文章编号:1007 - 4252(2024)03 - 0003 - 126　　DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0018

基于高导电中空碳纳米球的超级电容器性能研究

李永素[1,2,3],易泽军[2,3],邵亚欣[2,3],李豪翔[2,3],李振湖[1,2,3]

(1. 重庆交通大学, 重庆 400074; 2. 中国科学院·重庆绿色智能技术研究院 电化学储能技术研究中心, 重庆 400714; 3. 中国科学院大学·重庆学院, 重庆 400714)

摘要:纳米导电剂是保证超级电容器高功率的重要辅助材料,但目前广泛应用的导电碳黑对离子传输的通道不足,从而限制其倍率性能的提高。为此,本研究设计并制备了一种中空碳纳米球(HSP)导电剂用于超级电容器研究。通过以苯胺-吡咯共聚物空心球为碳源,简单一步微波高温碳化获得 HSP。研究结果表明,高石墨化 HSP 既具有高电子导电性,同时又可以保存电解液和提供更多的离子运输通道,从而提升电极的电荷传输速率。与商用碳材料一起制备电极,在 1 ~ 10 $A \cdot g^{-1}$ 的电流密度下,比电容达 108 ~ 98 $F \cdot g^{-1}$,优于导电碳黑制备的电极。此外,基于 HSP 有机超级电容器具有高能量密度(15.1 $Wh \cdot kg^{-1}$)和高功率密度(10550 $W \cdot kg^{-1}$),比 SP 超级电容器的能量和功率密度(6.7 $Wh \cdot kg^{-1}$,7500 $W \cdot kg^{-1}$)分别提高了 130% 和 40%,并保持长的循环稳定性。这些研究结果表明空心化的导电剂 HSP 作为辅材可以有效增强超级电容器的整体性能。

关键词:导电剂;电荷传输;中空碳纳米球;超级电容器

中图分类号: O613.71; O646　　**文献标志码**: A

High - Conductivity Hollow Carbon Nanospheres for High - performance Supercapacitors

LI Yongsu[1,2,3], YI Zejun[2,3], SHAO Yaxin[2,3], LI Haoxiang[2,3], LI Zhenhu[1,2,3]

(1. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;
2. Research Center of Electrochemical Energy Storage Technologies, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;
3. Chongqing School, University of Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;)

Abstract: Nanocarbon conductive additives are important auxiliary materials for ensuring supercapacitors with high power. However, due to the insufficient ion transport channels, carbon black as the widely used conductive additive brings about poor rate capability for supercapacitors. Here, hollow carbon nanospheres (HSP) were prepared and applied as conductive additives for supercapacitors. HSP were obtained by a simple microwave - assisted high - temperature carbonization method with poly(aniline - co -

收稿日期:2024 - 02 - 26;　　**修订日期**:2024 - 04 - 19

基金项目:中国科学院青年创新促进会(2020380).

作者简介:李永素(1996 -), 女, 硕士, 学生, 主要研究方向为超级电容器纳米碳材料(E - mail:liyongsu21@mails.ucas.ac.cn).

通信作者:李振湖, 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为超级电容器关键材料与器件(E - mail:lizhenhu@cigit.ac.cn).

pyrrole) copolymer hollow spheres as carbon precursors. The results showed that highly graphitized HSP not only had high electronic conductivity, but also retained electrolyte and provided more ion transport channels for more facilitating charge transfer of electrodes. As a result, the electrodes based on commercial activated carbons and HSP as conductive additives showed high specific capacitance from 108 to 98 F · g^{-1} at current densities ranging from 1 to 10 A · g^{-1}, which was higher than that of conductive carbon black – based electrodes. Furthermore, HSP – based organic supercapacitors demonstrated high energy density (15.1 Wh · kg^{-1}) and high power density (10550 W · kg^{-1}), which were 130% and 40% higher than that of conductive carbon black – based supercapacitors (6.7 Wh · kg^{-1}, 7500 W · kg^{-1}), as well as maintaining excellent cycling performance. These findings indicate that the HSP used as hollow conductive additives could effectively improve the overall performance of supercapacitors.

Key words: Conductive additives; Charge transportation; Hollow carbon nanospheres; Supercapacitor

0　引言

超级电容器是一种具有高功率密度、快速充放电、宽工作温区、长寿命和高安全性等优点的电化学储能器件,可分为双电层电容器、赝电容器和混合电容器[1-3]。其中双电层电容器是通过电解质离子在多孔碳表面进行物理吸附和脱附来存储电荷,功率密度最高,是最广泛应用的超级电容器,因此也可直接称之为超级电容器[4,5]。超级电容器电极一般由多孔碳材料、导电剂和粘结剂组成,决定着器件性能。导电剂作为辅助材料之一,主要起到增加电极材料颗粒间的电子传导、改善电极材料与集流体接触程度以减小接触电阻和保障电极材料充放电性能良好的作用[6]。商用导电碳黑,是几十纳米的碳导电剂,具有高电子导电性和良好化学稳定性,但实心结构,不利于电解质离子传输,导致超级电容器的功率密度很难进一步提高,无法满足有更高功率需求的军工等领域应用[7]。

为进一步提高超级电容器的倍率特性,研究人员已探索过各种一维和二维导电剂,通过增加导电剂与电极材料的接触面积以降低接触电阻,提升倍率性能。Zhang 等人[8]对比乙炔黑和多壁碳纳米管作为导电剂的电化学性能,表明多壁碳纳米管可以促进电极材料电子转移,降低电荷传输电阻,获得更好的倍率性能。Wang 等人[9]采用毛细血管蒸发法制备高密度纤维状导电碳,在 92.04 MPa 压力下电导率高达 9455 S · m^{-1},作为导电剂提升了超级电容器的能量和功率密度,但制备过程繁琐,且纤维状堆叠阻碍电解质离子的横向传输。Wang 等人[10]通过以石墨烯作为导电剂,其片状结构增加电极电子导电性,在低添加量时,提高电极的比电容和倍率特性。但由于这些导电剂会阻碍电解质离子在电极材料间的传输速率,限制电极材料充分发挥性能。

中空碳纳米球可以在空腔内部存储电解液,电解质离子可从内部往各个方向传输,极大地缩短电解质离子的传输距离,提高离子传输速率[2,4,11],从而增强倍率性能。尽管各种中空碳纳米球已被报道可通过构筑多孔结构,直接作为超级电容器电极材料,获得较高的电容性能[12,13]。然而,高的比表面积会降低碳材料导电性[14],这些中空碳纳米球无法提供导电的功能,制作电极时需要额外的导电剂[13]。因此,可控制备并研究高导电中空碳球作为导电剂的特性,对实现高容量和高倍率性能的超级电容器具有重要意义。本研究以苯胺 – 吡咯的共聚物为碳前体,通过简单的一步微波碳化得到高石墨化中空碳纳米球(HSP)。高石墨化壳层保证良好的电子电导率,空心内核很好地储存和传输电解质离子,为高电流密度下的电子和离子传输均提供有效的通道,进而提高超级电容器的电化学性能。

1　实验方法

1.1　实验用试剂

吡咯(Pyrrole, AR, 麦克林);苯胺(Aniline, AR, 麦克林);过硫酸铵(Ammonium Persulfate, APS, AR, 泰坦);N – 甲基吡咯烷酮(N – Methylpyrrolidone, NMP, AR, 泰坦);导电碳黑 Surper – P (SP, AR, 特密高);聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene difluoride, PVDF, 法国苏威)。

1.2 材料的制备

将0.3 g的TX－100均匀分散在300 ml去离子水中形成均匀溶液，分别加入2.3 ml苯胺和1.75 ml吡咯，在0℃下搅拌30 min，配置成溶液A。将11.36 g的APS溶于75 ml去离子水中并冷却至0℃配成溶液B。然后溶液B滴加入溶液A中，在0℃搅拌反应24 h，依次洗涤，冷冻干燥得碳前体Poly（aniline－co－pyrrole），（PACP）。最后PACP在微波管式炉（HY－XZ3012）中1500℃碳化得Hollow－SP－1500℃（HSP15），在1600℃碳化得Hollow－SP－1600℃（HSP16）。

1.3 形貌结构表征

透射电子显微镜（Transmission electron microscope，TEM，JEM－2100PLUS）和热场发射扫描电镜（Thermal field emission scanning electron microscope，SEM，JSM－7800F）表征形貌结构。元素分析仪（Element analyzer，EA，vario EL cube）和X射线光电子能谱仪（X－ray photoelectron spectrometer，XPS，Thermo Scientific K－Alpha）分析材料元素组成。激光共聚焦拉曼光谱仪（Laser Confocal Raman spectroscopy，Raman，In Via Reflex）以532 nm光源在600～2000 cm^{-1}范围表征材料结构。X射线衍射仪（X－ray diffractometer，XRD，X Pert3 Powder）从5～90°范围测试，表征材料晶型。全自动比表面及孔径分析仪（Fully automatic surface and pore size analyzer，Micromeritics 3Flex），在180℃脱气12 h后，在77K时进行氮气吸脱附测试，基于Brunauer－Emmett－Teller（BET）模型计算材料的比表面积，以非局域密度泛函理论（Non－local Density Functional Theory，NLDFT）模型分析孔径分布。

1.4 电化学表征

将电极材料、导电剂和粘结剂PVDF，按照8∶1∶1的质量比混合，在NMP中研磨至均匀浆料，涂布在铝箔上，辊压后置于120℃真空烘箱24 h获得极片（1 cm^2）。软包型超级电容器由相同两个极片（各自4 cm^2）、纤维素隔膜和有机电解质（1 mol·L^{-1} $DMPBF_4$/ACN）组成。采用辰华电化学工作站（CHI660E）以两电极在有机电解质中测试电化学性能，以0.5～20 A·g^{-1}电流密度进行恒流充放电（GCD）测试，在0～3 V电压范围内以5～200 mV·s^{-1}扫速进行循环伏安（CV）测试，在10^{-2}～10^5 Hz的频率范围内，振幅为5 mV，测试交流阻抗（EIS）[15, 16]。新威电池测试系统以1 A·g^{-1}电流密度测试软包型超级电容器的循环性能。用粉末电阻率测试仪（ST2722－SZ）在4～12 MPa下测试粉末样品电阻率。

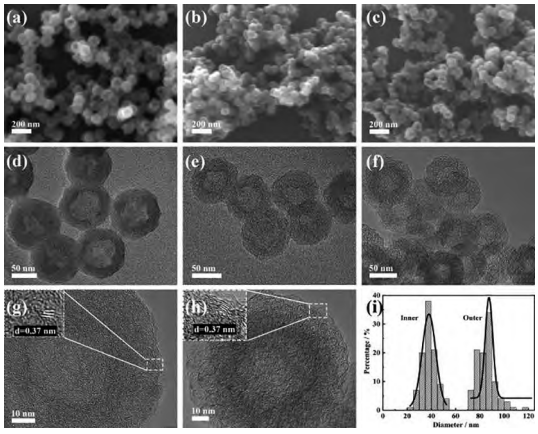

图1 样品PACP、HSP15和HSP16的（a－c）SEM图和（d－h）TEM图；（i）HSP的平均内径和外径图

Fig. 1 (a－c) SEM images and (d－f) TEM images of PACP, HSP15 and HSP16; (g, h) TEM images of HSP15 and HSP16; (i) Average inner and outer diameters of HSP

2 结果与讨论

2.1 材料形貌结构分析

通过SEM和TEM分别对PACP、HSP15和HSP16进行形貌表征。图1（a）为PACP的SEM图，可以观察到直径～105 nm均匀的球形颗粒。图1（b，c）分别为碳化后HSP15和HSP16的SEM图，可见碳化后球形形貌保持，但由于碳骨架微缩，相比PACP直径减小至～85 nm。为进一步探究球形颗粒内部结构，利用TEM对三个样品进行分析。图1（d－f）分别为PACP、HSP15和HSP16的TEM图，可以清晰观察到PACP为中空的结构，而且碳化后HSP15和HSP16依旧保持中空结构，但球壳向内微缩变小。图1（g，h）分别为HSP15和HSP16的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）照片，既可以观察到层间距～0.37 nm的晶化石墨碳，也可以观察到无定形碳的部分。图1（i）为HSP15和HSP16的TEM平均粒径统计图，中空球壳平均直径～85 nm，空心内

腔平均直径 ~38 nm,与 SEM 观察一致,表明 HSP 样品的均匀性较好。

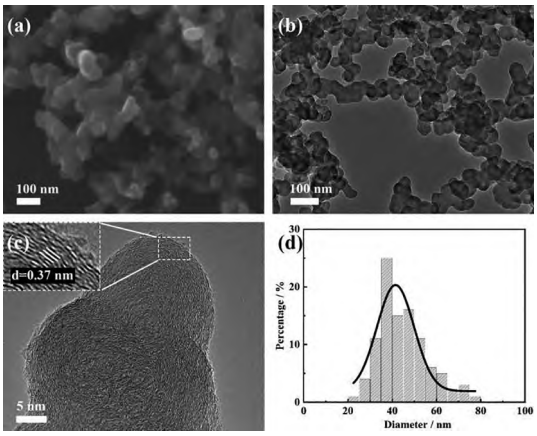

图 2　SP 的(a) SEM 图,(b) TEM 图,(c) HRTEM 图和(d) 平均粒径

Fig. 2(a) SEM images, (b) TEM images, (c) HRTEM images and (d) the average diameters of SP

作为对比,对商用导电碳黑(SP)进行形貌结构表征。图 2(a)为 SP 的 SEM 图,可见不同于 HSP 的颗粒分明,SP 为互相团聚的球形颗粒组成,同时 TEM 显示其为实心的结构,如图 2(b)。图 2(c)是 SP 的 HRTEM 图,可观察到其为均匀分布的层状石墨碳排布,层间距 ~0.37 nm[17]。图 2(d)是 SP 的 TEM 平均粒径统计图,其平均直径 ~40 nm。相比于 SP 的实心结构阻碍电解质离子通过,HSP 的中空结构有利于电解质离子通过开放的孔隙进入空腔存储,有利于电解质离子快速传输。此外,HSP 纳米级颗粒均匀且易分散,使电极与集流体的接触更紧密,作为导电添加剂有助于电极材料均匀导电从而减小接触电阻,增强电化学性能。

表 1　孔结构比较

Table1 Comparison of the pore structures

Sample	S_{BET} [a] / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} [b] / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_{pore} [c] / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
SP	57.76	0.16	11.3
HSP15	87.77	0.30	13.6
HSP16	81.74	0.50	24.4

[a] Specific surface area

[b] Total pore volume

[c] Average Pore diameter

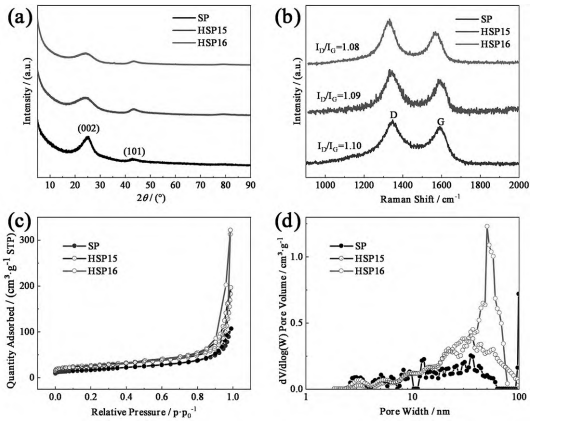

图 3　SP、HSP15 和 HSP16 的(a) XRD 图,(b) 拉曼光谱,(c) 氮气吸脱附曲线和(d) 孔径分布

Fig. 3 (a) XRD patterns, (b) raman spectra, (c) nitrogen adsorption and desorption curves and (d) pore size distribution of SP, HSP15 and HSP16

表 2　元素组成分析

Table2 Element composition analysis

Samples	Elemental analysis			XPS		
	C/ %	N/ %	H/ %	C/ %	N/ %	O/ %
SP	99.7	0.1	3.1	89.3	0.7	10
HSP15	98.0	0.4	2.0	97.7	0.7	1.6
HSP16	98.5	0.5	1.7	97.7	0.7	1.6

图 3(a)为 SP、HSP15 和 HSP16 样品的 XRD 图谱。三种材料均在 2θ = 25°和 43.5°处有两个衍射峰,分别对应(002)和(101)晶面,与 TEM 观察结果一致,表明其同时存在晶化和无定形的区域,这与样品纳米尺寸有关[18]。图 3(b)为 SP、HSP15 和 HSP16 的拉曼光谱图,1350 cm^{-1}处的 D 峰代表的是碳原子晶体的缺陷程度,1580 cm^{-1}处的 G 峰代表的是碳原子 sp^2 杂化的程度,I 代表峰强度,I_D/I_G 的比值越低代表 sp^2 杂化的程度越高,反之缺陷高[9, 18, 19]。SP、HSP15 和 HSP16 的 I_D/I_G 比分别 1.10、1.09 和 1.08,表明 HSP15 和 HSP16 的石墨化程度与 SP 基本相同,这也与 XRD 结果一致。图 3(c)是 SP、HSP15 和 HSP16 的氮气吸脱附曲线。空心 HSP15 和 HSP16 的比表面积(89.16 和 81.74 $m^2 \cdot g^{-1}$)和总孔体积(0.3 和 0.5 $cm^3 \cdot g^{-1}$)高于实心 SP(57.76 $m^2 \cdot g^{-1}$, 0.16 $cm^3 \cdot g^{-1}$),详见表 1。HSP15 和 HSP16 在相对高压下出现滞回线表明存

在中孔[16]，主要来自碳前体中空结构，而 SP 是由材料的自团聚堆叠而表现出一些孔隙结构，与 TEM 结果一致。图 3(d)是根据 NLDFT 模型[5]进行孔径分布分析，相比于 SP 宽的孔分布，HSP15 和 HSP16 的孔径主要集中在 20 ~ 50 nm，表明其中空结构，中空结构有利于电解质离子通过开放的孔隙进入空腔存储，并在充电或放电过程中，空心腔内的电解质和外部的电解质都可以同时扩散/渗透到微孔壳中，用于电荷存储/释放。因此，等效离子传输长度大大减小，在高电流密度下更有利于离子快速传输。

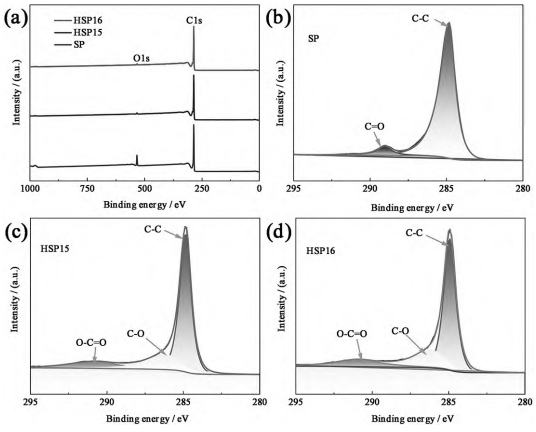

图 4 (a) SP、HSP15 和 HSP16 的 XPS 全谱图和 C1s 的精细谱(b) SP，(c) HSP15 和(d) HSP16

Fig. 4 (a) XPS survey spectra of SP, HSP15 and HSP16; High resolution XPS spectra of C1s of (b) SP, (c) HSP15 and (d) HSP16

进一步通过 XPS 对 HSP 的表面元素状态进行分析。图 4(a) XPS 全谱和表 2 元素组成分析显示 SP、HSP15 和 HSP16 主要由 C 和 O 组成，其中 HSP15 和 HSP16 的 C 含量高达 97.7% 远高于 SP (89.3%)。这是因为 HSP 的氧含量远低于 SP，元素分析结果与 XPS 基本一致，其 C 含量不低于 98%。图 4(b)为 SP 碳元素 C1s 的峰拟合，光谱在 284.8 和 288.5 eV 处分为两个峰，分别对应 C - C 和 C = O。图 4(c, d)为 HSP15 和 HSP16 碳元素 C1s 的峰拟合，光谱在 284.8 eV、285.6 eV 和 292.1 eV 处分为三个峰，分别对应 C - C、C - O 和 O - C = O[20, 21]，根据峰强度可以得出 HSP15 和 HSP16 氧含量较低，与表格数据一致。

最后，对比了 SP、HSP15 和 HSP16 在不同压力下的粉末电阻率。由图 5 可知，随着压力的增大，粉末电阻率呈线性减小，而 SP 的粉末电阻率低于

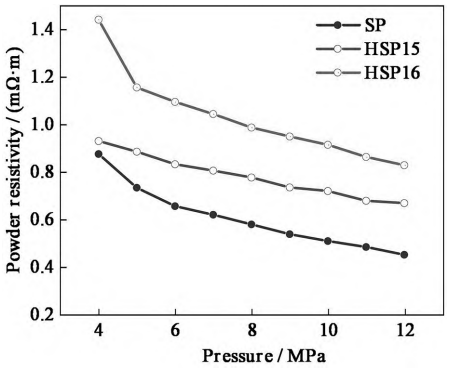

图 5 SP、HSP15 和 HSP16 在不同压力下的粉末电阻率

Fig. 5 Powder resistivity at different pressures of SP, HSP15 and HSP16

HSP。主要因为 HSP 的开放的孔隙较多，开放的孔隙对粉末电阻率影响很大[14]，导致初始粉末电阻率较大。值得注意的是，随着压力从 4 MPa 增加至 12 MPa，HSP16 比 SP 的电阻率下降的更明显。是由于 HSP 规则的球形颗粒流动性较好，在高压下增加了颗粒间的紧密接触从而缩小了电阻差距。

2.2 HSP 为导电剂的电化学性能

为了解 HSP 作为导电剂的电化学性能，以商用 YP50 为电极材料，分别以 SP、HSP15 和 HSP16 作为导电剂，在有机体系中进行电化学测试，结果如图 6 所示。图 6(a) 为 YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 在 50mV · s^{-1} 的 CV 曲线，可明显观察到两个 YP50/HSP 电极 CV 曲线面积更大，体现出更高的电荷储存量。图 6(b)为三个电极在 1 A · g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线，与 YP50/SP 相比，两个 YP50/HSP 电极的放电时间更长，计算得到 YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 比电容分别为 97、103 和 108 F · g^{-1}，最多提高了 11%。更为重要的是，在 10 A · g^{-1} 高电流密度下如图 6(c)，两个 YP50/HSP15 (5.17 s) 和 YP50/HSP16 (5.15 s) 电极不仅具有显著长于 YP50/SP (3.2 s) 的放电时间，而且其电压降也更小，YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 电压降分别为 1.5、0.8 和 0.9 V，HSP 基电极的压降最多减小 ~47%，也即其内阻减小近一半。

此外，尽管 HSP 粉末电阻率(0.67 和 0.82 mΩ · m)会略高于 SP (0.45 mΩ · m)，但由于 HSP 良好的分散性，均匀填充到活性材料之间，充分发挥优

秀的导电作用,极大的减少接触电阻,并提供离子传输通道,减小传输电阻。这表明具有空心结构 HSP 作为导电剂,通过增加电荷传输渠道,降低电极内阻,显著提高超级电容器在大电流充放电的能力。

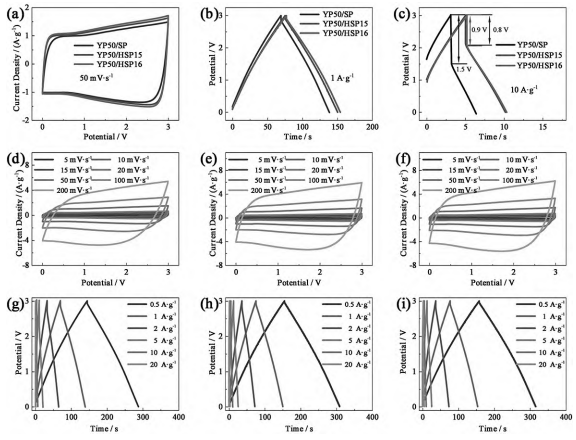

图 6　YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 的(a) 50 mV·s^{-1}的 CV 曲线,(b) 1 A g^{-1}和(c) 10 A g^{-1}下的充放电曲线;(d-f) 不同扫速下的 CV 曲线和(g-i) 不同电流密度下的充放电曲线,分别为 YP50/SP (d, g)、YP50/HSP15 (e, h)和 YP50/HSP16 (f, i)

Fig. 6 (a) CVcurves at 50 mV·s^{-1}, charge-discharge curves (b) at 1 A g^{-1} and (c) at 10 A g^{-1} of YP50/SP, YP50/HSP15 and YP50/HSP16; (d-f) CV curves and (g-i) charge-discharge curves of YP50/SP (d, g), YP50/HSP15 (e, h) and YP50/HSP16 (f, i)

图 6(d-f)分别为 YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 在不同扫速下的 CV 曲线,随着扫速从 5 mV·s^{-1}增大到 200 mV·s^{-1},三个电极 CV 曲线基本保持矩形形状,但是可以看出两个 YP50/HSP 电极 CV 变形相比 YP50/SP 更小,表明其双电层电容更优异。同时,如图 6(g-i)不同电流密度的 GCD 曲线所示,三个电极随着电流密度从 0.5 A·g^{-1}增大到 20 A·g^{-1},均保持线性放电曲线,在高电流密度压降逐渐变大,这与双电层行为相关,且 YP50/SP 压降尤为突出,表明电荷传输电阻更大,与之前结果一致。

通过对三个导电剂电极进行阻抗谱测试进一步研究其电化学动力学行为。从图 7(a)的 Nyquist 图可以看出,根据等效电路拟合得到的结果显示 HSP 基电极 R_s(12.1 ~ 12.2 Ω)相近稍小于 SP 基电极(12.3 Ω),说明其作为导电剂的作用。同样,HSP 基电极的 R_{ct}也更小,如 YP50/HSP16 (3.1 Ω)低于

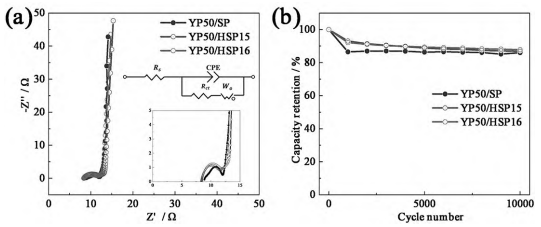

图 7　YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 的(a) Nyquist 图谱和(b) 在 1 A g^{-1}下的循环稳定性

Fig. 7(a) Nyquist plots and (b) cyclic stability at 1 A g^{-1} of YP50/SP, YP50/HSP15 and YP50/HSP16

YP50/SP (3.6 Ω),表明中空结构的加入对电子和离子的传输均有正向的促进作用。图 7(b)为三个超级电容器的循环稳定性测试结果,在前 2000 圈电容衰减较快,后 8000 圈基本保持稳定,循环 10000 次后的电容保持率不同导电剂器件的循环稳定性接近,YP50/SP、YP50/HSP15 和 YP50/HSP16 分别为 86、87 和 88%,略有增加。因此,以空心纳米球结构的 HSP15 和 HSP16 为导电剂,不仅为电极的电子和离子的传输提供快速通道,减小电荷传输电阻,而且其良好分散性,使得集流体和电极材料的接触更紧密[9],改善电极的循环性能。

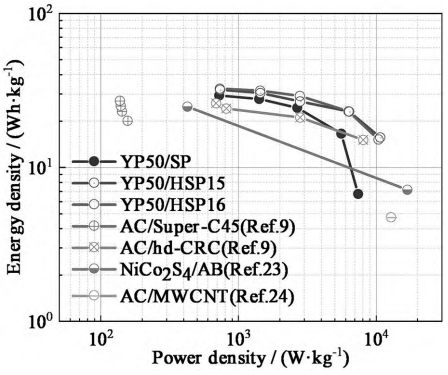

图 8　拉贡图[9, 22, 23]

Fig. 8 Ragone plots[9, 22, 23]

图 8 是超级电容器功率-能量的拉贡图,可以看出,两个 HSP 获得更高的功率和能量密度。其中,HSP15 基电极在功率密度为 740 W·kg^{-1}时,能量密度高达 31.9 Wh·kg^{-1},当功率密度升至 10850 W·kg^{-1}时,仍能保持 15.6 Wh·kg^{-1}能量密度。相比较之,SP 基电极在功率密度为 730 W·kg^{-1}时,能量密度为 29.2 Wh·kg^{-1},但当功率密度升至 7500 W·kg^{-1}时,其能量密度快速降至 6.7 Wh·

kg^{-1},即在最高功率下,HSP 基电极的能量密度是 SP 电极的 2.3 倍以上。以上结果表明 HSP 导电剂能极大地提高超级电容器的能量密度和功率密度,特别在快速充放电下效果尤为显著。

2.3 HSP 为活性材料的电化学性能

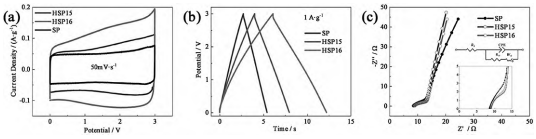

图 9 SP、HSP15 和 HSP16 的(a) 50 mV · s^{-1}扫描速率下的 CV 曲线,(b) 1 A g^{-1}下的充放电曲线和(c) Nyquist 图谱

Fig. 9 (a) CVcurves at 50 mV · s^{-1}, (b) charge – discharge curves at 1 A g^{-1} and (c) Nyquist plots of SP, HSP15 and HSP16

为全面了解 HSP 的电化学性能,将 SP、HSP15 和 HSP16 作为电极材料,在有机电解液中进行电化学性能测试,结果如图 9 所示。图 9(a)是 SP、HSP15 和 HSP16 在 50 mV · s^{-1}下的 CV 曲线。三个样品的 CV 曲线均表现出矩形形状,表明其双电层电容的存储行为,且与 SP 相比,HSP15 和 HSP16 的 CV 曲线的面积更大,表明 HSP 具有相对更高的比电容。图 9(b)是三个样品在 1 A · g^{-1}电流密度下的恒流充放电曲线,对比可以看出 HSP15 和 HSP16 比 SP 放电时间更长,也即获得更高的比电容,与 CV 结果一致。最优的 HSP16 比电容为 8.4 F · g^{-1}是 SP (4.1 F · g^{-1})的两倍。图 9(c)对比了三个样品的电化学阻抗谱,HSP15 和 HSP16 相较于 SP,在低频区斜率更接近垂直线,表明其更优的电容行为。按照图 9(c)中等效电路拟合后,显示三个样品的等效串联电阻(R_s)接近在 8.9 ± 0.2 Ω 范围,但两个 HSP 的电荷传输电阻(R_{ct})为 3.4 Ω 远低于 SP (5.5 Ω)。这是因为 SP 的实心结构阻碍了电解质离子传输,导致电荷传输电阻较大[24],而 HSP 的中空结构为电解质离子传输提供通道从而减小电荷传输电阻。可以得出,空心结构的 HSP15 和 HSP16 作为电极材料,表现出比 SP 更高的比电容和更低传输电阻。特别是 HSP16 的比电容是 SP 的两倍,电荷传输电阻减小了 38%。

3 结论

本研究利用空心的苯胺 - 吡咯共聚物为碳源,通过简单一步碳化制备了一种新型的高导电中空碳纳米球。研究表明,相比于实心的 SP,高比表面积的 HSP 具有更高的比电容(是 SP 的 2 倍);更为重要的是,当作为导电剂均匀分散于碳基电极材料内,空心导电剂增加碳材料颗粒间电荷传输通道,极大地提升倍率性能。因此,基于 HSP 的碳基有机超级电容器,在 1 ~ 10 A · g^{-1}的电流密度下,比电容达 108 ~ 98 F · g^{-1},同时获得在高功率密度(10550 W · kg^{-1})下高能量密度(15.1 Wh · kg^{-1}),相比 SP 超级电容器(7500 W · kg^{-1}时,其能量密度降至 6.7 Wh · kg^{-1}),功率密度和能量密度分别是 1.4 和 2.3 倍以及循环 10000 次后容量保持率达到 88%。因此,HSP 作为导电剂可有效提高碳基电极材料的比电容、倍率性能和循环稳定性,为设计和构筑高效的导电剂提供了新思路。

参考文献:

[1] CHOI C, ASHBY D S, BUTTS D M, et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials [J]. Nat Rev Mater, 2020, 5(1): 5 – 19.

[2] CHMIOLA J, YUSHIN G, GOGOTSI Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer [J]. Science, 2006, 313(5794): 1760 – 3.

[3] YE Z Q, WANG F J, JIA C, et al. Nitrogen and oxygen – codoped carbon nanospheres for excellent specific capacitance and cyclic stability supercapacitor electrodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 1166 – 73.

[4] XIAO X, ZOU L L, PANG H, et al. Synthesis of micro/nanoscaled metal – organic frameworks and their direct electrochemical applications [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(1): 301 – 31.

[5] SHAO H, WU Y C, LIN Z F, et al. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(10): 3005 – 39.

[6] CHATTERJEE D P, NANDI A K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors [J]. J Mater Chem A, 2021, 9(29): 15880 – 918.

[7] HSIAO Y C, HUNG J L, KUBENDHIRAN S, et al. Novel synthesis of N – doped graphene quantum dot as conductive agent for carbon based supercapacitors [J]. J Energy Storage, 2022, 56: 105902.

[8] ZHANG X B, MA J, CHEN K Z. Impact of Morphology of Conductive Agent and Anode Material on Lithium Storage Properties [J]. Nano – Micro Letters, 2015, 7(4): 360

-7.

[9]WANG Q, CHEN Z, LUO Q, et al. Capillary Evaporation on High - Dense Conductive Ramie Carbon for Assisting Highly Volumetric - Performance Supercapacitors [J]. Small, 2023, 19(42): 2303349.

[10]WANG R B, QIAN Y T, LI W W, et al. Performance - Enhanced Activated Carbon Electrodes for Supercapacitors Combining Both Graphene - Modified Current Collectors and Graphene Conductive Additive [J]. Materials, 2018, 11(5): 799.

[11]YIN J, ZHANG W, ALHEBSHI N A, et al. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications [J]. Small Methods, 2020, 4(3): 1900853.

[12]HAN Y, DONG X, ZHANG C, et al. Hierarchical porous carbon hollow - spheres as a high performance electrical double - layer capacitor material [J]. Journal of Power Sources, 2012, 211: 92 - 6.

[13]FAN C W, DONG Y, LIU Y F, et al. Mesopore - dominated hollow carbon nanoparticles prepared by simple air oxidation of carbon black for high mass loading supercapacitors [J]. Carbon, 2020, 160: 328 - 34.

[14]SUN T M, DONG L M, WANG C, et al. Effect of porosity on the electrical resistivity of carbon materials [J]. New Carbon Mater, 2013, 28(5): 349 - 54.

[15]HASSAN M, QIU W, SONG X, et al. Supercapacitive and ORR performances of nitrogen - doped hollow carbon spheres pyrolyzed from polystyrene@ polypyrrole - polyaniline [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818: 152890.

[16]XU F, TANG Z, HUANG S, et al. Facile synthesis of ultrahigh - surface - area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 7221.

[17]ZHANG W, WANG J, BAO L, et al. Nanopores created by carbon onion conductive agent providing enhanced capacitance in supercapacitors [J]. Diamond and Related Materials, 2019, 96: 231 - 6.

[18]FUERTES A B, CENTENO T A. Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron - impregnated polypyrrole as precursor [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(10): 1079.

[19]CHAE J S, KANG W S, ROH K C. $sp^2 - sp^3$ Hybrid Porous Carbon Materials Applied for Supercapacitors [J]. Energies, 2021, 14(19): 5990.

[20]SHANG Z, AN X Y, ZHANG H, et al. Houttuynia - derived nitrogen - doped hierarchically porous carbon for high - performance supercapacitor [J]. Carbon, 2020, 161: 62 - 70.

[21]LAZAR P, MACH R, OTYEPKA M. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N - Doped Graphene [J]. J Phys Chem C, 2019, 123(16): 10695 - 702.

[22]CHENG P, GAO S Y, ZANG P Y, et al. Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage [J]. Carbon, 2015, 93: 315 - 24.

[23]MARKOULIDIS F, LEI C, LEKAKOU C, et al. A method to increase the energy density of supercapacitor cells by the addition of multiwall carbon nanotubes into activated carbon electrodes [J]. Carbon, 2014, 68: 58 - 66.

[24]NGUYEN H V, BIN FAHEEM A, KWAK K, et al. Propionitrile as a single organic solvent for high voltage electric double - layer capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2020, 463: 228134.