

# 单分散碳微球的制备及其电化学性能

强睿斌 杨玉英 吴红英 胡中爱\*

(西北师范大学化学化工学院,生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,兰州 730070)

**摘要** 以葡萄糖溶液为原料,通过水热和高温碳化两步法制备了单分散的碳微球.采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱、拉曼光谱、物理自动吸附仪(ASAP 2020)、场发射扫描电镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料的结构、形貌、组成以及表面特性进行了表征.用循环伏安、恒流充放电等电化学方法对其电化学性能进行了测试,结果表明:碳微球通过堆积形成微米级多孔网络结构,为电解液离子嵌入-脱出提供了有效的通道,从而这种碳微球具有良好的电化学性能.

**关键词** 碳微球,葡萄糖,高温碳化,多孔网络结构,电化学性能

## Preparation and electrochemical performance of monodispersed carbon microspheres

Qiang Ruibin Yang Yuying Wu Hongying Hu Zhongai

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

**Abstract** carbon microspheres(CMSs) were synthesized via hydrothermal process by following a high temperature carbonization, in which glucose was used as raw materials. The morphology, microstructure, components and surface features of the as-obtained samples were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman, FTIR and BET. The electrochemical behaviors of the product was evaluated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results indicated that CMSs could form porous network structure, which provided a fast path for the insertion and extraction of electrolyte ions. Therefore, CMSs exhibited excellent electrochemical behaviors.

**Key words** carbon microsphere, glucose, high temperature carbonization, porous network structure, electrochemical performance

碳微球作为一种新型碳材料在许多新技术领域有着潜在应用价值<sup>[1-3]</sup>。近年来,碳微球开始用于锂电池负极材料和超级电容器电极材料等领域<sup>[4-7]</sup>。碳微球用作双电层电容器的电极材料具有高的堆积密度、导电性好等优良特性。

碳微球是一种潜在的超级电容器电极材料,国内外有不少相关报道,例如:T. Yamamoto 系统的研究了碳微球的制备<sup>[8]</sup>。宋怀河制备了炭气凝胶微球,比电容在 120~142F·g<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>。Liu Ning 等研究了炭气凝胶微球的电容性能,比电容达 215 F·g<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>。郭春雨等以碳微球为电极材料制备的水系电容器循环性能良好,最大比电容可达 271F·g<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>。最近, Yang Fan 等以角叉菜胶为原料制备了碳微球用于超级电容器,比电容达 230F·g<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>。时至今日碳微球的制备方法多种多样,如缩聚法、悬浮法等,但采用这些方法所制备的碳微球形貌不规则,不具有发达的孔隙结构,不利于超级电容器的应用。然而碳微球的粒径分布是影响其电化学性能的重要因素,因此采用一种简单的方法制备尺寸均匀的碳微球具有一定科学意义。

本研究中,以葡萄糖为原料,通过水热法获得前躯体,再将前躯体高温碳化得到最终产品—碳微球。由于葡萄糖是一种可再生的生物质资源,碳微球的整个制备过程中没有使用

催化剂和化学药品,所以是一种绿色的制备碳微球的方法。碳微球整体具有多孔网络结构,其比表面积高达 409m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,这种特殊的结构不仅增大了电解液离子的接触面积,而且还为其嵌入-脱出提供了有效的通道。该材料作为电极材料时在电流密度 0.5A·g<sup>-1</sup>时,比电容高达 377 F·g<sup>-1</sup>同时经过 10000 次循环后比电容值仍然为初始值的 87.7%。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯,高纯氮气,一次水。

高压反应釜;管式电阻炉;射线衍射仪(D/max-2400X),铜靶 K $\alpha$  辐射,日本理学;拉曼光谱仪(Ra-man, BRUKER RTS 100/S),德国;低真空扫描电子显微镜(FESEM, JEM-5600LV),日本;高分辨透射电子显微镜(JEM-2100, TEM),日本电子;电化学工作站(CHI860D),北京华科普天科技有限责任公司。

### 1.2 实验过程

(1)将 6g 葡萄糖粉末加入到 100mL 蒸馏水中,搅拌至溶解,随后将其转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中 180℃

基金项目:国家自然科学基金(21163017)

作者简介:强睿斌(1987—),男,硕士,从事电化学相关新能源材料研究。

联系人:胡中爱,博士,教授,博士生导师,主要从事电化学相关新能源材料研究。

反应 12h,待产物冷却至室温后,过滤,用水、无水乙醇洗涤数次,60℃真空干燥 12h,得到前躯体材料,标记为 CMSs-180。

(2)将所得前躯体材料放入管式炉中,在氮气气氛下 900℃碳化 3h 得到最终碳微球产品,标记为 CMSs-900。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳微球的形成

如图 1 所示,水热过程中通过葡萄糖分子间脱水、裂解和自身异构等方式生成可溶聚合物,当这些聚合物浓度达到临界值后,通过分子间脱水和芳香化作用凝缩成为不溶的碳微球核心。这些微球核心通过吸附周围的分子,使微球不断生长,当微球粒径达到纳米级后,整个反应体系成为微球的溶胶体系。如果体系浓度不均匀,浓度高的区域,可能生成不规则的块状焦结;体系中微球在自身生长的同时,与周围的微球发生团聚,生成胶体微球,其表面存在大量-OH、C6H5-C=O 以及 O=C-O 官能团,胶体微球高温碳化便获得单分散的碳微球。

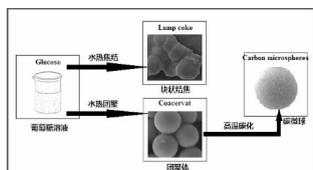


图 1 葡萄糖碳微球形成过程

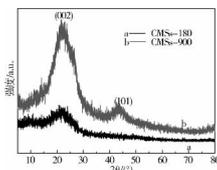


图 2 CMSs-180 和 MSs-900 的 XRD 谱图

### 2.2 XRD 分析

图 2 是样品的 XRD 图谱。CMSs-180 具有明显的非晶态特征,仅看到非常弱的宽化衍射峰,表明前躯体为非晶态物质。CMSs-900 具有两个明显的衍射峰,在  $2\theta$  为 24 和 44° 的衍射峰类似于石墨的 C(002)和 C(101)峰,表明碳微球石墨化程度明显。通常碳材料在 2600℃ 以上才能完全石墨化,因此在 900℃ 制备的碳微球是一种部分石墨化的无定形碳材料,这种无定形的结构使碳微球有较好的导电性和电容性能。

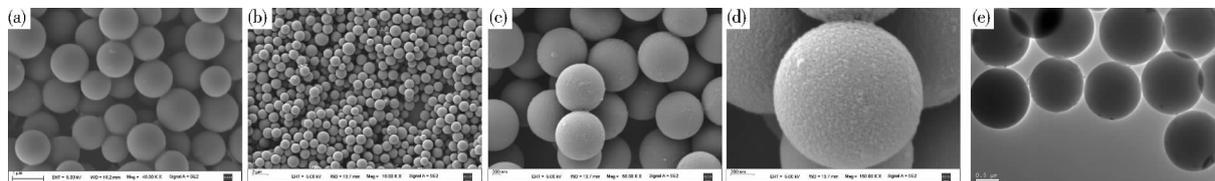


图 4 (a)CMSs-180,(b)CMSs-900 低倍和(c)、(d)CMSs-900 高倍 FESEM 照片,(e)CMSs-900 的 TEM 照片

### 2.5 孔径分布和比表面积测试

图 5(a)是 CMSs-900 的吸脱附等温曲线,曲线中有明显的 IV 型滞后环,说明是介孔材料。BET 显示,CMSs-900 的比表面积高达  $409\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔容积可达  $0.20\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 5 (b)是 CMSs-900 的孔径分布曲线。CMSs-900 有 2 种孔径分布,1 种是在 2.5 和 4nm 左右较强的孔径分布,主要是微球表面的微孔所致;1 种是在 10~100nm 范围内强度不大的宽分布,这主要是由于微球之间的介孔壁及其整体空间交错形成的大孔结构。CMSs-900 是 1 种“分级多孔结构”,同时具有大孔、介孔和微孔。电解液在大孔内可形成“离子缓冲水池”,使

### 2.3 傅里叶变换红外及拉曼光谱分析

样品的红外谱图如图 3(a)所示,在  $3436\text{cm}^{-1}$  处的峰是由-OH 伸缩振动引起的,该峰的红移表明吸附水的存在;在 1580 和  $1636\text{cm}^{-1}$  两处的峰是由-COOH 中的 CO 基伸缩振动和-OH 弯曲振动所致;这些结果表明碳微球的表面有残留的羟基和羧基基团,说明制备碳微球的过程是一个不完整的碳化过程。

图 3(b)是 CMSs-900 的拉曼谱图, $1582\text{cm}^{-1}$  (G 峰)处的特征峰归属于石墨层面  $E_{2g}$  振动模式的 G 振动带,这是由  $sp^2$  杂化的碳原子在石墨层间的振动引起的; $1343\text{cm}^{-1}$  (D 峰)处的特征峰对应于石墨微晶边界碳原子  $A_{1g}$  振动模式的 D 振动带。D 峰与 G 峰的强度比  $I(D)/I(G)=1.03$ ,这样相近的强度比表明材料是一种无定型碳,其表面存在大量的缺陷。

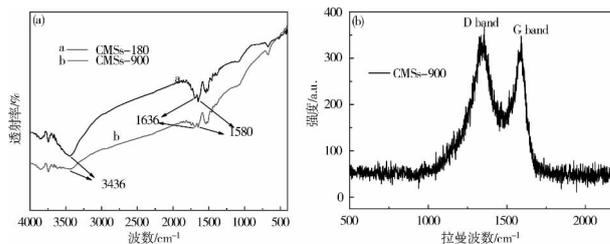


图 3 (a)CMSs-180 和 CMSs-900 的红外谱图;  
(b)CMSs-900 的拉曼谱图

### 2.4 FESEM 和 TEM 分析

图 4 是 CMSs-180 和 CMSs-900 的 SEM 照片,图 4(a)显示碳微球相互粘连在一起,分散程度较差;图(b)是 CMSs-900 的低倍 SEM 照片,可以看到碳微球的产率接近 100%,也就是说,除碳微球以外,没有其它形貌的碳素体存在;图 4(c)是 CMSs-900 的高倍 SEM 照片,照片中碳微球的粒径约为 600nm,其形貌规整,单分散程度高,微球相互堆叠形成 3D 多孔交错的结构;图(d)显示微球表面粗糙,可能有微孔存在。图 4(e)是 CMSs-900 的 TEM 照片,照片中单分散的碳微球是实心的硬质微球,粒径约为 600nm。

电解液到材料内表面的扩散距离减为最小。CMSs-900 具有较大的比表面积与“离子缓冲水池”相结合,可以最大程度的提高材料与电解液的接触面积,提供更多的活性位点,以得到最大的比电容值。此外,材料表面存在的微孔为双电层的建立提供了特殊的物理界面。

### 2.6 循环伏安和恒流充放电测试

循环伏安和恒电流充放电测试:将所得样品与乙炔黑按质量比 85:15 混合,充分研磨并分散于 1mL Nafion 溶液中,超声 30min 后,量取  $5\mu\text{L}$  混合液滴在直径为 5mm 的玻碳电极上。自然晾干,即得工作电极,铂网和 Hg/HgO 电极分

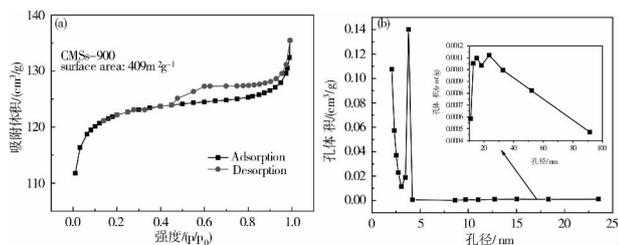


图 5 (a)CMSs-900 的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线;  
(b)CMSs-900 的孔径分布曲线

别作为辅助电极和参比电极, 1mol · L<sup>-1</sup> 的 KOH 溶液作为电解液组成三电极体系。利用 CHI860D 电化学工作站在 -1.3 至 -0.4V 电位范围内进行电化学测试。

图 6(a) 是样品在扫速为 30mV · s<sup>-1</sup> 时的循环伏安曲线。CMSs-900 的 CV 曲线的积分面积明显的大于 CMSs-180 的,

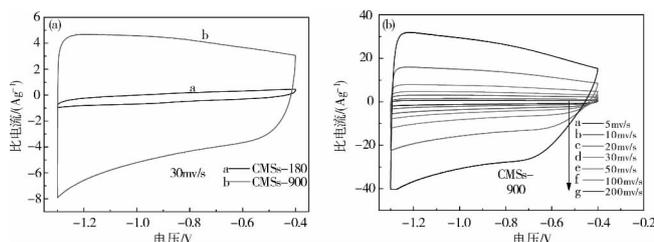


图 6 (a)CMSs-900 在不同扫描速率下的 CV 曲线;(b)在不同电流密度下的恒电流放电曲线;

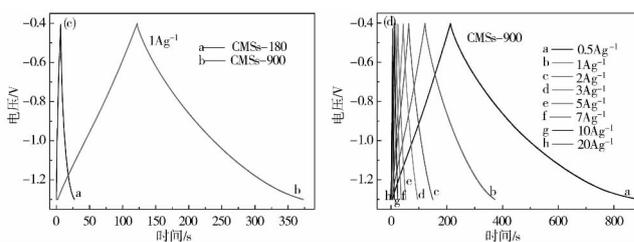
(c)CMSs-180 和 CMSs-900 在扫描速率为 30mV · s<sup>-1</sup> 时的 CV 曲线以;(d)在电流密度为 1A · g<sup>-1</sup> 的恒电流放电曲线

说明 CMSs-900 具有更高的比电容。

图 6(b) 为 CMSs-900 在不同扫速下的循环伏安曲线, 曲线呈现出典型的矩形特征, 表现出了典型的双电层电容特性, 随着扫速的增加, 曲线没有出现明显的扭曲, 说明材料具有良好的倍容特性。

图 6(c) 是样品在比电流为 1A · g<sup>-1</sup> 时的恒电流充放电曲线, 经计算 CMSs-900 质量比电容 (280F · g<sup>-1</sup>) 远大于 CMSs-180 的 (23F · g<sup>-1</sup>)。

图 6(d) 是 CMSs-900 在不同比电流下的恒电流充放电曲线。根据公式:  $C = I \times \Delta t / (\Delta V \times m)$  其中, I(A) 为放电电流,  $\Delta t$ (s) 为放电时间,  $\Delta V$ (V) 为放电过程的电位降, m(g) 为电活性物质的质量, C(F · g<sup>-1</sup>) 为比电容。计算得到: 比电流分别为 0.5、1、3、5、7、10 和 20A · g<sup>-1</sup> 时所对应的比电容分别为 377、280、213、199、187、181、173 和 145F · g<sup>-1</sup>。曲线均呈现出对称的三角形, 这表示电极电位随时间呈线性变化, 属于典型的双电层储能机理。



### 2.7 环稳定性测试

比电流为 3A · g<sup>-1</sup> 时, 对 CMSs-900 进行了循环稳定性测试, 如图 7 所示, 在前 6000 次循环中, 材料的比电容值略有降低, 经过 10000 次循环后比电容值仍为初始值的 87.7%, 说明材料具有好的稳定性。

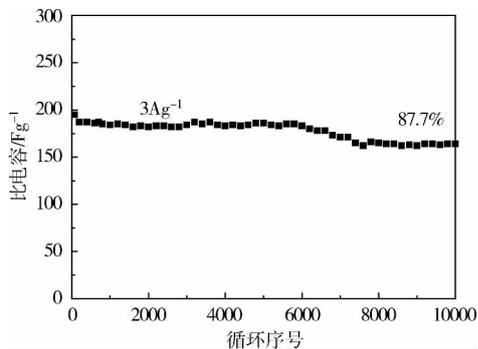


图 7 CMSs-900 在 3A · g<sup>-1</sup> 时的循环稳定性曲线

### 3 结论

以葡萄糖为原料, 采用水热以及高温炭化过程制备碳微球, 其粒径约为 600nm, 比表面积高达 409m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 单分散程度较高, 表面粗糙。微球相互堆叠形成 3D 多孔交错的结构, 具有两种孔径分布, 这种特殊的结构使其具有较高的导电性和良好的双电层电容行为, 当电流密度为 0.5A · g<sup>-1</sup> 时, 电极的质量比电容高达 377F · g<sup>-1</sup>, 经过 10000 次循环后比电容值仍

然为初始值的 87.7%, 这说明材料具有好的循环稳定性, 所以材料 CMSs-900 具有作为超级电容器电极材料的潜能。

### 参考文献

- [1] Wan Y, Min Y L. [J]. Langmuir, 2008, 24(9): 5024-5028.
- [2] Liu Y C, Qiu X P. [J]. Carbon, 2002, 40(13): 2375-2380.
- [3] Yang R Z, Qiu X P. [J]. Carbon, 2005, 43(1): 11-16.
- [4] 王芙蓉, 李开喜. 酚醛树脂基活性炭微球的电化学性能研究 [J]. 新型碳材料, 2005, 20(1): 58-62.
- [5] Wang Ke, He Xiangming. [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(7): A320-A323.
- [6] Kwon O J, Jung Y S, et al. [J]. J Power Sources, 2004, 125(2): 221-227.
- [7] Shen Jianmin, Li Jianguying. [J]. Carbon, 2006, 44(1): 158-193.
- [8] Yamamoto T, Sugimoto T. [J]. Carbon, 2002, 40(8): 1345-1351.
- [9] 蒋亚娟, 陈晓红, 宋怀河. 用于超级电容器电极材料的球形炭气凝胶 [J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(6): 616-620.
- [10] Liu Ning, Zhang Shuting. [J]. Carbon, 2006, 44(12): 2430-2436.
- [11] 郭春雨, 王成扬, 时志强. 活性中间炭微球在超级电容器中的应用 [J]. 电源技术, 2007, 31(3): 179-190.
- [12] Yang Fan, Xin Yang. [J]. Journal of Power Sources, 2014 (268): 584-590.

收稿日期: 2014-12-15