

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能

杨秀涛 梁忠冠 袁雨佳 阳军亮 夏辉

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere

Yang Xiu-Tao Liang Zhong-Guan Yuan Yu-Jia Yang Jun-Liang Xia Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 048101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.048101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.048101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Co₂SnO₄/Graphene 复合材料的制备与电化学性能研究](#)

[Preparation and electrochemical properties of Co₂SnO₄/graphene composites](#)

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

[氧离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能研究](#)

[The microstructural and electrochemical properties of oxygen ion implanted nanocrystalline diamond films](#)

物理学报.2014, 63(14): 148102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.148102>

[锂离子电池 SnSb/MCMB 核壳结构负极材料嵌锂性能研究](#)

[The lithium intercalation properties of SnSb/MCMB core-shell composite as the anode material for lithium ion battery](#)

物理学报.2013, 62(9): 098201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.098201>

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能^{*}

杨秀涛 梁忠冠 袁雨佳 阳军亮 夏辉[†]

(中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

(2016年10月11日收到; 2016年10月31日收到修改稿)

以三嵌段共聚物F108为软模板, 通过水热法合成酚醛树脂球并在氮气氛围下碳化、KOH活化处理, 最终得到多孔碳纳米球材料. 通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜和氮气吸附分析仪对样品进行表征, 结果表明样品的平均粒径为120 nm, 球形度高, 比表面积达到1403 m²/g, 孔径分布广. 通过X射线衍射研究样品的结晶度, 傅里叶红外光谱分析样品表面官能团的情况, 结果表明KOH处理和高温处理使得样品的微晶结构有序度提高, 表面官能团含量降低. 以多孔碳纳米球作为超级电容器电极的活性物质, 电化学特性测试结果表明, 多孔碳纳米球材料的比电容能够达到132 F/g (0.2 A/g), 在10 A/g的电流密度下, 经过10000次循环充放电后, 电容量保留率为97.5%. 本文采用水热法制备的多孔碳纳米球电化学性能良好, 适用于超级电容器电极材料, 研究结果表明, 比表面积大、孔径分布合适(具有一定介孔含量)、结晶度高和含有少量表面官能团的理化特性的电极材料, 其电化学性能更加优越.

关键词: 多孔碳纳米球, 超级电容器, 理化特性, 电化学性能

PACS: 81.05.U-, 82.45.Yz, 82.47.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.048101

1 引言

超级电容器是一种新型的绿色的储能元件, 能够一定程度上解决现阶段能源存储中的环境污染和传统能源衰竭的问题. 相对于传统电容器和市场上的电池, 超级电容器具有功率密度高、循环寿命长、充电时间短和环保经济等优势^[1]. 作为超级电容器的重要组成部分, 电极材料对超级电容器的性能影响较大^[2]. 碳纳米材料具有良好的机械性能、吸附特性和电学性能, 是超级电容器电极材料研究中最早且使用最广泛的材料^[3,4].

根据微观结构的不同, 碳纳米材料主要分为碳纳米管^[5,6]、石墨烯^[7-10]、碳纳米洋葱^[11]和碳纳米球^[12-14]. 其中, 水热法合成碳纳米球一直是碳纳米材料研究的热点之一. Fang等^[15]用三嵌段共聚物F127(PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆, $M_w = 12600$)作为模板, 采用低浓度水热法合成在20 nm到140 nm之间粒径可调的有序介孔碳纳米球. Yu等^[16]用类

似的方法合成碳纳米球, 经过KOH活化, 得到活化碳纳米球, 并将活化碳纳米球应用到超级电容器中, 得到的比电容达243 F/g. 在使用结构导向剂模板合成碳纳米球中, 对三嵌段共聚物P123(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀, $M_w = 5800$)和三嵌段共聚物F127的研究广泛^[17,18], 而有着相似功能的三嵌段共聚物F108(PEO₁₃₂-PPO₅₀-PEO₁₃₂, $M_w = 14600$)的研究却很少^[19]. 相对于P123和F127, F108具有更大的相对分子质量, 且F108的亲水/疏水体积比更高^[20], 因此, 采用三嵌段共聚物F108作为模板可期待得到理化性质不同的碳纳米球.

本文以三嵌段共聚物F108为软模板, 利用水热法合成纳米酚醛树脂球, 通过在氮气氛围下的碳化、KOH活化处理, 得到多孔碳纳米球(porous carbon nanospheres, PCNS)样品. 通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸附分析仪、X射线衍射和傅里叶红外光谱表征样品的理化特性, 研究了活化温度对多孔碳纳米球微观形貌、孔隙结构、

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51673214)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xhui73@csu.edu.cn

结晶度和表面官能团的影响. 结合 PCNS 样品的电化学性能的测试, 研究了 PCNS 样品的理化特性对其电化学性能的影响.

2 实验部分

2.1 多孔碳纳米球的合成

首先, 称取 1.96 g 三嵌段共聚物 F108 溶解于 30 mL 水中搅拌均匀得到澄清溶液 A. 然后称 1.2 g 的苯酚并量取 4.2 mL 质量分数为 37% 的甲醛溶液溶解于 30 mL 的 0.1 M (mol/L) 氢氧化钠溶液, 搅拌均匀, 并将得到的澄清溶液转移到三颈瓶中. 将三颈瓶置于水浴锅中在 70 °C 下回流搅拌加热 30 min 然后加入溶液 A, 在 66 °C 下反应 2 h. 然后在体系中加入 100 mL 去离子水, 反应 14 h 左右, 直到体系出现沉淀. 将三颈瓶取出, 置于常温下冷却得到溶液 B. 取 20 mL 溶液 B 和 60 mL 去离子水混合加入高压反应釜, 在 130 °C 下水热反应 24 h 后自然冷却到室温. 接着用去离子水清洗多次, 然后过滤得到黄色物质, 并于恒温干燥箱 100 °C 将黄色物质烘干. 将烘干的黄色物质置于管式炉在氮气气氛下以 700 °C 碳化 3 h, 得到 PCNS. 然后将碳化产物 PCNS 与氢氧化钾按质量比 1 : 2 混合均匀, 再置于管式炉在氮气气氛下以 700 °C 活化 1 h. 得到的最终产物用去离子水和酒精多次清洗, 直到 pH 为中性, 然后于恒温干燥箱 100 °C 烘干, 再经研磨形成的黑色粉末为 PCNS700. 当活化温度改变为 900 °C 时, 得到的产物为 PCNS900.

2.2 样品的表征

用扫描电子显微镜 (SEM, HELIOS Nanolab 600i) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIX) 对样品的形貌进行观测. 用 ASAP 2020 型比表面积分析仪以液氮为吸附介质, 在 77 K 温度下分析多孔碳纳米球样品的孔隙结构. 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积 S_{BET} 并取相对压力 $p/p_0 = 0.99$ 处的单点吸附值估算样品总的孔容量 (V_{total}). 样品的微孔面积 (S_{micro}) 和微孔体积 (V_{micro}) 使用 t-plot 法计算. 采用非定域密度泛函理论 (NLDFIT) 分析样品的孔径分布. 用 X 射线衍射仪 (XRD, SIEMENS D500) 在电压为 40 kV、电流为 100 mA, Cu 靶、 K_{α} 射线 ($\lambda = 0.15056$ nm)、石墨单色滤波器以及衍射角为 10°—70° 的条件下以 2°/s 的速度对样品扫描.

用红外光谱仪 (FTIR, Niclet 380) 对样品在波数 500 cm^{-1} —4500 cm^{-1} 范围内进行扫描, 根据得到的吸收光谱图分析样品的表面元素及官能团组成.

2.3 电化学特性测试

采用辰华 CHI660E 电化学工作站在三电极体系进行电化学特性的测试. 测试体系的对电极和参比电极分别采用铂片电极和 Hg/HgO 电极, 而工作电极的制备采用 (1 × 1) cm^2 泡沫镍为基底, 将制备的多孔碳纳米球样品作为活性物质和乙炔黑, 用乙醇作为溶剂, 60 wt% 聚四氟乙烯 (PTFE) 悬浮液按照质量比 80 : 10 : 10 混合, 调成浆状, 均匀涂在泡沫镍上, 在 100 °C 干燥, 于 10 MPa 压片. 电化学特性的测试包括循环伏安测试 (cyclic voltammetry, CV), 恒电流充放电测试 (galvanostatic charge/discharge cycling, GC) 和电化学阻抗测试 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS). 其中循环伏安测试以 5 mV/s 的扫描速度, 在 -0.8—0 V 的电压区间进行测量; 恒电流充放电测试得到的数据可以由以下公式计算得出活性物质的比电容:

$$C_s = I \cdot \Delta t / (\Delta V \cdot m), \quad (1)$$

其中 I , Δt , ΔV 和 m 分别代表恒定电流 (A), 放电时间 (s), 放电电压窗口 (V) 和活性物质质量 (g). 电化学阻抗测试的频率范围是 10 mHz—10 kHz, 微扰为 5 mV.

3 结果与讨论

3.1 微观形貌及结构的有序度表征

用 SEM 和 TEM 观测多孔碳纳米球的形貌, 结果如图 1 所示. 图 1(a) 和图 1(b) 分别是 PCNS 的 SEM 照片和 TEM 照片, 图 1(c) 和图 1(d) 是 PCNS700 的 SEM 照片和 TEM 照片, 图 1(e) 和图 1(f) 是 PCNS900 的 SEM 照片和 TEM 照片, 每张 TEM 照片的右上图是超高放大倍数 TEM 照片, 右下图是选区电子衍射图. 从图可知所有样品的平均粒径为 120 nm, 球形度高. 这表明高温碳化得到的 PCNS 的骨架是坚固的, 经过 KOH 处理后其粒径大小没有明显的改变. 从选区电子衍射图可知, 样品在 $\langle 002 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 晶面处具有衍射特征峰. 由超高放大倍数 TEM 照片, 可以看出样品 PCNS700 和 PCNS900 的微晶有序度要高于 PCNS 的有序度.

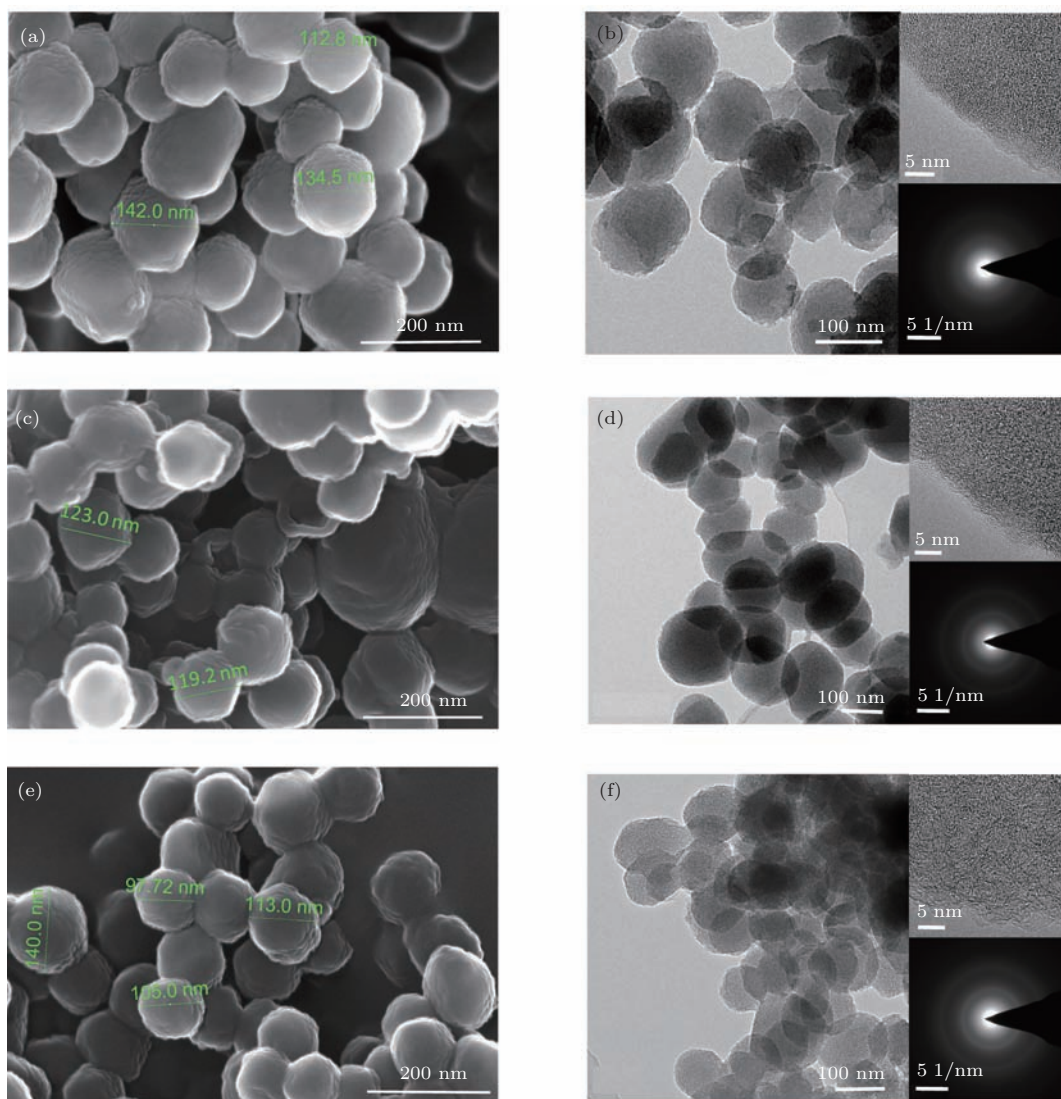


图1 (网刊彩色) 不同活化温度下多孔碳纳米球样品 SEM 照片 (a) 24 °C, (c) 700 °C, (e) 900 °C 及 TEM 照片 (b) 24 °C, (d) 700 °C, (f) 900 °C (右图中上插图 of 超高倍数 TEM 照片, 下插图 of 选区电子衍射照片)

Fig. 1. (color online) SEM of PCNS samples obtained at different activation temperature (a) 24 °C, (c) 700 °C, (e) 900 °C and TEM images (b) 24 °C, (d) 700 °C, (f) 900 °C (on the right, upper image from TEM under ultra-high magnification, under image from selected area electron diffraction).

对样品 XRD 测试得到的结果如图 2 所示. 每个图谱中的, 两个较强的特征峰分别对应 $2\theta = 25^\circ$ 和 43° , 对应于碳材料的 $\langle 002 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 晶面衍射特征峰, 可知样品 PCNS, PCNS700 和 PCNS900 是典型的无定形碳. 通过对 XRD 图谱的拟合, 可以得到平均微晶层间距 d_{002} , 基面直径 L_a 以及微晶厚度 L_c 等表征多孔碳样品的微晶结构有序度的参数. 其中, d_{002} 的值由布拉格公式计算, L_a 和 L_c 的值由谢勒公式计算:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad L_a = \frac{1.84 \lambda}{B \cos \theta}, \quad L_c = \frac{0.89 \lambda}{B \cos \theta}, \quad (2)$$

其中 λ 是 K_α 射线波长, B 是衍射峰半峰宽, θ 是衍射角, 得到 L_a 和 L_c 的值后可以计算石墨微晶的有

效维度 L :

$$L = \left(\frac{\pi}{4} \cdot L_a^2 \cdot L_c \right)^{1/3}, \quad (3)$$

计算结果统计于表 1. 由表 1 可以看出, PCNS, PCNS700 和 PCNS900 样品的 d_{002} 值呈下降趋势, 说明 KOH 处理和高温处理有助于微晶层片在空间排列中趋于平整; PCNS700 和 PCNS900 样品相比于 PCNS, 尽管其石墨微晶的有效维度 L 还是很小, 但是都在增大, 这说明 KOH 处理和高温处理有助于样品有序度的增大. 样品 PCNS700 比 PCNS900 具有更大的有序区域, 这说明样品有序度的增大并不是温度越高越好.

表1 晶格特性参数

Table 1. Lattice properties from XRD measurements.

Sample	$2\theta/(^{\circ})$	d_{002}/nm	L_a/nm	L_c/nm	L/nm
PCNS	21.6	0.411	4.25	1.49	2.76
PCNS700	24.4	0.364	8.67	1.13	4.05
PCNS900	24.7	0.360	5.92	1.46	3.42

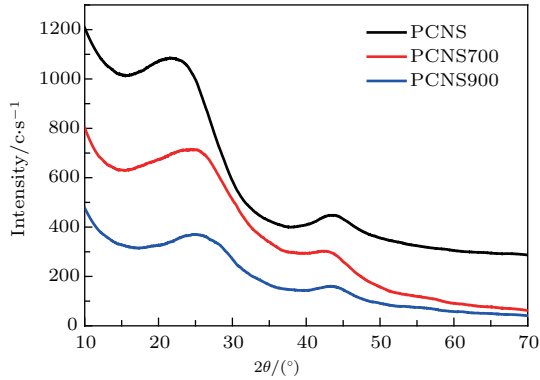


图2 (网刊彩色) 多孔碳纳米球样品的XRD图

Fig. 2. (color online) XRD patterns of PCNS samples.

3.2 孔隙结构及表面元素分析

样品的孔结构特性由ASAP 2020型比表面积分析仪测试. 图3(a)是吸附-脱附等温线图的测试结果. 由图可知所有样品的等温线图都是I型, 在

相对压力 $p/p_0 = 0.01$ 处气体吸附陡增而在高的相对压力处有明显的滞后环, 这表明样品具有微孔和介孔分级多孔结构. 图3(b)为孔径分布图, 表明了样品中存在分级多孔结构.

微孔和介孔来源于树脂骨架的热解及F108热分解的共同作用以及KOH的后处理作用, 而大于20 nm的孔来源于纳米球堆积粒子间的间隙. 样品的孔结构特性统计在表2中. PCNS的比表面积和孔体积是所有样品中最低的, 分别是 $519 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $0.440 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. PCNS700的比表面积和孔体积相对于PCNS有所增大, 分别为 $1008 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $0.629 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 从表1中可以看出, 微孔体积从 $0.202 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 扩大为 $0.440 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 这是PCNS700比表面积和孔体积增大的主要原因. 尽管介孔含量有所下降, 但是其介孔体积(V_{meso})变化并不明显. 而从图3(b)的孔径分布曲线中可以看出, 并没有新的峰出现, 而曲线的趋势是一致的. 因此我们推断当活化温度为 700°C 时, 活化过程中没有新微孔生成, 只是PCNS原有微孔在材料内部的变深; 而PCNS900的比表面积和孔体积相比于PCNS增加更大, 分别为 $1403 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.935 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 相比于PCNS, PCNS900的微孔

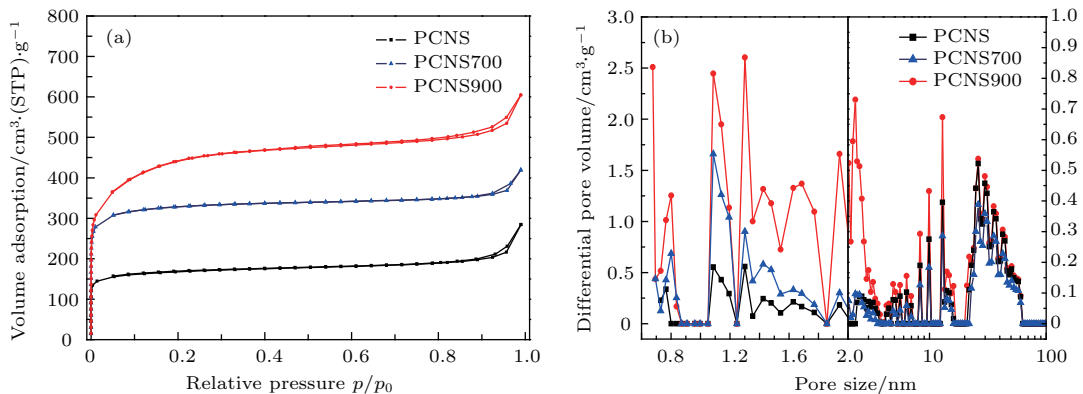
图3 (网刊彩色) 多孔碳纳米球样品的(a) N_2 吸附-脱附等温线, (b) 孔径分布Fig. 3. (color online) (a) N_2 adsorption/desorption isotherms, (b) pore size distribution of PCNS samples.

表2 比表面积及孔容量参数

Table 2. The specific surface area and pore volume parameters.

Sample	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
PCNS	519	390	0.440	0.202	0.238
PCNS700	1008	819	0.649	0.424	0.225
PCNS900	1403	657	0.935	0.351	0.576

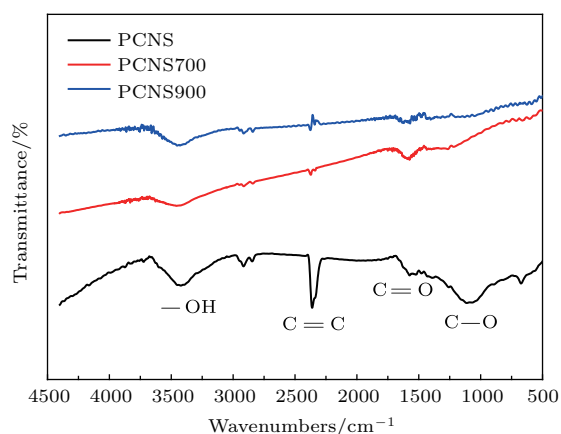


图4 (网刊彩色) 多孔碳纳米球的红外光谱图

Fig. 4. (color online) FTIR spectra of PCNS samples.

体积和介孔体积都增大较多;而相比于PCNS700, PCNS900的微孔体积降低而介孔体积增加明显.从孔径分布曲线中可以看出,孔径2 nm左右的孔变得更多,曲线出现突增峰.我们推断当温度提高到900 °C,一部分微孔在变深的同时,PCNS的内部也生成了大量孔径为2 nm左右的孔.

电极材料表面元素和官能团的组成对超级电容器的电化学性能有显著影响,它们能增强电极的润湿性并提供赝电容^[4].通过对PCNS样品进行FTIR测试,得到结果如图4所示.从图中可以看出,样品PCNS表面具有一定量的羟基(—OH),碳碳双键(C=C),碳氧双键(C=O)和碳氧单键(C—O),经过KOH处理和高温处理得到的样品PCNS700表面碳碳双键和碳氧单键大量减少,而羟基和碳氧双键有一定的保留;而经过KOH处理和更高温度处理得到的样品PCNS900表面不仅C=C双键和C—O单键大量减少,而且羟基和碳氧双键相较于PCNS700含量更少.

3.3 电化学特性

将制作好的工作电极和参比电极(Hg/HgO)以及对电极(铂片电极)插入6 M KOH电解液中,连接好电化学工作站后进行测量,得到电极材料的电化学性能.图5(a)为不同样品在5 mV/s的扫描速度下测试得出的循环伏安曲线.这种类矩形的曲线表明电荷存储的主要方式是双电层,但存在一部分氧化还原赝电容,这部分赝电容是由电极材料的一些表面含氧官能团提供的.从图5(a)可以看出,相比于PCNS,活化后的PCNS700和PCNS900的循环伏安曲线包围的几何面积明显增大,这表明多

孔碳纳米球的比电容在活化后有显著的提升.在低电压处PCNS700相较于PCNS900存在更大的氧化还原峰,这说明PCNS700提供赝电容的电极材料表面官能团的含量比PCNS900大,这个结论和傅里叶红外光谱的结果是一致的.由于一部分表面官能团在发生氧化还原反应后会损耗掉,可以推测尽管PCNS700比电容比PCNS900大,但是其循环性不如后者.电极的比电容由恒电流充放电测试得到,结果如图5(b)所示.图5(b)的恒电流充放电曲线是以0.2 A/g的电流密度对工作电极片进行充放电得到的结果.将图5(b)测试的数据代入(1)式计算得到PCNS的比电容为82.7 F/g,而经过活化后的PCNS700和PCNS900的比电容分别是146.75 F/g和132 F/g.可见,活化过程使得样品的比表面积明显增大,这为双电层电荷存储提供了丰富的电学活性位点,同时活化后样品表面保留的部分含氧官能团提供了一定的赝电容,这对于样品的比电容的增大也是有贡献的.相比PCNS, PCNS700的比表面积增大主要来源于大量的微孔,这表明微孔的增加对于比电容的提升也有作用.图5(c)为随电流密度以0.2, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 A/g的增大,电极材料相应比电容的变化趋势,其结果可以反映电极材料的倍率特性.随着电流密度的增大多孔碳纳米球样品的比电容变小,这表明在高的充放电电流密度下,只有一部分电解质带电离子能够进入电极的孔道内形成双电层.在20 A/g高的电流密度充放电下,样品PCNS的比电容为41.25 F/g,保留率为49.87%; PCNS700的比电容为78.25 F/g,保留率53.3%; PCNS900的比电容为90 F/g,保留率75.7%.比较三个样品的孔径分布可知活性物质介孔容量的增大会使得电极的倍率性能提升.对所有样品以10 A/g的电流密度进行恒电流充放电10000次,图5(d)为每1000次循环测试后得到的电极材料比电容变化的结果.从图中可以看出,PCNS的初始比电容为55.13 F/g,经过10000次循环后,比电容变化为53.25 F/g,保留率为96.59%; PCNS700的初始比电容为138.75 F/g,经过10000次循环后,比电容变化为111.25 F/g,保留率约为80.2%; PCNS900的初始比电容为102.5 F/g,经过10000次循环后,比电容变化为100 F/g,保留率约为97.5%.这个结果证实了循环伏安测试得出的推断,即PCNS700的循环性不如PCNS900.可见,电荷储存的方式以双电层为主,基本上没有氧化还原赝电容的电极材

料有着优良的循环性. 图5(e)是电化学阻抗谱测试的结果, 经过模拟, EIS的等效电路图如图5(e)中的插图所示, 曲线与实轴的交点的数值代表电极片的总电阻 R_e , 它是电解液电阻、活性物质和集流体间的接触电阻和活性物质本身的电阻的总和. R_e 值越小, 相应的电极的导电性越好. PCNS,

PCNS700和PCNS900相应的电极片的 R_e 分别是0.869, 0.753, 0.936 Ω , 经过10000次循环后, R_e 变化不大, 值分别为0.869, 0.756, 0.932 Ω . PCNS700的 R_e 值远小于PCNS900的 R_e , 这与样品的石墨微晶的有效维度的增大是相关的, 即样品的石墨微晶的有效维度的增大会有效提高其导电性.

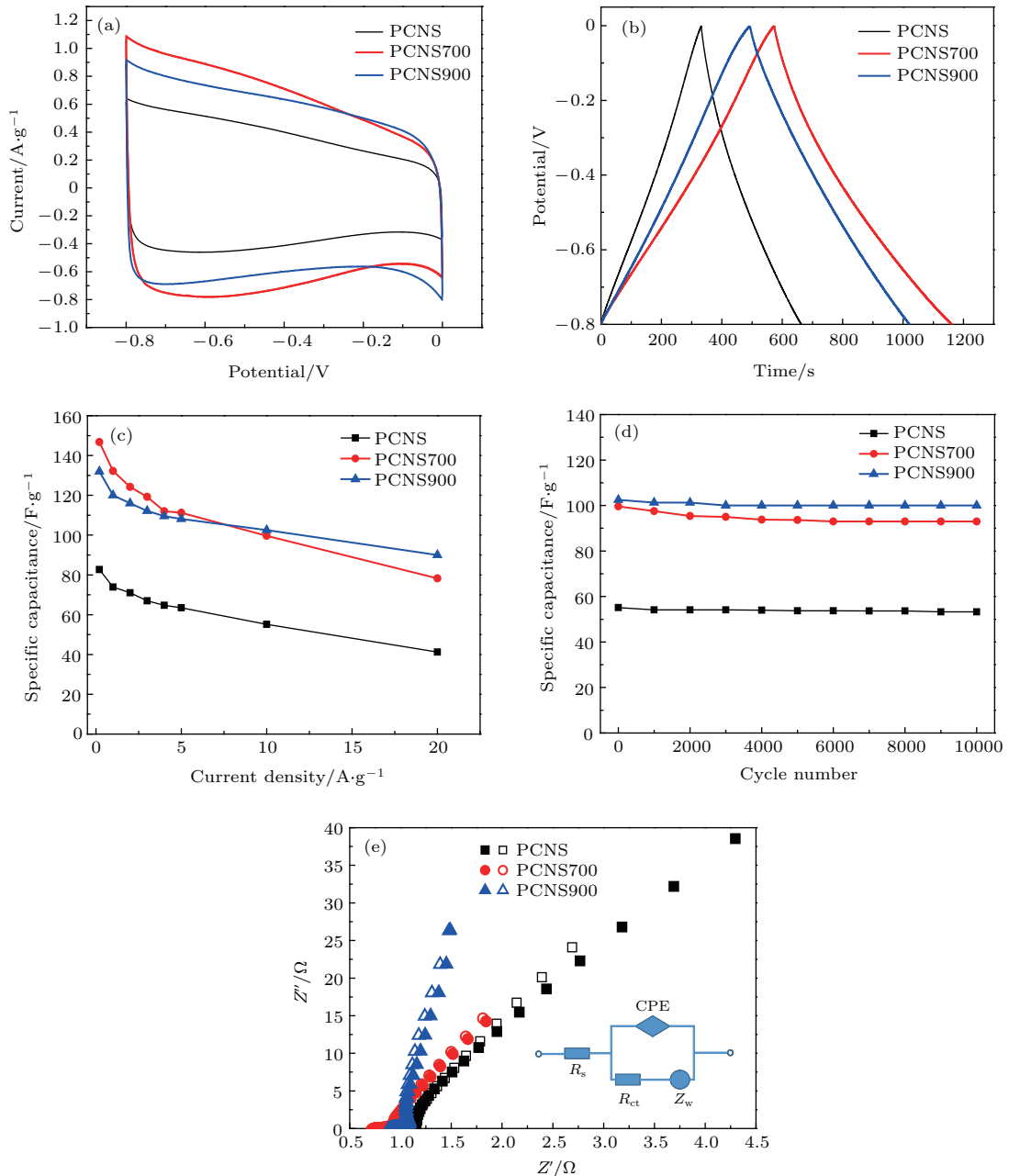


图5 (网刊彩色) 多孔碳纳米球样品的电化学性能 (a) 扫描速率为5 mV/s的循环伏安图; (b) 电流密度为0.2 A/g的恒电流充放电曲线; (c) 倍率特性; (d) 循环稳定性(10 A/g); (e) 电化学阻抗谱(实心图形代表循环前, 空心图形代表10000次循环后)

Fig. 5. (color online) Electrochemical performance of PCNS samples: (a) CV curves at 5 mV/s; (b) GC curves at 0.2 A/g; (c) rate performances; (d) cycling stability at 10 A/g; (e) EIS (solid geometry, before cycling; hollow geometry, after 10000 st cycling).

4 结 论

本文以酚醛树脂为炭源,三段嵌合物F108为软模板,利用水热法合成纳米酚醛树脂球,通过在氮气氛围下的碳化、KOH活化处理,得到最终的多孔纳米碳球(PCNS).理化特性表征结果表明制备的多孔碳纳米球粒径大约为120 nm,球形度高并且具有超高比表面积,孔径分布广和一定含量的官能团.通过改变制备过程中的活化温度获得不同比表面积和孔径分布的多孔碳纳米球.分析表明活化温度对多孔纳米碳球的孔径分布影响较大,PCNS700的比表面积从未活化时PCNS的 $519 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大为 $1008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而PCNS900的比表面积增大为 $1403 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.以多孔碳纳米球为活性物质,制作超级电容器用电极,并测试电极的电化学性能,结果表明电极材料的比表面积对超级电容器电容量的影响大,而合适的孔径分布对超级电容器倍率特性有较大的影响:经过活化后的PCNS具有更大的比表面积和更高的石墨化,其相应的比电容量也更大,PCNS700, PCNS900的比电容相较于未活化的PCNS的 82.7 F/g 分别增大为 146.75 F/g 和 132 F/g ;尽管PCNS700的比电容略高于PCNS900,但是PCNS900具有更好的倍率特性(20 A/g 充放电下比电容为 90 F/g)和循环寿命(经过10000次循环后,比电容保留率约为97.5%).可见,用F108为软模板,通过水热法制备的多孔碳纳米球有着优良的电化学性能,适用于作为超级电容器的电极材料.

参考文献

[1] Faraji S, Ani F N 2015 *Renew. Sust. Energy Rev.* **42** 823

- [2] Yu Z N, Tetard L, Zhai L, Thomas J 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 702
- [3] Wen Z H, Li J H 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 8707
- [4] Candelaria S L, Shao Y Y, Zhou W, Li X L, Xiao J, Zhang J G, Wang Y, Liu J, Li J H, Cao G Z 2012 *Nano Energy* **1** 195
- [5] Wang Q, Wen Z H, Li J H 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 2141
- [6] Li Z W 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 106101 (in Chinese) [李振武 2014 物理学报 **63** 106101]
- [7] Xia J L, Chen F, Li J H, Tao N J 2009 *Nature Nanotech.* **4** 505
- [8] Yu H W, He J J, Sun L, Tanaka S, Fugetsu B 2013 *Carbon* **51** 94
- [9] Cao H Y, Bi H C, Xie X, Su S, Sun L T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 146802 (in Chinese) [曹海燕, 毕恒昌, 谢晓, 苏适, 孙立涛 2016 物理学报 **65** 146802]
- [10] Wang G Q, Hou S, Zhang J, Zhang W 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 178102 (in Chinese) [王桂强, 侯硕, 张娟, 张伟 2016 物理学报 **65** 178102]
- [11] Zeiger M, Jackel N, Mochalin V N, Presser V 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 3172
- [12] Chen S W, Shen W Z, Zhang S C 2011 *J. Sol-Gel. Sci. Techn.* **60** 131
- [13] Zhao Q M, Wu S C, Zhang K, Lou C Y, Zhang P M, Zhu Y 2016 *J. Chromatogr. A* **1468** 73
- [14] Yang W Z, Mao S M, Yang J, Shang T, Song H G, Mabon J, Swiech W, Vance J R, Yue Z F, Dillon S J, Xu H G, Xu B X 2016 *Sci. Rep.* **6** 24187
- [15] Fang Y, Gu D, Zou Y, Wu Z X, Li F Y, Che R C, Deng Y H, Zhao D Y 2010 *Angew. Chem. Int. Edit.* **49** 7987
- [16] Yu X L, Lu J M, Zhan C Z, Lü R T, Liang Q H, Huang Z H, Shen W C, Kang F Y 2015 *Electrochim. Acta* **182** 908
- [17] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, Shi Y F, Cheng L, Feng D, Wu Z X, Chen Z X, Wan Y, Stein A, Zhao D Y 2006 *Chem. Mater.* **18** 4447
- [18] Yu X L, Wang J G, Huang Z H, Shen W C, Kang F Y 2013 *Electrochem. Commun.* **36** 66
- [19] Liu C Y, Li L X, Song H H, Chen X H 2007 *Chem. Commun.* 757
- [20] Liu L, Yuan Z Y 2014 *Prog. Chem.* **26** 756

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere*

Yang Xiu-Tao Liang Zhong-Guan Yuan Yu-Jia Yang Jun-Liang Xia Hui†

(School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 11 October 2016; revised manuscript received 31 October 2016)

Abstract

Nanostructured carbon materials possessing good mechanical properties, adsorption characteristics and electrochemical performances, are the most promising candidate for electrode materials of supercapacitors. Among all synthesis methods, hydrothermal synthesis of porous carbon nanosphere (PCNS) is mostly used. Structure-directing agent F108 (PEO₁₃₂-PPO₅₀-PEO₁₃₂) has a similar function to popular agent F127(PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆) and P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) used in hydrothermal synthesis, but has greater relative molecular mass and higher hydrophilic/hydrophobic volume ratio, so using block copolymer F108 as soft template will obtain PCNS with special physicochemical properties.

In this paper, PCNS is prepared by post-processing, including carbonization and subsequent KOH activation, of phenolic resin nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis through using phenolic resin as a carbon source and block copolymer F108 as a soft template. The as-prepared PCNS sample is characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction, nitrogen adsorption and FTIR, etc. The images of SEM, TEM and results of nitrogen adsorption show that the obtained PCNS has the advantages, such as uniform particle size about 120 nm, high spherical degree and large specific surface area of 1403 m²/g and also wide pore size distribution. The results show that post-processing has an important influence on the physicochemical property of PCNS sample such as specific surface area, pore size distribution, crystallinity and surface chemistry. The activation temperature plays an important role in forming pore structure as the specific area of PCNS sample increases from 519 m²·g⁻¹ to 1008 m²·g⁻¹ after activation at 700 °C (PCNS700), while the activation temperature changes to 900 °C (PCNS900), the specific area rises up to 1403 m²·g⁻¹. The pore size distributions show that the peaks are at the same position, which suggests that KOH activation at high temperature makes the primary pore of PCNS deeper. PCNS900 contains more mesopores than PCNS700, so it can be concluded that at the higher activation temperature, the deeper pores inside PCNS are formed, and it is worth noting that pores near 2 nm are largely produced when the temperature arrives at 900 °C. KOH processing and high temperature processing contribute greatly to structural ordering, which means that PCNS samples are greatly graphitized. Last but not least, both KOH processing and high temperature processing reduce the number of functional groups on the surface of PCNS samples. Using PCNS samples as activated material to make electrodes, we study how the different physicochemical properties of PCNS samples affect the performance of PCNS electrode. As a result, PCNS700 and PCNS900 show notably larger specific capacitance than PCNS due to their great larger surface specific areas and more structural orderings in graphitic layer stacking. However, PCNS700 shows a larger specific capacitance of 146.75 F/g than PCNS900 (132 F/g) due to its higher number of surface functional groups than PCNS900, though its lower specific surface area. The pore size distribution has a huge influence on the supercapacitor rate capability as the PCNS900 which has more mesopores and the most structural orderings in graphitic layer stacking shows excellent rate capability as well as superior long-term cycling stability (97.5% capacitance retention over 10000 cycles). In summary, PCNS obtained by hydrothermal synthesis through using block copolymer F108 as soft template shows the special physicochemical properties which make it an ideal candidate for the electrode materials of supercapacitor. Moreover, the larger the specific area, more structural orderings in graphitic layer stacking, more appropriate content of mesopores and surface functional groups, the superior performance the electrode materials of supercapacitor exhibit.

Keywords: porous carbon nanosphere, supercapacitor, physicochemical property, electrochemical performance

PACS: 81.05.U-, 82.45.Yz, 82.47.Uv

DOI: 10.7498/aps.66.048101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51673214).

† Corresponding author. E-mail: xhui73@csu.edu.cn