

碳化法国梧桐絮制备碳微米管及作为超级电容器电极的研究

马延文 熊传银 黄雯 赵进 李兴鳌 范曲立 黄维*

(南京邮电大学,信息材料与纳米技术研究院,

有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地,南京 210046)

摘要: 利用法国梧桐絮(花粉)的管状结构,通过简单的碳化处理制备了碳微米管。并用扫描电子显微镜、X-射线衍射光谱仪、拉曼光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对碳微米管进行了详细分析。碳微米管的外径为 20~30 μm ,壁厚约为 1 μm 。其内外壁存在着许多微孔和介孔,BET 比表面积为 $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。碳微米管具有典型的电化学双电层电容性能,表现出优异的稳定性,展示了在超级电容器方面的应用潜力。

关键词: 碳微米管; 梧桐絮; 生物质; 超级电容器

中图分类号: TQ424.1⁹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0546-05

Preparation of Carbon Microtubes by Carbonizing the Fluff of Chinar Tree and Their Application as Supercapacitor Electrodes

MA Yan-Wen XIONG Chuan-Yin HUANG Wen ZHAO Jin LI Xing-Ao FAN Qu-Li HUANG Wei*

(Jiangsu Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays (KLOEID) and Institute of Advanced Materials (IAM),

Nanjing University of Posts and Telecommunications (NUPT), Nanjing, 210046, China)

Abstract: The fluff (flower pollen) of chinar tree was carbonized to prepare carbon microtubes (CMTs) due to their natural micro-tubular structure. The as-prepared CMTs were well characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The outer diameters of CMTs are in the range of 20~30 μm and the wall thickness is about 1 μm . Many micro- and meso-pores exist in their outer and inner walls, and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area is $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The CMTs were demonstrated to show a typical characteristics of electrochemical double layer capacitance, indicating their potential in supercapacitors.

Key words: carbon microtubes; chinar fluff; biomass; supercapacitors

碳材料是重要的结构和功能材料。富勒烯、碳纳米管和石墨烯的发现^[1-3],使碳材料成为当今的热门研究领域。碳材料的制备原料来源广泛,其中由于生物质的低成本和可再生性,是获得碳材料的重要来源之一。如椰子壳、杏仁壳和竹子等可用于活性碳的制备^[4]。利用水热合成技术,可把稻壳、麦秆等转化成碳微米或纳米材料,包括微米粒子、亚微米管和纳

米纤维等^[5]。通过高温(>700 $^{\circ}\text{C}$)碳化,可使一些丝状生物质,如蚕丝和棉丝等碳化成碳微米纤维^[6-8]。这种利用生物质的模板作用来合成特定结构碳材料的方法,具有形貌可控和可规模化的特点,因而适于放大生产。最近,我们利用杨絮和柳絮的微米管结构,通过简单碳化制备了碳微米管^[9],有望为碳微米管的规模合成提供可行途径。由于碳微米管具有较大的

收稿日期:2011-09-07。收修改稿日期:2011-11-03。

国家重大科学研究计划(No.2009CB930600),国家自然科学基金(No.20833002, No.20903057),教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No.20093223120002),江苏省高校自然科学基金(No.BK2010525, No.BK2011750),江苏省普通高校自然科学基金(No.09KJB150007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: iamwhuang@njupt.edu.cn

微米管径,比碳纳米管更适于装填生物分子和纳米粒子等客体物种,因而在载药、电池和催化等领域具有独特的应用前景,得到了广泛的关注^[10-16]。

法国梧桐絮(花粉)由于在飘散过程中对人们的皮肤、呼吸道等器官具有刺激、甚至是危害作用,是一种不可忽视的空气污染源。如能实现梧桐絮的资源化,将为它的污染防治开辟蹊径。本文以梧桐絮为原料,通过碳化获得了管径在 20~30 μm 的碳微米管,并研究了它的电化学电容性能,为其应用探索方向。

1 实验部分

1.1 碳微米管的制备

把收集到的法国梧桐絮置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干 24 h。称取 200 mg 置于管式炉中,在氩气氛保护下以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 850 $^{\circ}\text{C}$,在此温度下碳化 120 min,然后冷却至室温,取出产物,然后除去其中的种子。每次制备可获得产物质量约为 20 mg。

1.2 碳微米管的表征

样品的形貌通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)进行表征,利用 X-射线衍射光谱仪(XRD, Philips X'Pert Pro X, 辐射源为 Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154$ 18 nm)和拉曼光谱仪(Renishaw inVia Raman Microscope, 氦离子激发波长为 514 nm)对样品的结构进行测量,利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250)对样品表面的化学成分进行分析。用 V-Sorb 2800P 氮气吸脱附系统在 77 K 条件下测试样品的比表面积。

1.3 电极的制备

本实验采用泡沫镍作为集流体,聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂。首先将泡沫镍剪成直径为 1 cm 左右的圆形片(两个),称好各自的质量(m_0)。称取 90 mg 样品、24 mg 乙炔黑和 6 mg PTFE 置于玛瑙研钵中混合,向混合物中加入少量的无水乙醇,研磨至糊状,将其均匀的涂抹在泡沫镍的一面。然后将其放入真空干燥箱中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 15 h,取出在电子天平上称重(M),此时的质量减去泡沫镍的质量($M-m_0$),再乘以 75%就是其中的待测样品的质量($m=(M-m_0)\times 75\%$)。

1.4 电容性能测试

把两片电极装入自制的超级电容器测试装置中,使用的电解液为 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li_2SO_4 。电化学测

试在 CHI 660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行。循环伏安曲线的电位窗口为 -0.2~0.8 V,扫速为 10~300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。恒流充放电曲线的电流密度为 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电极材料的比电容通过 CV 曲线计算,其公式为^[17]:

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} \frac{|I|}{v} dV}{2m\Delta V}$$

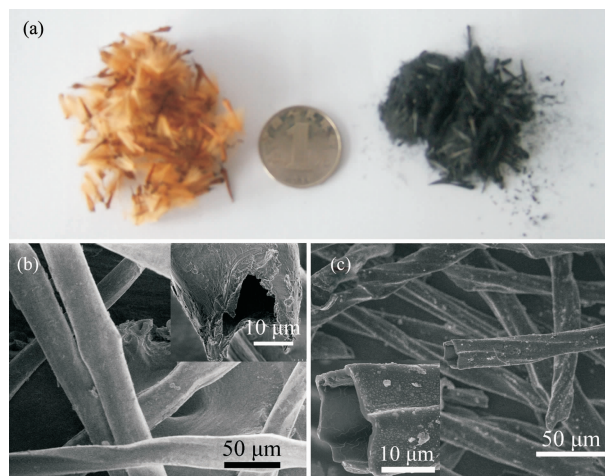
其中 m 为电极上样品的质量, ΔV 为 CV 过程中的电位窗口大小, V_1, V_2 为 CV 曲线起始和终止电位, I 是给定的电位下的电流值, v 是电压扫描速率。

2 结果与讨论

2.1 碳微米管形貌和结构

图 1 给出了法国梧桐絮的碳化前后的数码照片及其扫描电镜图片。从图 1a 可见,梧桐絮为浅黄色绒毛,紧密长在深色的种子外面,其长度可至 1 cm。经碳化后,样品的颜色变至黑色,多数绒毛都从种子上脱落下来,这应该是由二者在碳化过程中膨胀或收缩程度不同产生的应力所导致的结果。梧桐絮的直径在 25~40 μm ,从断裂处可以观察到梧桐絮为管状结构(图 1b)。经碳化后,所得到的样品仍保持了原料的管状结构,微米管的外径约为 20~30 μm ,比梧桐絮略小,其壁厚约为 1 μm (图 1c)。

图 2 展示了碳微米管外表面(图 2a)和内表面(图 2b)的高倍扫描电镜照片。碳微米管的外壁存在



Photograph (a) and SEM image (b) of chinar fluff; (c) SEM image of the carbonized sample

图 1 法国梧桐絮的碳化前后的数码照片及其扫描电镜图片

Fig.1 Photograph and SEM images of chinar fluff and its carbonized sample

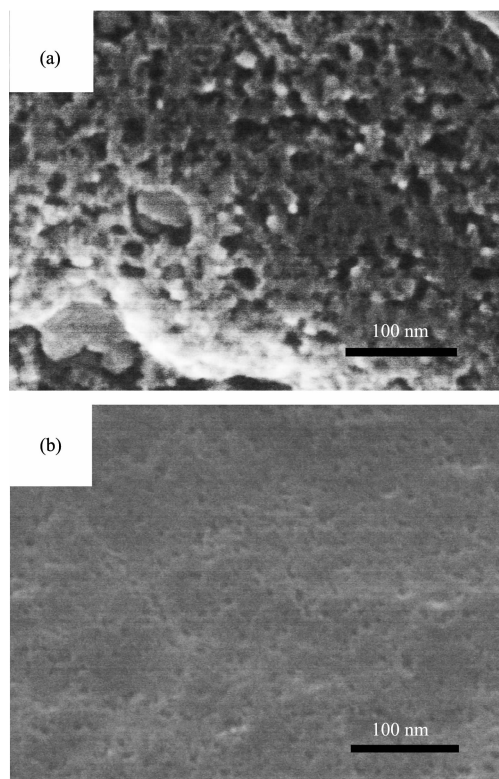


图 2 碳微米管外壁(a)和内壁(b)的高倍扫描电镜图片

Fig.2 High-magnification SEM images of the outer (a) and inner wall (b) of carbon microtubes

数量较多的不规则的孔, 大的孔的孔径可达几十纳米, 而小孔的孔径小于 5 nm。这些孔均较浅, 轴向深度不超过 10 nm。碳微米管的内径较为光滑, 但也分布着数量众多的 10 nm 左右的孔。这些孔的形成, 可能是由于在碳化过程中产生了一定量的 H_2O 和 CO_2 分子而充当了造孔剂所导致的^[9]。

利用 XRD 和 Raman 对梧桐絮碳化前后的微结构进行了表征, 其结果见图 3。在 XRD 图上(图 3a), 梧桐絮的衍射峰出现在 21.80° , 这与柳絮、杨絮和麦秆的实验结果相似^[9-18], 应来源于纤维素的衍射。碳化得到的样品的衍射峰出现在 23.80° , 低于石墨的(002)晶面的衍射峰($\sim 26^\circ$)。在 43.76° 出现了另外的衍射峰, 与石墨的(100)晶面的衍射峰($\sim 43^\circ$)接近。在 Raman 谱图上(图 3b), 梧桐絮碳化前后的信号峰变化非常明显。梧桐絮样品不产生明显的 Raman 信号。而碳化后的样品出现了典型的碳的 Raman 信号, 包括 1351 cm^{-1} 的 D 模和 1594 cm^{-1} 的 G 模, 分别源于缺陷的碳微晶和局域的石墨碳^[19], 表明所得到的样品为碳微米管。

碳微米管的表面成分利用 XPS 技术进行初步分析, 结果示于图 4。全谱扫描图上出现了 C、O、S、K

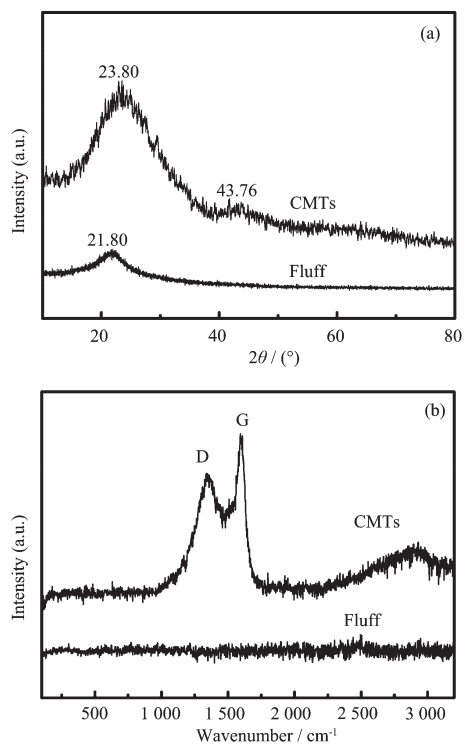
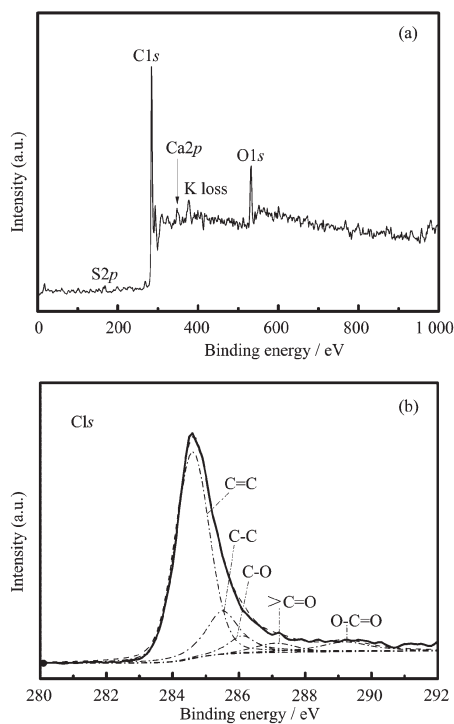


图 3 梧桐絮(Fluff)和碳微米管(CMTs)的 XRD 图(a)和 Raman 谱图(b)

Fig.3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of chinara fluff and carbon microtubes



(a) survey scan; (b) C1s spectrum

图 4 碳微米管的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of carbon microtubes

和 Ca 的信号峰(图 4a),其中 C 和 O 的比例分别为 82at% 和 10at%。图 4b 是 $C1s$ 谱及分峰图,其中结合能在 284.6 和 285.6 eV 的峰分别代表 $C=C$ 键和 $C-C$ 键, 286.6, 287.8 和 289.0 eV 处分别代表 $C-O$ 键, $>C=O$ 键和 $O-C=O$ 键^[20]。本实验中碳微米管的 N 含量为 1.6at%, 这与杨絮或柳絮为原料所制备的碳微米管的氮含量(1.2at%~2.0at%)接近^[9]。

图 5 为碳微米管的 N_2 吸脱附等温曲线以及孔径分布曲线。从图 5a 可知,所制备的碳微米管的吸脱附曲线属于 I 型图谱,即微孔(一般尺寸 ≤ 2 nm)材料所具有的典型曲线。在相对分压较高下脱附曲线也有滞后现象发生但不是很明显表明碳微米管上存在少量的介孔。图 5b 的孔径分布曲线表明碳微米管中的孔的孔径主要分布在 2~4 nm,较好地解释了微孔和介孔共存这一结果,也与扫描电镜的观察结果(图 2)吻合。碳微米管的 BET 比表面积达 $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,甚至高于某些多壁碳纳米管的比表面积($150 \sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[21-23]。

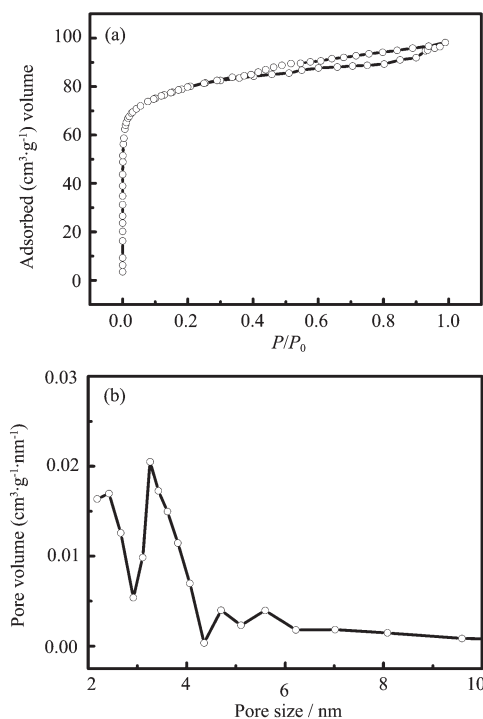


图 5 碳微米管的 N_2 吸脱附等温曲线

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore volume distributions (b) of the CMTs

2.2 碳微米管超级电容器性能

以上实验结果表明,梧桐絮经过简单碳化,就可以转化成碳微米管。我们利用所制备的碳微米管作为电极材料,组装成超级电容器,研究了它的电化学

储能性能。图 6 给出了循环伏安和恒流充放电图。不同扫速的循环伏安曲线都呈现矩形的形貌,表明碳微米管具有典型的双电层电容性能。尤其是当扫速高达 $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下,碳微米管超级电容器的循环伏安图仍保持矩形特征,展现了优异的电荷和电解液离子的迁移能力。根据循环伏安测试结果,碳微米管电容器的比电容为 $15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,与一些报道的碳纳米管的电容值相当^[23-24]。这主要是由于碳微米管的比表面积比这些碳纳米管更大。图 6b 是电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时电容器的恒流充放电曲线图,其充放电曲线近似于等腰三角形,证明其良好的双电层电容特性。根据公式 $C = I \Delta t / (m \Delta V)$ ^[25],同样可以计算出比电容值,计算结果为 $16 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,与循环伏安的结果吻合。

碳微米管电容器的稳定性通过多次循环伏安扫描进行评估,图 7 是扫速在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 600 次的循环伏安扫描图及相应的比电容值。可以看见,循环伏安图始终保持着初始的近似矩形形状,表明碳微米管电极具有良好的稳定性。其比电容值随着扫数的

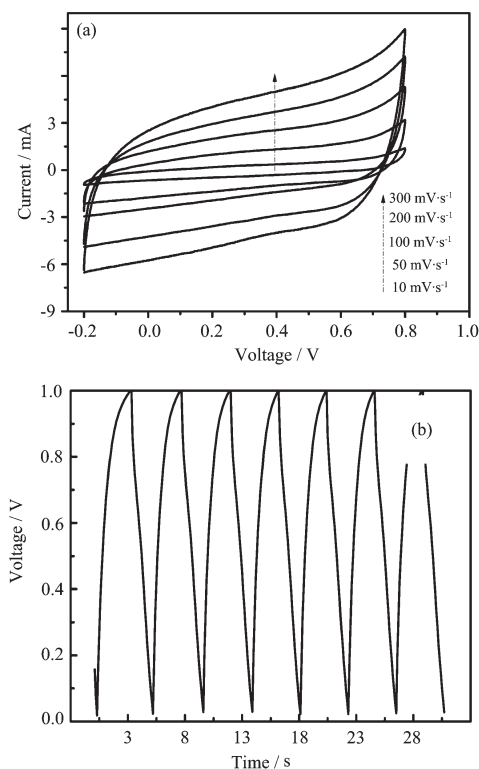


图 6 碳微米管电容器的循环伏安图(a)和恒流充放电图(b)

Fig.6 Cyclic voltammetry (a) and galvanostatic charge/discharge curves (b) of carbon microtube supercapacitor

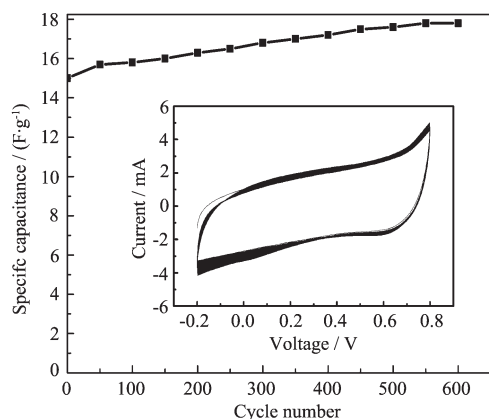


图7 碳微米管电容器的多次(600次)循环伏安图(插图)及对应的比电容值,扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.7 600 cycling cyclic voltammetry curves (the insert) and the corresponding calculated specific capacitances, the scan rate is $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

增加略有上升,这可能是由于经过电解液离子的多次传输,使电极产生溶胀,进而使更多的碳微米管的表面暴露。

3 结 论

通过碳化法国梧桐絮制备了碳微米管。所得到的碳微米管的管径为 $20 \sim 30 \mu\text{m}$, 比电容值为 $15 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且碳微米管电极展现了优异的电化学稳定性, 显示了在超级电容器中的应用潜力。在后续研究中, 可以通过升高碳化温度来提高碳微米管的石墨化程度, 进而提升其导电能力; 可通过造孔技术制备多孔碳微米管来增加其比表面积。总之, 本文为实现梧桐絮的资源化探索了一条崭新的技术途径。

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. *Nature*, **1985**, **318** (165):162-163
- [2] Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**(6348):56-58
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**, **306**(5696):666-669
- [4] Chen Y, Zhu Y C, Wang Z C, et al. *Adv. Colloid. Interfac. Sci.*, **2011**, **163**(1):39-52
- [5] Hu B, Yu S H, Wang K, et al. *Dalton Trans.*, **2008**, **40**:5414-5423
- [6] Deng L, Guo S, Zhou M, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, **25**(10):2189-2193
- [7] Kim Y J, Abe Y, Yanagiura T, et al. *Carbon*, **2007**, **45**(10):2116-2125
- [8] Iwazaki T, Obinata R, Sugimoto W, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(2):376-378
- [9] Ma Y W, Zhao J, Zhang L R, et al. *Carbon*, **2011**, **49**(15):5292-5297
- [10] Han C C, Lee J T, Yang R W, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11** (7):1806-1813
- [11] Hu J Q, Bando Y, Xu F F, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**(2):153-156
- [12] Bhimarasetti G, Sunkara M K, Graham U M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(19):1629-1632
- [13] Yu Y, Gu L, Zhu C B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131** (44):15984-15985
- [14] Wang X F, Liu X Q, Lai L F, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, **18**(12):1809-1823
- [15] Meduri P, Kim J H, Russell H B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(23):10621-27
- [16] LI Guo-Qiang (李国强), XIONG Liang (熊亮), LIN Hao-Qiang (林浩强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(8):1330-1335
- [17] Nam K W, Kim K B. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149** (3):A346-A354
- [18] Kaushik A, Singh M, Verma G. *Carbohydr. Polym.*, **2010**, **82** (2):337-345
- [19] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, et al. *Phys. Rep.*, **2005**, **409**(2):47-99
- [20] Okpalugo T I T, Papakonstantinou P, Murphy H, et al. *Carbon*, **2005**, **43**(1):153-161
- [21] WANG Huan-Ying (王环颖), LI Wen-Jun (李文军), CHANG Zhi-Dong (常志东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(2):269-275
- [22] Jiang Q, Qu M Z, Zhang B L, et al. *Carbon*, **2002**, **40**(14):2743-2745
- [23] Emmenegger C, Mauron P, Sudan P, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **124**(1):321-329
- [24] Ma R Z, Liang J, Wei B Q, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **84** (1):126-129
- [25] Kim T Y, Lee H W, Stoller M, et al. *ACS Nano*, **2011**, **5**(1):436-442