

研究论文

石墨烯掺杂对木质素基碳纳米纤维 电化学性能影响的研究

呼延永江¹ 高帆²

(1. 河南机电职业学院机电工程学院, 河南新郑, 451191; 2. 安阳职业技术学院, 河南安阳, 455000)

摘要: 以木质素为硫源和碳源, 聚丙烯腈为氮源和助纺剂, 经静电纺丝、碳化和活化等步骤成功制备出了N、S共掺杂的碳纳米纤维。同时在纺丝液中掺杂石墨烯(GNs), 利用GNs对N、S的吸附固定作用, 提高碳纤维中杂原子含量, 以该碳纳米纤维材料为活性物质, 制备得到超级电容器。结果表明, 制备的超级电容器在以6 mol/L KOH为电解液的双电极系统中具有良好的电化学性能, GNs掺杂前后超级电容器比电容从114.6 F/g增大到253.4 F/g, 等效串联电阻从24.1 Ω 减少到6.8 Ω , 能量密度从3.96 Wh/kg提高到8.99 Wh/kg。

关键词: 木质素; 石墨烯; 静电纺丝; 电极; 超级电容器

中图分类号: TS79

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2020.01.33

化石燃料的过度使用, 逐渐加剧了全球能源危机和环境污染, 人们对清洁能源和风能潮汐能量的需求越来越大, 如风能、太阳能^[1], 而这些新能源利用的关键是储能装置的开发。超级电容器因具有功率密度高、循环寿命长、充放电速率快等优点成为其中的佼佼者^[2-4]。但是低能量密度和高制造成本严重限制了其应用。因此, 如何在保证高功率密度的同时低成本地制备出高能量密度的超级电容器成为当前研究的重点。

目前, 碳基电极的制备在提高超级电容器的电化学性能方面已经取得了很大的进展。据报道, 具有大比表面积和多孔结构的碳材料可以有效获得高性能的超级电容器, 同时杂原子的共掺杂和高石墨化度也能够有效地提高超级电容器比电容性能。然而, 繁琐复杂的制备工艺和掺杂过程中有害化学试剂(三聚氰胺、尿素、氨气等)的使用是获得具有上述性能碳基材料最大的障碍^[5-6]。

碳纳米纤维因为具有独特的三维网络结构、高比表面积、丰富的多孔结构、高导电性和低成本等特点成为解决这一问题最有前途的方法之一。碳纳米纤维可以采用高效、简便的静电纺丝工艺制备, 且杂原子的掺杂可以通过纺丝溶液配方设计实现^[5, 7]。虽然这

些掺杂的杂原子容易在碳化时产生HCN、NH₃和SO₂等气体而流失, 但石墨烯(GNs)对这些气体有很好的固定作用^[8-9], 同时GNs的层状结构可以防止这些气体逸出, 在一定程度上提高了碳纳米纤维中的杂原子含量。

作为生物质精炼和制浆工业的副产品, 每年约7000万t的木质素被当作废物处理, 其中一部分作为低价值燃料使用^[10]。作为一种环保的可持续材料, 木质素的优点是碳含量高、具有刚性化学结构且成本低, 使它成为超级电容器用碳纳米纤维的理想制备材料。研究表明, 通过木质素制备的碳纤维电极, 比电容和功率密度较高, 但能量密度仍然很低, 不能满足实际应用中的要求^[11]。目前, 提高超级电容器能量密度的方法主要有如下几点: ①增加电极材料的导电性, 降低内阻; ②采用杂原子掺杂, 高的杂原子掺杂量能够发生赝电容反应, 增加赝电容, 从而提高能量密度; ③使用中性电解质或者是有机系电解质, 拓宽充放电窗口, 增加能量密度。

本课题以木质素为硫源和碳源, 聚丙烯腈为氮源和助纺剂, 经静电纺丝、碳化和活化等步骤成功制备出N、S共掺杂的碳纳米纤维。所得碳纳米纤维导电性能良好、杂原子掺杂量高、比表面积大。同时在纺

收稿日期: 2019-09-03

作者简介: 呼延永江, 男, 1982年生; 讲师; 主要研究方向: 机电一体化, 机械设计, 材料工程。

E-mail: 61933166@qq.com

丝液中掺杂 GNs, 利用 GNs 对 N、S 的吸附固定作用, 提高碳纳米纤维中杂原子含量, 同时利用 GNs 的高导电性提升碳纳米纤维的电导率, 以该碳材料为活性物质, 可制备具有良好电化学性质的超级电容器。

1 实验

1.1 试剂与仪器

木质素, 玖龙纸业(重庆)有限公司; 聚丙烯腈(PAN)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、炭黑、聚四氟乙烯分散液(PTFE)、KOH、乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 石墨烯(GN)纳米片(平均厚度<30 nm, 比表面积 60 m²/g), 苏州凯尔石墨烯有限公司。

静电纺丝机(TL-Pro, 深证通力微纳科技有限公司); 管式炉(PLX-1600X, 合肥科晶科技有限公司); 调制式差式扫描热量仪(DSC 250, 美国TA公司); 场发射扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)(JSM-3700F, 日本 JEOL 公司); 元素分析仪(CHNS-O CLASSIC 4024, 意大利歌思公司); 电化学工作站(CHI660e, 上海辰华仪器有限公司)。

1.2 碳纤维的制备

纺丝液配置: 将装有 16 g DMF 溶剂的锥形瓶放在磁力搅拌器上加热, 温度 60℃, 搅拌速度 200 r/min, 首先在锥形瓶中加入 2 g PAN, 完全溶解之后, 加入 2 g 木质素, 再加入 0.2 g GNs, 密封锥形瓶, 继续搅拌 24 h 以形成均质溶液, 进行纺丝。对比样不添加 GNs, 其他条件完全一样。

静电纺丝: 将上述纺丝液转移到 20 mL 注射器中, 设置进料速度为 1.0 mL/min, 纺丝电压 15 kV, 在静电纺丝机上进行纺丝。纺丝结束后, 收集所得纤维放入 60℃ 的真空干燥箱中进行干燥, 干燥所得前驱体纤维命名为 PNFs@GNs, 未添加 GNs 为 PNFs。

预氧化及碳化: 将 PNFs@GNs 与 PNFs 放入刚玉瓷舟中进行预氧化, 加热至 260℃, 升温速率 1℃/min, 保温 120 min, 得到预氧化纤维。将预氧化纤维放入管式炉碳化, 升温至 1000℃, 升温速率 10℃/min, 保温 30 min, 得到碳纳米纤维, 分别命名为 CNFs@GNs 与 CNFs。

1.3 超级电容器制备

将 CNF@GNs 或 CNFs 与炭黑、PTFE 以质量比为 85 : 10 : 5 的比例在乙醇中混合形成均匀的浆料。然后将浆料以 10 MPa 的压力均匀涂覆在泡沫镍上, 在 60℃ 下真空干燥 24 h 得到工作电极。然后将两个工作

电极用隔膜分离, 制备得到超级电容器。

1.4 性能与表征

调制式差示扫描热量分析: 用天平称取 10 mg 左右样品放入样品皿, 在氮气氛围保护下进行测试。设定升温程序 0℃ 并以 10℃/min 的升温速度至 200℃, 待温度降为 40℃ 时, 换下一组样品。

场发射扫描电子显微镜与能谱分析: 将前驱体纤维和碳纤维样品喷金, 并使用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 扫描电子显微镜进行扫描, 观察样品纤维的粗细以及成孔情况。

元素分析: 精准称量 2 mg 左右的样品, 使用铝箔包好, 记下准确质量, 利用元素分析仪测定样品, 每个样品测 3 次, 取平均值。

电化学测试: 超级电容器的电化学性能, 采用循环伏安法(CV)、恒流充放电实验(GCD)、电化学阻抗实验(EIS)进行测定。采用 CHI 660e 电化学工作站, CV 实验采用 0~1 V 的电位窗进行测量, GCD 测试是在电流密度 1.0 A/g 下进行。EIS 测试频率 10 mHz 到 100 kHz。根据公式(1)和公式(2)分别对电容器比电容(F)和能量密度(ρ)进行计算。

$$F = \frac{S}{2vU} \quad (1)$$

式中, S 为循环伏安曲线积分面积, v 为扫描速度, U 为电势差。

$$\rho = \frac{FU^2}{2 \times 3.6} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 碳纳米纤维差示扫描热量分析

前驱体纤维(PNFs)的玻璃化转变温度(T_g)可能会对最终所得碳纤维的形貌产生影响。图 1 为 GNs 掺杂前后纤维的 DSC 曲线。由图 1 可以看出, PNFs 在 132℃ 时可以观察到单一而明显的 T_g 转变, 而加入 GNs 的 PNFs@GNs 在 112℃ 表现出单一的 T_g 峰, 说明 PAN 和木质素分子混溶性好。同时, 由于 GNs 的加入, PNFs@GNs 的 T_g 降低, 这表明 GNs 的加入能够提高聚合物分子的流动性。这可能是由于 GNs 的扭曲片层结构造成, 同时由于 GNs 的加入, 也会使木质素和 PAN 在 GNs 附近团聚, 这些因素综合作用使得在纤维内部分子中构建了更多的自由空间, 从而 T_g 下降。

2.2 碳纳米纤维形貌分析

图 2 为 GNs 掺杂前后制备所得碳纳米纤维 SEM 图。由图 2 可以看出, 所有的纤维都显示无珠、均匀、光滑的纤维形态。纤维直径在掺杂了 GNs 之后比

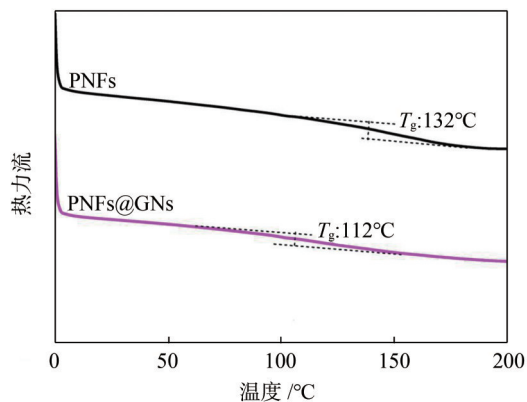


图1 GNs掺杂前后碳纳米纤维DSC分析

没有掺杂的更大，可能是由于加入GNs后纺丝溶液具有高黏度。在CNFs@GNs中发现纤维之间有一定程度的粘连（图2(b)标记圈），但是并没有损坏纤维结构。这可能是由于GNs存在时 T_g 的降低，在热稳定过程中纤维不能更好地维持自己的形态。这种独特的黏合结构的形成带来了更多的导电网络，从而有利于电荷的输送，获得更好的电化学性能。

2.3 碳纳米纤维的EDS分析

CNFs@GNs的C、N、S元素分布如图3所示。从图3可以看出，N和S分布均匀，表明在CNFs@GNs中，GNs的加入几乎没有对木质素基碳纳米纤维中杂原子的分布产生影响。这些分散均匀的杂原子能够增加电极的亲水性，因此水电解质可以很容易对其湿润，从而降低界面电阻和增加电导率。这对超级电容器获得良好的电化学性能具有重要意义。

2.4 碳纳米纤维元素分析

杂原子（N和S）在碳纳米纤维中的含量是影响电容器性能的重要因数。在掺杂N原子时，会引起原子自旋密度变化，电荷密度会重新分布。而S原子由于具有比C更大的原子尺寸，所以可以在晶格中产生更多的边缘位点和更大的空间缺陷，产生协同作用，提高比电容^[12-13]。GNs掺杂前后碳纳米纤维中C、N、S的原子含量如图4所示。在加入GNs后，碳纳米纤维中C含量的变化不大。但杂原子N、S含量明显增加，CNFs的N和S含量分别为6.8%和0.1%，当添加

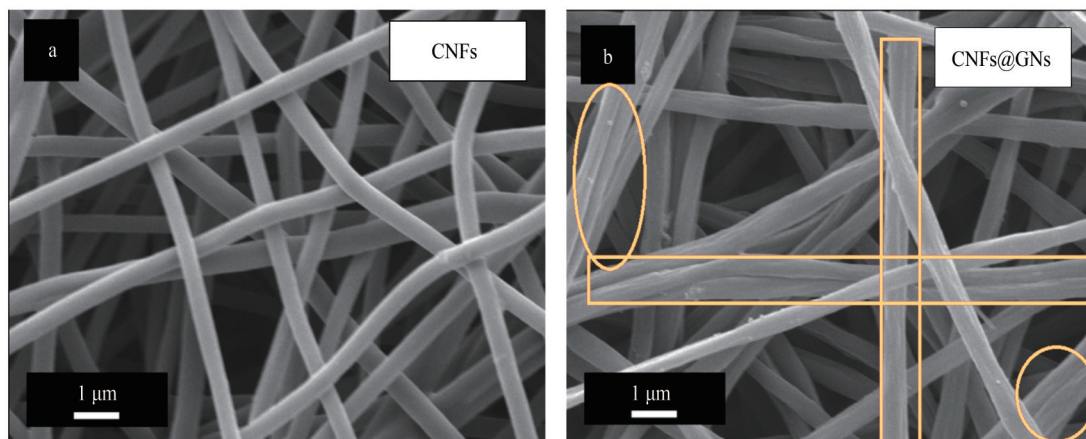


图2 GNs添加前后碳纳米纤维SEM图

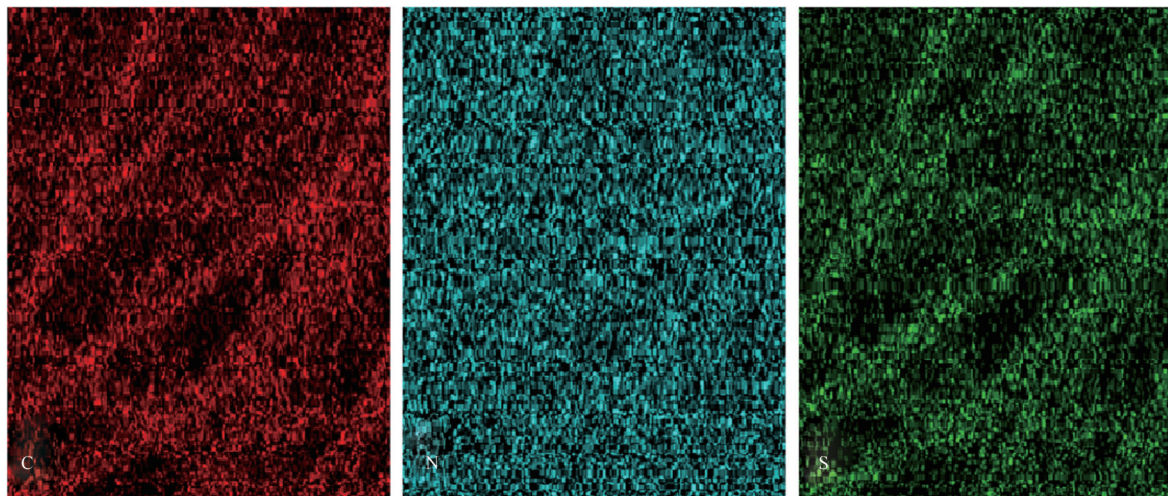


图3 CNFs@GNs能谱分布图

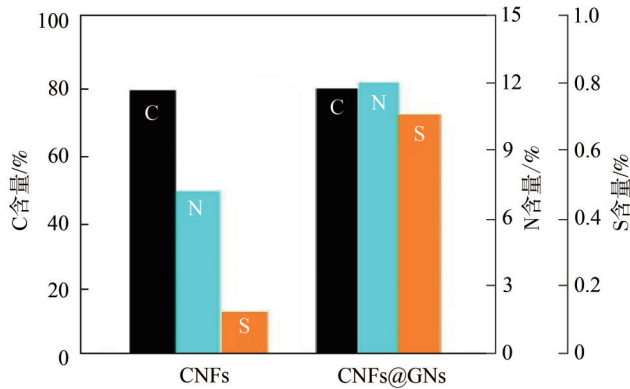


图4 GNs掺杂前后碳纳米纤维杂原子含量直方图

GNs后的CNFs@GNs, N和S含量分别增加到11.9%和0.7%。与CNFs相比, CNFs@GNs中的N含量提高了约75%, 而S含量提高了约7倍。原因可能是碳化过程中PAN被分解成HCN、 NH_3 , 木质素产生 SO_2 , 这些气体会被GNs捕获, 从而使杂原子含量增加。这些增加的杂原子将会引起更多的氧化还原反应, 增强赝电容。

2.5 比表面积分析

比表面积是影响电极材料电化学性能的关键因素, GNs添加前后碳纳米纤维比表面积如图5所示。由图5可知, 添加GNs之前, CNFs比表面积为 $1008 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而在进行GNs掺杂之后, CNFs@GNs比表面积增加到 $1981 \text{ m}^2/\text{g}$, 几乎是未添加GNs之前的两倍。比表面积增加的原因主要是因为GNs的扭曲片层结构, 在碳化过程中使碳纳米纤维产生了缺陷, 从而使得比表面积增大。

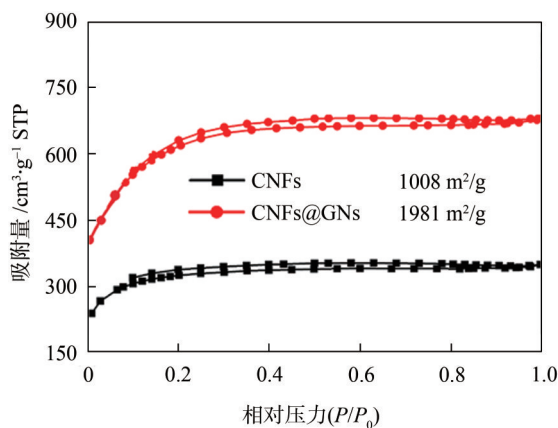


图5 GNs添加前后碳纳米纤维比表面积测定

2.6 碳纳米纤维电化学表征

2.6.1 循环伏安测试

为了评价电极材料碳纳米纤维的电化学性能, 将其组装成超级电容器在双电极系统上进行测试, 扫描

速率 $5 \sim 50 \text{ mV/s}$, 测试窗口 $0 \sim 1 \text{ V}$ 。在扫描速率为 10 mV/s 时, 对碳纳米纤维组装的超级电容器进行了CV实验, 结果如图6所示。通过计算得出CNFs的比电容为 114.6 F/g ; 而加入GNs后, CNFs@GNs比电容增大, 达到 253.4 F/g 。这一数值甚至优于部分石墨烯型超级电容器电极, 如氮-硫共掺杂石墨烯气凝胶(203.2 F/g)^[13], 三维石墨烯水凝胶基全固态超级电容器(248.7 F/g)^[14], 氮-硫-磷共掺杂石墨烯基超级电容器(196.4 F/g)^[12]。大量杂原子的掺杂产生了更多的赝电容, 从而使其电化学性能明显提升。虽然由于赝电容的存在, 可能会产生小的伪电容, 但并没有明显氧化还原峰出现。这意味着所制备的超级电容器为双电层电容器。

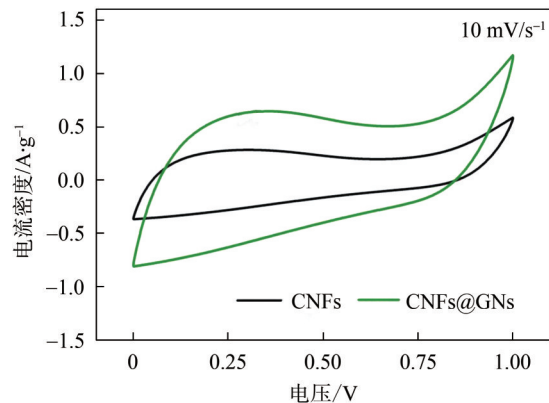


图6 GNs掺杂前后碳纳米纤维CV曲线

2.6.2 恒电流充放电测试

随后对碳纳米纤维基超级电容器在电流密度为 1.0 A/g 时进行GCD测试, 其结果见图7。近似等腰三角形的充放电曲线表示所制备的超级电容器具有良好的电化学可逆性。放电时间的长短可反映比电容的大小, 放电时间越长, 比电容越大, CNFs@GNs放电时间明显增加, 表明比电容增大明显。经计算可得添加GNs前后碳纳米纤维能量密度从 3.96 Wh/kg 提高到 8.99 Wh/kg 。

2.6.3 电化学阻抗及循环稳定性测试

图8为碳纳米纤维在 $100 \text{ mHz} \sim 10 \text{ kHz}$ 频率范围内的EIS图。所有碳纳米纤维基超级电容器显示在高频区有一个小的半圆, 在低频区有一条垂直线, 代表一个电化学步骤和扩散控制步骤, 表明该超级电容器是典型的双层电容的行为^[15-16]。等效串联电阻(R_s), 即曲线与实轴在高频区的交点, 包括电解液电阻、固有衬底的电阻以及界面之间的接触电阻。GNs的存在显著降低了碳纳米纤维的 R_s 值。掺杂GNs制备的超级电容器 R_s 从 24.1Ω 降低至 6.8Ω 。高频区的半圆直径

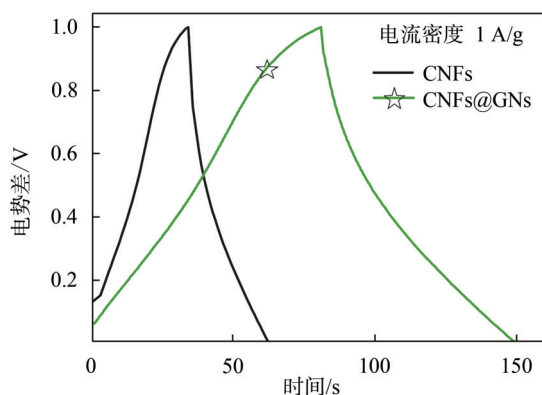


图7 GNs掺杂前后碳纳米纤维GCD曲线

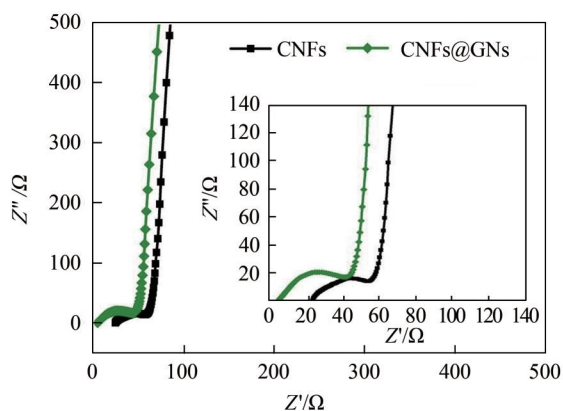


图8 GNs掺杂前后碳纳米纤维EIS曲线

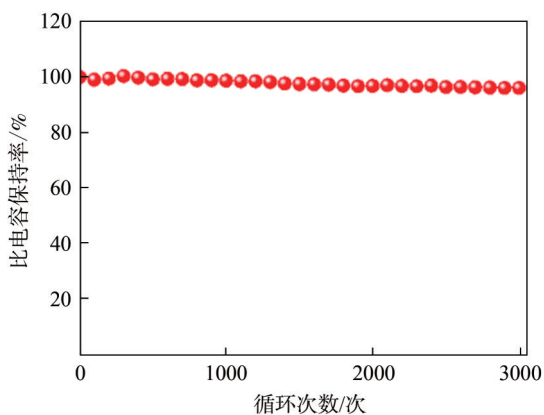


图9 CNFs@GNs制备电极稳定性检测

对应于电荷转移电阻 (R_{ct})。掺杂GNs制备的超级电容器 R_{ct} 从44.4 Ω 减小到36.2 Ω ，从而确保了良好的电子转移速度。CNFs@GNs制备的超级电容器低频率出现了大约80的斜率直线，表明了快速电解质离子扩散。

CNFs@GNs制备电极循环稳定性如图9所示。由图9可知，以CNFs@GNs为活性材料制备电极，该电极经过3000次循环之后，比电容保持率为96.1%，显示出了良好的循环寿命。

3 结论

本课题以木质素为硫源和碳源，聚丙烯腈为氮源

和助纺剂，经静电纺丝、碳化和活化等步骤成功制备出了N、S共掺杂的碳纳米纤维，然后制备得到碳纳米纤维基超级电容器。

3.1 石墨烯(GNs)掺杂之后，前驱体纤维玻璃化转变温度下降明显，杂原子掺杂量明显增加，经碳化之后所得碳纳米纤维发生粘连现象，该现象能够明显提高碳纳米纤维导电性，降低电阻，增强电化学性能。

3.2 掺杂GNs碳纳米纤维制备的超级电容器比电容从114.6 F/g增大到253.4 F/g，能量密度从3.96 Wh/kg提高到8.99 Wh/kg，等效串联电阻从24.1 Ω 减少到6.8 Ω ，表明了GNs掺杂是一种良好的增强木质素基碳纳米纤维电化学性能的方法。

参考文献

- [1] Zhao G, Chen C, Yu D, et al. One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2018,47:547.
- [2] Peng H, Ma G, Sun K, et al. Nitrogen-doped interconnected carbon nanosheets from pomelo mesocarps for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016,190:862.
- [3] Chen L F, Huang Z H, Liang H W, et al. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013,11(6):3331.
- [4] Bi Z, Kong Q, Cao Y, et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2019,27(7):16028.
- [5] Hu S, Zhang S, Pan N, et al. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,270:106.
- [6] Li Y, Wang G, Wei T, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2016,19:165.
- [7] Cao Q, Zhu M, Chen J Y, et al. Novel Lignin-Cellulose-Based Carbon Nanofibers as High-Performance Supercapacitors [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019,26(1):34.
- [8] Lee Y, Lee S, Wang Y H, et al. Modulating magnetic characteristics of Pt embedded graphene by gas adsorption (N_2 , O_2 , NO_2 , SO_2) [J]. *Applied Surface Science*, 2014,289:445.
- [9] Rastegar S F, Peyghan A A, Hadipour N L. Response of Si- and Al-doped graphenes toward HCN: A computational study [J]. *Applied Surface Science*, 2013,265:412.
- [10] Kai D, Tan M J, Chee P L, et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world [J]. *Green Chem*, 2016,18(5):1175.
- [11] Jin J, Yu B j, Shi Z Q, et al. Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*,2014,27(2):800.
- [12] Chen Y, Liu Z, Sun L, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous

- graphene aerogel as an efficient electrode material for high performance supercapacitor in ionic liquid electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 390:215.
- [13] Liu X B, Zou S, Liu K X, et al. Highly compressible three-dimensional graphene hydrogel for foldable all-solid-state supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384:214.
- [14] Lin Y X, Zhang H Y, Deng W T, et al. *In-situ* growth of high-performance all-solid-state electrode for flexible supercapacitors based on carbon woven fabric/polyaniline/graphene composite [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384:278.
- [15] Chen Y, Liu Z, Sun L, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous graphene aerogel as an efficient electrode material for high performance supercapacitor in ionic liquid electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 39:215.
- [16] Fan M, Huang Y, Yuan F, et al. Effects of multiple heteroatom species and topographic defects on electrocatalytic and capacitive performances of graphene [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 366:143.

Effect of Graphene Doping on the Electrochemical Properties of Lignin-based Carbon Nanofibers

HUYAN Yongjiang^{1,*} GAO Fan²

(1. *Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, He'nan Mechanical and Electrical Vocational College, Xinzheng, He'nan Province, 451191*; 2. *Anyang Vocational and Technical College, Anyang, He'nan Province, 455000*)

(* E-mail: 61933166@qq.com)

Abstract: In this study, N and S co-doped carbon nanometer active fibers were prepared by electrostatic spinning, carbonization and activation with lignin as sulfur and carbon source and polyacrylonitrile as nitrogen source and spinning aid. At the same time, graphenes (GNs) were doped in the spinning liquid, and the adsorption and fixation effects of GNs on N and S were utilized to increase the heteroatom content in carbon fiber. The carbon material was used as the active material to prepare the supercapacitor. The results showed that the preparation of supercapacitor in 6 mol/L KOH electrolyte electrode system had good electrochemical properties, compared with supercapacitor before GNs doped, specific capacitance increased from 114.6 F/g to 253.4 F/g, the equivalent series resistance reduced from 24.1 Ω to 6.8 Ω , the energy density increased from 3.96 Wh/kg to 8.99 Wh/kg.

Keywords: lignin; graphene; electrospinning; electrode; supercapacitor

(责任编辑:刘振华)