

氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能

王桂强 刘洁琼 董伟楠 阎超 张伟

Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance

Wang Gui-Qiang Liu Jie-Qiong Dong Wei-Nan Yan Chao Zhang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 238103 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181524

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181524>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I23>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[多孔碳纳米球的制备及其电化学性能](#)

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere

物理学报.2017, 66(4): 048101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.048101>

[氧化钨电致变色性能的研究进展](#)

Research progress of electrochromic performances of  $\text{WO}_3$

物理学报.2016, 65(16): 168201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168201>

[Cu/C核/壳纳米结构的气相合成、形成机理及其光学性能研究](#)

Preparation, formation mechanism and optical properties of C/Cu shell/core nanostructures

物理学报.2013, 62(10): 108102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.108102>

[TiO<sub>2</sub>/CdSe多层膜结构的制备及光电化学性能研究](#)

Preparation and photoelectrochemical properties of multilayer  $\text{TiO}_2/\text{CdSe}$  structures

物理学报.2012, 61(10): 108201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.108201>

# 氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能\*

王桂强<sup>†</sup> 刘洁琼 董伟楠 阎超 张伟

(渤海大学新能源学院, 锦州 121007)

(2018年8月13日收到; 2018年9月8日收到修改稿)

二维多孔碳材料能够提供较短的电解质扩散通道和较快的电子传输过程, 因此在能量转换和储存装置中表现出优异的电化学性能. 近年来的理论和实验研究表明, 两元素共掺杂可使二维多孔碳材料的电化学性能得到明显提高. 因此, 共掺杂二维多孔碳材料的制备成为目前的研究热点之一. 本文以甲基橙-FeCl<sub>3</sub> 复合物为模板引发剂制备了甲基橙掺杂的聚吡咯纳米管, 通过对聚吡咯纳米管与 KOH 混合物 (重量比为 1 : 2) 在 700 °C 进行热处理, 制备了二维石墨烯状氮/硫共掺杂多孔碳纳米片. 所制备的氮/硫共掺杂多孔碳纳米片相互连结, 形成了多级孔结构. 氮气吸附分析表明多级孔结构包含微孔、介孔和大孔, 这使所制备的氮/硫共掺杂多孔碳纳米片具有较高的比表面积 (1744.58 m<sup>2</sup>/g) 和孔体积 (1.01 cm<sup>3</sup>/g). 共掺杂多孔碳纳米片中的掺杂氮以吡啶氮、吡咯氮和季胺氮形式存在, 掺杂硫以噻吩硫和氧化态硫形式存在, 二者之间的协同效应能够明显改善碳纳米片表面的浸润性, 增加表面电化学活性点. 这些特征使所制备的氮/硫共掺杂多孔碳纳米片表现出优异的电化学性能. 用氮/硫共掺杂多孔碳纳米片制备的量子点敏化太阳能电池对电极, 对多硫电解质再生反应的电催化活性与传统 PbS 对电极相近, 所组装电池的光电转换效率可达到 4.30% (100 mW/cm<sup>2</sup>). 氮/硫共掺杂多孔碳纳米片作为超级电容器电极材料, 以 6 M (1 M=1 mol/L) KOH 为电解质, 电流密度为 0.4 A/g, 比电容达到 312.8 F/g. 即使电流密度增加到 20 A/g, 比电容仍达到 200.6 F/g, 表明其具有较好的倍率性能.

**关键词:** 氮/硫共掺杂, 多孔碳纳米片, 电化学性能

**PACS:** 81.05.U-, 82.47.Jk, 82.47.Uv

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181524

## 1 引言

多孔碳材料具有比表面积大、孔结构可调、价格便宜、导电性高、稳定性好及电催化性能优等特点, 因此在能量转换 (新型薄膜太阳能电池、燃料电池等) 和储存 (超级电容器、锂离子电池等) 等电化学领域受到极大的关注<sup>[1-4]</sup>. 但是, 颗粒状多孔碳材料容易形成较长的电解质扩散通道, 这将限制电解质的传输速率, 从而影响多孔碳材料的电化学性能. 低维多孔碳材料, 特别是二维 (2D) 多孔碳材料能够提供较短的电解质扩散通道和较快的电子传输过程. 因此, 无论是用于能量转换还是能量

储存, 石墨烯基纳米结构碳材料和多孔碳纳米片材料都表现出比颗粒状多孔碳材料优异的电化学性能<sup>[5-9]</sup>.

另一方面, 对碳材料进行掺杂也是一种有效提高其电化学性能的方法. 氮、硫、磷、硼等元素掺杂不仅能改善碳材料的表面浸润性, 还能有效提高其电导性能和表面电催化性能<sup>[10-15]</sup>. 因此, 掺杂碳材料的电化学性能明显优于对应的非掺杂碳材料. 近年来, 理论计算和实验研究都表明双元素共掺杂碳材料的共掺杂原子在改善电荷密度分布和增加电化学活性点方面存在明显的协同效应<sup>[16-18]</sup>, 这使得共掺杂碳材料的电化学性能明显提高. 从已发表的文献结果看, 双掺杂的碳材料无论是用于氧

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21273137) 和辽宁省自然科学基金 (批准号: 201601011) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [wgqiang@bhu.edu.cn](mailto:wgqiang@bhu.edu.cn)

还原、 $I_3^-$  还原等电催化剂, 还是用于超级电容器的电极材料, 其性能都显著优于单掺杂和未掺杂的碳材料<sup>[19–21]</sup>. 本文以掺杂甲基橙 (MO) 的聚吡咯 (PPy) 纳米管为前趋体, 通过在氮气气氛下进行简单的热处理, 制备了相互连结的石墨烯状氮/硫共掺杂多孔碳纳米片 (N/S porous carbon nanosheet, NSPCNs). 所制备的 NSPCNs 具有多级孔结构和较高的比表面积. 同时, 氮/硫共掺杂能够显著改善材料的表面浸润性, 增加材料表面的电化学活性点. 因此, 所制备的 NSPCNs 具有优异的电化学性能, 可以作为量子点敏化太阳能电池的对电极材料, 也可作为高性能超级电容器电极材料.

## 2 实验部分

### 2.1 NSPCNs 的制备

将 1 g 吡咯单体加入 300 mL 溶有 0.5 g MO 和 3.6 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  的水溶液中, 室温下搅拌 24 h, 制备 PPy 纳米管. 将合成的 PPy 纳米管用去离子水和乙醇清洗. 洗净后的 PPy 纳米管在 60 °C 真空烘箱中干燥. 干燥后的 PPy 纳米管与 KOH 按重量比 1 : 2 混合均匀, 然后将 PPy/KOH 混合物放入马弗炉中, 在  $N_2$  保护下升温到 700 °C, 热处理 2 h. 冷却到室温后, 用 1 M (1 M = 1 mol/L) HCl 和去离子水清洗, 以除去无机盐杂质. 清洗干净的样品在 80 °C 真空烘箱中烘干.

### 2.2 表征和分析

用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM2100F) 分析样品的形貌特征; 77 K 下氮气吸附测量 (Micromeritics ASAP2020) 分析样品的表面积和孔结构; X-射线衍射 (XRD, Bruker D8) 分析样品的结构特征; X-射线光电子能谱 (XPS, ESCA 250 Xi) 分析样品掺杂原子的掺杂状态和掺杂量; 电化学测试在 CHI660E 电化学工作站进行.

将 150 mg NSPCNs 样品与 0.1 mL  $TiCl_4$ , 0.1 mL 30% Triton X-100 及 5 mL 正丁醇通过超声和研磨形成碳浆. 然后将碳浆沉积到清洗干净的 FTO 导电玻璃表面, 碳层厚度控制在 10  $\mu m$  左右. 将制备的碳电极在 300 °C 下热处理 30 min. 用对称薄层电池的电化学阻抗谱 (electrochemical

impedance spectroscopy, EIS) 分析碳电极对多硫电解质再生反应的电催化活性. 为了比较, 将 Pb 片放入 1 M S, 1 M  $Na_2S$  和 0.1 M NaOH 溶液中进行反应制备 PbS 电极. 量子点敏化太阳能电池光阳极的制备方法如下: 将 9  $\mu m$  厚  $TiO_2$  (P25) 膜沉积到 FTO 导电玻璃表面, 450 °C 下处理 30 min. 将  $TiO_2$  电极交替浸入 0.1 M  $Cd(CH_3COO)_2$  溶液和 0.1 M  $Na_2S$  溶液中各 1 min, 重复 6 次, 制备 CdS- $TiO_2$  电极. 4 °C 条件下, 将 CdS- $TiO_2$  电极浸入 0.08 M  $CdSO_4$ , 0.16 M  $N(CH_3COONa)_3$  和 0.08 M  $Na_2SeSO_3$  混合溶液中 20 h, 制备 CdS/CdSe 量子点共敏化  $TiO_2$  电极. 将 CdS/CdSe 量子点共敏化  $TiO_2$  电极与对电极面对面夹一起, 中间用 60  $\mu m$  Surlyn 膜隔离. 两电极间空隙填充电解质 (2M S, 2 M  $Na_2S$ , 0.2 M KOH) 组装量子点敏化太阳能电池. 所组装的太阳能电池的光电特性曲线用 Keithley 2400 数字源表在 100  $mW/cm^2$  (AM 1.5) 光照下测量.

将所制备的 NSPCNs 与 PTFE (聚四氟乙烯) 按重量比 95 : 5 混合均匀, 在 20 MPa 压强下将上述混合物压入清洗干净的泡沫镍网上, 压入量为 2  $mg/cm^2$ . 以 6 M KOH 水溶液作电解质, 通过三电极体系的循环伏安和恒电流充放电分析样品的电容性能. 以 Pt 丝和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极. 根据放电曲线按 (1) 式计算样品的比电容 ( $C_s$ ),

$$C_s = \frac{I}{m(dV/dt)}, \quad (1)$$

其中  $m$  为电极上的活性物质质量 (g),  $I$  为放电电流 (A),  $dV/dt$  为放电曲线的斜率 (V/s).

## 3 结果与讨论

图 1 是 NSPCNs 制备流程示意图. 在水溶液中,  $FeCl_3$  与 MO 相互作用生成棒状  $FeCl_3$ -MO 复合物<sup>[22]</sup>. 加入吡咯单体后, 吡咯在棒状复合物表面吸附, 并被引发聚合. 聚合过程中  $FeCl_3$ -MO 复合物分解, 部分 MO 掺入 PPy 中, 最终生成掺杂 MO 的 PPy 纳米管. 图 2 (a) 和图 2 (b) 表明所制备的 PPy 纳米管的外径为大约 150 nm, 内径大约 70 nm, 长度大约在 3—10  $\mu m$ . 氮气保护下热处理过程中, MO 与 KOH 相互作用引起的去掺杂和 PPy 的热分解, 使 PPy 纳米管破坏和剥离, 形成片

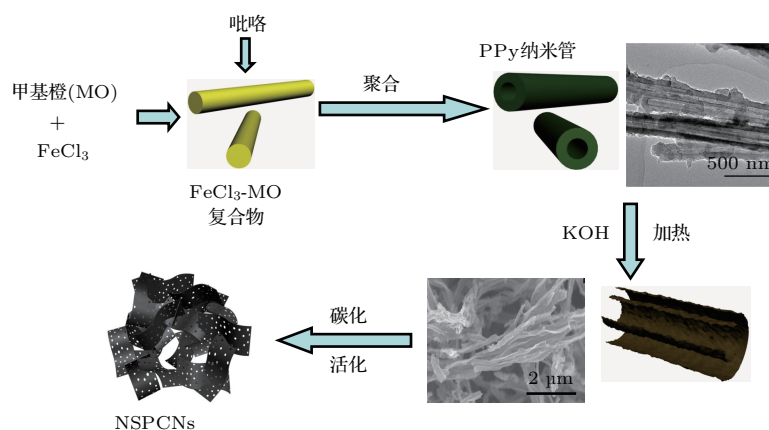


图1 NSPCNs制备流程示意图

Fig. 1. Schematic illumination of preparation of NSPCNs.

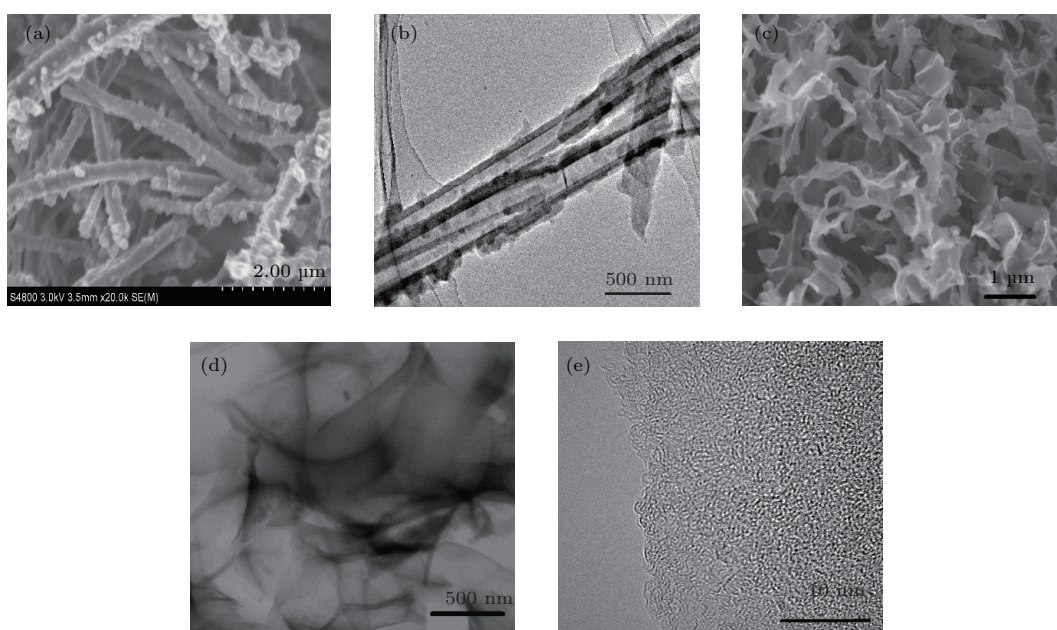


图2 PPy纳米管的(a) SEM和(b) TEM照片; NSPCNs的(c) SEM照片, (d) TEM照片和(e)高分辨TEM照片  
Fig. 2. (a) SEM and (b) TEM images of PPy nanotubes; (c) SEM, (d) TEM, and (e) high-resolution TEM images of NSPCNs.

层状产物。进一步的碳化和KOH活化使片层状中间产物变薄并产生孔, 最终生成NSPCNs产物。从图2(c)和图2(d)可以看出, NSPCNs样品呈石墨烯状纳米片结构, 而且纳米片相互连结, 形成三维多孔的结构。NSPCNs的高分辨TEM照片(图2(e))表明碳纳米片上存在大量的孔, 它们是KOH的高温活化作用形成的。这些孔的存在能够使电解质从碳纳米片两面同时扩散到孔内部, 有利于缩短电解质扩散路径, 改善电解质在材料内部孔隙的扩散过程, 从而提高材料的电化学性能。

采用N<sub>2</sub>吸附法对NSPCNs样品的孔结构和比表面积进行分析。图3(a)和图3(b)是NSPCNs

样品的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线和孔尺寸分布曲线。NSPCNs的等温线呈I型和IV型等温线混合特征, 表明所制备的NSPCNs同时具有微孔和介孔。另外, 在相对压力较高区域(> 0.95), 氮气吸附量随相对压力的增加而增大。这表明NSPCNs具有一定量的大孔。图3(b)所示的孔尺寸分布曲线进一步表明NSPCNs具有包含微孔、小尺寸介孔(< 5 nm)、大尺寸介孔(10—50 nm)及大孔的多级孔结构特征。NSPCNs的微孔是高温下由KOH活化产生的, 小尺寸介孔是KOH过渡活化引起微孔壁坍塌、微孔合并产生的<sup>[23]</sup>。大尺寸介孔和大孔是相互连结的碳纳米片之间的间隙孔<sup>[24]</sup>。多级孔

结构能够形成连通的通道, 有利于电解质在材料内的快速扩散. 由脱附曲线计算 NSPCNs 的 BET (brunauer-emmett-teller) 比表面积和孔体积分别达到  $1744.58 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ . 较大的比表面积和孔体积能够有效提高碳材料与电解质的界面接触, 从而提高 NSPCNs 的电化学性能. 图 3(c) 是 NSPCNs 的 XRD 曲线. 曲线在  $2\theta = 23^\circ$  出现一个

较宽的衍射峰, 在  $2\theta = 43^\circ$  出现一个较弱的衍射峰, 分别对应石墨材料的 (002) 和 (100) 晶面. 衍射峰的强度较弱, 因此所制备的 NSPCNs 的石墨化程度较低.

图 4(a) 是所制备的 NSPCNs 的 XPS 扫描谱. 从图 4(a) 可以看出, 在结合能为 166, 285, 399 及 533 eV 处出现了 4 个特征峰, 分别对应 S 2p, C 1s,

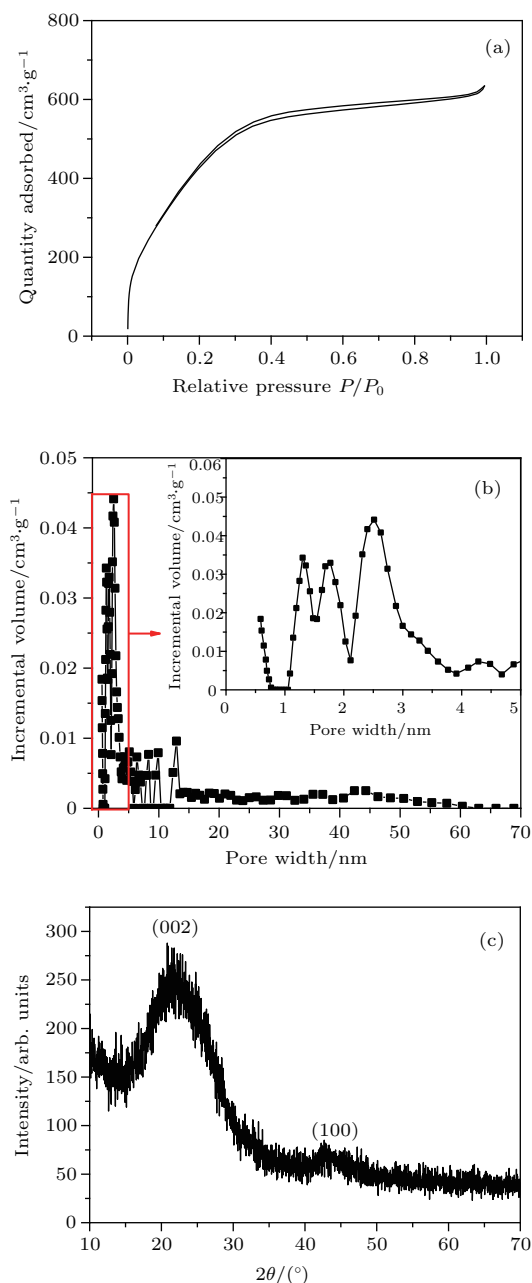


图3 NSPCNs 的 (a) 氮吸附-脱附等温线, (b) 孔尺寸分布曲线和 (c) XRD 曲线 ((b) 中插图是尺寸在 5 nm 以下孔的分布)  
Fig. 3. (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, (b) pore-size distribution curve and (c) XRD curve of NSPCNs.

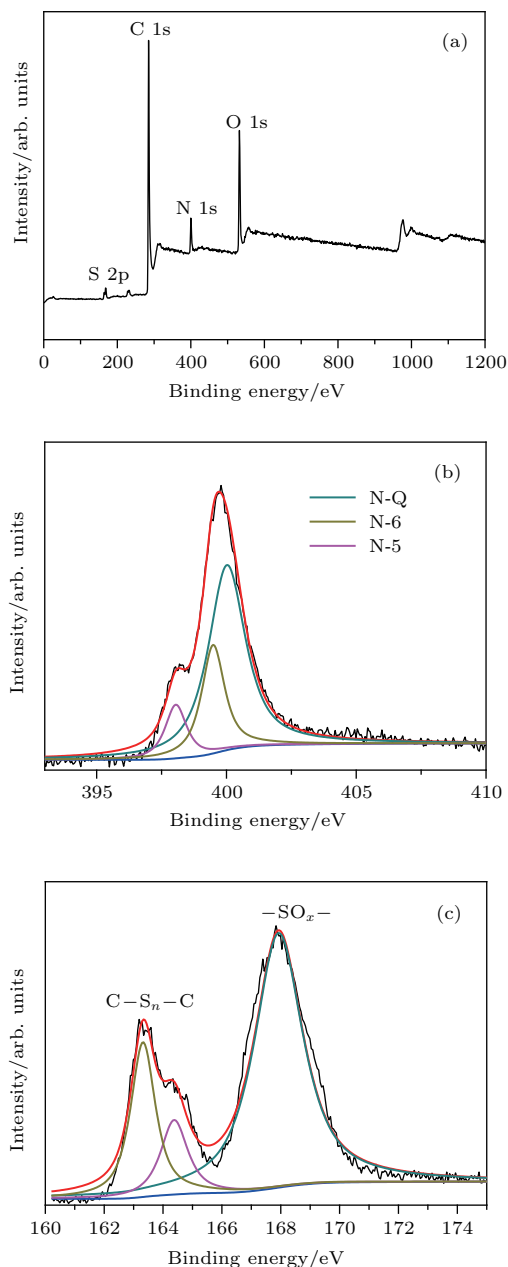


图4 NSPCNs 的 (a) XPS 扫描谱; (b) N 1s 和 (c) S 2p 的拟合谱图

Fig. 4. (a) XPS scan spectra; (b) N 1s peak, (c) S 2p peak of NSPCNs.

N 1s和O 1s. S 2p和N 1s峰的出现表明S和N元素成功掺入到所制备的碳材料中. 为了分析N和S元素的掺杂状态, 分别对N 1s和S 2p峰进行拟合分峰处理. N 1s峰可分成3个峰(图4(b)), 结合能为398.2 eV的拟合峰对应吡啶氮(N-6), 结合能为399.3 eV的拟合峰对应吡咯氮(N-5), 结合能为400.2 eV的拟合峰对应季胺氮(N-Q). 由于N-Q的热稳定性高于N-6和N-5, 因此NSPCNs中N-Q的含量高于N-5和N-6. S 2p峰可拟合为3个峰, 结合能为163.3和164.4 eV的拟合峰对应噻吩结构硫(C-S<sub>n</sub>-C)的S 2p<sub>1/2</sub>和S 2p<sub>3/2</sub>, 结合能为168 eV的拟合峰对应氧化态硫(—SO<sub>n</sub>—). 共掺杂的氮和硫在增加碳材料表面电化学活性点的数目和改善活性点的电荷分布上存在明显的协同效应[17,18], 从而能够显著增加碳材料的电化学活性和改善表面浸润性, 这使NSPCNs可以应用于量子点敏化太阳能电池的对电极和超级电容器电极.

量子点敏化太阳能电池以多硫电解质(S<sup>2-</sup>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup>)作为在光阳极和对电极间传输电荷的介质. 因此, 要求对电极具有较高的电导率, 同时对多硫电解质再生反应具有较高的电催化活性. 目前, 高效率量子点敏化太阳能电池常用对电极是金属硫化物(如硫化铜、硫化铅等)电极, 但这些金属硫化物对电极的稳定性还有待进一步提高. 由于

碳材料价格低、电导率高、稳定性好, 因此近年来使用碳材料制备量子点敏化太阳能电池对电极引起了人们的关注[25,26]. 本文将NSPCNs电极组成对称薄层电池, 采用EIS分析NSPCNs电极对多硫电解质再生反应的电催化活性. EIS的频率范围是10<sup>-6</sup>—0.1 Hz. NSPCNs电极和传统的PbS电极的Nyquist图如图5(a)所示, 其中的Nyquist图由两个半圆组成(尽管NSPCNs电极的Nyquist图第二个半圆不完整). 高频部分的半圆对应电极/电解质界面的电荷迁跃过程, 低频部分的半圆对应电解质中氧化还原对的Nernst扩散过程. 图5(a)中的插图是相应的等效电路, 其中R<sub>s</sub>是欧姆电阻, R<sub>ct</sub>是电极/电解质界面的电荷迁跃电阻, CPE是常相位元件, Z<sub>N</sub>是Nernst阻抗. 根据等效电路对Nyquist图进行拟合, EIS参数的拟合值列于表1. R<sub>ct</sub>是一个表征电极电催化活性的常用参数, R<sub>ct</sub>值越小, 电极的电催化活性越高. 从表1中可以看出, NSPCNs电极的R<sub>ct</sub>是11.2 Ω·cm<sup>2</sup>, 与传统的PbS电极的R<sub>ct</sub>值(7.4 Ω·cm<sup>2</sup>)相近. 这表明NSPCNs电极对多硫电解质再生反应的电催化活性与传统的PbS电极相似. 但是, 由于FTO导电玻璃的电阻明显大于Pb片, 因此NSPCNs电极的R<sub>s</sub>值大于PbS电极.

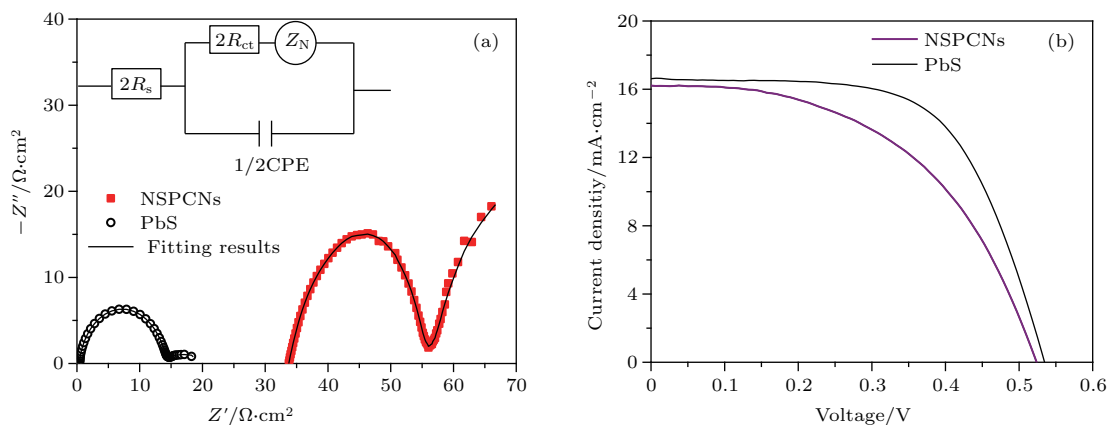


图5 (a) NSPCNs和PbS电极的Nyquist曲线; (b)所组装量子点敏化太阳能电池的I-V曲线((a)中的插图是相应等效电路)  
Fig. 5. (a) Nyquist plots of NSPCNs and PbS electrodes; (b) I-V curves of the cell assembled with NSPCNs and PbS electrodes (the inset in (a) is equivalent circuit).

表1 NSPCNs和PbS电极的EIS参数和组装的量子点敏化太阳能电池的光电参数

Table 1. EIS parameters of NSPCNs and PbS electrodes and photovoltaic parameters of the cell with NSPCNs and PbS electrodes.

电极	R <sub>ct</sub> /Ω·cm <sup>2</sup>	R <sub>s</sub> /Ω·cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> /V	J <sub>sc</sub> /mA·cm <sup>-2</sup>	FF	η/%
NSPCNs	11.2	16.6	0.52	16.22	0.51	4.30
PbS	7.4	0.2	0.53	16.62	0.63	5.55

图5(b)是以NSPCNs电极和PbS电极为对电极组装的量子点敏化太阳能电池的光电流密度-电压( $I$ - $V$ )曲线,由 $I$ - $V$ 曲线计算出的光电参数列于表1.以NSPCNs电极为对电极,相应电池的开路电压( $V_{oc}$ )、短路电流密度( $J_{sc}$ )、填充因子(FF)和光电转换效率( $\eta$ )分别达到0.52 V, 16.22 mA/cm<sup>2</sup>, 0.51和4.30%. NSPCNs对电极电池效率略高于文献报道的相似结构电池的效率<sup>[27]</sup>.当PbS电极作为对电极时,所组装的量子点敏化太阳能电池的光电转换效率达到5.55%,比NSPCNs电极电池的光电转换效率略高.表1中数据表明NSPCNs电极电池的 $V_{oc}$ 和 $J_{sc}$ 与PbS电极电池非常相近.NSPCNs电极电池效率略低于PbS电极电池的原因是其较小的FF.对于光阳极和电解质相同而对电极不同的量子点敏化太阳能电池,对电极的 $R_s$ 和 $R_{ct}$ 是影响电池FF的主要因素.由于NSPCNs电极与PbS电极的 $R_{ct}$ 值相近,因此NSPCNs电极较高的 $R_s$ 是造成所组装电池的FF较小的主要原因.NSPCNs电极的 $R_s$ 值较高是由于所用FTO

玻璃基底的电阻较高造成的.因此可以推测,将NSPCNs沉积到导电性较高的基底上,可有效降低其 $R_s$ ,提高NSPCNs电极组装的量子点敏化太阳能电池的光电转换效率<sup>[25]</sup>.因此,NSPCNs可作为量子点敏化太阳能电池对电极材料.

通过三电极体系的循环伏安和恒流充放电实验对NSPCNs的电容性能进行分析.图6(a)是NSPCNs在不同扫描速率下的循环伏安曲线.由图6(a)可以看出,循环伏安曲线呈准矩形,在0.3—0.7 V的电压范围内出现一对较宽的氧化还原峰,表明NSPCNs的电容由双电层电容和赝电容组成.但氧化还原峰的积分面积较小,表明NSPCNs的电容主要是双电层电容.电压扫描速率增大,循环伏安曲线无明显变形.即使扫描速率增加到100 mV/s,循环伏安曲线仍能基本保持准矩形,这表明NSPCNs具有优异的电容性能.图6(b)是NSPCNs在不同电流密度下的充放电曲线.充放电曲线呈略变形三角形状,表明NSPCNs的电容包含双电层电容和赝电容,这与循环伏安分析结果一致.

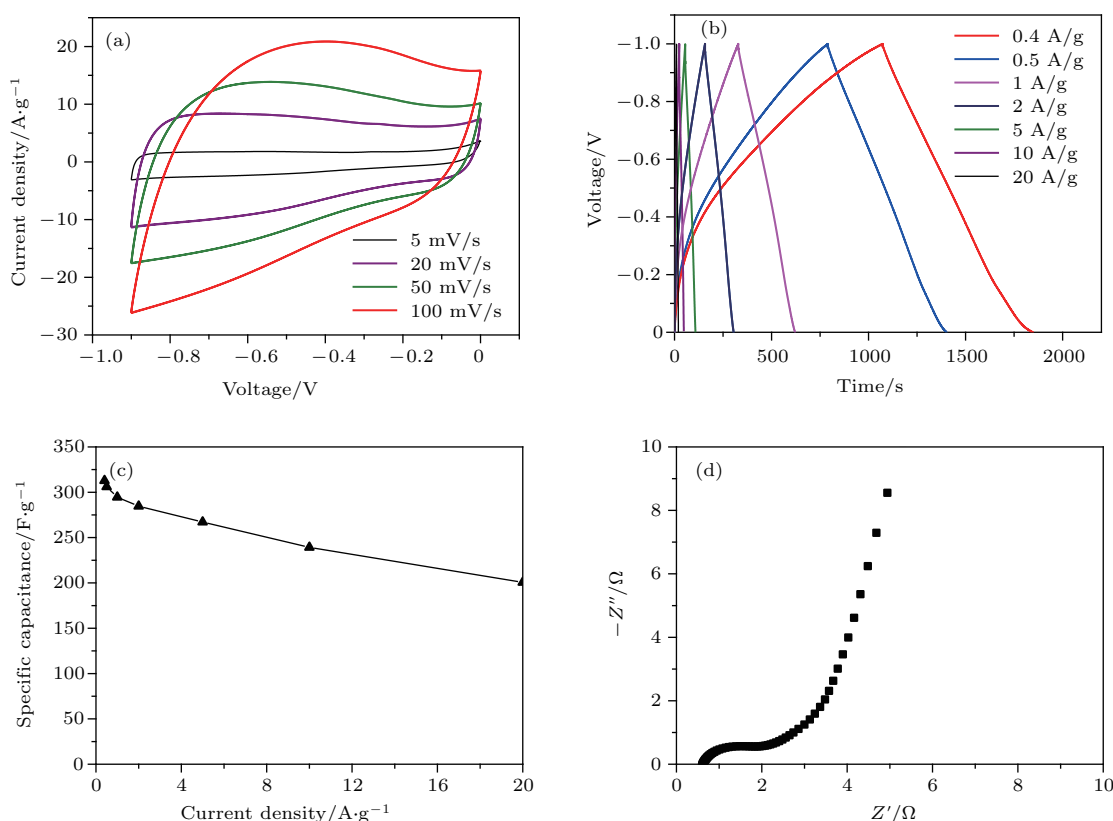


图6 (a) 不同扫描速率下 NSPCNs 的循环伏安曲线; (b) 不同充放电电流密度下 NSPCNs 的充放电曲线; (c) NSPCNs 的比电容随电流密度的变化曲线; (d) NSPCNs 的 Nyquist 图

Fig. 6. (a)  $C$ - $V$  curves at various scan rates; (b) charge-discharge curves at different current densities; (c) variation of the specific capacitance of NSPCNs with the current density; (d) Nyquist plot of NSPCNs.

由放电曲线计算NSPCNs的比电容并示于图6(c). 在电流密度为0.4 A/g时, NSPCNs的比电容值达到312.8 F/g. 即使电流密度增加到20 A/g, NSPCNs的比电容仍可达到200.6 F/g, 是电流密度为0.4 A/g时比电容值的64%, 表明NSPCNs具有较好的倍率性能. 图6(d)是NSPCNs电极在三电极体系中的Nyquist图. 图6(d)中高频部分半圆的尺寸较小, 表明是NSPCNs电极/电解质界面较小的电荷迁移电阻. 低频部分呈近似垂直横轴直线状, 表明NSPCNs具有较理想的双电层电容特性. 将NSPCNs的比电容与文献中报道的几种碳材料的比电容进行比较, 相关数据列于表2. 表2中数据说明NSPCNs的比电容高于文献报道结果. 因此, NSPCNs可以作为高性能超级电容器电极材料.

表2 NSPCNs比电容与相关文献报道结果的比较

Table 2. Comparison of the specific capacitance of NSPCNs with the reported carbon materials.

碳材料	电解质	比电容 (电流密度)	参考文献
2D 多孔碳纳米片	6 M KOH	228 F/g (1 A/g)	[28]
超薄多孔碳壳	6 M KOH	251 F/g (1 A/g)	[29]
氮掺杂多级孔碳	6 M KOH	197 F/g (0.2 A/g)	[30]
N/B 共掺杂碳纳米片	6 M KOH	223 F/g (0.1 A/g)	[31]
氮掺杂多孔碳微球	6 M KOH	282 F/g (0.5 A/g)	[32]
P/S 共掺杂多孔碳	6 M KOH	253 F/g (1 A/g)	[33]
3D 硫掺杂多孔碳	6 M KOH	300 F/g (0.4 A/g)	[34]
NSPCNs	6 M KOH	312.8 F/g (0.4 A/g)	本文

## 4 结 论

以MO掺杂的PPy纳米管为原料, 经过简单热处理制备了相互连结的石墨烯状NSPCNs. 所制备的NSPCNs具有较高的比表面积(1744.58 m<sup>2</sup>/g)和微孔-介孔-大孔多级孔结构. 同时, 氮/硫共掺杂能够改善碳材料的表面浸润性, 增加表面电化学活性点. 这些特征使NSPCNs具有优异的电化学性能. 在量子点敏化太阳能电池中, NSPCNs作为对电极表现出与传统PbS对电极相近的电催化活性. 作为超级电容器电极, NSPCNs的比电容达到312.8 F/g (电流密度0.4 A/g), 同时表现出较好的倍率性能(即使电流密度增加到20 A/g, 其比

电容仍能达到0.4 A/g时的64%). 因此, 所制备的NSPCNs可以作为高性能量子点敏化太阳能电池对电极和超级电容器电极材料.

综上所述, 综合分析充分表明所制备的NSPCNs具有优异的电化学性能. NSPCNs表现出优异电化学性能的原因可归纳如下. 1) 氮和硫原子共掺入碳材料中, 由于电负性的差异和未成对电子的引入, 使碳原子的电荷密度和自旋密度发生重新分布, 氮和硫原子(特别是氮原子)周围的碳原子的电荷密度和自旋密度升高<sup>[17]</sup>; 同时, 硫原子与碳原子尺寸的差异和最外层电子轨道的错配引起碳结构的变形, 这两者的协同作用使NSPCNs的电化学活性点数目明显增加, 并能显著改善材料表面的浸润性. 2) 二维石墨烯状多孔纳米片结构缩短了电解质在材料内的扩散距离, 多级孔结构为电解质的快速扩散提供了相互连结的通道, 从而加快了电解质的扩散. 3) 较高的比表面积和孔体积保证了NSPCNs具有较大的有效表面积.

电容仍能达到0.4 A/g时的64%). 因此, 所制备的NSPCNs可以作为高性能量子点敏化太阳能电池对电极和超级电容器电极材料.

## 参考文献

- [1] Kavan L 2014 *Top Curr. Chem.* **348** 53
- [2] Wu M, Lin X, Wang T 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2308
- [3] Liu H, Song C, Zhang L 2006 *J. Power Sources* **155** 95
- [4] Yang X T, Liang Z G, Yuan Y J, Yang J L, Xia H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 048101 (in Chinese) [杨秀涛, 梁忠冠, 袁雨佳, 阳军亮, 夏辉 2017 物理学报 **66** 048101]
- [5] Yun Y, Park M, Hong S 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 3684
- [6] Sevilla M, Fuertes A B 2014 *ACS Nano* **8** 5069
- [7] Zhang D, Li X, Li H 2011 *Carbon* **49** 5382
- [8] Wei W, Sun K, Hu Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 12054

- [9] Jeon I, Choi H, Ju M J 2013 *Scientific Report* **3** 2260
- [10] Hou J, Cao C, Idrees F 2015 *ACS Nano* **9** 2556
- [11] Chen X, Xu X, Yang Z 2014 *Nanoscale* **6** 13740
- [12] Zhang C, Mahmood N, Yin H 2013 *Adv. Mater.* **35** 4932
- [13] Xue Y, Liu J, Chen H 2012 *Angew. Chem.* **124** 12290
- [14] Yang W, Ma X, Xu X 2015 *J. Power Sources* **282** 228
- [15] Fang H, Yu C, Ma T 2014 *Chem. Commun.* **50** 3328
- [16] Liu Y, Wang Y, Zheng X 2017 *Comput. Mater. Sci.* **136** 44
- [17] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M 2012 *Angew. Chem.* **124** 11664
- [18] Yan X, Liu Y, Fan X 2014 *J. Power Sources* **248** 745
- [19] Yu C, Fang H, Liu Z 2016 *Nano energy* **25** 184
- [20] Qu K, Zheng Y, Dai S 2016 *Nano Energy* **19** 373
- [21] Sun L, Zhou H, Yao Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 26088
- [22] Yang X, Zhu Z, Dai T 2005 *Macromol. Rapid Commun.* **26** 1736
- [23] Zhang Q, Han K, Li S, Li J, Ren K 2018 *Nanoscale* **10** 2427
- [24] Lu S, Jin M, Zhang Y, Niu Y, Li C 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1702545
- [25] Jiao S, Du J, Long D 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 559
- [26] Zhang H, Yang C, Du Z 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 1614
- [27] Wang Y, Zhang Q, Huang F, Zhen Y, Tao X, Cao G 2018 *Nano Energy* **44** 135
- [28] Fan X, Yu C, Yang J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401761
- [29] Yang W, Ding F, Sang L, Ma Z, Shao G 2017 *Carbon* **111** 419
- [30] Hao P, Zhao Z, Leng Y 2015 *Nano Energy* **15** 9
- [31] Ling Z, Wang Z, Zhang M 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 111
- [32] Han J, Xu G, Dou H 2015 *Chem. Eur. J.* **21** 2310
- [33] Zhang D, Han M, Li Y 2016 *Electrochim. Acta* **222** 141
- [34] Tian J, Zhang H, Liu Z, Qin G, Li Z 2018 *Int. J. Hydrogen Energy* **43** 1596

# Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance\*

Wang Gui-Qiang<sup>†</sup> Liu Jie-Qiong Dong Wei-Nan Yan Chao Zhang Wei

(School of New Energy, Bohai University, Jinzhou 121007, China)

( Received 13 August 2018; revised manuscript received 8 September 2018 )

## Abstract

Porous carbon materials have aroused extensive interest in the field of energy conversion and storage due to their high surface area, regulatable pore structure, high electrical conductivity and stability, and good electrochemical activity. Nevertheless, granular porous carbons usually result in the relatively long electrolyte-diffusion pathway, which seriously limits the ions transport and then damage the electrochemical performance. Two-dimensional (2D) carbon materials can solve this problem because they can provide short electrolyte-diffusion channel and realize the fast electron transport. On the other hand, dual-heteroatom codoping has been confirmed to be quite an effective approach to improving the electrochemical performance of carbon materials. Therefore, a simple and efficient synthesis of co-doped 2D porous carbon materials is highly attractive.

In this work, nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets (NSPCNs) are prepared from methyl orange (MO) doped polypyrrole (PPy) nanotubes by a thermal-treating process in the presence of KOH under N<sub>2</sub> atmosphere. MO-doped PPy nanotubes are prepared through a self-degraded process by using MO-FeCl<sub>3</sub> complex as the template initiator. In the thermal process, the combination of the dedoping derived from the interaction between MO and KOH, the pyrolysis of PPy, and KOH activation results in the exfoliation of PPy nanotubes and the formation of NSPCNs. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy analyses demonstrate that as-prepared NSPCNs interconnect to form a hierarchical porous architecture containing micropores, mesopores, and macropores, which provides the three-dimensional interconnected channel for electrolyte diffusion with little hindrance. The N<sub>2</sub> sorption measurements indicate that NSPCNs have a high specific area of 1744.8 m<sup>2</sup>/g and volume of 1.01 cm<sup>3</sup>/g. The X-ray photoelectron spectroscopy measurements indicate that nitrogen and sulfur have been incorporated into the framework of the as-prepared carbon sample. The doped nitrogen is present in the form of pyridinic, pyrrolic, and quaternary state, and the doped sulfur appears in the form of C-S<sub>n</sub>-S and -SO<sub>n</sub>-configuration. The synergistic effect of co-doped nitrogen and sulfur promote the redistribution of spin and charge density, which can greatly enhance the surface wettability and increase the electrochemical active sites of carbon materials. These features endow as-prepared NSPCNs with excellent electrochemical properties. Electrochemical impedance spectroscopic measurements indicate that the charge transfer resistance of NSPCN in polysulfide electrolyte is 11.2 Ω·cm<sup>2</sup>, suggesting a very high electrocatalytic activity of NSPCNs for regenerating the polysulfide electrolyte. Under the illumination of 100 mW/cm<sup>-2</sup>, the NSPCNs' electrode-based quantum dot-sensitized solar cell achieves a conversion efficiency of 4.30%, which is comparable to that of the PbS electrode-based cell. Furthermore, NSPCNs display excellent capacitive performance. In 6 M KOH aqueous electrolyte, NSPCNs achieve a high specific capacitance of 312.8 F/g at a current density of 0.4 A/g. Even the current density increases to 20 A/g, the NSPCNs still maintain a specific capacitance of 200.6 F/g, indicating a good rate performance. Therefore, the as-prepared NSPCNs can be used as the high-performance electrode materials for quantum-dot sensitized solar cells and supercapacitors.

**Keywords:** nitrogen/sulfur co-doping, porous carbon nanosheets, electrochemical performance

**PACS:** 81.05.U-, 82.47.Jk, 82.47.Uv

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181524

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21273137) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 201601011).

† Corresponding author. E-mail: [wgqiang@bhu.edu.cn](mailto:wgqiang@bhu.edu.cn)