

硼掺杂多孔炭球的制备及电化学性能研究

刘宇轩, 徐成凤, 呼延梓涵, 徐州, 罗沙*

东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2022年5月5日; 录用日期: 2022年6月2日; 发布日期: 2022年6月9日

摘要

本文以D-木糖为碳源、硼酸为掺杂剂、月桂酸钠为模板剂, 采用水热炭化法和CO₂活化法合成了硼掺杂多孔炭球, 考察了活化温度对多孔炭球结构和电化学性能的影响。研究表明, 当活化温度为700°C时, 多孔炭球的微孔比表面积和微孔比例最高, 分别为466.10 m²·g⁻¹和86.11%。大量的微孔结构能够为多孔炭球提供更多的电化学活性位点, 有利于电荷的储存和传输, 使其电化学性能显著提高。在三电极体系中电流密度为1 A·g⁻¹时, 其比电容为217 F·g⁻¹, 电流密度为5 A·g⁻¹时1000次充放电循环后, 其电容保持率仍为90%以上。

关键词

活化温度, 硼掺杂, 多孔炭球, 电化学

Preparation and Electrochemical Properties of Boron-Doped Porous Carbon Sphere

Yuxuan Liu, Chengfeng Xu, Zihan Huyan, Zhou Xu, Sha Luo*

College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

Received: May 5th, 2022; accepted: Jun. 2nd, 2022; published: Jun. 9th, 2022

Abstract

Boron-doped porous carbon spheres were synthesized by the hydrothermal method and CO₂ activation method using D-xylose as the carbon source, boric acid as the dopant and sodium laurate as the soft template. Effects of the activation temperature on the structure and electrochemical properties of porous carbon spheres were investigated. The research results showed that when the activation temperature was 700°C, the micropore specific surface area and micropore ratio of the

*通讯作者。

carbon spheres reached $446.10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and 86.11% respectively. Microporous structure could provide more active sites, which was beneficial to the charge storage and transport, and hence improve the electrochemical performance of the porous carbon spheres. In a three-electrode system, the carbon spheres treated at 700°C showed a high specific capacitance of $217 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and capacitance retention of 90% after 1000 cycles at a current density of $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

Keywords

Activation Temperature, Boron Doping, Porous Carbon Sphere, Electrochemistry

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超级电容器作为储存电能元器件, 具有功率密度高、使用寿命长的优点[1]。根据储能机理不同, 分为双电层电容器(EDLC)和赝电容电容器[2]。其中, 电极材料是影响双电层电容器性能的关键因素, 主要包括炭材料、金属氧化物和导电聚合物等[3]。

生物质炭材料, 具有发达的孔隙结构、较高的比表面积和稳定的物理化学活性[4], 常用于超级电容器的电极材料。但目前已报道的生物质炭电极仍存在微孔含量低、电化学活性差、导电能力弱和比电容低等问题[5]。通过硼原子掺杂, 可以改善炭材料表面化学活性, 使电解液在炭材料内部快速传输, 提高炭材料的导电性能[6]。同时采用 CO_2 物理活化, 可以提高炭材料的微孔比表面积和微孔比例, 增加炭材料中电化学活性位点, 为电荷储存提供更多场所, 使其电化学性能显著提高[7]。

本文以 D-木糖为碳源、硼酸为掺杂剂、月桂酸钠为模板剂, 采用水热炭化法和 CO_2 活化法制得硼掺杂多孔炭球, 重点考察了活化温度对多孔炭球结构和电化学性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

试剂: D-木糖, 月桂酸钠, 硼酸, 盐酸, 无水乙醇, 所有试剂均为分析纯。

仪器: 扫描电子显微镜(Apreo S HiVac, 美国 Thermo Scientific 公司), 透射电子显微镜(JEM-2100, 日本株式会社), X 射线衍射仪(D/MAX 2200, 日本株式会社), 拉曼光谱仪(Renishaw inVia, 英国 Renishaw 公司), 全自动比表面积及孔隙度分析仪(ASAP 2020, 美国 Micromeritics 公司), 电化学工作站(Solartron Analytical 1400A, 英国 Solartron Metrology 公司)。

2.2. 硼掺杂多孔炭球的制备

将 2.4 g D-木糖和 0.087 g 月桂酸钠溶解于 60 mL 去离子水中, 60°C 下搅拌 30 min 。加入 0.05 mL HCl (37%) 和 0.9275 g 硼酸, 继续搅拌 30 min 。将溶液转移至 100 mL 水热反应釜中, 于 160°C 反应 8 h , 冷却后收集黑色固体产物。经水洗、醇洗、干燥制得炭球前驱体, 命名为 BP_S 。将炭球前驱体在 N_2 气氛中于 25°C 保温 30 min , 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率分别升温至 600°C 、 700°C 和 800°C , 并保温 60 min , 然后将 N_2 换成 CO_2 , 继续保温 60 min , 冷却至室温后取出, 所得硼掺杂多孔炭球根据 CO_2 活化温度, 分别命名为 BPC_S-600 、 BPC_S-700 和 BPC_S-800 , 具体制备流程如图 1 所示。

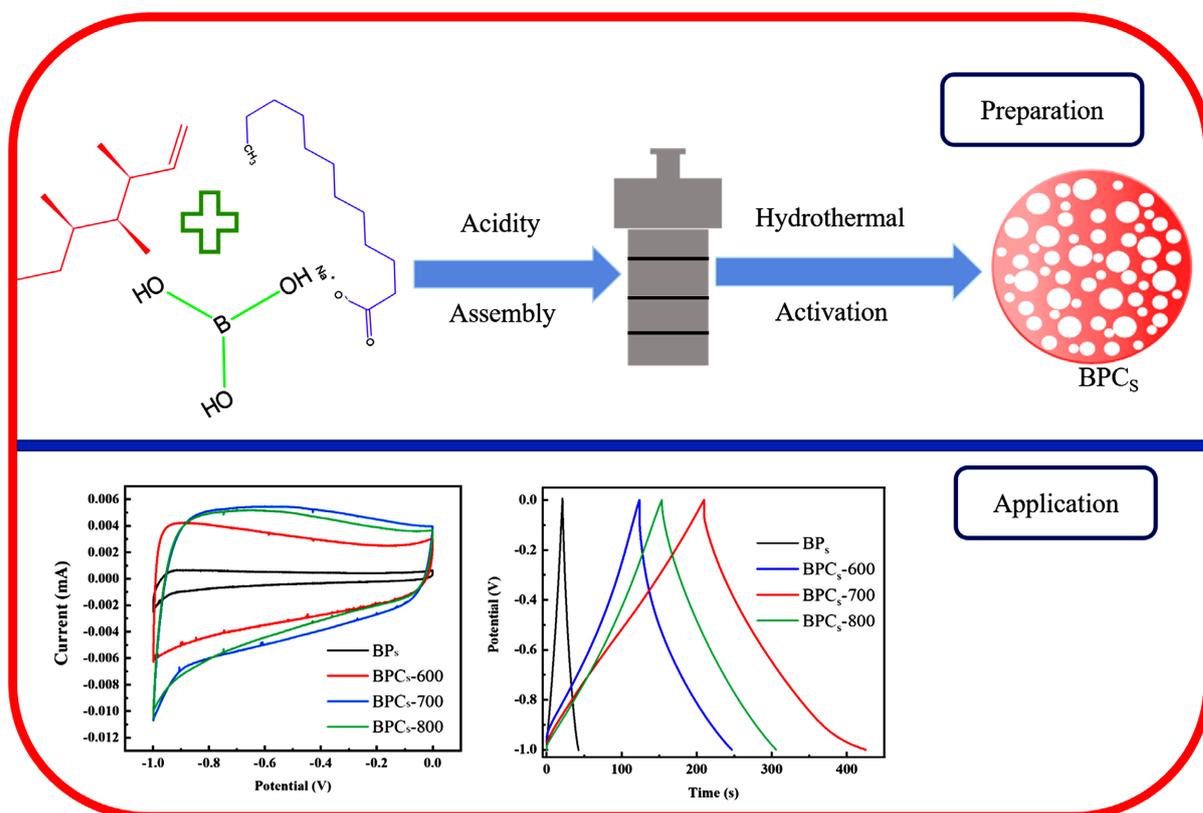


Figure 1. Preparation and electrochemical application of boron doped porous carbon spheres
图 1. 硼掺杂多孔炭球的制备流程及超级电容器应用

2.3. 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌,采用 X 射线衍射仪(XRD)和拉曼光谱仪(Raman)对样品的晶体结构进行表征,采用全自动比表面积及孔隙度分析仪测试样品的比表面积和孔隙结构。

2.4. 电化学性能测试

样品的伏安循环曲线(CV)、恒电流充放电曲线(GCD)和交流阻抗曲线(EIS)等测试在 Solartron Analytical 1400A 型电化学工作站上进行。首先将硼掺杂多孔炭(活性物质)、乙炔黑与聚四氟乙烯(PTFE)按照 8:1:1 质量比充分研磨、混合并均匀涂抹于 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 泡沫镍上,经压片、干燥制得工作电极。以 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液,汞/氧化汞作为参比电极,铂片作为对电极,与制备的工作电极组装成三电极体系。阻抗测试的频率范围为 0.01 Hz 到 100 kHz,质量比电容 C_s ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)通过式(1)计算:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

其中, I (A)为放电电流, Δt (s)为放电时间, m (g)为活性物质质量, ΔV (V)为窗口电压。

3. 结果与讨论

3.1. 形貌分析

图 2(a)~(d)为 BP_s 、 BPC_s -600、 BPC_s -700 和 BPC_s -800 的 SEM 图。由图 2(a)可知,炭球前驱体 BP_s

为表面光滑平整、尺寸分布均匀(2~5 μm)的规整炭球。经高温活化后,炭球的规整形貌依旧保留,但尺寸略有下降(图 2(b)~(d)),这可能是由于 CO_2 在活化过程中与炭球中 C 元素发生反应使部分 C 烧蚀所致[8]。从图 2(e), 图 2(f)可以看出, $\text{BPC}_s\text{-700}$ 的球形度良好,炭球表面存在大量微孔结构。同时,由 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 的元素 mapping 图可知,多孔炭球中 C、O 和 B 的原子百分比分别为 93.04%、5.89%和 1.07%,表明 B 元素成功地掺杂到了炭球中。

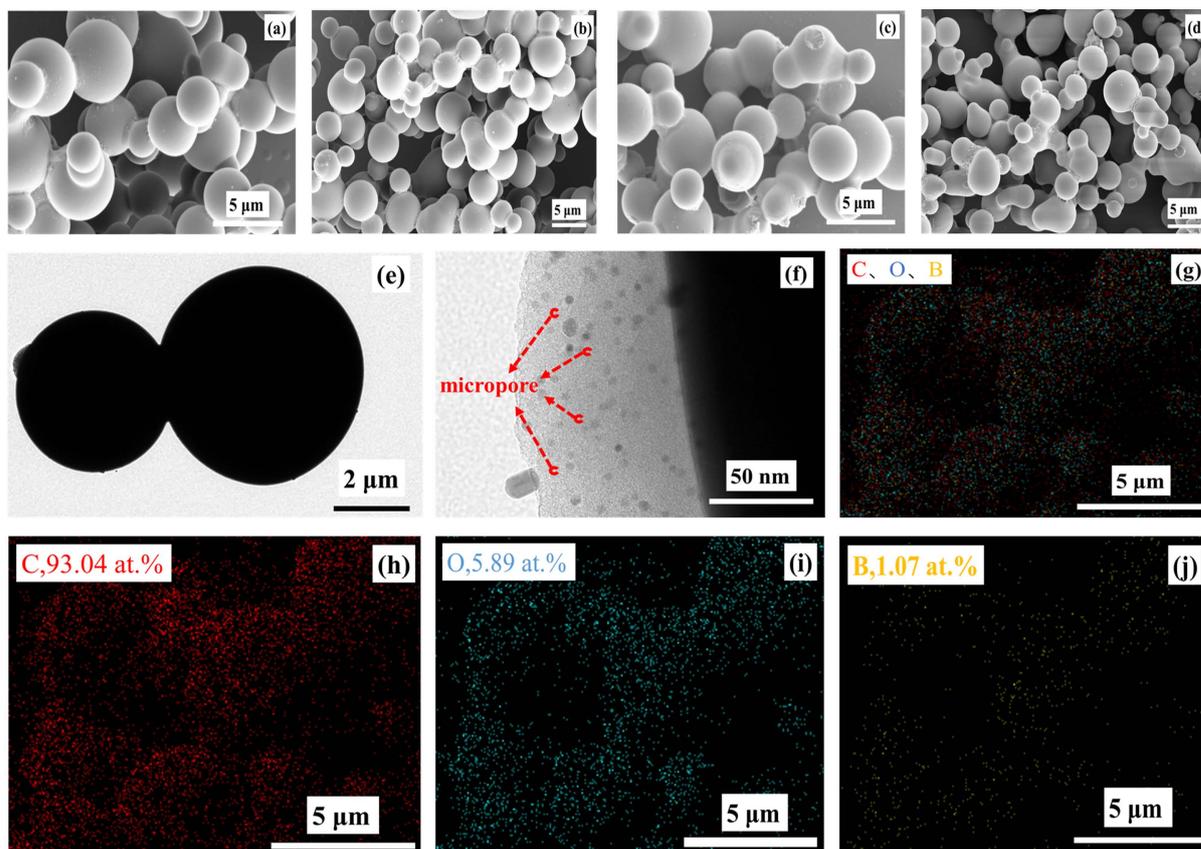


Figure 2. SEM images of BPs (a), $\text{BPC}_s\text{-600}$ (b), $\text{BPC}_s\text{-700}$ (c) and $\text{BPC}_s\text{-800}$ (d), TEM (e), HRTEM (f) and elemental mapping (g-j) images of $\text{BPC}_s\text{-700}$

图 2. BPs (a)、 $\text{BPC}_s\text{-600}$ (b)、 $\text{BPC}_s\text{-700}$ (c)和 $\text{BPC}_s\text{-800}$ (d)的 SEM 图, $\text{BPC}_s\text{-700}$ 的 TEM (e)、HRTEM (f)和元素 mapping (g-j)图

3.2. FTIR 分析

图 3 为 D-木糖、 BP_s 、 $\text{BPC}_s\text{-600}$ 、 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 和 $\text{BPC}_s\text{-800}$ 的红外光谱图。由图 3 可知,与 D-木糖相比, BP_s 的红外特征吸收峰发生了明显的变化, 3259 cm^{-1} 处的 -OH 振动峰消失,同时 826 cm^{-1} 、 1028 cm^{-1} 、 1619 cm^{-1} 和 1713 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,分别对应于 C-O、B-C、C=C 和 C=O 的振动峰[9],说明 D-木糖经水热炭化后,硼元素成功地掺杂到了炭球中,以化学键的形式与 C 原子紧密键合。此外,高温活化后多孔炭球的吸收峰强度显著减弱甚至消失,这可能是由于炭球前驱体在活化过程中发生了剧烈的脱水、脱氢反应所致。

3.3. XRD 和 Raman 分析

图 4(a)为 BP_s 、 $\text{BPC}_s\text{-600}$ 、 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 和 $\text{BPC}_s\text{-800}$ 的 XRD 谱图。由图可知,与炭球前驱体 BP_s 相比,

高温活化后多孔炭球在 23° 和 43° 出现两个宽的衍射峰, 分别对应于石墨炭的(002)和(100)晶面。随着活化温度的升高, 衍射峰强度不断增加, 说明炭球的石墨化程度逐渐提高。图 4(b)为 BP_s 、 BPC_s-600 、 BPC_s-700 和 BPC_s-800 的 Raman 谱图。从图中可以看出, 所有样品在 1340 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处均表现出两个特征峰, 分别对应于炭材料的 D 带(无序结构)和 G 带(有序石墨结构)。D 带和 G 带的强度比(I_D/I_G)可以用来衡量炭材料的缺陷程度, 由图可知随着活化温度的升高, I_D/I_G (0.89、0.82、0.80 和 0.75)逐渐下降, 说明多孔炭球的石墨化程度逐渐提高, 但其强度比仍较低, 表明炭球中仍存在大量缺陷。

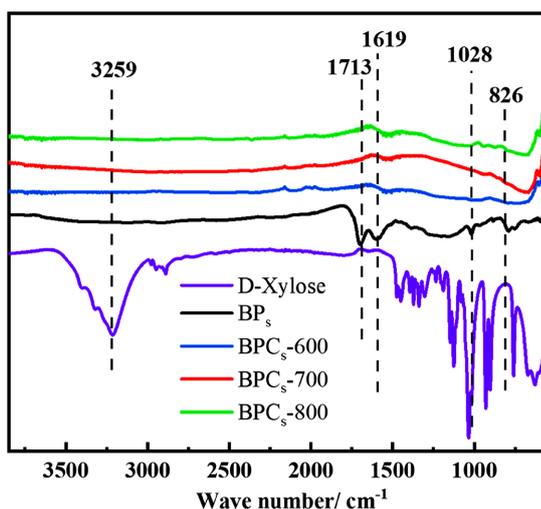


Figure 3. FT-IR spectra of D-Xylose, BP_s , BPC_s-600 , BPC_s-700 and BPC_s-800

图 3. D-木糖、 BP_s 、 BPC_s-600 、 BPC_s-700 和 BPC_s-800 的红外光谱图

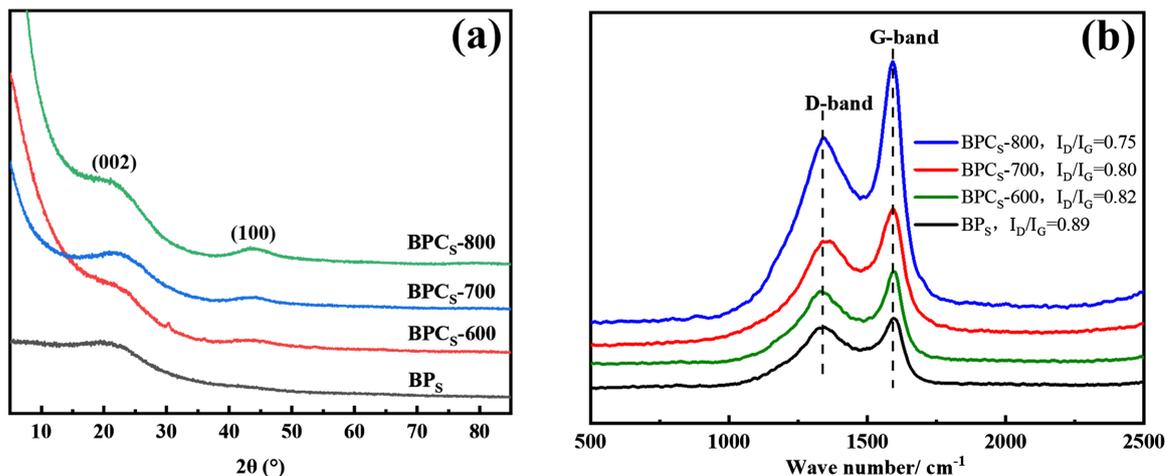


Figure 4. XRD (a) and Raman (b) spectra of BP_s , BPC_s-600 , BPC_s-700 and BPC_s-800

图 4. BP_s 、 BPC_s-600 、 BPC_s-700 和 BPC_s-800 的 XRD (a)和 Raman (b)谱图

3.4. 孔结构分析

图 5 为 BP_s 、 BPC_s-600 、 BPC_s-700 和 BPC_s-800 的 N_2 吸附-脱附等温曲线, 由图可知所有样品均呈现 I 型吸附等温曲线, 且随着活化温度的升高, N_2 吸附量显著增加, 说明高温活化后多孔炭球产生了大量的微孔结构, 这可能是由于 CO_2 作为活化剂, 与炭球中部分 C 原子发生了剧烈的氧化反应($C + CO_2 \rightarrow 2CO + 162\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 形成了大量的孔隙结构, 尤其是促进微孔结构的形成[8]。由样品的孔结构参数(表 1)可知, BP_s

的比表面积仅为 $4.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高温活化后多孔炭球的比表面积和微孔比例显著提高。当活化温度为 700°C 时, $\text{BPC}_s\text{-700}$ 的总比表面积、微孔比表面积和微孔比例分别达到 $541.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $466.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 86.11% , 较高的比表面积和微孔比例能够提供更多的电化活性位点, 使多孔炭球的电化性能得到显著提高[7]。但是当活化温度进一步提高时, 炭球的比表面积和微孔比表面积明显下降, 这可能是由于过高温导致炭球内部部分孔隙结构坍塌所致。

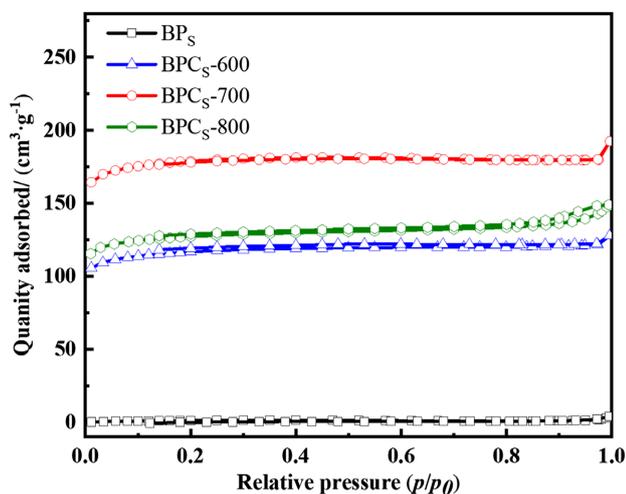


Figure 5. Adsorption-desorption isotherm curves of BPs, BPCs-600, BPCs-700 and BPCs-800
图 5. BPs, BPCs-600, BPCs-700 和 BPCs-800 的 N_2 吸附 - 脱附等温曲线

Table 1. Textural parameters of BPs, BPCs-600, BPCs-700 and BPCs-800

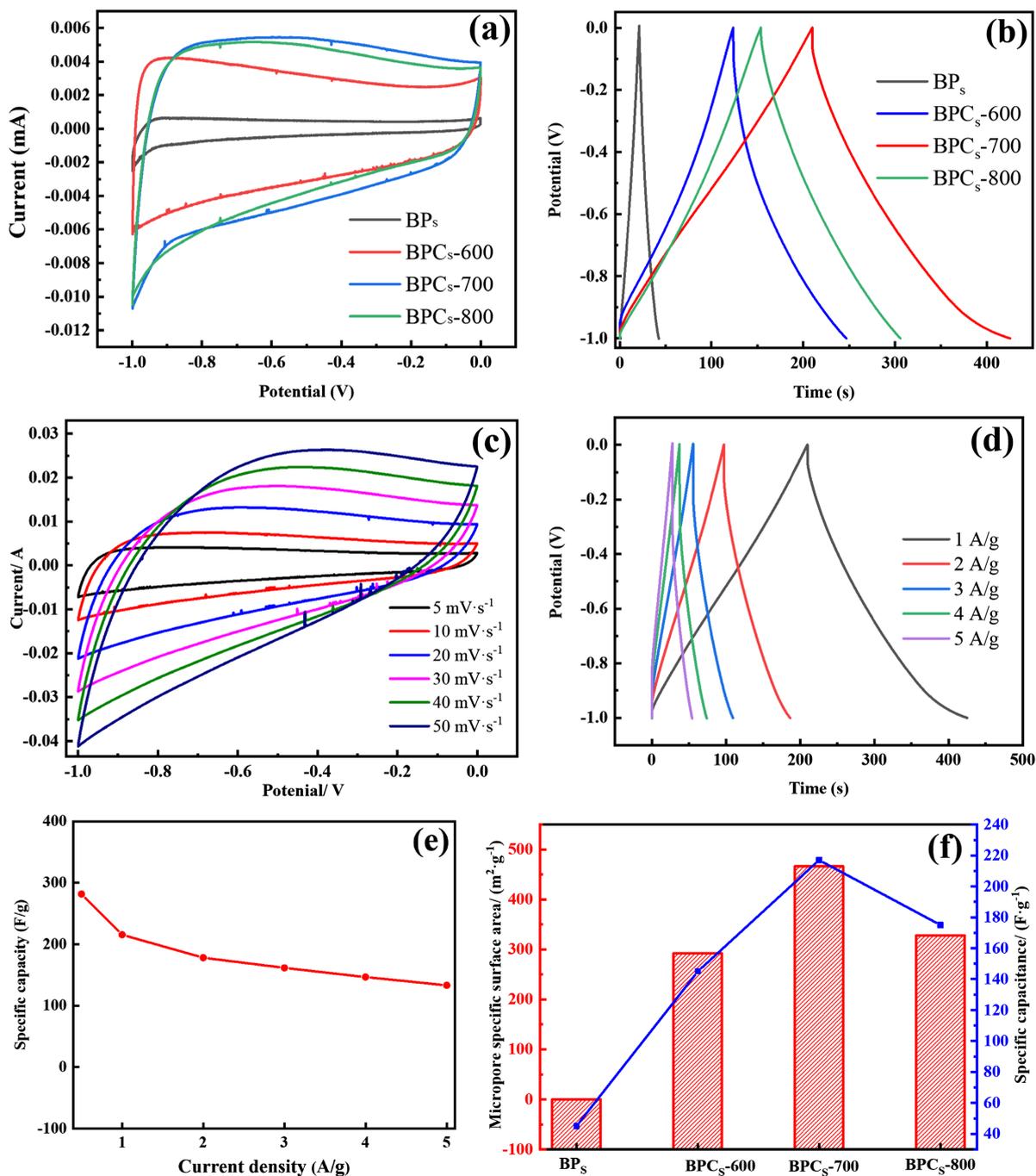
表 1. BPs, BPCs-600, BPCs-700 和 BPCs-800 的孔结构参数

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\text{Ratio}_{\text{micro}}$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{average}}/\text{nm}$
BP_s	4.92	-	-	-	2.35
$\text{BPC}_s\text{-600}$	355.06	292.01	82.24%	0.15	2.12
$\text{BPC}_s\text{-700}$	541.27	466.10	86.11%	0.24	2.05
$\text{BPC}_s\text{-800}$	386.45	327.85	84.71%	0.17	2.38

3.5. 电化性能分析

图 6 为三电极体系下 BP_s 、 $\text{BPC}_s\text{-600}$ 、 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 和 $\text{BPC}_s\text{-800}$ 的电化性能测试结果。所有样品的 CV 曲线(窗口电压 $-1 \sim 0 \text{ V}$ 、扫描速率 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)均为类矩形, 表现出良好的双电层电容特性, 高温活化后多孔炭球的电化积分面积明显增大(图 6(a))。且所有样品的 GCD 曲线(电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)均为近似等腰三角形, 说明具有良好的电化性能, 其中 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 的电化性能最佳, $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时其比电容为 $217 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 6(b))。图 6(c)为 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 在 $5 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线, 可以看出, 随着扫描速率的增大, 类矩形逐渐扭曲, 但仍能保持良好的电容特性。图 6(d)为 $1 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 的 GCD 曲线, 可以看出, 随着电流密度的增大, 比电容有所衰减, 说明电极材料内部的损耗逐渐增大, 但其电容保持率仍为 60% 以上(图 6(e)), 表明 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 具有良好的倍率性能。图 6(f)为电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时不同样品的比电容与微孔比表面积关系曲线, 可以看出, 多孔炭球的比电容与微孔比表面积成正相关, 这可能是由于大量的微孔结构可以提供更多的活性位点, 有利于电子储存和传输。图 6(g)为 BP_s 、 $\text{BPC}_s\text{-600}$ 、 $\text{BPC}_s\text{-700}$ 和 $\text{BPC}_s\text{-800}$ 的 Nyquist 曲线, 高频区与 x 轴的交点代表电极材料的内阻(R_s), 由

图可知, BP_s 、 BPC_s -600、 BPC_s -700 和 BPC_s -800 的内阻分别为 2.09Ω 、 0.49Ω 、 0.35Ω 和 0.46Ω , 表明 BPC_s -700 具有最好的导电性。中频区半圆直径代表电解质和电极材料界面处的电荷转移电阻(R_{CT}), 由图可知, $\text{BP}_s > \text{BPC}_s$ -600 $> \text{BPC}_s$ -800 $> \text{BPC}_s$ -700, 表明 BPC_s -700 具有最好的电荷转移速率。阻抗谱图倾斜部分代表扩散阻抗(Z_w), 由图可知, 低频区曲线近似与 x 轴垂直, 说明多孔炭球具有良好的离子扩散通道, 表现出优异的电容特性。图 6(h)为 BPC_s -700 进行 1000 次充放电的循环稳定曲线(电流密度 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$), 可以看出, 经 1000 次充放电循环测试, BPC_s -700 的电容保持率仍为 90% 以上, 表明其具有潜在的应用价值。



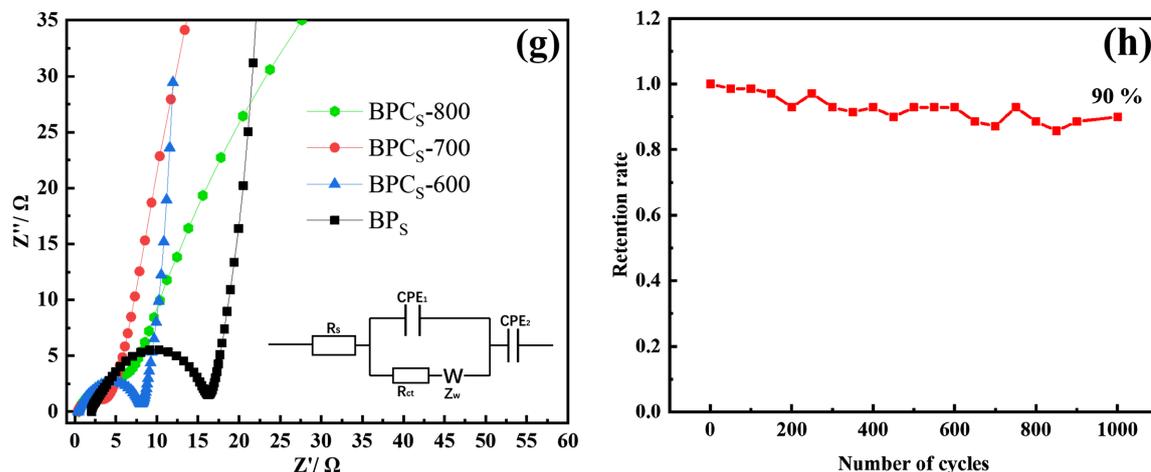


Figure 6. CV (a) and GCD (b) curves of BPs, BPCs-600, BPCs-700 and BPCs-800, CV (c) and GCD (d) curves of BPCs-700, Specific capacitance-current density curve of BPCs-700 (e), Relationship curve between specific capacitance and micropore surface area of BPCs-700 (f), Nyquist curves of BPs, BPCs-600, BPCs-700 and BPCs-800 (g), Cyclic stability curve of BPCs-700 (h)

图 6. BPs, BPCs-600, BPCs-700 和 BPCs-800 的 CV (a) 与 GCD (b) 曲线, BPCs-700 的 CV (c) 与 GCD (d) 曲线, BPCs-700 的比电容 - 电流密度曲线 (e), BPCs-700 的比电容与微孔比表面积关系曲线 (f), BPs, BPCs-600, BPCs-700 和 BPCs-800 的 Nyquist 曲线 (g), BPCs-700 的循环稳定曲线 (h)

4. 结论

本文以 D-木糖、硼酸和月桂酸钠为原料, 采用水热炭化法和 CO_2 活化法制备了硼掺杂多孔炭球。通过 SEM、TEM、元素 mapping、FTIR、XRD、Raman 光谱和 N_2 物理吸附等手段对样品进行了表征, 同时测试了其在三电极体系下的电化学性能。研究表明, CO_2 的高温活化作用使得多孔炭球产生了大量的微孔结构, 微孔结构的存在能够提供更多的电化学活性位点, 有利于电荷的储存和传输。当活化温度为 700°C 时, 多孔炭球的总比表面积、微孔比表面积和微孔比例最高, 分别为 $541.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $466.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 86.11%。BPCs-700 在三电极体系中电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $217 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电流密度为 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 1000 次充放电循环后, 其电容保持率仍为 90% 以上。

致 谢

感谢东北林业大学大学生校级创新训练计划项目资助(202110225428)。

参考文献

- [1] Wen, L., Li, F. and Cheng, H.M. (2016) Carbon Nanotubes and Graphene for Flexible Electrochemical Energy Storage: from Materials to Devices. *Advanced Materials*, **28**, 4306-4337. <https://doi.org/10.1002/adma.201504225>
- [2] Wang, Z.H., Tammela, P. and Strømme, M. (2017) Cellulose-Based Supercapacitors: Material and Performance Considerations. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1700130. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700130>
- [3] 刘亚菲, 胡中华, 任炼文, 等. 高性能活性炭电极材料在双电层电容器中的应用[J]. 新型炭材料, 2007, 22(4): 355-360.
- [4] 覃韬, 林起浪, 郑敏枝. 锂离子电池炭负极材料结构及嵌锂机理研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(3): 34-37.
- [5] 覃爱苗, 郑爽, 魏立学, 刘志森. 生物质炭的杂元素掺杂及其在电极中的应用[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(7): 1326-1335.
- [6] Lin, Z.T., Ren, X.Y. and Liu, J.B. (2021) B-Doped Carbon Powder Synthesized from PU/PF/GO Composite as Electrode Material for Supercapacitors. *JOM-US*, **73**, 834-846. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04554-1>
- [7] 刘芳延. 基于综纤维素制备炭基复合材料及其电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.

- [8] 胡雅雯, 董玉灿, 骆芬芳, 等. 生物质基碳材料活化方法的机理与研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 20-24.
- [9] 代文文, 张衍, 刘育建, 方俊. 高比表面积硼掺杂有序介孔炭的制备[J]. 炭素技术, 2016, 35(4): 26-30.