

纳米洋葱碳制备及其在超级电容器中的应用

葛 坤^{1,2} 朱卫中³ 张卫珂^{2,3*} 焦 琛² 杨宏艳²

(1.太原学院,太原 030024;2.太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030024;
3.山西中兴环能科技有限公司,阳泉 045000)

摘 要 以甲烷为碳源,采用化学气相沉积法制备了石墨化程度高的纳米洋葱碳(CNOs),通过酸洗-煅烧-酸洗对 CNOs 进行纯化并作为导电剂应用于超级电容器,结果表明,制得的超级电容器比容量为 143.7F/g,与导电炭黑 Super-P 相比提高 30.6%,经过 1000 次循环后比容量为原来的 94.8%,循环稳定性高。

关键词 纳米洋葱碳,化学气相沉积法,石墨化,比容量

Preparation of carbon nano onions and their application in supercapacitor

Ge Kun^{1,2} Zhu Weizhong³ Zhang Weike^{2,3} Jiao Chen² Yang Hongyan²

(1.Taiyuan College,Taiyuan 030024;2.College of Environmental Science and Technology,
Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024;3.Shanxi Zhongxing Environment and
Technology Co.,Ltd.,Yangquan 045000)

Abstract Carbon nano onions with high degree of graphitization was prepared by chemical vapor deposition (CVD) using methane as carbon source. Carbon nano onions was purified by pickling-calcination-pickling and used as a conductive agent in supercapacitor. The results showed that the specific capacity of prepared supercapacitor was 143.7F/g, which was 30.6% higher than that of the conductive carbon black Super-P. After 1000 cycles, the specific capacity was changed to 94.8%, and the stability of supercapacitor was high.

Key words carbon nano onion, chemical vapor deposition, graphitization, specific capacity

纳米洋葱碳(CNOs)是 Ugarte 在 1992 年发现的^[1]。CNOs 由于具有独特的 0 维结构、小的直径(<10nm)、高导电率以及相对于一维纳米管和二维石墨烯而言比较容易分散,在储能应用领域受到越来越多科研人员的关注。CNOs 作为电池负极材料、导电剂、超级电容器电极材料、超级电容器高功率和低温离子液体电解液活性材料等表现出优异的性能^[2-3]。尤其是中空的 CNOs 由于其较低的密度,较大的比表面积,稳定的性能与良好的表面浸润性能在锂电池电极材料和超级电容器电极材料等领域的应用发挥重要作用。Han 等^[4]制备的 CNOs 作为 Li 离子电池负极材料,在循环 60 次后其放电比容量仍保持 391mAh/g。Wang 等^[5-6]以 CNOs 与氧化钴(Co₃O₄)复合作为电池电极材料,在 200mA/g 的电流密度下,其比容量从 190mAh/g 提高到 632mAh/g,与二氧化锰(MnO₂)复合,在 50mA/g 的电流密度下,其比容量从 260mAh/g 提

高到 630mAh/g。Bushueva 等^[7]对 CNOs 的研究中发现,CNOs 在酸性和碱性电解液中其比电容分别达到 20~40F/g 和 70~100F/g。Gao 等^[8]在 50mV/s 的扫描速率、3A/g 的电流密度条件下,CNOs 的比电容、功率密度和能量密度分别为 25.8F/g、123kW/kg 和 1.5Wh/kg,而采用 6mol 的氢氧化钾(KOH)溶液对 CNOs 进行活化处理后能达到 122F/g、153kW/kg 和 8.5Wh/kg。Pech 等^[9]采用 CNOs 设计制备的微米级超级电容器,其最大功率密度在 100 次循环后仍能达到 1kW/cm³,放电速率高达 200V/s。有研究表明,对 CNOs 进行表面修饰活化和复合后,能大幅度提高其储能特性,其比电容达到 525F/g^[10],分别用氢氧化镍[Ni(OH)₂]和氧化镍(NiO)对 CNOs 修饰和复合后,在 5mV/s 的扫描速率下,其比电容分别达到 1225.2F/g 和 290.6F/g^[11]。

毋庸置疑,CNOs 在储能领域有极大的优势,但

作者简介:葛坤(1982-),女,硕士,研究方向为环境材料的开发及利用。

联系人:张卫珂(1981-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料的合成与应用。

是对 CNOs 储能性能的深入研究还需进一步加强。作为储能材料的特性要求,就需要制得的 CNOs 具备高比表面积多孔结构、均一较小的粒径(严格控制 CNOs 制备过程中的层数),对 CNOs 的可控制备就尤为重要。化学气相沉积法热解碳氢气体合成碳纳米管(CNTs)已经成功工业化,而 CNOs 与 CNTs 具有很多相似处,通过选择合适的催化剂、优化的工艺条件对 CNOs 进行可控制备尤为重要。超级电容器在制备过程中需要添加导电剂来降低阻抗,进而提高超级电容器性能,常用的导电剂为导电炭黑, CNOs 具有优良的导电性能,而作为超级电容器导电剂研究则鲜有报道。

本研究采用化学气相沉积法,以甲烷为碳源,316 号不锈钢网为催化剂,800℃下催化裂解甲烷,采用酸洗-煅烧-酸洗纯化制得 CNOs,并对其结构进行表征,探究 CNOs 作为超级电容器导电剂的电化学性能。

1 实验部分

1.1 CNOs 制备

以甲烷为碳源,采用化学气相沉积法制备 CNOs,用酸洗-煅烧-酸洗的方法分离提纯 CNOs。

1.2 超级电容器电极片制备及组装

按一定配合比依次称取活性炭(80F,日本可乐粒公司)、增稠剂(羧甲基纤维素)、导电剂(Super-P 与 CNOs)、粘结剂(丙烯酸共聚物乳胶),在 RO 去离子水中混合均匀,真空搅拌和过筛(200 目)处理后制得超级电容器电极浆液,涂炭铝箔做集流体,在涂布机上涂布并烘干得到电极材料,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃条件下烘干 24h,采用冲片机(MRX-CP 型,深圳铭锐祥自动化设备有限公司)裁成电极片(直径为 14mm,厚约 0.5mm),并按负极壳、电极片、隔膜、电极片、垫片、弹簧片和正极壳组装纽扣式超级电容器。电解液为四氟硼酸四乙基铵盐/碳酸丙烯酯($\text{TEA-BF}_4/\text{PC}$)。

1.3 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM,1555VPSEM 型,德国蔡司公司)观察 CNOs 的表面形态。采用透射电子显微镜(TEM,JEOL3000 型,日本 JEOL 公司)对样品进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,分析制得的 CNOs 纯化前后的物相结构。

采用电化学工作站(PGSTAT302N 型,瑞士万

通公司)测试超级电容器的循环伏安曲线(0~2.7V,10mV/s)。采用电池测试系统(CT2001A 型,武汉胜蓝电子科技有限公司)测试超级电容器循环稳定性,电流密度为 0.5A/g。

2 结果与讨论

2.1 未纯化 CNOs 的结构分析

未纯化 CNOs 的 SEM 图和 TEM 图见图 1。从图 1 可以看出,制得的 CNOs 为圆球状,粒径在 10~200nm 之间,周围存在少量的 CNTs, CNOs 为内嵌催化剂颗粒与中空 CNOs 的混合物,还会有极少的片层状多层石墨烯以及边缘石墨化程度不高的无定型碳存在。

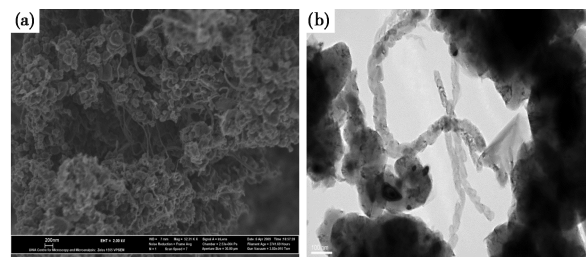


图 1 未纯化 CNOs 的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

2.2 XRD 分析

为了进一步确定制得的 CNOs 中所含有的杂质,随机取 CNOs 的 4 个样品(S1、S2、S3、S4)进行 XRD 分析,见图 2。从图可以看出,4 个样品的 XRD 谱图基本一致,在 $2\theta = 26.6^\circ$ 处有一最强的衍射峰,对照衍射卡其 d 值为 $3.34802\text{\AA}$ 与石墨层间距相同,对应于石墨化方晶石墨(002)晶面,这说明制得的 CNOs 石墨化程度很高;此外,样品 1 在 36° 处出现的衍射峰,分析原因:一方面可能是由高比例的 Fe 易于氧化^[12-13]所致,另一方面可能是样品制备过程中误引入了外界其他杂质造成的;4 个样品在 44.5° 、 43.6° 、 51.3° 、 75.1° 和 77.2° 是对应于 Fe-Ni 合金纳米粒子催化剂的特征峰,与报道的 Fe-Ni 合金纳米粒子基本一致^[14-15]。说明制得的 CNOs

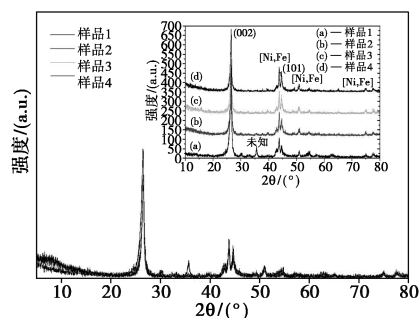


图 2 CNOs 的 XRD 谱图

中所含有金属杂质主要为 Fe-Ni 合金纳米粒子,制得的 CNOs 高度石墨化,具有良好的导电性。

2.3 纯化 CNOs 的结构分析

制得的 CNOs 存在一定量的游离催化剂、无定型碳及少量的 CNTs。CNOs 中的催化剂颗粒,可以通过酸洗去除。在 80℃ 下用浓度为 60% 的 HNO_3 对其进行酸溶回流处理 2h。对无定型碳可通过煅烧处理来实现。酸洗纯化后 CNOs 的 SEM 图见图 3。从图可以看出,酸洗纯化后 CNOs 呈颗粒状,较分散。

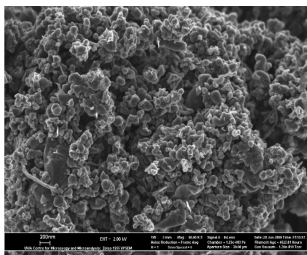


图 3 酸洗纯化后 CNOs 的 SEM 图

由于酸洗去除 CNOs 的内嵌催化剂基本上无法实现,为了将 CNOs 中内嵌的催化剂移除,采取气相渗透,即通过氧气对石墨层造成氧化点缺陷,而后进入到 CNOs 内部进行催化氧化后再由酸洗洗出。采用酸洗-煅烧-再酸洗对 CNOs 进行处理,处理后 CNOs 的 TEM 图见图 4。从图可以看出,CNOs 大部分为中空结构,说明该工艺可以将内嵌在 CNOs 中的催化剂移除。

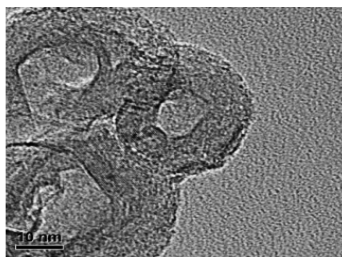


图 4 酸洗-煅烧-再酸洗处理 CNOs 的 TEM 图

2.4 电化学性能分析

超级电容器的恒流充放电曲线图见图 5。从图可以看出,两种电容器的充电过程较为平稳,放电时电压没有明显的降低,电容器等效电阻小,充放电曲线具有明显的三角形对称性分布,表明电极反应的可逆性很好,充放电效率高^[16];在恒流充放电条件下,电压随充放电时间变化线性增加或减小,这也是双电层电容器典型的充放电特征,说明电极反应主要为双层电容上的电荷转移,具有良好的循环性能;对比发现 CNOs 超级电容器的压降为 0.0112V,明

显小于 Super-P 超级电容器的 0.0291V。CNOs 做导电剂,能降低循环过程中的内阻,改善超级电容器循环性能。

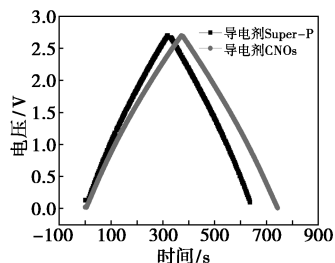


图 5 超级电容器的恒流充放电曲线图

在 10mV/s 扫描速率下,超级电容器的循环伏安曲线图见图 6。从图可以明显看出,CNOs、Super-P 的循环伏安图曲线都具有良好的矩形形状,且没有氧化还原峰,对称性较好,说明 CNOs、Super-P 超级电容器以双电层为储能机理^[17],比容量主要来自活性炭电极与电解液界面的双电层电容,循环性能好。

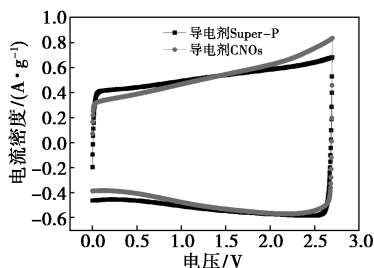


图 6 超级电容器的循环伏安曲线图

在 0.5A/g 电流密度条件下,超级电容器的循环性能曲线图见图 7。从图可以看出,CNOs、Super-P 超级电容器的比容量分别为 143.7、110.0F/g, CNOs 比 Super-P 的比容量提高 30.64%;经过 1000 次循环后比容量分别为原来的 94.8%、93.7%,CNOs 作为导电剂能够提高超级电容器的循环寿命。

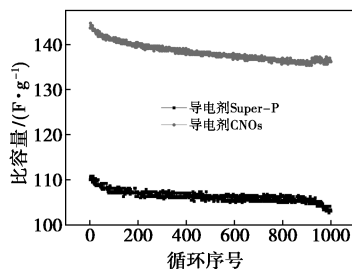


图 7 超级电容器的循环性能曲线图

3 结论

以甲烷为碳源制备 CNOs,制备的 CNOs 石墨

化程度高,采用酸洗-煅烧-酸洗三段法纯化 CNOs;以纯化的 CNOs 为导电剂,制备的超级电容器具有比容量高、循环稳定性强的特点,CNOs 独特的中空结构以及高导电性使其在储能方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation[J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 707-709.
- [2] Ugarte D. Onion-like graphitic particles[J]. *Carbon*, 1995, 33(7): 989-993.
- [3] McDonough J K, Gogotsi Y. Carbon onions: synthesis and electrochemical applications[J]. *Electrochemical Society Interface*, 2013, 22(3): 61-66.
- [4] Han F D, Yao B, Bai Y J. Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(18): 8923-8927.
- [5] Wang Y, Yan F, Liu S, et al. Onion-like carbon matrix supported Co_3O_4 nanocomposites: a highly reversible anode material for lithium ion batteries with excellent cycling stability[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(17): 5212-5216.
- [6] Wang Y, Han Z J, Yu S F, et al. Core-leaf onion-like carbon/ MnO_2 , hybrid nano-urchins for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2013, 64(9): 230-236.
- [7] Bushueva E G, Galkin P S, Okotrub A V, et al. Double layer supercapacitor properties of onion-like carbon materials[J]. *Phys Status Solidi B*, 2008, 245(10): 2296-2299.
- [8] Gao Y, Zhou Y S, Qian M, et al. Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2013, 51(1): 52-58.
- [9] Pech D, Brunet M, Durou H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(9): 651-654.
- [10] Plonska-Brzezinska M E, Breczko J, Palys B, et al. The electrochemical properties of nanocomposite films obtained by chemical in situ polymerization of aniline and carbon nanostructures[J]. *Chem Phys Chem*, 2013, 14(1): 116-124.
- [11] Plonska-Brzezinska M E, Brus D M, Molinaortoria A, et al. Synthesis of carbon nano-onion and nickel hydroxide/oxide composites as supercapacitor electrodes[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(48): 25891-25901.
- [12] Ebbesen W, Ajayan M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1992, 358(6383): 220-223.
- [13] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [14] Kroto H, McKay K. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles[J]. *Nature*, 1988, 331(6154): 328-330.
- [15] 张晨光, 赵乃勤, 师春生. 碳纳米洋葱制备方法的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(8): 121-125.
- [16] Liu Y, Hu Z, Xu K, et al. Surface modification and performance of activated carbon electrode material[J]. *Acta Physico-Chimica Sin*, 2008, 24(7): 1143-1148.
- [17] Farma R, Deraman M, Awitdrus, et al. Physical and electrochemical properties of supercapacitor electrodes derived from carbon nanotube and biomass carbon[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8(1): 257-273.

收稿日期: 2016-12-05

修稿日期: 2018-01-04

巴斯夫推出多款基于 TPU 开发的高性能应用

CHINAPLAS 2018 国际橡塑展上, 巴斯夫将展示一批 Elastollan® 热塑性聚氨酯弹性体(TPU)的全新应用, 满足高性能与耐用性的需求。Elastollan® 突出的回弹性, 可用于满足矿石筛网、电动汽车充电线缆与医疗器械所需的功能要求。

巴斯夫将展示最近已通过中国电动汽车充电线缆国家标准(GB/T 33594—2017)审批的线缆。凭借出众的耐磨性、机械强度、灵活性及耐化学性, Elastollan® 帮助延长电动汽车充电线缆的使用寿命, 确保电动汽车充电稳定安全。

在敏感医疗领域, Elastollan® 为更多病患增强安全

与健康保障。例如, 在用于心脏手术的氧合器中, 应用 Elastollan® 薄膜制成的中空纤维借助小型聚氨酯系统末端相连, 构建起一个牢固的支架, 确保血液得到精准供氧。巴斯夫的热塑性聚氨酯材料几乎不产生静电, 不会对手术造成阻碍。得益于 Elastollan® 材料的特性, 安全构建厚度仅为 70 μm 的超高精度纤维成为可能。

此外, 巴斯夫还将展示由 Elastollan® 制成的矿石筛网。这种矿石筛网比传统材料制品更耐磨、耐切割、耐撕扯。由于需要长期处理岩石、金属与砂砾, 矿石筛网对耐用性的要求极高。凭借出众的耐久性, Elastollan® 帮助优化筛网性能, 从而提升工艺效率。 (新型)