

镍掺杂对碳气凝胶结构及电化学性能的影响

刘海花^{1,2}, 杨莉丽¹, 闫美芳^{2,3}, 王莎莎^{2,3}, 许跃龙^{2,3}, 张利辉^{2,3}, 刘振法^{2,3*}

(1. 河北师范大学化学与材料科学学院, 河北 石家庄 050024; 2. 河北省科学院能源研究所, 河北 石家庄 050081; 3. 河北省工业节水工程技术研究中心, 河北 石家庄 050081)

摘要:以间苯二酚、间苯三酚和甲醛为反应物,在硝酸镍存在下,经过溶胶-凝胶、溶剂置换、常压干燥及高温炭化制得镍掺杂碳气凝胶材料。利用 N_2 吸附法、XRD及FE-SEM-EDAX对碳气凝胶的结构和形貌进行表征,利用循环伏安法、恒流充放电方法对制得的镍掺杂碳气凝胶材料在6 mol/L KOH中的电化学性能进行评价。XRD和FE-SEM-EDAX测试表明,金属镍成功地掺入到碳气凝胶结构中,随着镍质量分数的增大,碳气凝胶结构中出现较大的孔道; N_2 吸附-脱附数据表明,镍质量分数为0.5%时,比表面积、总孔容、介孔率较大,表明少量硝酸镍的存在,起到造孔的作用。循环伏安及恒流充放电测试表明,在0~0.8 V电位范围内,电极材料具有典型的双电层电容和充放电可逆性,当镍质量分数为0.5%,在0.5 A/g的电流密度下测得的比电容为134.4 F/g。

关键词:碳气凝胶;镍掺杂;电化学性能

中图分类号:TQ314.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0121-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.03.029

Effect of Ni-doped on the structure and electrochemical performance of carbon aerogel

LIU Hai-hua^{1,2}, YANG Li-li¹, YAN Mei-fang^{2,3}, WANG Sha-sha^{2,3},
XU Yue-long^{2,3}, ZHANG Li-hui^{2,3}, LIU Zhen-fa^{2,3*}

(1. College of Chemistry & Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China;

2. Institute of Energy Sources, Hebei Academy of Science, Shijiazhuang 050081, China;

3. Hebei Engineering Research Center Water Saving in Industry, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: Ni-doped carbon aerogels are prepared by sol-gel process, solvent exchange, ambient pressure drying and high temperature carbonization, using phloroglucinol, resorcinol, formaldehyde and nickel nitrate as raw materials. The structure and morphology of carbon aerogels are characterized by N_2 adsorption, XRD and FE-SEM-EDAX. Cyclic voltammetry and constant current charging and discharging method are used to evaluate the electrochemical performance of carbon aerogel in 6 mol/L KOH. The results of XRD and FE-SEM-EDAX demonstrate that metal nickel has been successfully incorporated into the carbon aerogels. With the increase of the mass fraction of nickel, the carbon aerogels has a large pore structure. Nitrogen adsorption data analysis indicates that when the mass fraction of nickel is 0.5%, the specific surface area, the total pore volume and the mesopore ratio are large, suggesting that the presence of a small amount of nickel nitrate plays the role of making holes. Cyclic voltammetry and constant current charge and discharge tests show that the electrode material has a typical electric double layer capacitance and charge and discharge reversibility in the range of 0-0.8 V. When the nickel mass fraction is 0.5%, the specific capacitance is 134.4 F/g at 0.5 A/g of the current density.

Key words: carbon aerogel; Ni-doping; electrochemical properties

超级电容器又称电化学电容器,是一种新型储能元件,可储存巨大的能量,具有充电速度快,功率密度高及循环寿命长等优点,广泛应用于混合汽车、航天、电子等领域^[1-4]。电极材料是影响超级电容器性能的关键因素,相关研究主要围绕开发高比电容的电极材料而展开^[5-6]。常用的电极材料为多孔碳材料^[7],多孔碳材料中用途较广的是活性炭和碳气凝胶^[8-10]。碳气凝胶材料具有丰富的纳米级孔径,高比表面积,高电导率,热稳定性能,结构可控和易于掺杂等特点^[11-13],然而由于其比电容和能量密

度较低,在一定程度上限制了其应用。为了进一步拓展碳气凝胶的应用领域,改善碳气凝胶的性能,文献^[14-18]中在碳气凝胶材料中掺入过渡金属元素以改善碳气凝胶的结构和提高其导电性。利用金属元素产生法拉第准电容与碳气凝胶材料的双电层电容的有效结合,得到具有高性能的电极材料^[19-20]。

笔者利用简单前驱体掺杂的方法制备镍掺杂碳气凝胶材料,使少量的镍元素分布在碳气凝胶的纳米级网络结构中,通过改变镍的加入量,对碳气凝胶的结构、电导率等性能进行优化,从而进一步提高碳

收稿日期:2016-09-01

基金项目:河北省科学技术研究与发展计划项目(12215120D);河北省科学院科技计划项目(13703)

作者简介:刘海花(1987-),女,硕士生,主要研究方向为碳气凝胶材料的制备,2628957849@qq.com;刘振法(1963-),男,博士,研究员,研究方向为能源与环境新材料,通讯联系人,lzf63@sohu.com。

气凝胶材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 主要实验及仪器

间苯三酚、间苯二酚、甲醛(37%)、碳酸钠、六水合硝酸镍、丙酮、三氟乙酸等,均为分析纯。

全自动比表面积及孔隙分析仪(ASAP2420, Micromeritics Company); X 射线衍射仪(Ultima IV Rigaku Company); FE-SEM(S-4800 日立); 电子分析天平(CP225D 型); 超声波清洗仪(KQ3200 型); 数显恒温水浴锅(HH-8 型); CHI660 电化学工作站。

1.2 常压干燥碳气凝胶的制备

将间苯三酚和间苯二酚之和与甲醛以摩尔比 1:2 的比例混合,装于密闭容器,超声至溶液混合均匀,然后分别加入硝酸镍溶液,使镍的质量分数为 0%、0.5%、1.0%、2.0%,超声 30 min 后,置于 50℃ 恒温水浴锅中 3 d,80℃ 水浴锅中 1 d,得到湿凝胶。将湿凝胶置于丙酮和三氟乙酸体积比为 97:3 的混合液中,酸化老化 3 d,丙酮置换 4 次,每 24 h 置换 1 次,然后在常温常压下干燥,待丙酮自然挥发完全且样品恒重后,即得到干燥的有机气凝胶。将有机气凝胶在 N₂ 保护下于 900℃ 进行高温炭化,制得镍掺杂碳气凝胶(CA-Ni)。

1.3 电极制备

将已过 200 目筛的镍掺杂碳气凝胶粉末与聚四氟乙烯乳液按质量比 95:5 混合,加入蒸馏水,搅拌 4 h,置于 105℃ 鼓风干燥箱中干燥 12 h。将干燥后的活性物质置于直径为 14 mm 的泡沫镍上,在 10 MPa 的压力下进行压片,保持压力 30 s,制得工作电极。

1.4 性能测试

利用液氮吸附法测量碳气凝胶的 BET 比表面积和 BJH 孔径分布^[21];利用 X 射线衍射法对样品的晶型进行测试;利用扫描电子显微镜(FE-SEM-EDAX)观察样品的表面形貌和微观结构;利用 CHI660e 电化学工作站进行循环伏安(扫描速率为 1~20 mV/s,扫描电压为 0~0.8 V)及恒流充放电测试(电压范围 0~0.8 V,电流密度范围 0.5~2.0 A/g)。计算电极活性物质的比电容:

$$C_m = I\Delta t / (m\Delta V)$$

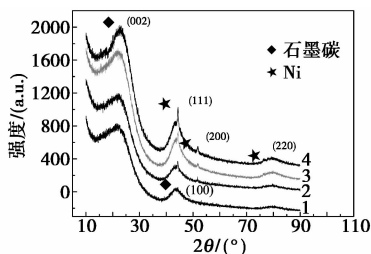
式中: I 为放电电流, A; m 为活性物质的质量, g; ΔV 为放电时 Δt 时间间隔内电压的变化; $\Delta t / \Delta V$ 为横流放电曲线斜率的倒数; C_m 为电极活性物质的质量比

电容, F/g。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

CA 和 CA-Ni 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,掺杂前纯 CA 的 XRD 衍射峰中有 2 个宽的漫散射峰,这是 CA 所特有的非晶峰包。经过掺杂处理后的样品在 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.4° 处出现了明显的衍射峰,通过与 PDF-#65-2865 对比发现,其分别对应面心立方镍的(110)、(200)、(220)晶面,表明掺杂法成功地将金属镍掺入碳气凝胶材料中。



1—Ni-0.0%; 2—Ni-0.5%; 3—Ni-1.0%; 4—Ni-2.0%

图 1 碳气凝胶及镍掺杂碳气凝胶的 XRD 图谱

2.2 样品的 FE-SEM-EDAX 图谱分析

碳气凝胶及镍掺杂碳气凝胶的 SEM 图谱如图 2 所示。

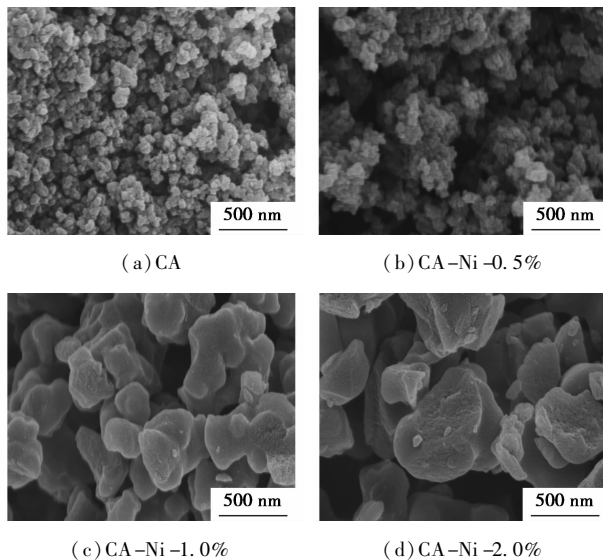
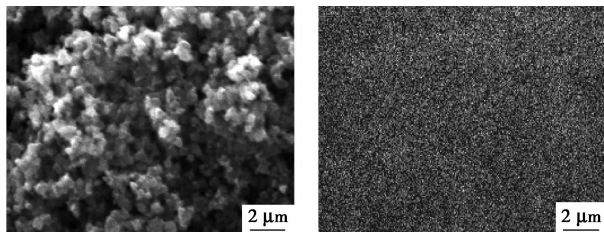


图 2 碳气凝胶及镍掺杂碳气凝胶的 SEM 图谱

从图 2(a)中可以看出,碳气凝胶是一种三维网络结构的纳米多孔材料,纳米级小颗粒堆积相对比较致密,颗粒和孔径均为纳米级。由图 2(b)~图 2(d)可以看出,镍掺杂后碳气凝胶的形貌发生了较大的变化,镍掺杂的碳气凝胶具有丰富的孔洞结构,

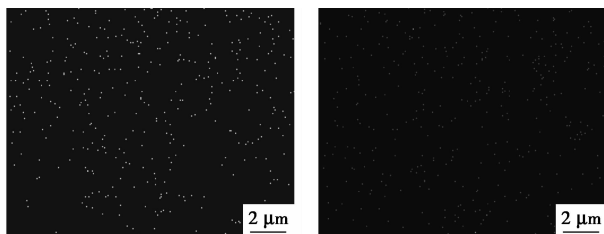
但随着镍质量分数的增加,孔径和粒径均增大。孔的形成主要是由硝酸镍高温分解产生的氮氧化物,起到了造孔的作用。随着镍质量分数的增加,碳化过程产生氮的氧化物浓度增大,气体由内向外扩散不均匀,造成图2(c)和图2(d)中孔径和粒径明显增大。对比图2(b)~图2(d)可以看出,镍质量分数为0.5%时,碳气凝胶具有比较均一的孔道结构,粒径均匀;镍质量分数为1.0%和2.0%时,碳气凝胶出现大的孔洞,同时出现部分碎片,孔的表面出现小颗粒,这是由于在高温炭化过程中镍粒子从碳气凝胶内部转移到外表面所致。

利用SEM-EDAX一体的X射线能谱仪对材料进行微区元素分析,对比样品的微结构和相应的元素组成和分布进行分析,结果如图3所示。由3(d)可知,镍元素均匀分布于碳气凝胶的结构中,与XRD分析结果是一致的。



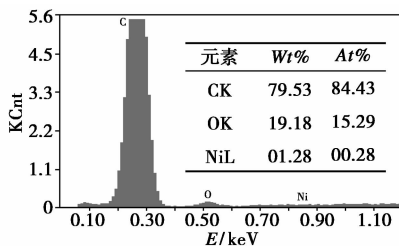
(a) 镍质量分数为2%的碳气凝胶中元素的面扫描图

(b) 碳元素的 Mapping 图



(c) 氧元素的 Mapping 图

(d) 镍元素的 Mapping 图



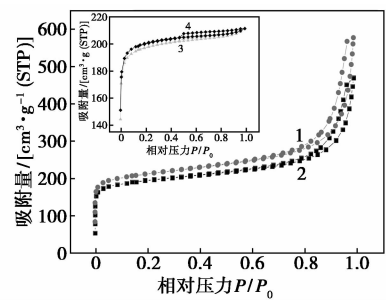
(e) 镍掺杂碳气凝胶的 EDAX 图谱

图3 SEM-EDAX 模式下的元素 Mapping 分析

2.3 CA 和 CA-Ni 的 N_2 吸附脱附曲线分析

CA 和 CA-Ni 的 N_2 吸附-脱附等温线如图4所示。

由图4可以看出,CA 的 N_2 吸附-脱附等温线具有明显的滞后回线特征,由 IUPAC 的分类可知,该



1—Ni-0.0%; 2—Ni-0.5%; 3—Ni-1.0%; 4—Ni-2.0%

图4 CA 和 CA-Ni 的吸附等温线

吸附线具有IV型吸附等温线的基本特征,其滞后回线更接近H1型,即吸附质发生了毛细凝聚现象,毛细凝聚多发生在介孔材料中,说明碳气凝胶为典型的介孔材料。CA-Ni 同样具有IV型吸附等温线的基本特征,说明镍掺杂后的碳气凝胶同样保持了纯碳气凝胶的多孔结构,为典型的多孔材料。当镍质量分数为0.5%时,制得的碳气凝胶的吸附量较纯碳气凝胶大,但随着镍质量分数的增加,其滞后回线由H1型变为H4型,这是因为高温炭化过程中,硝酸镍分解产生氮的氧化物的浓度增大,使气体从内向外扩散不均匀所致。

利用 BET 法对碳气凝胶和镍掺杂碳气凝胶的吸脱附等温线进行计算,得样品的微结构参数如表1所示。由表1可知,随着镍质量分数的增加,总孔体积、微孔体积及介孔率先增大后减小,说明当质量分数较小时,硝酸镍的存在起到造孔作用;质量分数增大时,硝酸镍发生了团聚,高温炭化起到扩孔作用,导致碳气凝胶总孔容降低,这与 SEM 分析结果一致。

表1 N_2 吸附等温线分析结果

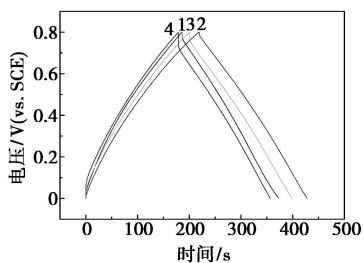
样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_t/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{mic}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{mes}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$(V_{mes}/V_t)/$ %
CA-Ni-0%	611.0	0.726	0.203	0.523	72.04
CA-Ni-0.5%	669.1	0.893	0.229	0.664	74.36
CA-Ni-1.0%	600.5	0.327	0.273	0.054	16.51
CA-Ni-2.0%	609.6	0.327	0.280	0.047	14.37

2.4 孔结构对电极材料电化学性能研究

2.4.1 恒流充放电性能

在 6 mol/L KOH 电解液中, $-0.8 \sim 0$ V 电压范围及 0.5 A/g 电流密度下,碳气凝胶和镍掺杂碳气凝胶材料的恒流充放电曲线如图5所示。从图5可以看出,当镍质量分数较小时,曲线呈标准的等腰三

角形,充放电曲线对称,电压随时间线性增加或降低,说明该电极材料具有良好的双电层电容性能^[22]。随着镍质量分数的增加,曲线仍近似等腰三角形。由放电曲线计算各电极的放电比电容,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着镍质量分数的增加,比电容先增大后减小,当镍质量分数为 0.5% 时比电容最大,为 134.4 F/g。这是由于少量镍的存在,不仅改善了碳气凝胶的微观结构,同时提高了材料的导电性;当镍质量分数增大时,由于镍粒子堵塞了部分孔,阻碍电解质粒子在孔中的扩散,降低了形成双电层的有效行为,充放电过程所消耗的时间也相应减小,从而导致样品的电化学性能降低,这与氮气吸附结果一致。



1—Ni-0.0%; 2—Ni-0.5%; 3—Ni-1.0%; 4—Ni-2.0%

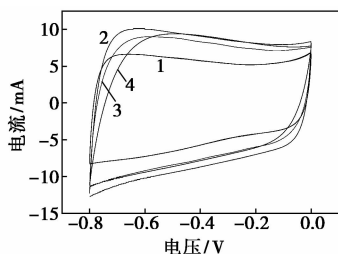
图 5 CA 和 CA-Ni 材料的恒流充放电曲线

表 2 CA 和 CA-Ni 材料的比电容

样品	CA-Ni 0%	CA-Ni 0.5%	CA-Ni 1.0%	CA-Ni 2.0%
比电容/(F·g ⁻¹)	115.7	134.4	125.0	111.3

2.4.2 循环伏安性能

在 6 mol/L KOH 电解液中,CA 和 CA-Ni 电极材料的循环伏安曲线如图 6 所示,扫描速率为 5 mV/s。



1—Ni-0.0%; 2—Ni-0.5%; 3—Ni-1.0%; 4—Ni-2.0%

图 6 CA 和 CA-Ni 的循环伏安曲线

由图 6 可以看出,碳气凝胶材料的循环伏安曲线呈现出明显近似矩形,没有明显的氧化还原峰,说明碳气凝胶材料的储能方式是静电吸附的双电层电

容模式,并表现出良好的可逆性和电容特性。随着镍质量分数的增加,比电容先增大后减小,这是由于镍质量分数的增加,在炭化过程中破坏了部分孔结构,使比表面积降低,导致了材料的利用率降低,与恒流充放电测试结果一致。

3 结论

利用前驱体掺杂法成功地制备了镍掺杂碳气凝胶,通过控制镍的质量分数,改善碳气凝胶的微观结构,提高材料的电导率。XRD 图谱表明,镍掺杂碳气凝胶图谱中存在镍的 3 个衍射峰,说明镍均匀分布于碳气凝胶的结构中;FE-SEM-EDAX 测试表明,镍质量分数较小时,碳气凝胶的孔结构丰富,孔径均匀,这是少量镍的存在起到造孔的作用;镍质量分数继续增加,碳气凝胶的孔结构出现较大的孔道,这是由于镍粒子团聚将孔结构撑开所致。N₂ 吸附-脱附数据显示,当镍质量分数为 0.5% 时,比表面积、总孔容及介孔率较大,这是少量硝酸镍的存在起到造孔、扩孔作用,从而提高碳气凝胶的电化学性能;电化学性能研究表明,在 0~0.8 V 电位范围内,电极材料具有良好的双电层电容和循环稳定性,在 0.5 A/g 的电流密度下,比电容为 134.4 F/g。

参考文献

- [1] Lee Y J, Jung J C, Park S, et al. Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(3): 947-951.
- [2] Katanyoota P, Chaisuwat T, Wongchaisuwat A, et al. Novel poly-benzoxazine-based carbon aerogel electrode for supercapacitors[J]. Mater Science and Engineering B, 2010, 167(1): 36-42.
- [3] 刘冬,沈军,李亚捷,等. 碳气凝胶的孔结构及其对电化学超级电容器性能的影响[J]. 物理化学学报, 2012, 28(4): 843-849.
- [4] Pognon G, Brousse T, Belanger D. Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors[J]. Carbon, 2011, 49(4): 1340-1348.
- [5] Li J, Wang X, Huang Q, et al. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 784-788.
- [6] 张传祥. 煤基活性炭电极材料的制备及性能[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2009.
- [7] Dong Z Y, Quan H H, Cui L W, et al. Resorcinol formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors[J]. Carbon, 2007, 45(1): 160-165.
- [8] 邢宝林, 谌伦建, 张传祥, 等. 超级电容器用活性炭电极材料的研究进展[J]. 材料导报: 综中国工程物理研究院述篇, 2010, 24(8): 22-25.

仪,日本理学公司生产;TGAQ500 型热重分析仪,美国 TA 公司生产。

1.2 魔芋胶-腐植酸吸水树脂的制备

将溶解好的魔芋粉加入四口瓶中,通氮糊化,充分暴露出其活性部位,再加入部分引发剂和交联剂,引发数分钟后,加入腐植酸钠反应数分钟,最后滴加用氢氧化钠中和好的丙烯酸以及剩余的引发剂和交联剂,至爬杆时停止。将爬杆产物置于培养皿中,放入干燥箱内干燥至恒重,后取出用高速粉碎机粉碎即可。

1.3 测试与表征

1.3.1 魔芋胶腐植酸吸水倍率的测定

目前,吸水倍率还没有统一的测量方法,笔者借用尼龙网袋进行测试。取 500 mL 烧杯,加入 300 mL 自来水静置,再称取 0.1 g 粉碎产物,记作 M_1 ,加入烧杯中,待吸水剂吸水 24 h 后,用尼龙网袋装好吸水后的超吸水树脂(SAP),至无水滴滴下为止,称重,记作 M_2 。吸水树脂的吸水倍率为:

$$A = (M_2 - M_1) / M_1$$

式中: A 为吸水树脂的吸水倍率, g/g; M_1 为样品吸(盐)水前的质量, g; M_2 为样品吸(盐)水后的质量, g。

1.3.2 高吸水树脂反复溶胀性能的测定

准确称取一定质量的干燥吸水树脂,充分吸水,将吸水饱和的样品放置烧杯中,于 80℃ 烘干至恒重,再次充分吸水测吸水倍率,烘干,重复 4~5 次,对比每次树脂吸水倍率的变化。

1.3.3 红外光谱分析

将真空干燥的高吸水树脂样品用 KBr 晶体压

片,用红外光谱仪测定其红外光谱。

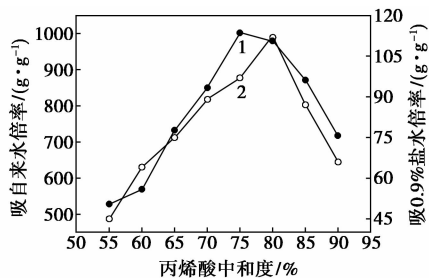
1.3.4 扫描电镜分析

利用扫描电镜观察样品的微观结构,试样镀金厚度约为 25 nm,电压为 25 kV。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸中和度对吸水倍率的影响

在单体质量为 10 g,其余变量均固定的条件下,考察丙烯酸中和度对吸水倍率的影响,结果如图 1 所示。



1—吸自来水倍率;2—吸 0.9% 盐水倍率

图 1 丙烯酸中和度对吸水树脂吸水倍率的影响

由图 1 可以看出,当中和度升至 75% 时溶液吸水倍率升至最高值,之后开始缓慢下降。随着丙烯酸中和度的增加,体系中 $-\text{COO}^-$ 的量也随之增多,吸水量增加,当超过 75% 以后,溶液中 Na^+ 含量过多,导致渗透压降低,形成反离子渗透,吸水倍率开始下降。

2.2 单体质量对吸水倍率的影响

在其他变量不变的情况下,考察单体质量对吸水倍率的影响,结果如图 2 所示。

atives[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69(1/2): 119-125.

[16] L. C. Cotet, M. Gich, A. Roig, et al. Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu, and Pd[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(26/27): 2772-2777.

[17] 瞿静,付志兵,黄小丽,等. 镍掺杂三聚氰胺-甲醛气凝胶的浸渍-还原法制备[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(11): 118-122.

[18] 黄小丽,付志兵,易勇,等. 镍掺杂碳气凝胶的买充电沉积制备及表征[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(3): 559-561.

[19] 张传香. 超级电容器 NiO/介孔碳复合电极材料的制备及其性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2008.

[20] 李学良,吴以洪,肖正辉,等. 碳气凝胶/氧化镍原位复合及超级电容性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 145-148.

[21] 陈永. 多孔材料的制备与表征[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2010: 6-12.

[22] 康伟伟,黄光许,张传祥,等. 西瓜皮基层孔炭的制备及其电化学性能[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 18-21. ■

(上接第 124 页)

[9] Beguin F, Frackowiak E. Carbon/carbon supercapacitors [M]. Weinheim: Wiley, 2013: 131.

[10] Mirzaeian M, Hall P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries [J]. Electrochim Acta, 2009, 54(28): 7444-7451.

[11] 孙志鹏,王朝阳,韦建军,等. 三聚氰胺-甲醛气凝胶模板的结构与热稳定性[J]. 强激光与粒子束, 2012, 24(2): 379-382.

[12] Lin X X, Tan B, Peng L, et al. Ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbon aerogels from fructose as electrode materials for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 4497-4505.

[13] 徐子颖,吉涛,赵蕾,等. 碳气凝胶的结构重整及其电化学行为[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 361-366.

[14] 陈胜洲,杨伟,郭娟,等. 钴掺杂碳气凝胶的制备及性能研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009(A01): 66-67.

[15] Maldonado-Hódar F J, Moreno-Castilla C, Pérez-Cadenas A F. Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated deriva-