186	176	165

3 结论

以吡咯为单体、FeCl₃为氧化剂,通过低温水热法制备出球形聚吡咯,再在N₂保护下直接炭化获得富氮球形炭材料。通过一系列表征得出,SC是粒径大小为200 nm左右的球形纳米粒子,其比表面积为564 m²/g,平均孔径大小为8 nm。电化学性能测试结果显示,SC电极在6.0 mol/L KOH的电解液中比电容可高达235 F/g。表明该种材料是一种较理想的超级电容器电极材料。

参考文献:

[1] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon prop-

- erties and their role in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157: 11-27.
- [2] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nature*, 2005, 4: 366-377.
- [3] FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors[J]. *Carbon*, 2001, 39: 937-950.
- [4] FRACKOWIAK E, LOTA G, MACHNIKOWSKI J, et al. Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content [J]. *Electrochimica*, 2006, 51: 2209-2214.
- [5] KODAMA M, YAMASHITA J, SONEDA Y, et al. Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam[J]. *Carbon*, 2007, 45: 1105-1136.
- [6] JIANG J H, GAO Q M, XIA K S, et al. Enhanced electrical capacitance of porous carbons by nitrogen enrichment and control of the pore structure[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 118: 28-34.
- [7] KIM N D, KIM W, JOO J B, et al. Electrochemical capacitor performance of N-doped mesoporous carbons prepared by ammoxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180: 671-675.
- [8] LI W R, CHEN D H, LI Z, et al. Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 569-573.
- [9] 徐冠军, 钟文斌, 陈宪宏, 等. 聚吡咯纳米线的合成及形貌表征[J]. *北京化工大学学报*, 2007, 34 (5): 518-522.
- [10] CHEN J X, XIA N N, ZHOU T X, et al. Mesoporous carbon spheres: synthesis, characterization and supercapacitance[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2009, 4: 1063-1073.
- [11] DING L, HAO C, ZHANG X J, et al. Carbon nanofiber doped polypyrrole nanoscaffold for electrochemical monitoring of cell adhesion and proliferation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: 760-763.
- [12] MOKRANE S, MAKHLOUFI L, ALONSO-VANTE N. Electrochemistry of platinum nanoparticles supported in polypyrrole (PPy)/C composite materials [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12: 569-574.
- [13] ZHEN L P, WANG Y, WANG X Y, et al. The preparation and performance of calcium carbide-derived carbon/polyaniline composite electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 1747-1752.

The preparation of spherical nitrogen-enriched carbon material and its electrochemical performance

ZHOU Tian-xiang, ZHOU Shuang-li, ZOU Wu-jun, MO Shan-shan, XIA Nan-nan, YUAN Ding-sheng
(Department of Chemistry and Institute of Nanochemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A spherical polypyrrole was synthesized using as pyrrole monomer and FeCl_3 as oxidant via a low temperature hydrothermal method, and then the polypyrrole was directly carbonized to prepare a spherical nitrogen-enriched carbon material (SC) at the atmosphere of N_2 . The samples were characterized by X-ray (XRD), scan electron microscopy (SEM), FT-IR spectrometer (FT-IR), element analysis and N_2 adsorption-desorption. The electrochemical measurement revealed the SC electrode exhibited good capacitance behavior in 6.0 mol/L KOH aqueous electrolyte from -0.9 to 0.1 V, and its specific capacitance reached as high as 235 F/g.

Key words: carbon materials; polypyrrole; supercapacitor