

温度对碳球形貌及超级电容性能的影响

刘浩¹, 赵丁选², 巩国栋³, 张祝新², 贾拓¹, 陈瀚喆¹

(1. 吉林大学机械与航空航天工程学院, 长春 130025;

2. 燕山大学机械工程学院, 秦皇岛 066004; 3. 吉林大学物理学院, 长春 130012)

摘要 以三氯乙烷和二氯乙烷为原料, 金属钠为还原剂, 在溶剂热条件(100~150 ℃)下使氯代乙烷中的碳氯键和碳氢键发生断裂制备了碳纳米球, 并对制备的碳纳米球进行了表征. X射线衍射结果表明, 样品为类石墨结构, 衍射信号宽且弱, 表明样品的结晶性较差; 拉曼光谱分析结果也表明样品具有较高的无序度. 样品的SEM与TEM分析结果表明, 在较高的反应温度下, 碳球具有更好的单分散性, 碳球的粒径随温度的升高而增大; 选区电子衍射结果表明碳球内部为无定形的类石墨结构. 以碳纳米球为负极材料的锂离子电池测试结果表明, 50周循环后比容量为941 mA·h/g, 库仑效率接近100%, 放电容量保持率为103.7%, 具有良好的循环稳定性. 测试了不同温度下制备样品的超级电容器性能, 发现120 ℃下制备的碳纳米球具有较高的比电容和较低的内阻值, 比电容高达130 F/g, 经过1000周循环充放电后比电容衰减比例低于14%, 具有较高的稳定性.

关键词 溶剂热法; 碳纳米球; 单分散性; 超级电容器

中图分类号 O613.7

文献标志码 A

20世纪60年代, 科学家在合成焦炭的过程中发现, 热处理部分沥青化合物会生成一种中间相小球. 此后, Honda等^[1]在沥青母体中将此种中间相小球分离出来, 并将该微米级球形碳材料命名为中间相碳微球(Mesocarbon microbeads, MCMB). 近年来, 不同尺寸、不同性能、不同形貌的碳纳米球(Carbon nano-spheres, CNSs)已被合成并投入应用, 拓展了碳材料的应用领域. 碳纳米球主要是由极其微小的石墨片层组成的, 而石墨片层的组织形式对碳球的物理和化学性质起着决定性作用. 碳纳米球因具有独特的结构与较高的稳定性而表现出较高的电化学活性, 是一种理想的锂离子电池负极材料^[2,3], 也是极佳的超级电容集电极材料, 当前, 提高碳材料的超级电容性能已成为人们关注的热点^[4-8]. 合成碳纳米球的方法主要有化学气相沉积法、溶剂热法和模板法^[9-13]等, 但这些方法存在反应温度过高、沉积速率较低、实验操作复杂及实验成本较高等缺点. 本文采用简单易行、成本较低的溶剂热法制备了CNSs, 并对其进行了表征及电化学性能研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氯乙烷、二氯乙烷、单质钠、乙醇、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)均购自国药集团化学试剂有限公司, 乙炔黑购自上海紫业化工有限公司; 导电炭黑(SUPER P LI)购自瑞士TIMCAL公司. 以上试剂均为分析纯. 黏结剂PVDF(型号5130)购自法国阿科玛公司. 自制去离子水.

英国雷尼绍公司inVia型拉曼光谱仪; 日本岛津公司XRD-6000型X射线粉末衍射仪; 日本日立公司H-8100IV型透射电子显微镜; 韩国COXEM公司EM-30型扫描电子显微镜; 荷兰Ivium公司Ivium系列多通道电化学工作站.

收稿日期: 2018-06-29. 网络出版日期: 2018-12-18.

基金项目: 国家“八六三”计划项目(批准号: 2009AA044403)资助.

联系人简介: 赵丁选, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事混合动力工程机械方面的研究. E-mail: zdx-yw@ysu.edu.cn

1.2 CNSs 的制备

将三氯乙烷和二氯乙烷按体积比 1:1 混合, 取 15 mL 放入容量为 20 mL 的高压反应釜中, 并加入约 0.5 g 单质钠, 迅速密封反应釜. 将反应釜放入预置温度(100, 110, 120, 130, 140, 150 °C)的干燥箱中, 反应 12 h 后打开反应釜, 将内胆中的产物和溶剂一起转移至烧杯中, 利用去离子水和无水乙醇反复洗涤、过滤去除杂质. 将最终产物置于烘箱内, 在 80 °C 下干燥 10 h, 得到黑色粉末状产物.

1.3 锂离子电池的制作及性能测试

负极材料由活性物质 CNSs、黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)和导电助剂 SUPER P LI 按质量比 8:1:1 混合组成. 将 CNSs 和 Super P 按比例均匀混合, 再加入适量的 PVDF 溶液, 充分研磨使混合均匀后, 再刮涂到铜箔上, 于 120 °C 的烘箱中干燥 12 h. 冷却后, 在 18 MPa 的压强辊压 5 min, 然后切割成面积约为 0.64 cm² 的电极片.

以金属锂片为对电极(即正极), 采用美国 Celgard 公司 2400 型聚丙烯膜作为隔膜, 采用 1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸甲乙酯(EMC)(体积比 1:1:8)溶液作为电解液组装电池.

恒流充放电(GCD)测试采用武汉蓝电电子有限公司 LAND 系列 CTZ001A 型测试仪. 电池的充放电窗口为 0~3.0 V(*vs.* Li/Li⁺), 测试电流密度为 50 mA/g.

1.4 对称式超级电容器的制作

将 CNSs、乙炔黑和 PTFE(质量比 90:5:5)与少量二次去离子水和无水乙醇(体积比 1:1)的混合物混合, 经研磨、辊压、高温烘干后制成厚度约为 30 μm 的均匀薄片. 将 *N*-甲基-2-吡咯烷酮、SUPER P LI 和 PVDF(质量比 10:1:1)混合, 均匀搅拌 24 h, 制得导电胶. 利用导电胶将样品与经去氧化处理的铝箔黏合在一起, 制得电极片. 将隔膜置于 2 片电极片之间, 整体封装并注入电解液(1 mol/L NaNO₃ 溶液), 即得到对称式超级电容器.

2 结果与讨论

2.1 CNSs 的形貌与结构表征

图 1 为 CNSs 的 SEM 照片. 可以看出, 样品的形貌均为球状. 100 °C 下制备的 CNSs 中除了有极少数较大(0.8~1 μm)的碳球外, 更多的是直径在 200 nm 以下的碳球[图 1(A)]. 这些碳球由于尺寸较小而易于聚集, 相互黏结, 形成由许多碳球构成的大颗粒. 随着反应温度的升高, 碳球的单分散性变好, 直径也随温度的升高有所增大[图 1(B)和(C)]. 这是由于在较高的温度下反应的剧烈程度增加, 钠原子还原碳氢键的程度增大, 碳层表面的碳氢键减少, 使碳层更容易生长为大尺寸的碳球.

图 2 为 CNSs 的 TEM 照片. 由图 2(A)可以看出, 100 °C 下制备的 CNSs 之间发生了团聚. 选区电子衍射表明碳球内部为无定形的类石墨结构. 由图 2(B)和(C)可见, 随反应温度升高, 碳球的单分散性明显变好, 这与 SEM 表征结果一致.

利用钠的还原性, 在高压环境下使溶剂(C₂H₃Cl₃ 或 C₂H₄Cl₂)中的碳氯键和碳氢键发生断裂, 碳原子之间发生重构, 从而制备得到碳材料. 由于碳氯键的键能(327 kJ/mol)比碳氢键(411 kJ/mol)小, 所以碳氯键先断裂, 在较低的反应温度下碳氢键可能会部分保留.

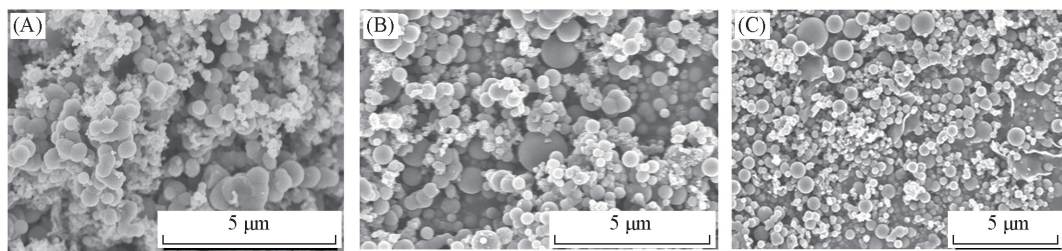


Fig.1 SEM images of CNSs

Reaction temperature/°C: (A) 100; (B) 120; (C) 140.

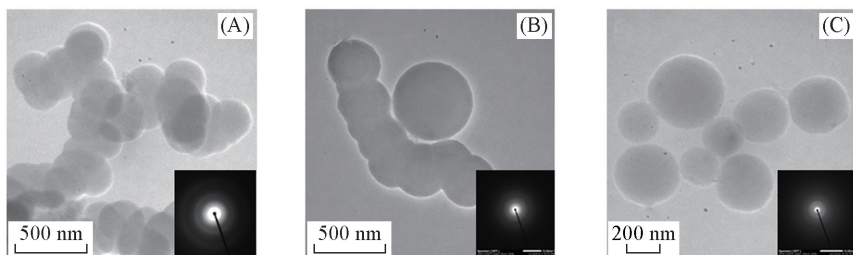


Fig.2 TEM images of CNSs

Reaction temperature/°C: (A) 100; (B) 120; (C) 140. Insets are SAED images of CNSs.

图3为CNSs的XRD谱图. XRD谱表明碳球为类石墨结构, 样品的衍射信号宽且弱, 表明样品的结晶性较差, 为无序结构^[11,12].

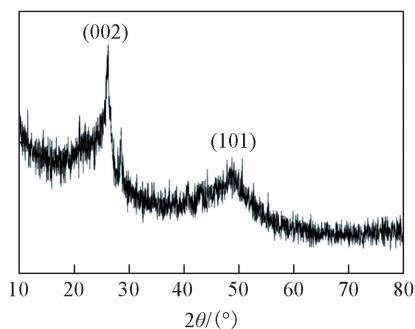


Fig.3 XRD pattern of CNSs prepared at 100 °C

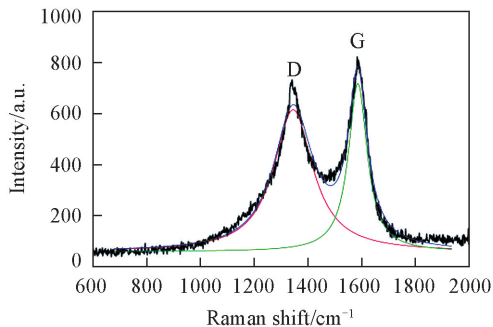


Fig.4 Raman spectra of CNSs prepared at 100 °C

为了非破坏性地表征碳材料结构, 测试了CNSs样品的拉曼光谱来研究其无序度及 sp^3 碳的含量. 图4为100 °C下制备的碳球样品的拉曼光谱. 可以看出, 在1000~2000 cm^{-1} 之间存在2个明显的特征峰, 即1356 cm^{-1} 附近的D峰和1582 cm^{-1} 附近的G峰. 在纳米石墨、类石墨材料和无序碳材料的拉曼光谱中, D峰和G峰占主导地位^[14,15]. G峰对应 E_{2g} 对称模式, 对应于链状分子或六元环结构中的碳碳双键的伸缩振动; D峰仅在碳六元环中出现, 对应 A_{1g} 振动模式, 即碳六元环的呼吸振动^[14].

利用OriginLab绘图软件对样品的拉曼特征峰进行分峰拟合, 分别使用Lorentz函数和BWF (Breit-wigner-Fano)函数拟合D峰和G峰. BWF函数的表达式为

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2}$$

式中: I_0 是峰强, ω 是拉曼偏移量, ω_0 是中心拟合峰位, Γ 是G峰的半峰宽, Q^{-1} 是耦合系数. Lorentz函数对应于 $Q \rightarrow \infty$. 通常使用D峰与G峰的强度比 $I(D)/I(G)$ 来表征碳材料的无序度^[14], 石墨的 $I(D)/I(G)$ 接近于0, 随着碳材料无序度的增加, $I(D)/I(G)$ 也会增大, 同时G峰的半峰宽变大. 100 °C下制备的碳球样品的 $I(D)/I(G) = 0.83$, $FWHM(G) = 87 cm^{-1}$, 这表明样品具有较高的无序度.

2.2 CNSs的电化学性能

随着锂离子电池的发展和广泛应用, 人们对高比容量、高稳定性的负极材料做了大量的研究, 主要包括碳材料、硅材料、锡基和钛基材料^[16-18]. 碳材料的进一步发展主要受限于较低的理论比容量(372 $mA \cdot h/g$). 提高碳材料的比容量对于提升锂离子电池的能量密度有重要意义.

图5为100 °C下制备的碳纳米球样品的电化学测试结果. 样品的首次充/放电循环比容量分别为1577和908 $mA \cdot h/g$, 首次库仑效率为57.6%, 表明在第一次充放电过程中发生了较大的不可逆容量

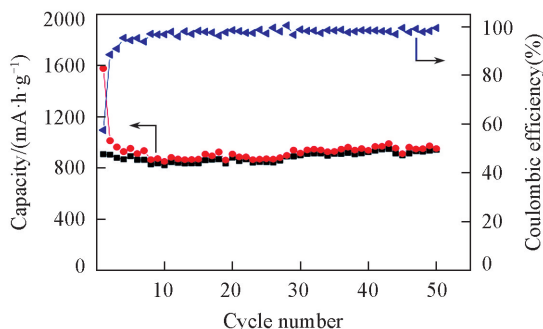


Fig.5 Cycling properties of carbon nanospheres prepared at 100 °C

损失. 50 次循环后放电比容量保持在 $941 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 库仑效率也接近 100%, 放电容量保持率为 103.7%. 样品的比容量远高于石墨的理论容量 ($372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$), 且具有良好的循环稳定性. 样品具有较高比容量的原因可以归结为以下两点: (1) 碳纳米球为无定形结构, 表面及碳球内部存在很多缺陷点, 而这些缺陷点能够附着大量的锂离子; (2) 碳纳米球的球状结构能够在循环充放电中保持稳定.

碳纳米球的循环容量随循环次数的增加有一定的增大, 原因如下: (1) 第一次循环中, 黏合剂尚在逐布渗透、吸附于电解液的过程中, 容量值未达到最大值, 随着 Li 运输通道的逐渐扩大, 激活了剩余的活性材料; (2) 在 Super P 用量充足的条件下, 电极材料自身成分的相互作用随循环次数的增加而逐步增强.

为了进一步研究碳纳米球样品在超级电容器中潜在应用价值及不同反应温度对其电化学性能的影响, 制作了以 110, 120, 130, 140, 150 5 个反应温度下生成的碳纳米球为电极材料的超级电容器. 图 6 和图 7 为不同温度下制备的碳纳米球的内阻和比电容的对比结果. 可以看出, 由 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球制成的超级电容器具有较低的内阻值及较高的比电容 (130 F/g), 电容器性能达到最佳, 这是由碳纳

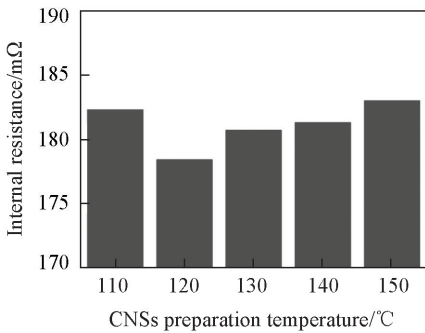


Fig.6 Comparison of internal resistance of super capacitance with CNSs prepared at different temperatures

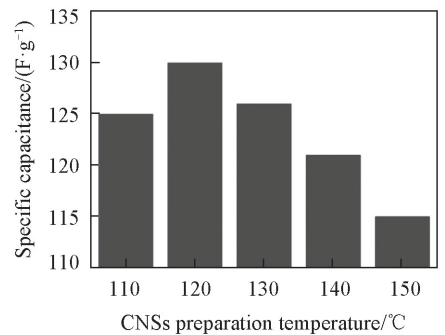


Fig.7 Comparison of specific capacitance of super capacitance with CNSs prepared at different temperatures

米球分布形态与粒径大小决定的: $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球具有较小的粒径, 但碳球个体间相互黏连, 样品比表面积较小, 电容器工作时吸附在碳球表面的离子数目较少, 最终导致电容器容量值较小; $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球虽呈孤岛状分布, 但碳球粒径较大, 同样无法使电容器性能达到最佳; 而 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球兼具较小的粒径和离散的分布特点, 因此由其制备的超级电容器性能最佳.

从图 8 中的循环伏安 (CV) 曲线可以得到同样的结论: 由 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球制成的超级电容器具有最大的容量, 与恒流充放电结果一致.

将各电容器样品循环充放电 1000 次, 所得实验数据如图 9 和图 10 所示. 可见, 随着循环次数的增加, 5 个电容器样品的比电容值都存在不同程度的衰减, 但整体衰减程度较小, 电容器依然保持较高的容量值; 另外, 随着循环充放电次数的增加, 电容器内阻值急剧上升. 这是由于电容器内部存在的一定数量的水分子在充放电过程中逐步电解生成了氢气和氧气, 使内部气压逐步增大, 电容器内部结构遭到了不同程度的破坏, 导致内阻值大幅上升.

实验中用大小不同的充放电电流对 5 个电容器进行测试, 结果如图 11 所示. 可见, 随着充放电电流的增大, 电容值呈下降趋势. 充放电电流值高于 150 mA 时, 电容值下降幅度急剧增大.

为了研究 CNSs 的比表面积与孔分布, 在 77 K 下测试了 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球的氮气吸附-脱附等温线, 结果如图 12(A) 所示. CNSs 的吸附-脱附等温线为 IV 型, 说明样品中存在微孔或介孔. 经计算样

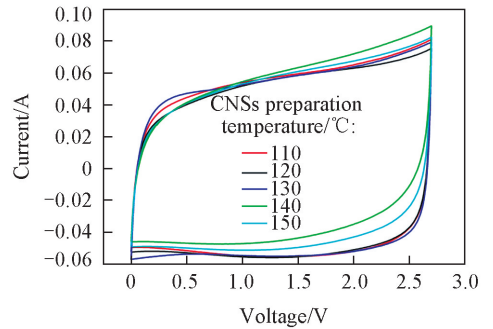


Fig.8 Comparison of cyclic voltammetry curves of supercapacitor with CNSs prepared at different temperatures

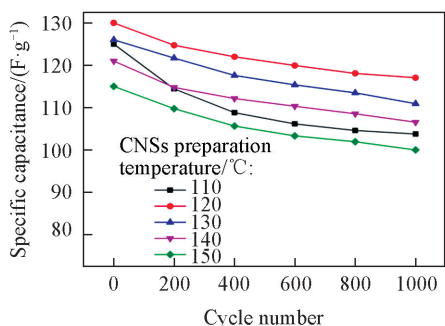


Fig.9 Comparison diagram of capacitance attenuation of charge/discharge ratio during 1000 cycles

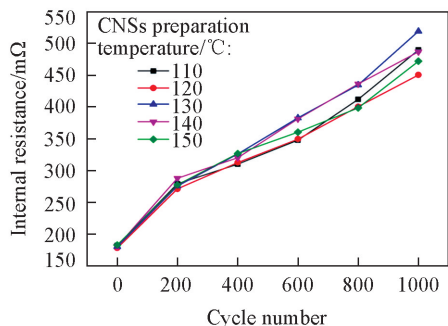


Fig.10 Resistance change during 1000 cycles

品的比表面积为 $386 \text{ m}^2/\text{g}$. 由吸附-脱附等温线的脱附分枝通过 BJH 法计算得到孔分布结果, CNSs 的孔主要分布于 $3\sim 7 \text{ nm}$ [图 12(B)]. 图 12(C) 是由 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球制作的超级电容器的交流阻抗 Nyquist 谱, 图中高频区曲线与实轴的交点为等效电阻, 约为 $200 \text{ m}\Omega$; 高频区并无明显的半圆, 表明体系具有极小的电荷转移电阻, 电容器主要表现为典型的双电层电容行为. 在中频区表现出电极材料的多孔性与孔的类型对抗阻的影响, 阻抗谱与实轴约呈 45° 角.

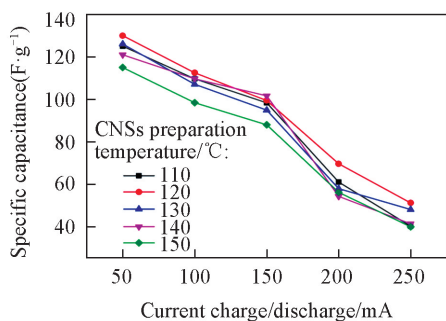


Fig.11 Capacitance with different charge/discharge current

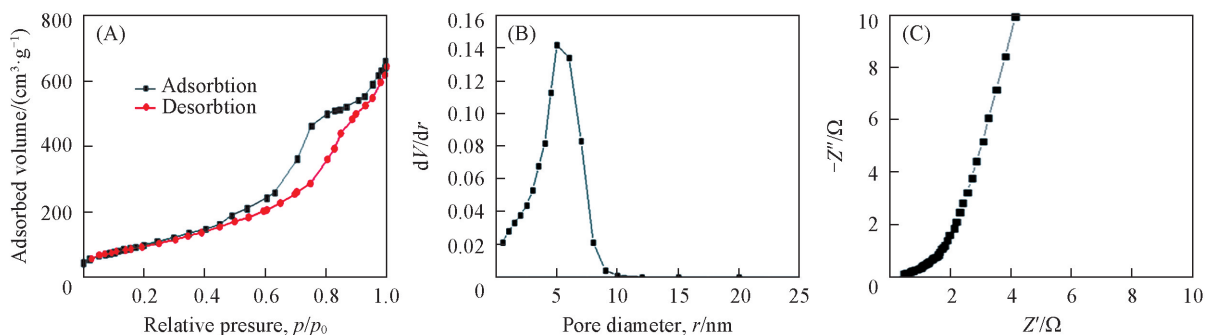


Fig.12 N_2 adsorption-desorption isotherm (A), microporous distribution (B) and electrochemical impedance spectroscopy (C) of carbon nano-spheres prepared at $120 \text{ }^\circ\text{C}$

综上所述, 本文以三氯乙烷和二氯乙烷为原料, 金属钠为还原剂, 在溶剂热条件下 ($100\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$) 制备了碳纳米球, 并对样品进行了表征. 结果表明, 所制备碳纳米球结晶性较差, 为无定形结构, 无序度较高. 对样品的储锂性能进行了测试, 50 周循环后比容量为 $941 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 库仑效率接近 100% , 放电容量保持率为 103.7% , 具有良好的循环稳定性. 在较高的反应温度下, 碳球有较好的单分散性与较大的粒径; 而在较低的反应温度下, 碳球的粒径较小. 利用不同碳球样品制作了同等规格的对称式超级电容进行测试, 以 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的碳球为电极材料的超级电容器比电容高达 $130 \text{ F}/\text{g}$. 经 1000 次循环充放电后, 比电容值衰减比例低于 14% , 具有较高的循环稳定性. 采用本文方法制备的碳纳米球材料是一种良好的锂离子电池负极材料和超级电容器电极材料.

参 考 文 献

- [1] Yamada Y., Imamura T., Kakiyama H., Honda H., Oi S., Fukuda K., *Carbon*, **1974**, 12(3), 307—319
- [2] Wang H., Abe T., Maruyama S., Iriyama Y., Ogumi Z., Yoshikawa K., *Advanced Materials*, **2010**, 17(23), 2857—2860
- [3] Han F. D., Yao B., Bai Y. J., *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115(18), 8923—8927

- [4] Liu M. X., Qian J. S., Zhao Y. H., Zhu D. Z., Gan L. H., Chen L. W., *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(21), 11517—11526
- [5] Miao L., Zhu D. Z., Liu M. X., Duan H., Wang Z. W., Lv Y. K., Xiong W., Zhu Q. J., Li L. C., Chai X. L., Gan L. H., *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 347, 233—242
- [6] Miao L., Zhu D. Z., Liu M. X., Duan H., Wang Z. W., Lv Y. K., Xiong W., Zhu Q. J., Li L. C., Chai X. L., Gan L. H., *Electrochimica Acta*, **2018**, 274, 378—388
- [7] Song Z. Y., Zhu D. Z., Xue D. F., Yan J. J., Chai X. L., Xiong W., Wang Z. W., Lv Y. K., Cao T. C., Liu M. X., Gan L. H., *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1, 4293—4303
- [8] Zhu D. Z., Jiang J. X., Sun D. M., Qian X. Y., Wang Y. W., Li L. C., Wang Z. W., Chai X. L., Gan L. H., Liu M. X., *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(26), 12334—12343
- [9] Wang Q., Li H., Chen L. Q., Huang X. J., *Carbon*, **2001**, 39(14), 2211—2214
- [10] Hu G., Ma D., Cheng M., Liu L., Bao X., *Chemical Communications*, **2002**, 8(17), 1948—1949
- [11] Lee K. T., Jung Y. S., Oh S. M., *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125(19), 5652—5653
- [12] Mi Y. Z., Liu Y. L., Yuan D. S., Zhang J. X., *Chemistry Letters*, **2005**, 34(6), 846—847
- [13] Yao J. F., Wang H. T., Liu J., Chan K. Y., Zhang L. X., Xu N. P., *Carbon*, **2005**, 43(8), 1709—1715
- [14] Ferrari A. C., Robertson J., *Physical Review B: Condensed Matter*, **2000**, 61(20), 14095—14107
- [15] Casiraghi C., Ferrari A. C., Robertson J., *Physical Review B: Condensed Matter*, **2005**, 72(8), 85401
- [16] Deng X. L., Wei Z. X., Cui C. Y., Liu Q. H., Wang C. Y., Ma J. M., *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(9), 4013—4022
- [17] Liang J. J., Yuan C. C., Li H. H., Fan K., Wei Z. X., Sun H. Q., Ma J. M., *Nano-Micro Letters*, **2018**, 10(2), 21—29
- [18] Su Z., Wei Z. X., Lai C., Deng H. Q., Liu Z. X., Ma J. M., *Energy Storage Materials*, **2018**, 14, 129—135

Effect of Temperature on Morphology and Supercapacitor Performance of Carbon Nano-spheres[†]

LIU Hao¹, ZHAO Dingxuan^{2*}, GONG Guodong³, ZHANG Zhuxin², JIA Tuo¹, CHEN Hanzhe¹

(1. School of Mechanical and Aerospace Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China;

2. School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

3. Collage of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Sodium was used as reductant to break the C—Cl bond and C—H bond in the solvent, trichloroethane (C₂H₃Cl₃) and dichloroethane (C₂H₄Cl₂), under solvothermal condition (100—150 °C) to prepare carbon nano-spheres (CNSs). The X-ray diffraction pattern shows that the sample has a graphite-like structure. The diffraction signal of the sample is wide and weak, indicating that the sample has a poor crystallinity and an amorphous structure. The Raman spectra shows that the sample has a relative high degree of disorder. The results of SEM and TEM show that the CNSs have better monodispersity at higher reaction temperatures. The particle size of the CNSs increases with increasing temperature, and the results of electron diffraction in the selected area indicate that the CNSs are internally amorphous graphite structure. The results of the lithium-ion battery test using the CNSs as the negative electrode material show that the specific capacity after 50 cycles is 941 mA · h/g, and the Coulomb efficiency is close to 100%, the discharge capacity retention rate is 103.7%, indicating that the CNSs have good cycle stability. The performance of CNSs prepared at different temperatures as supercapacitor material was tested. The CNSs prepared under 120 °C show higher specific capacitance and lower internal resistance. The specific capacitance is up to 130 F/g. The attenuation of specific capacitance is less than 14% after 1000 cycles, which shows higher stability.

Keywords Solvothermal method; Carbon nano-sphere; Monodispersity; Supercapacitor

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National High-Tech Research Development Plan, China(No.2009AA044403).