

水热法制备掺氮活性炭及其电化学性能研究

王幼琪, 蒋文武, 沈培智*

(湖北汽车工业学院材料科学与工程学院, 湖北 十堰 442002)

摘要:以商业活性炭为原料、氨水为氮源,采用水热法制备掺氮活性炭。采用均匀设计法对实验参数(水热反应温度、时间和氨水用量)进行优化并得到回归方程。利用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、比表面分析仪、循环伏安、恒电流充放电、交流阻抗等对优化条件下制备的掺氮活性炭进行表征。结果表明,优化条件下水热法制备的掺氮活性炭在扫描速率为 10 mV/s 时比电容达 130.1 F/g,与回归方程计算值(133.5 F/g)吻合较好;充放电电流密度为 1 A/g 时,掺氮后活性炭比电容提升 28%;在不同充放电倍率下循环 10 000 圈,比电容保持率达 94.9%。

关键词:水热法;氮掺杂;活性炭;均匀设计

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0150-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.028

Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped activated carbon and study on its electrochemical properties

WANG You-qi, JIANG Wen-wu, SHEN Pei-zhi*

(School of Materials Science & Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

Abstract: Nitrogen-doped activated carbon is prepared through hydrothermal method with commercial activated carbon as raw material and ammonia as nitrogen source. Experimental parameters (hydrothermal reaction temperature, time and ammonia dosage) are optimized by uniform design experimentation method, and a regression equation is obtained. The nitrogen-doped activated carbon prepared under the optimized conditions is characterized by scanning electronic microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), specific surface analyzer, cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and AC impedance (EIS). The results show that the specific capacitance of the nitrogen-doped activated carbon prepared through hydrothermal method under the optimized conditions is 130.1 F·g⁻¹ at a scanning rate of 10 mV·s⁻¹, which is in good agreement with the calculated value (133.5 F·g⁻¹) by the regression equation. The specific capacitance of activated carbon after nitrogen-doping increases by 28% at 1 A·g⁻¹ of charge discharge current density. The specific capacitance retention is 94.9% after 10,000 cycles at different charge and discharge rates.

Key words: hydrothermal method; nitrogen doping; activated carbon; uniform design

超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、工作温度范围广、环境友好和安全性高等优点,在交通、能源、电子等领域得到广泛应用^[1-2]。多孔碳材料作为双电层超级电容器的主要电极材料具有原料来源广泛、比表面积大和微孔结构发达、物理化学稳定性等优点,其孔径和结构的可控制备及改性方法成为当前研究热点之一^[3-4]。

通过在碳材料中引入 N、S、B、P 等杂原子官能团^[5-8],能够有效改善材料表面润湿性,提高碳材料电化学性能^[9]。由于氮与碳的原子半径相近,易掺入碳骨架且材料结构不会发生明显的畸变。氮掺杂碳材料的制备方法主要有两类:采用富氮有机

原料(如氨基葡萄糖、聚丙烯腈、苯甲胺等)控制烧结温度,制备氮掺杂多孔碳材料^[10-11];在碳材料中加入含氮试剂(如氨气、乙腈、尿素等),通过化学反应引入含氮官能团^[12-13]。随着研究不断深入,制备出多种结构新颖、性能优异的氮掺杂碳材料,如氮掺杂碳纳米管^[14]、碳气凝胶^[15]、碳纤维^[16]及石墨烯^[17]等。

为了探索适合工业应用的制备技术,笔者以氨水为氮源,采用水热反应制备掺氮活性炭。通过均匀设计法研究水热反应温度、氨水用量和反应时间对材料比电容的影响,并对所得的最佳工艺条件下制备的掺氮活性炭材料电化学性能进行表征。

收稿日期:2021-11-26;修回日期:2022-09-04

基金项目:湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T201811)

作者简介:王幼琪(1996-),女,硕士研究生,研究方向为储能材料,1805548995@qq.com;沈培智(1971-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为新能源材料与器件,通讯联系人,382744969@qq.com。

1 实验部分

1.1 掺氮活性材料的制备

为考察浓氨水的体积、反应温度、保温时间对水热法制备掺氮活性炭材料比电容的影响,将 2 g 商用活性炭[上海合达碳素生产,比表面积为 $(2\ 000 \pm 10)\ \text{m}^2/\text{g}$]和不同体积的浓氨水(10~28 mL)装入水热反应釜中,置于温度范围 80~200℃的烘箱中保温 7~13 h,制得产物经过滤、去离子水洗涤后,在 110℃真空烘箱中干燥 5 h,得到掺氮活性炭材料。采用均匀设计法的 3 因素 7 水平试验表进行设计。

1.2 电极片和超级电容器的制备

将活性物质、导电石墨和 PVDF 按质量比 85:5:10 溶于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,磁力搅拌 5 h 得到混合均匀的黏稠物料,均匀地涂抹在钛箔上,置于 120℃的真空烘箱中干燥 6 h 后取出,裁剪为活性物质占 1 cm² 的电极片。在两极片中间放置润湿 0.5 mol/L Li₂SO₄ 电解液的滤纸后用胶带封口组装成超级电容器。

1.3 样品表征及电化学性能测试

利用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子生产)、IRAffinity-1 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR,日本岛津生产)、Autosorb-1 型比表面分析仪(BET,美国康塔生产)对样品的微观形貌、结构和比表面积进行表征。利用 CHI 660D 型电化学工作站(上海辰华生产)对电极材料和组装的对称型超级电容器进行循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)、交流阻抗(ESI)、自放电和循环寿命测试。交流阻抗测试频率为 10⁻²~10⁵ Hz。三电极测试体系中的工作电极、对电极和参比电极分别是待测电极片、铂电极和饱和甘汞电极(SCE)。电解质溶液为 0.5 mol/L 的 Li₂SO₄ 溶液,测试均在室温下进行。

通过循环伏安曲线计算材料比电容:

$$C = (\int \varphi di) / [mv(U_1 - U_2)]$$

其中: C 为电极片的比电容, F/g; φ 为循环伏安曲线中的电势, V; i 为循环伏安曲线中的电流, A; m 为活性物质质量, g; v 为扫描速率, V/s; U_1 为电压窗口高电压, V; U_2 为电压窗口低电压, V。

2 结果与分析

通过循环伏安测试,在扫描速率为 10 mV/s 时,经过 7 组氨水掺氮试验,获得产物的比电容如表 1

所示。

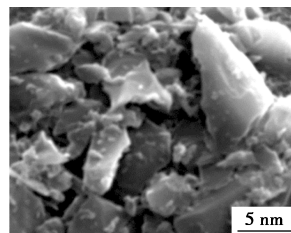
表 1 水热法氨水改性活性炭均匀设计试验 $U_7(7^3)$ 及其比电容

实验号	温度 (X_1)/℃	氨水体积 (X_2)/mL	反应时间 (X_3)/h	比电容 (Y)/(F·g ⁻¹)
N1	80	13	9	106.16
N2	100	19	12	120.82
N3	120	25	8	111.77
N4	140	10	11	101.65
N5	160	16	7	110.45
N6	180	22	10	103.66
N7	200	28	13	113.08

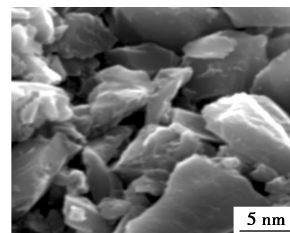
采用二项式逐步回归法对表 1 中的结果进行分析,得到回归方程: $Y = 136.76 + 0.675\ 4X_2X_3 + 0.534\ 64X_1 - 0.035\ 702\ 8X_1X_2 - 11.216\ 2X_3 - 1.099\ 8X_2$ 。对方程进行统计学检验,相关系数为 $R_a = 99.8\%$, $F = 739.76$,置信概率为 0.972,表明上述回归方程有很高的可信度。

通过规划求解,当 $X_1 = 137.8^\circ\text{C}$ 、 $X_2 = 25\ \text{mL}$ 、 $X_3 = 13\ \text{h}$ 时,比电容达到最大值 133.5 F/g。根据回归方程分析结果进行试验验证,考虑到应用以及当前实验设备条件,对原料量放大 10 倍:在水热反应釜中加入 20 g 活性炭和 250 mL 浓氨水,于 140℃烘箱中保温 13 h,制得样品记为 AC-NH₃·H₂O-2。

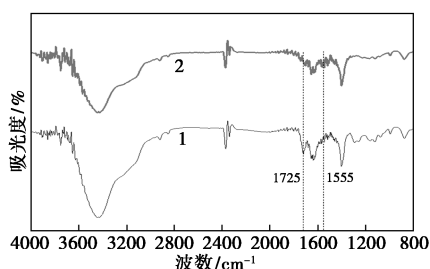
对掺氮前后活性炭的表面形貌、官能团及比表面进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a)和图 1(b)中可以看出,掺氮处理前后活性炭的形貌十分相似,活性炭颗粒处于 1~10 μm 范围。活性炭掺氮前后样品的红外光谱图如图 1(c)所示。从图 1(c)中可以看出,水热掺氮后,原料碳在 1 725 cm⁻¹附近的 C=O 特征伸缩振动峰明显减弱^[17],中心波数在 1 540 cm⁻¹出现的微弱的吸收峰归属于 sp² 杂化的 C=N 伸缩振动峰^[18-19],表明有 N 元素掺杂进入活性炭。掺氮活性炭 BET 测试结果如图 1(d)所示。由图 1(d)中可以看出,比表面积达 2 046.4 m²/g,与活性炭原料的(2 000 ± 10) m²/g 相比,无显著变化。



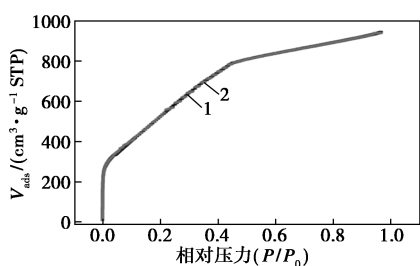
(a) 活性炭的 SEM 图



(b) 掺氮活性炭的 SEM 图



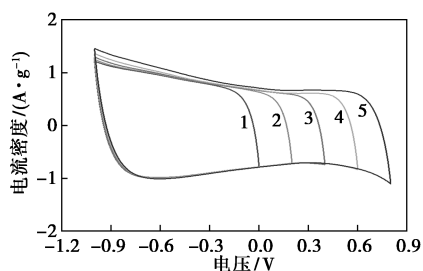
1—AC;2—AC-NH₃·H₂O-2
(c) 掺氮前后活性炭的 FT-IR 图



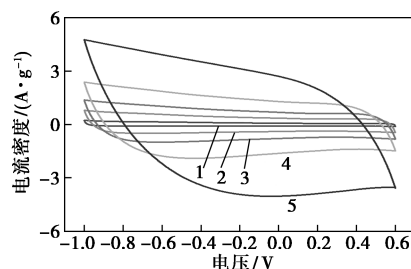
1—吸附;2—脱附
(d) 掺氮活性炭吸附-脱附曲线

图 1 掺氮前后活性炭的 SEM 图、FT-IR 图及
吸附-脱附曲线

不同截止电压下掺氮活性炭样品的循环伏安曲线如图 2(a) 所示。由图 2(a) 中可以看出,采用 0.5 mol/L Li₂SO₄ 为电解质溶液,在 1.0~1.6 V 电压范围内活性炭的循环伏安曲线表现为近似对称的矩形,没有出现明显的氧化-还原峰,表明该材料具备良好的双电层储能电容特性。由于电极在该中性电解液中的析氧/析氢过电位增加,从而使水系电解液的工作电压由 1.0 V 提高至 1.6 V^[20]。随着电压增大至 1.8 V,正向扫描过程中响应电流显著增大,预示着正极和/或负极可能发生氧化还原反应。为避免电极发生不可逆氧化还原反应,选定活性炭-Li₂SO₄ 体系的稳定电位窗口为 1.6 V。电位窗口 1.6 V 时,不同扫描速率下掺氮活性炭的循环伏安曲线如图 2(b) 所示。由图 2(b) 中可以看出,在扫速低于 20 mV/s 时,样品的 CV 曲线能保持良好的矩形;扫速增大至 50 mV/s 时,曲线发生一定变形。



1—0 V;2—0.2 V;3—0.4 V;4—0.6 V;5—0.8 V
(a) 扫速为 10 mV/s 时不同电压窗口

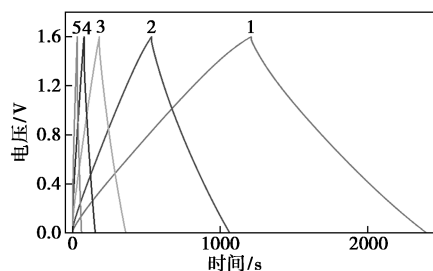


1—1 mV/s;2—5 mV/s;3—10 mV/s;4—20 mV/s;5—50 mV/s
(b) 电位窗口为 1.6 V 时不同扫描速率

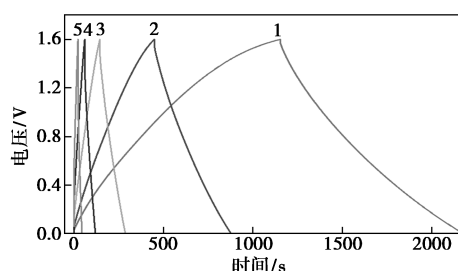
图 2 不同测试条件下 AC-NH₃·H₂O-2 样品的
循环伏安曲线

在扫描速率为 10 mV/s 时,根据循环伏安曲线计算出该掺氮活性炭比电容为 130.1 F/g,与回归方程拟合结果高度一致。

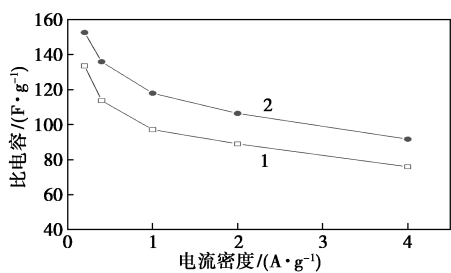
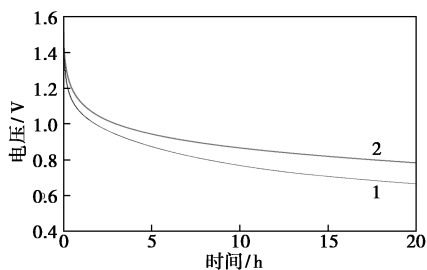
AC 和 AC-NH₃·H₂O-2 的恒电流充放电和自放电测试结果如图 3 所示。从图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出,电流密度为 0.2 A/g 时,掺氮活性炭电容器的充放电曲线形状为等腰三角形,表现出良好的线性和对称性等双电层电容的特征;对于活性炭电容器,随着充电电压超过 1.2 V,充电曲线斜率逐渐减小而偏离线性特性,充放电曲线的对称性差异较为明显。对比结果表明,掺氮后活性炭电容器的可逆性和充放电效率均获得改善。不同电流密度下,掺氮前后活性炭电容器的比电容如图 3(c) 所示。由图 3(c) 可知,随着充放电电流密度的提高,电容器的比电容呈下降趋势;活性炭材料经过掺氮处理后的比电容得到较大提升,当电流密度为 1 A/g 时,其比电容提升 28%;掺氮前后电容器的自放电曲线



1—0.2 A/g;2—0.4 A/g;3—1 A/g;4—2 A/g;5—4 A/g
(a) 不同电流密度下 AC-NH₃·H₂O-2 的恒流充放电曲线



1—0.2 A/g;2—0.4 A/g;3—1 A/g;4—2 A/g;5—4 A/g
(b) 不同电流密度下 AC 的恒流充放电曲线

1—AC;2—AC-NH₃·H₂O-2(c)不同电流密度下 AC-NH₃·H₂O-2 和 AC 的比电容1—AC;2—AC-NH₃·H₂O-2(d)AC-NH₃·H₂O-2 和 AC 的自放电曲线图 3 AC 和 AC-NH₃·H₂O-2 的恒电流充放电和自放电测试

如图 3(d)所示,采用测量充电后的超级电容器开路电位随时间变化进行评估。经过 20 h 的开路电位检测,掺氮活性炭电容器和活性炭电容器的开路电压分别由初始的 1.6 V 分别下降至 0.78 V 和 0.67 V,由此可见,掺氮活性炭电容器的抗自放电性能要优于相应的活性炭电容器。

不同充放电电流密度下,掺氮活性炭电容器的充放电循环性能曲线如图 4 所示,其中插图为一循环次数时的恒电流充放电曲线。

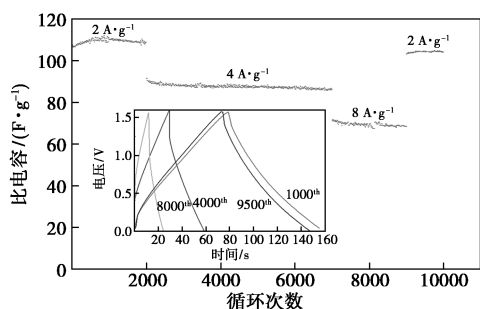


图 4 不同电流密度下掺氮活性炭电容器的比电容与循环次数的关系

由图 4 中可以看出,依次在 2、4、8 A/g 和 2 A/g 的电流密度下分别循环 2 000、5 000、2 000 和 1 000 次共 10 000 次循环后,掺氮活性炭的比电容保持率为 94.9%,优于同品牌活性炭在电流密度 1 A/g 并经 5 000 次循环后容量保持率 92.2%^[21]。

活性炭电容器和掺氮活性炭电容器的交流阻抗谱如图 5 所示。通常交流阻抗谱可分为 3 部分:高频区半圆弧在实轴的截距代表电容器的内阻 R_s (包括溶液电阻、活性炭材料的电阻和电极片与集流体之间以及活性炭颗粒与导电剂之间的接触电阻等),半圆弧的直径代表电荷转移电阻 R_{ct} (电极/电解液界面电荷转移的动力学电阻或电解液和多孔电极的本征电荷转移电阻);中低频区的斜线对应于离子在固体颗粒内有限长度扩散的 Warburg 阻抗;低频区的直线部分代表了器件的电容特性,斜率越大表示越接近于理想电容^[22]。由图 5 中插图可以看出,活性炭经掺碳处理后,阻抗谱半圆弧在 x 轴的截距以及半圆弧直径均显著减小,表明掺碳活性炭电容器的内电阻和电极的电荷转移电阻均明显降低,这与掺氮后活性炭材料与电解液的浸润性提高有关。进一步对比掺氮活性炭 (AC-NH₃·H₂O-2) 电容器首次充放电循环及循环 10 000 圈后的交流阻抗谱可以看出,循环 10 000 圈后,阻抗谱半圆弧在 x 轴的截距略有减小,半圆弧直径未发现明显变化,但低频区直线斜率变大,表明在长时间循环充放电条件下,电极材料与溶液的浸润更充分,使得该超级电容器充放电性能更接近于理想电容。

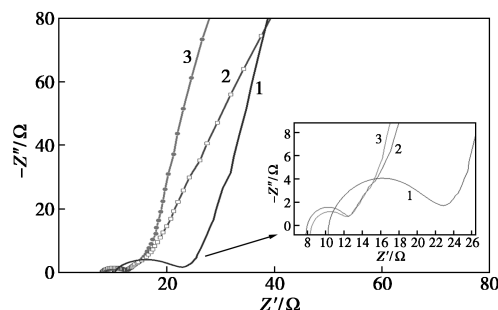
1—AC;2—AC-NH₃·H₂O-2 循环 10 000 圈;3—AC-NH₃·H₂O-2

图 5 活性炭电容器和掺氮活性炭电容器的交流阻抗谱

3 结论

(1)以商业活性炭(上海合达炭素材料有限公司生产)为原料,通过水热法考察水热反应温度 (X_1)、氨水用量 (X_2) 和反应时间 (X_3) 对材料比电容 (Y) 的影响,采用均匀设计 $U_7(7^3)$ 为试验方案,建立回归方程 $Y = 136.76 + 0.675 4X_2X_3 + 0.534 64X_1 - 0.035 702 8X_1X_2 - 11.216 2X_3 - 1.099 8X_2$,其相关系数为 $R_s = 99.8\%$, $F = 739.76$,置信概率为 0.972。经规划求解,当 $X_1 = 137.81$ 、 $X_2 = 25$ 、 $X_3 = 13$ 时,比电容

有最大值 133.5 F/g, 验证试验中将原料量扩大 10 倍制备的掺氮活性炭的比电容为 130.1 F/g, 实验结果与模型吻合度高。

(2) 水热法掺氮前后活性炭表面微观形貌和比表面积未发现明显变化, 红外图谱分析表明, 经水热反应后有 N 元素掺杂进入活性炭; 当充放电电流密度为 1 A/g 时, 掺氮活性炭的比电容比掺氮前提高 28%, 抗自放电性能也有所提高; 经过 10 000 圈充放电循环, 比电容保持率为 94.9%。

参考文献

- [1] Zhu Q C, Zhao D Y, Cheng M Y, *et al.* A new view of supercapacitors: Integrated supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(36): 1901081.
- [2] Libich Jiří, Máca Josef, Vondrák Jiří, *et al.* Supercapacitors: Properties and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17: 224–227.
- [3] Zoha H, Mohammad Hadi D, Mohsen H, *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18: 393–415.
- [4] Fan W J, Ding J, Ding J N, *et al.* Identifying heteroatomic and defective sites in carbon with dual-ion adsorption capability for high energy and power zinc ion capacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 59–77.
- [5] Mo Y H, Du J, Lv H J, *et al.* N-doped mesoporous carbon nanosheets for supercapacitors with high performance [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, (1): 108206.
- [6] Raj Sundar M, Regan F, Victor N J, *et al.* (2020). S-doped activated mesoporous carbon derived from the *Borassus flabellifer* flower as active electrodes for supercapacitors [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 240(15): 122151.
- [7] Huang Y B, Pradip P, Sun J K, *et al.* From covalent-organic framework to hierarchically porous B-doped carbons: A molten-salt approach [J]. *Mater Chem A*, 2016, 4: 4273–4279.
- [8] Guo J, Wu D L, Wang T, *et al.* P-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from phenolic resins for high performance supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 56–66.
- [9] Gao L, Chen Z Y, Zhao H H, *et al.* Controllable preparation of nitrogen-doped hierarchical and honeycomb-like porous carbon/graphene based on composites of graphene oxide and polyaniline nanorod arrays for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 36: 102314.
- [10] Fan W J, Ding J, Ding J N, *et al.* Identifying heteroatomic and defective sites in carbon with dual-ion adsorption capability for high energy and power zinc ion capacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 59.
- [11] Chang J L, Gao Z Y, Zhao W Q, *et al.* Nitrogen doped microporous carbons with tunable and selective performances in supercapacitor and heterogeneous catalysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 912–922.
- [12] Chen Z, Li W L, Yang J, *et al.* Excellent electrochemical performance of potassium ion capacitor achieved by a high nitrogen doped activated carbon [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2020, 167(5): 050506.
- [13] Han W Y, Wang H L, Xia K D, *et al.* Super nitrogen-doped activated carbon materials for water cleaning and energy storing prepared from renewable leather wastes [J]. *Environment International*, 2020, 142: 105846.
- [14] Pétur Már Gíslason, Egill Skúlason. Catalytic trends of nitrogen doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 18683–18690.
- [15] Zhang M, Lu C X, Bi Z H, *et al.* Preparation of highly pyrrolic-nitrogen-doped carbon aerogels for lithium-sulfur batteries [J]. *Chem Electro Chem*, 2021, 8(5): 895–902.
- [16] Rodríguez-Corvera C L, Fajardo-Díaz J L, Cortés-López A J, *et al.* Nitrogen-doped carbon fiber sponges by using different nitrogen precursors: synthesis, characterization, and electrochemical activity [J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 14: 100200.
- [17] Ju Z C, Li P Z, Ma G Y, *et al.* Few layer nitrogen-doped graphene with highly reversible potassium storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11: 38–46.
- [18] Lu X F, Wang H J, Zhang S Y, *et al.* Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of carbon nitride nanotubes for methanol electrooxidation [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11: 428–432.
- [19] Zimmerman J L, Williams R, Khabashesku V N, *et al.* Synthesis of spherical carbon nitride nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2001, 1(12): 731–734.
- [20] Sun X Z, Zhang X, Zhang H T, *et al.* A comparative study of activated carbon-based symmetric supercapacitors in Li₂SO₄ and KOH aqueous electrolytes [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(8): 2597–2603.
- [21] 孙现众, 张熊, 张大成, 等. 活性炭基 Li₂SO₄ 水系电解液超级电容器 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(2): 367–372.
- [22] Xu C J, Du H D, Li B H, *et al.* Asymmetric activated carbon-manganese dioxide capacitors in mild aqueous electrolytes containing alkaline-earth cations [J]. *The Electrochemical Society*, 2009, 156: A435–A441. ■
- [23] Li Z L, Chen Y D, Li J F, *et al.* Synthesizing SnTe nanocrystals leading to thermoelectric performance enhancement via an ultra-fast microwave hydrothermal method [J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 78–86.
- [24] Yuan L, Li C, Wang B, *et al.* A comparative study on the thermoelectric properties of CoSb₃ prepared by hydrothermal and solvothermal route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775(25): 770–774.
- [25] Kumari L, Li W Z, Huang J Y, *et al.* Solvothermal synthesis, structure and optical property of nanosized CoSb₃ skutterudite [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5: 1698–1705. ■

(上接第 149 页)

- [20] Zheng Y X, Xie J, Liu S Y, *et al.* Rapid synthesis of CoSb₃/graphene nanocomposites by one-pot solvothermal route and their electrochemical properties [J]. *Functional Materials Letters*, 2012, 5(1): 1250002.
- [21] Upadhyay K, Goyal N, Gautam S. Solvothermal assisted synthesis of CoSb₃ phase evolution; Morphology and electrical study for thermoelectric applications [J]. *Vacuum*, 2019, 163: 142–147.
- [22] 史荣娜. 水热合成及微波烧结技术制备 PbS 基热电材料及其性能研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2016.