

一步驟合成中孔洞含氮磷碳微米球及其電化學特性分析

林進榮，國立宜蘭大學環境工程研究所教授

王廷維，國立宜蘭大學環境工程研究所碩士班研究生

計畫編號: MOST 109-2622-E-197-009

一、前言

超級電容器(SC)作為近年來最受關注的儲能裝置有許多優點，包含優異的循環穩定性、快速充放電速率以及高功率密度等等，其中 SC 又可分為雙電層電容器(EDLCs)和偽電容器，相較於偽電容器，EDLCs 有更好的循環穩定性、可逆反應性和更低的成本，然而現有的 EDLCs 電容表現太低不能滿足實際需求，因此需要為 EDLCs 尋找具有高電容和長循環壽命的電極及材料。

孔洞碳材料是最早也是商業上使用最多的電極材料，它主要有電化學特性穩定、電性佳、表面積大、穩定性高、原料易取得以及成本相對低廉等優點。目前廣泛運用的碳材料有活性碳、碳黑、碳氣凝膠、奈米碳管和石墨烯等。這些材料都具有多孔結構以及比表面積高的特點，但是當比表面積高於某一限值時(約在 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間)，比電容值就不再隨著比表面積的增大而增高，這是因為有些比表面積來自於微孔洞的貢獻，電解液離子無法進入這些微孔，屬於無效的表面積[1]。在碳材料中參雜異原子可以大幅提高孔洞碳材料的電化學性能，可以改善碳電極材料與電解液的介面潤濕性，增加孔體積，提升碳材料作為電極材料的性能，此方法已被認為是改善含碳材料電化學性能的有效方法。常見參雜的異原子有磷(P)、硫(S)、氮(N)、硼(B)。其中 P 與 N 屬於同族元素，兩者化學性質相似，N 摻雜可以增加碳材料的電導性並產生更多的活性位點，是常見的異位元素[2][3]；P 則是擁有較低的電負性和較高的給電子能力，摻雜 P 能夠改變層間距離，提高電導率，有助於提高容量和倍率性能[4]。

一般含氮碳球製備皆需製備模板再合成含氮碳球，本研究省略製備模板的步驟，先調配合磷氮的前驅物溶液，再透過簡便、快速、可量產的噴霧裂解技術製得富磷氮的碳球體，經由快速熱處理活化，獲得多孔洞結構含磷氮的碳微米球，除了含有異原子碳材的獨特電子與物化特性，無需破碎或研磨的處理，其粒徑尺寸更適合塗佈成電極，應用於可逆電化學儲能的元件。

二、 研究方法

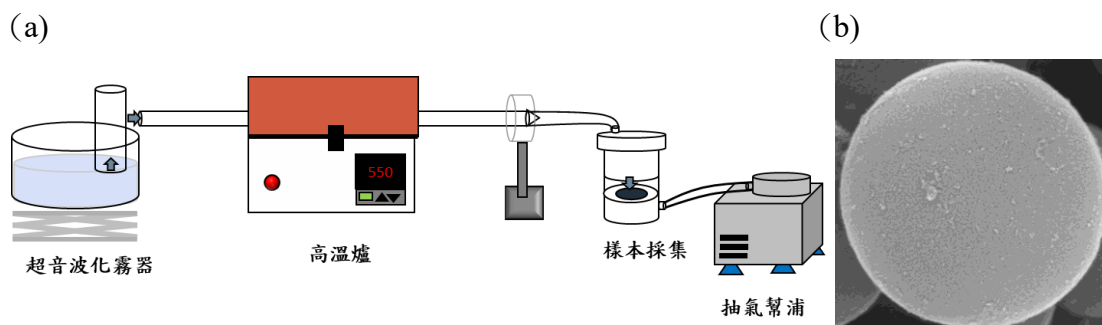


圖 1 (a)氣膠自組裝系統(AASA) (b)含磷氮的碳球

1. AASA 製成碳材料

本研究透過氣膠自組裝系統(AASA)，首先將蔗糖(碳來源)加入蒸餾水中製成蔗糖溶液，再加入適量氯化鋅(ZnCl_2 ，活化劑)、植酸($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ ，磷來源)與環六亞甲基四胺(HMTA，氮來源)，放入振盪器均勻混合，將混合好的溶液倒入塑膠瓶中並以保鮮膜將瓶口封住，放在高頻霧化器，再將管式爐設定在 550°C ，利用高溫快速將液滴蒸發、乾燥，並在管式爐後端接上過濾器及抽器幫補收集初步製成的碳材料。

2. 高溫活化

將初步收集的碳材料放入石英舟中並放入石英管內，置於管式爐中心，通入高純氮，並依照不同活化溫度進行高溫活化(升溫至 450°C ，持溫 30 min，再升溫至 650°C ，持溫 30 min，再升溫至 800°C ，持溫 60 min)。

將高溫活化後的材料取出裝入燒杯中倒入 1wt% 鹽酸，蓋上蓋子放在磁石攪拌器以磁石攪拌並加熱至 80°C ，持續 1 小時，接著以 $1\mu\text{m}$ 濾紙抽氣過濾，並以去離子水沖洗，將濾紙上活性碳收集放入燒杯再進行水洗。將清洗過後之活性碳放入烘箱中乾燥，即為含磷氮的碳微米球。

3. 製作碳電極

將製備完成的含磷氮碳材加入二甲基乙醯胺(DMAC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)放入燒杯中，放在磁石攪拌器以磁石攪拌 1 小時，接著將攪拌完成的材料塗佈在鈦板上並放入烘箱中乾燥 24 小時，取出鈦板將乾燥的碳材裁切成 1 平方公分面積的正方形，在正方形的周圍貼上絕緣膠帶以利下一步驟的分析。

三、 結果與討論

將製備完成的含磷氮碳材以 SEM、TEM 分析其性質，圖 2 為 SEM 下的碳材料，可以看到以 AASA 方法製備的材料都呈球狀；在 TEM 下的碳材料可以看出球體中有孔洞，而不是緻密實心的球型。

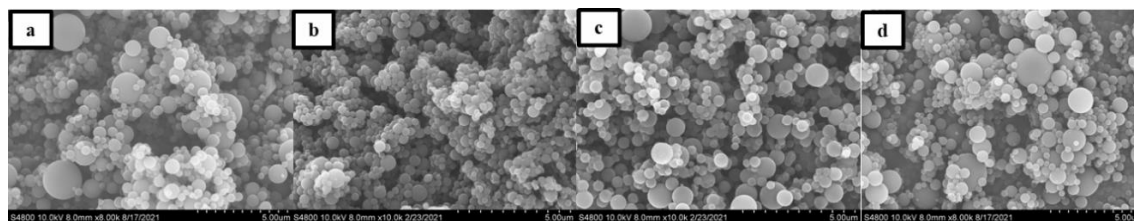


圖 2 (a)C (b)C-N (c)C-P (d)C-N-P SEM 影像

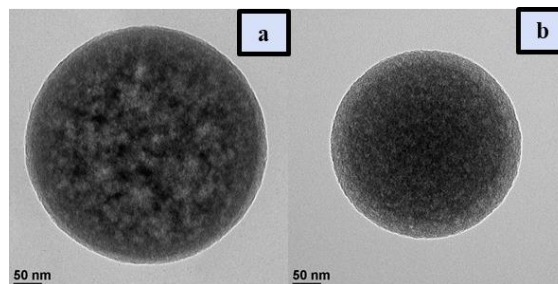
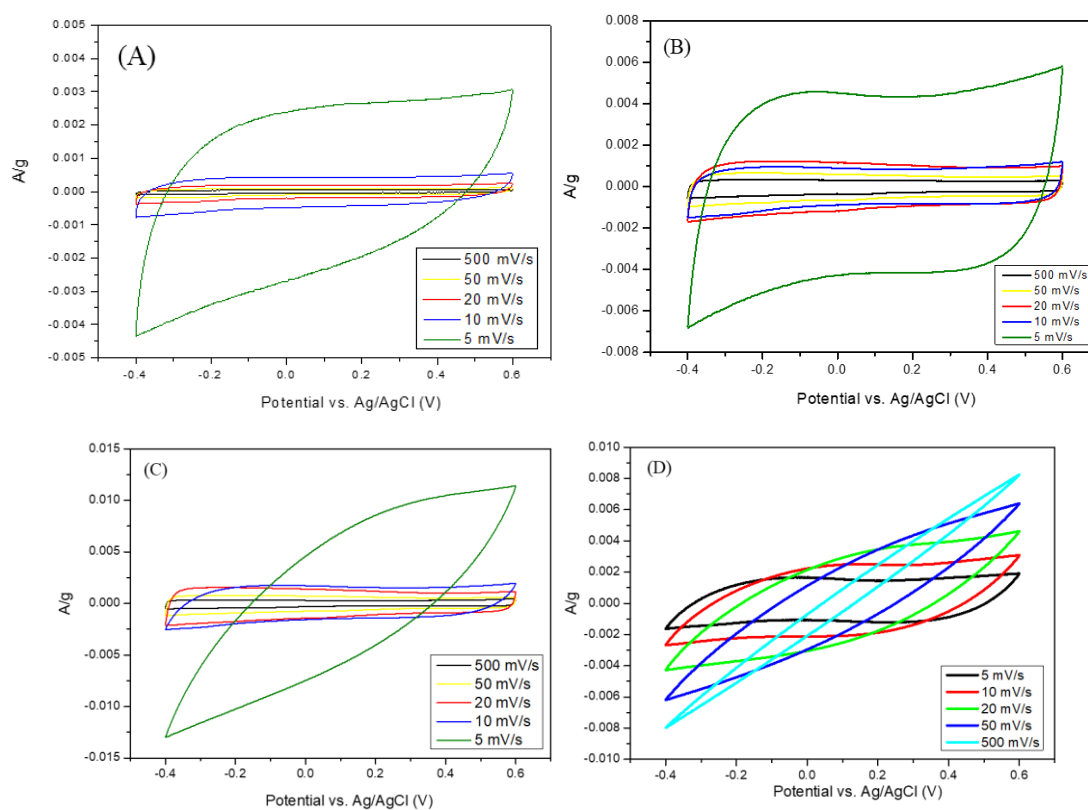


圖 3 (a) C-P (b) C-N-P TEM 影像

將製作完成的碳電極進行電化學特性分析如圖 4，透過循環伏安法(CV)在低掃描速率(5 mV/s)下計算四個材料的比電容值，(A) 只含碳的材料為 7 F/g，(B)添加 HMTA 含氮的碳材料為 22 F/g，(C)添加植酸含磷的碳材料為 32 F/g，(D)同時添加 HMTA 以及植酸含磷氮的碳材料為 43 F/g，可以發現磷氮元素的添加有助於比電容值的增加。



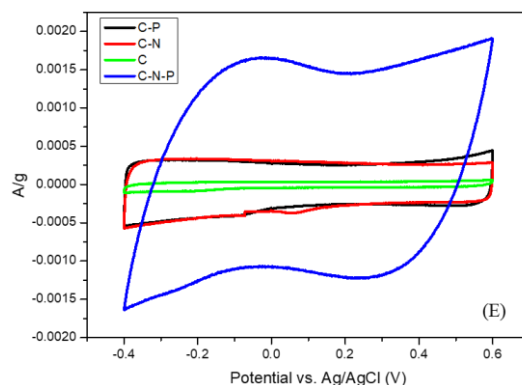


圖 4 (A) C (B)C-N (C)C-P (D)C-N-P 在不同掃描速率下的 CV 曲線，
(E)在相同掃描速率(5 mV/s)下四個材料的 CV 曲線

四、 結論

本實驗透過氣膠自組裝系統(AASA)一步驟製備磷氮參雜碳微米球，透過在碳基體表面引入異原子氮和磷，得到摻雜磷氮的多孔碳材料，並評估其作為電容器電極的電化學性能。在 SEM、TEM 看到我們成功製備出多孔洞碳球；循環伏安法(CV)分析中，可以發現摻雜異原子的碳材比電容值都比未摻雜的碳材高，未來將繼續調整磷氮添加的比例挑戰更好的比電容值，以及做後續的電化學特性分析。

五、 參考文獻

- [1]Liu H J, Wang J, Wang C X, Xia Y Y, Ordered hierarchical mesoporous/microporous carbon derived from mesoporous titanium-carbide/carbon composites and its electrochemical performance in supercapacitor. *Adv. Energy Mater.* 2011, 1:1101–1108.
- [2]H. He, D. Huang, Y. Tang, Q. Wang, X. Ji, H. Wang, Z. Guo, " Tuning nitrogen species in three-dimensional porous carbon via phosphorusdoping for ultra-fast potassium storage", *NanoEnergy*, 57 (2019), pp. 728-736
- [3]R. Mo, D. Rooney, K. Sun and H.Y. Yang, "3D nitrogen-doped graphene foam with encapsulated germanium/nitrogen-doped graphene yolk-shell nanoarchitecture for high-performance flexible Li-ion battery", *Nat. Commun.*, 8 (2017), p. 13949
- [4] ZheweiYang, YuanGao, ZhenxinZhao ,YongzhenWang ,YuchengWu XiaominWang, "Phytic acid assisted formation of P-doped hard carbon anode with enhanced capacity and rate capability for lithium ion capacitors" , *Journal of Power Sources*, Volume 474(2020), p 228500