

表面官能团化增强碳纳米笼超级电容器性能

夏婧竹¹ 王立伟¹ 胡仁之¹ 赵 进¹ 赖红伟¹ 杨立军¹ 王喜章^{*,1,2} 胡 征^{1,2}

(¹ 介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京, 210093)

(² 南京大学(苏州)高新技术研究院, 苏州 215123)

摘要: 以具有多级孔结构、高比表面积、良好导电性等特征的碳纳米笼(CNCs)为前体, 采用硝酸氧化法在 CNCs 表面引入含氧官能团。以 CNCs 为超级电容器电极材料, 在相同电流密度下, 官能团化样品的比电容显著高于纯 CNCs; 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比电容最高可达到 $255 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比纯 CNCs 的 $188 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加了 34%, 这表明表面含氧官能团化能够显著提高 CNCs 的超级电容器比电容。在 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下, 硝酸氧化后 CNCs 的比电容保持在 $111 \sim 167 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明具有良好的耐大电流充放电性能。在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 10 000 圈后, CNC-6M 样品的比电容由 $196 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $176 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 样品的比电容仍保留 90%, 具有良好的循环稳定性。表面含氧官能团化 CNCs 所表现出的这种优异的超级电容器性能归因于 CNCs 的多尺度分级孔结构、高比表面积、良好的导电性、表面亲水性含氧官能团化带来的浸润性提高和引入的赝电容。

关键词: 碳纳米笼; 硝酸氧化; 亲水性官能团化; 超级电容器

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2099-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.289

Enhancement of Supercapacitor Performance of Carbon Nanocages by Surface Functionalization

XIA Jing-Zhu¹ WANG Li-Wei¹ HU Ren-Zhi¹ ZHAO Jin¹ LAI Hong-Wei¹

YANG Li-Jun¹ WANG Xi-Zhang^{*,1,2} HU Zheng^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(² High-Tech Research Institute of Nanjing University (Suzhou), Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Oxygen-containing functional groups can be introduced on the surface of carbon nanocages (CNCs) without damaging the skeleton structure. The functionalized CNCs were used as the electrode materials for supercapacitor. The specific capacitance of CNC-6M reached $255 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and increased 34% as compared to $188 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ of pristine CNC at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. At the same current density, the specific capacitance of the as-functionalized CNCs was significantly higher than that of pristine CNCs, namely, the surface functionalization for CNCs could obviously enhance the supercapacitors performance. Furthermore, at a high current density of $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance of as-oxidized CNCs still retained at a level of $111 \sim 167 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, i.e., they exhibited good resistance to high current charge and discharge. After 10 000 charging- discharging cycles at a current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the specific capacitance of CNC-6M only dropped from 196 to $176 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, i.e., the functionalized CNCs possessed good cycle stability. The excellent supercapacitor performance of the as-functionalized CNCs is ascribed to the hierarchical pore structure, high surface area, good electrical conductivity

收稿日期: 2014-04-18。收修改稿日期: 2014-06-03。

国家自然科学基金(No.51232003, 21173114, 21173115, 21203092), “973”项目(2013CB932902), 江苏省科技支撑项目(No.BE2012159), 苏州市科技发展计划项目(No.ZXC2013025)资助。

*通讯联系人。E-mail: wangxzh@nju.edu.cn, Tel. & Fax: 025-83593696

of CNCs as well as the improved wettability and pseudocapacitance derived from the oxygen-containing functional groups.

Key words: carbon nanocage; nitric acid; hydrophilic functional group; supercapacitor

随着化石能源的日益枯竭和环境问题的日益加重,新型能量存储技术的开发与应用得到迅速发展。超级电容器作为一种能量存储器件,具有功率密度高、循环寿命长、充放电速度快、成本低、环境友好等优点,在大功率电力系统、电动车、便携式电子器件等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。超级电容器通过电极表面快速的离子吸/脱附或快速可逆的法拉第反应存储电能,根据储能机理的不同,一般将超级电容器分为电化学双电层电容器(EDLC)和赝电容器(pseudo-capacitor)^[4]。超级电容器的核心是电极材料,一般而言,理想的电极材料应具有高的比表面积、良好的导电性、优异的电化学和机械稳定性、合适的孔道结构等特征^[5]。目前被研究的电极材料包括碳材料、过渡金属氧化物、导电聚合物等,其中碳材料因为具有理想超级电容器电极材料的多数特征而被广泛用做 EDLC 的电极材料^[6-7]。常用的碳材料包括活性炭、碳纳米管、介孔碳、石墨烯、碳纳米纤维等^[8],每种碳材料因其结构的不同而有其各自的优缺点,譬如,高比表面积的活性炭具有高的比电容,但因存在大量的微孔,不耐大电流充放电^[8]。最近,我们制备出一种新型的具有介孔结构、高比表面积、良好导电性等特点的碳纳米笼(carbon nanocage, CNC)材料,用作超级电容器电极材料表现出优异的 EDLC 性能^[9]。通常,通过在碳材料表面引入亲水性官能团,可以提高碳材料浸润性和/或引入赝电容,进而提升超级电容器的性能^[10-12]。本工作以 CNC 为原料,采用硝酸氧化法在 CNCs 表面引入亲水性含氧官能团,硝酸氧化后 CNCs 用作 EDLCs 的电极材料表现出显著优于纯 CNCs 的电容的性能。

1 实验部分

1.1 材料制备

碳纳米笼(CNCs)是采用原位氧化镁模板法、以苯为前驱、在 800 °C 下合成的,详见文献^[9]。将 60 mg CNCs 分别置于浓度为 1、3、6 mol·L⁻¹ 和 65wt%(市售浓硝酸)的硝酸溶液中,在 60 °C 下加热回流 2 h。过滤、用去离子水反复洗涤以去除残余的硝酸,在 80 °C 下干燥 12 h,所得材料被依次标记为 CNC-

1M、CNC-3M、CNC-6M、CNC-65%。

1.2 电极制备

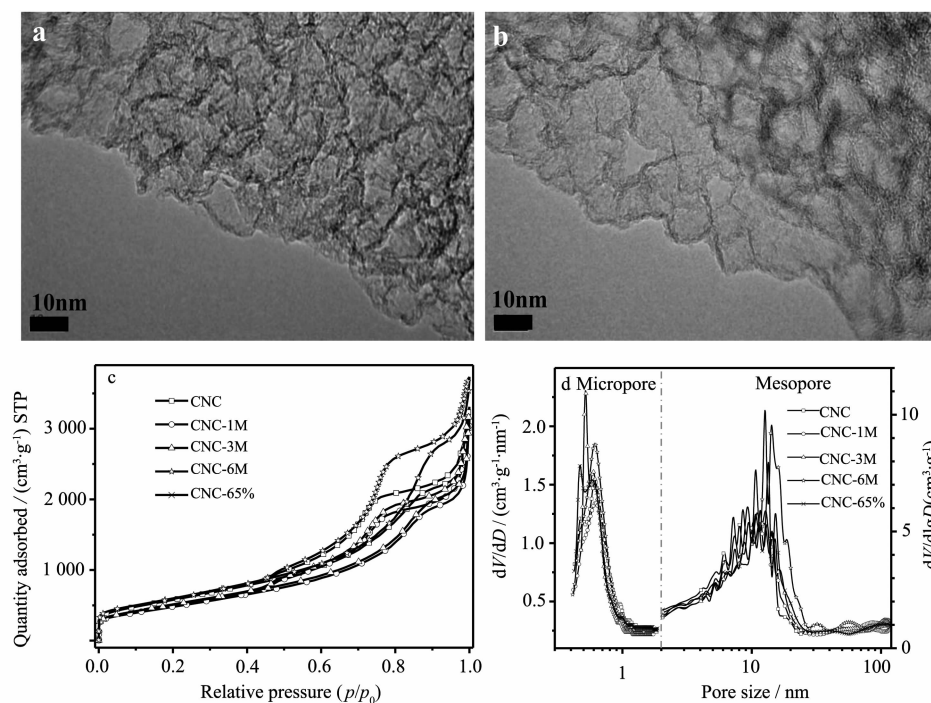
将 2 mg 硝酸处理前后的 5 种 CNCs 与 0.8 mL 水、0.2 mL 乙醇、1 mL 聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethene, PTFE)水溶液(5wt%, Alfa Aesar)混合,超声处理 1 h,用微量注射器取 10 μL 混合液逐滴滴加于玻碳电极(直径为 3 mm)表面,自然风干,备用。

1.3 结构与电化学性能表征

采用透射电镜(TEM, JEM-2100, JEOL, 操作电压 200 kV)对硝酸处理前后碳笼样品的结构进行表征。采用氮气吸附脱附仪(Surfer Gas Adsorption Porosimeter, Thermo Fisher Scientific)液氮(77 K)测定其吸附脱附等温线、BET 比表面积,孔体积(Gurvich 法)是在相对压力(p/p_0)为 0.97 时的数据,介孔和大孔的孔分布由 BJH 法计算吸附支曲线得到,微孔的孔分布由 Horvath-Kawazoe 方法计算得到(相对压力(p/p_0)范围从 0 到 0.15,势函数为 Nitrogen on Graphite@77.3 K)^[13]。采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker V70)对硝酸氧化前后样品表面官能团进行表征,使用 KBr 压片法将约 0.10 mg 上述材料与 50.0 mg KBr(光谱纯,国药集团化学试剂有限公司)研细后压成薄片。采用 X-射线光电子能谱分析仪(XPS, PHI 5000 VersaProbe, ULVAC-PHI)对样品的表面化学组成进行表征。以硝酸处理前后的 5 种 CNCs 为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂电极为对电极组成三电极体系,在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 电解液中用 VMP3(Bio-Logic SAS)电化学工作站进行电化学测试。体相电导率是采用四线法通过 Keithley6430 亚 fA 程控源表测量的,用 3 MPa 压强将样品压缩成直径 6 mm 圆柱体。

2 结果与讨论

原始 CNCs 和硝酸氧化后 CNC-6M 样品的透射电子显微镜(TEM)结果(图 1a, b)表明 CNC-6M 样品的笼状结构与原始 CNCs 相比未发生明显变化,笼壁保持完整,可见在硝酸氧化处理后并未破坏纳米笼的骨架结构。硝酸氧化前后 5 个 CNCs 样品的氮



a, b) TEM images of CNC and CNC-6M, c, d) plots of N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions

图1 硝酸氧化前后 CNCs 样品结构表征结果

Fig.1 Structure characterization for CNCs before and after treatment by HNO_3

气吸附脱附等温线(图 1c)均为典型的 IV 型吸脱附曲线,说明这些 CNCs 具有显著的介孔特征。从图 1d 的孔径分布图可知,这些样品都含有大量孔径集中在约 0.4~1.0 nm 的微孔、4~25 nm 的介孔和大于 50 nm 的大孔,其中介孔来自于纳米笼的空腔及其堆积结构^[9]、大孔来自于堆积结构,这种包含微孔、介孔和大孔的多尺度分级孔结构应有助于电解液的传输^[14]。值得注意的是,硝酸氧化前后 CNCs 样品的孔分布变化不大,这说明硝酸氧化并未破坏纳米笼的结构,与图 1a, b 的 TEM 观察结果是一致的。CNC、CNC-1M、CNC-3M、CNC-6M 和 CNC-65% 样品的比表面积依次为 2 119、1 772、1 882、2 188、2 107

$m^2 \cdot g^{-1}$ (见表 1),可见其均具有高的比表面积。相应的体相电导率分别为 77.12、8.72、6.17、2.23、2.43 $S \cdot m^{-1}$ (见表 1),尽管硝酸氧化后 CNCs 的电导率较纯 CNCs 下降了一个数量级、且随硝酸浓度的增加其电导率呈下降趋势,但氧化后的样品依然具有良好的导电性。因此,硝酸氧化后 CNCs 样品仍然保持理想 EDLC 电极材料所要求的多级孔结构、高比表面积和良好的导电性等特征,具备成为优良 EDLC 电极材料的基本条件。

从 FTIR 光谱图(图 2a)可以看到,氧化后的 CNCs 在 3 430、1 730、1 570、1 150 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,分别对应于 O-H、-CO₂H、-CO₂⁻和 C-O 伸

表 1 硝酸氧化前后 CNCs 样品的比表面积、孔体积、C 和 O 元素含量(XPS)及电导率

Table 1 Specific surface area (BET), pore volume, C and O contents from XPS, and the conductivity of the CNC samples before and after treatment by HNO_3

Sample	Surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Elemental content / at%		Conductivity / ($S \cdot m^{-1}$)
			C	O	
CNC	2 119	3.65	96.75	3.25	77.12
CNC-1M	1 772	3.22	95.86	4.14	8.72
CNC-3M	1 882	3.40	92.22	7.78	6.17
CNC-6M	2 188	4.74	92.18	7.82	2.23
CNC-65%	2 107	3.68	89.56	10.44	2.43

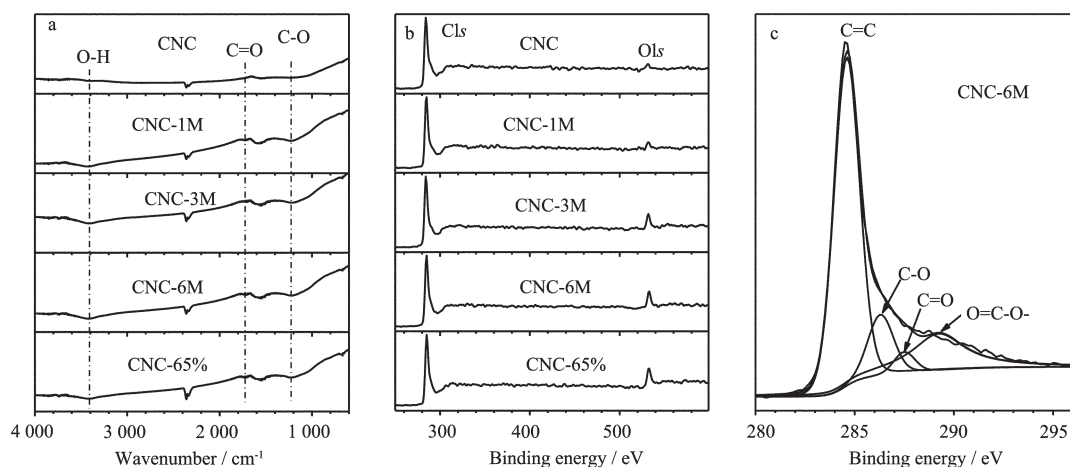


图 2 硝酸氧化前后 5 个 CNCs 样品的红外光谱和 XPS 谱图

Fig.1 a) FTIR spectra, b) Survey spectra of the five samples, normalized by the intensity of C1s peak, c) deconvolution spectra of XPS C1s for CNC-6M sample

缩振动^[15], 这表明硝酸氧化后在 CNCs 表面引入了含氧官能团。图 2b 的 XPS 全谱中 O1s 峰的强度随着硝酸浓度增加而不断增强, CNC、CNC-1M、CNC-3M、CNC-6M 和 CNC-65% 样品的氧原子含量依次为 3.25at%、4.14at%、7.78at%、7.82at% 和 10.44at% (见表 1), 这表明经硝酸氧化后 CNCs 表面引入了大量的含氧官能团、随硝酸浓度增加表面含氧官能团数量增加。CNC-6M 样品的 XPS C1s 谱分峰拟合后的结合能依次为 284.6、286.3、287.5 和 289.0 eV (图 2c), 对应于 C=C、C-O、C=O 和 O-C=O^[11]。结合 FTIR 结果可知, CNCs 表面含氧官能团可归属为羟基、羰基、羧基等^[11,16]。文献报道, 碳材料的表面有亲水性和电化学活性的含氧官能团主要有: 邻二酮基、烯酮基、酚羟基、羧基、醇羟基、邻二酚基、内酯基等^[17]。因此, CNCs 表面的这些含氧官能团应有助于提高 CNCs 的表面浸润性和/或引入赝电容, 进而提高其比电容^[10-11,12]。

图 3a, b 中纯 CNC 和 CNC-6M 样品的循环伏安 (CV) 曲线均呈良好的矩形形状, 显示其具有典型的电化学双电层电容器特征。CNC-6M 样品的 CV 曲线有明显的一对氧化还原峰, 这可归因于表面含氧官能团的氧化还原反应, 即官能团的引入产生了赝电容。由图 3c 在 1 A·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线计算出 CNCs、CNC-1M、CNC-3M、CNC-6M 和 CNC-65% 的比电容依次为 188、213、239、255 和 233 F·g⁻¹, 相比于纯 CNCs, 硝酸处理后 4 个 CNCs 样品的比电容均显著增大, 其中 CNC-6M 样品比电容增大

了约 34 %。相应的单位面积比电容 (capacitances per surface area, C_{SA}) 依次为 8.87、12.02、12.70、11.65、11.06 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 可见氧化后 CNCs 的 C_{SA} 均显著大于纯 CNCs, 这种单位面积比电容值的显著提高可归因于在 CNCs 表面引入含氧官能团后表面浸润性的提高和赝电容的引入^[10-12]; 但随着含氧官能团的增多 CNCs 的导电性变差, 二者的共同作用导致单位质量比电容和单位面积比电容都呈先增大后减小的趋势。由图 3d 的电流密度对比电容图可知, 随电流密度增加, 这些样品的比电容均有不同程度的下降; 在相同电流密度下, 氧化后样品的比电容均显著高于纯 CNCs; 值得注意的是, 在 100 A·g⁻¹ 的大电流密度下, 其比电容依然保持在 111、167、111、124、151 F·g⁻¹, 即这些 CNCs 具有良好的耐大电流充放电性能。在 10 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 10 000 圈后 (图 3e), CNC-6M 样品的比电容由 196 F·g⁻¹ 下降到 176 F·g⁻¹, 仅降低约 10%, 表明其具有很好的循环稳定性。这种耐大电流充放电性能和优异的循环稳定性源于 CNCs 的多尺度分级孔结构、高比表面积、良好的导电性、优异的材料结构稳定性。

电化学阻抗谱 (EIS) 是研究电极/电解质界面发生的电化学过程的最有力工具之一, 在超级电容器研究中获得电荷传输阻抗和 Warburg 阻抗等参数^[9]。从图 3f 的 Nyquist 图可知, 硝酸氧化后 CNCs 样品的高频区代表电荷传输阻抗的半圆直径均小于纯 CNCs, 表明其电荷转移阻抗减小, 即表面的含氧官能团化有助于提高其离子传输性能; 随着硝酸

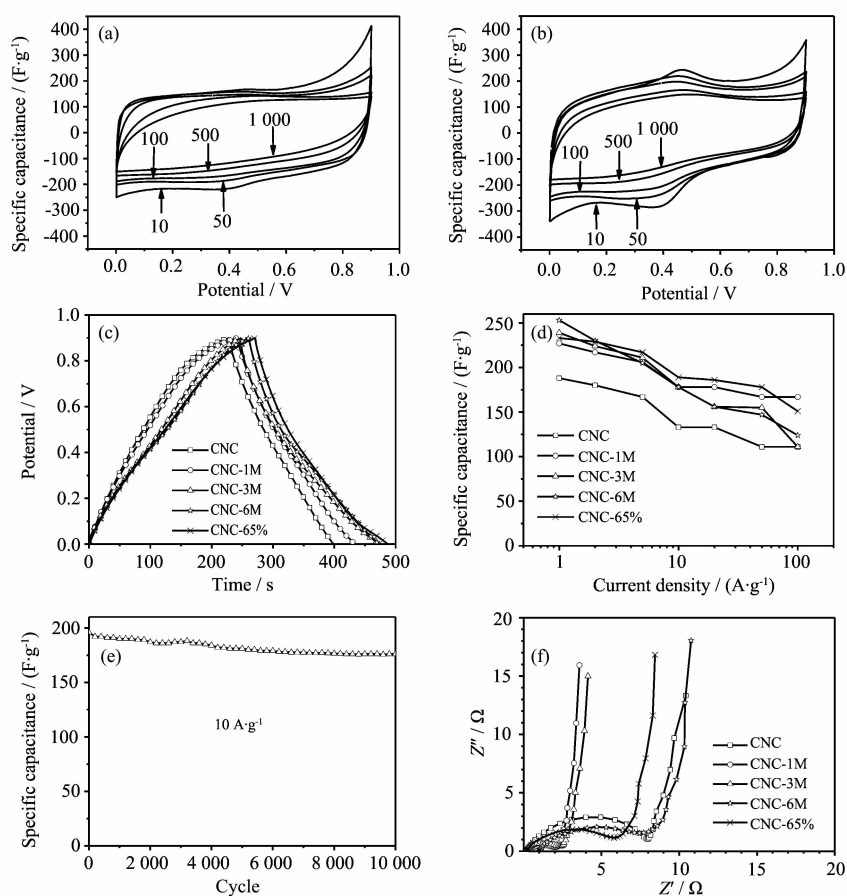


图3 硝酸氧化前后 CNCs 样品的电化学性能。a, b) 在不同扫速下纯 CNC 和 CNC-6M 样品的 CV 曲线图,扫速为 10, 50, 100, 500 和 1 000 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; c) 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下氧化前后 CNCs 样品的计时电位曲线图; d) 电流密度对比电容图, 电流密度为 1、2、5、10、20、50 和 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; e) 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸电解液中 CNC-6M 样品的循环性能图; f) CNCs 样品的 Nyquist 图,测试条件: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质,频率 $10^{-2} \sim 10^4 \text{ Hz}$

Fig.3 Electrochemical performances of the CNC samples before and after treatment by HNO_3 in a three-electrode system. a, b) Typical CV curves of CNCs and CNC-6M at the scan rates of 5, 10, 50, 100, 500, and $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. c) Chronopotentiometry (CP) curves of the CNCs at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. d) The curves of current density versus specific capacitances, came from the discharge curves of c, at the current densities of 1, 2, 5, 10, 20, 50, and $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. e) Cycling life plot of CNC-6M at a current density of $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution. f) Nyquist plot of the CNCs in the frequency range of 10^{-2} to 10^4 Hz in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution. All curves are recorded after 50 cycles of CV

浓度的增加,半圆直径增大,即电荷转移阻抗增大,这与表 1 中随着硝酸浓度增大 CNCs 的电导率呈减小趋势是一致的。低频区的直线段代表电解液中的离子在电极界面扩散引起的 Warburg 阻抗,硝酸氧化前后的 CNCs 均具有接近于理想电容器的 90° 相位角,硝酸氧化后 CNCs 的相位角比纯 CNCs 更接近于 90° ,即硝酸氧化后具有更好的扩散性能,这源于 CNCs 表面浸润性的提高。

上述结果表明,硝酸氧化法能够在保持 CNCs 的多尺度分级孔结构、高比表面积和良好的导电性等特征的情况下在其表面引入丰富的羟基、羰基、羧

基等含氧官能团,随硝酸浓度增加表面含氧官能团数量增加,这些含氧官能团有助于提高 CNCs 的表面浸润性和/或引入赝电容。这使表面官能团化的 CNCs 具有显著优于纯 CNCs 的超级电容器性能,如更高的比电容、更好的耐大电流充放电性能等。

3 结 论

以具有多尺度分级孔结构、高比表面积、良好导电性的 CNC 为前体,采用硝酸氧化法在 CNCs 表面引入含氧官能团,TEM 和孔分布结果表明硝酸氧化并未破坏纳米笼的骨架结构。以硝酸氧化前后

CNCs 用作 EDLCs 电极材料,在相同电流密度下,氧化后样品的比电容均显著高于纯 CNCs,其中在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,CNC-6M 样品比电容从纯 CNCs 的 $188 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $255 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (增大约 34%)。在 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下,硝酸氧化前后 CNCs 的比电容依然保持在 $111 \sim 167 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,表明这些 CNCs 具有良好的耐大电流充放电性能。在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 10 000 圈后,CNC-6M 样品的比电容由 $196 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $176 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,仅降低约 10%,可见其具有很好的循环稳定性。换言之,硝酸氧化后的 CNCs 表现出优异的超级电容器性能,这归因于 CNCs 的多尺度分级孔结构、高比表面积、良好的导电性、表面亲水性含氧官能团化带来的浸润性提高和引入的赝电容。

参考文献:

- [1] Choi N S, Chen Z H, Freunberger S A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:9994-10024
- [2] Liu C, Li F, Ma L P, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:28-62
- [3] SI Wei-Jiang(司维江), SUN Feng-Jiang(孙丰江), YUAN Xun (袁勋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(2):219-225
- [4] Xia K S, Gao Q M, Jiang J H, et al. *Carbon*, **2008**,**46**:1718-1726
- [5] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**: 3498-3502
- [6] Zhai Y P, Dou Y Q, Zhao D Y, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**: 4828-4850
- [7] Ye H, Cheng Y W, Hobson T, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10**: 2727-2733
- [8] Noked M, Soffer A, Aurbach D. *J. Solid State Electrochem.*, **2011**,**15**:1563-1578
- [9] Xie K, Qing X T, Wang X Z, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**: 347-352
- [10] Stein A, Wang Z Y, Fierke M A, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:265-293
- [11] Lang J W, Yan X B, Liu W W, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**204**:220-229
- [12] Qiao W M, Korai Y, Mochida I, et al. *Carbon*, **2002**,**40**:351-358
- [13] Horvath G, Kawazoe J. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1983**,**16**:470-475
- [14] Wang D W, Li F, Liu M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:373-376
- [15] Dean J A, Ed. *Langes Handbook of Chemistry (7.5 INFRARED SPECTROSCOPY)*. 15th Ed. New York: McGraw-Hill, Inc, **1999**.
- [16] Borgohain R, Li J C, Selegue J P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:15068-15075
- [17] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **1999**:189