

# 一步乙醇燃烧法合成 C-CeO<sub>2</sub> 超级电容器电极材料

史纪峰, 孙明轩\*

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

**摘要:**通过硝酸铈的乙醇溶液燃烧一步合成了含有微量碳的二氧化铈纳米材料(C-CeO<sub>2</sub>)。电化学测试结果表明,C-CeO<sub>2</sub>纳米材料在1 A/g 电流密度时的比电容为125 F/g,是相同条件下纯 CeO<sub>2</sub> 纳米材料比电容(55 F/g)的2.3倍。另外,C-CeO<sub>2</sub> 纳米材料在循环充放电测试1 000次后的比电容保持率高达83%。

**关键词:**碳/二氧化铈;一步燃烧法;超级电容器;电化学性能

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0162-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.034

## One-step ethanol combustion synthesis of C-CeO<sub>2</sub> for supercapacitor materials

SHI Ji-feng, SUN Ming-xuan\*

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Carbon incorporated ceria nanomaterials (C-CeO<sub>2</sub>) are prepared by combusting ethanol solution of cerium nitrate in one step. The successful fabrication of C-CeO<sub>2</sub> nanomaterials is confirmed by the characterizations of crystal phase and morphology. The electrochemical measurements demonstrate that the specific capacitance value of the prepared C-CeO<sub>2</sub> can reach 125 F·g<sup>-1</sup> at a current density of 1 A·g<sup>-1</sup>, which is 2.3 times that of pure CeO<sub>2</sub> nanomaterials (55 F·g<sup>-1</sup>). Moreover, the prepared C-CeO<sub>2</sub> nanomaterials remain 83% of the initial capacitance after 1,000 cycles of charge/discharge test.

**Key words:** C-CeO<sub>2</sub>; one-step combustion method; supercapacitor; electrochemical performance

随着社会发展和科学技术的进步,能源的利用和存储面临着诸多问题。超级电容器又称电化学电容器,是介于传统电容器和可充电电池之间的一种新型环保储能器件,可以在2层紧密的间隔层中储存能量,倍受海内外学者关注<sup>[1-3]</sup>。

二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)属于面心立方的萤石结构,正是由于这种独特的结构使得CeO<sub>2</sub>材料具有良好的电催化活性。在化学反应过程中,CeO<sub>2</sub>材料被还原为非化学计量比的CeO<sub>2-x</sub>,但CeO<sub>2-x</sub>仍能很好地维持萤石结构<sup>[4-5]</sup>,此外,CeO<sub>2-x</sub>又容易被氧化成CeO<sub>2</sub>。CeO<sub>2</sub>材料所具有的良好氧化还原性能被人们认为是一种潜在的超级电容器电极材料,在超级电容器领域有着广阔的应用前景。目前,CeO<sub>2</sub>在能源存储方面已经广泛应用于固体燃料电池<sup>[6]</sup>,但在超级电容器电极材料中的应用相对较少,其比电容性能和循环稳定性问题仍然是亟待解决的问题。CeO<sub>2</sub>材料比电容和循环稳定性的提高可以通

过掺入导电材料的方法来实现,如碳纳米管、还原氧化石墨烯以及胺化石墨烯等<sup>[7-9]</sup>。徐等<sup>[10]</sup>利用水热法合成多层的CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>纳米氧化物/石墨烯复合材料,比电容达157 F/g,循环1 000次后电容损低至23%。曹等<sup>[11]</sup>报道了3D多孔石墨烯修饰的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>材料,提高了比电容(221 F/g)。Parwaiz等<sup>[12]</sup>合成的钴修饰氧化铈/还原氧化石墨烯纳米片用作超级电容器电极材料表现出了高效的氧化还原催化活性,在1 A/g电流密度下比电容高达298 F/g。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

硝酸铈六水合物(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、无水乙醇(≥99%,分析纯)、导电剂乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)。X射线衍射仪(XRD, PANalytical X'Pert PRO, 荷兰生产)、扫描电镜(SEM, Hitachi

收稿日期:2018-09-30;修回日期:2019-04-08

基金项目:上海工程技术大学人才计划(2018RC082017);上海市教育委员会科研创新项目(15ZZ092);福州大学能源与环境光催化国家重点实验室开放项目(SKLPEE-KF201710);上海工程技术大学研究生创新项目(17KY0508)

作者简介:史纪峰(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为新能源材料与器件,shijifeng1917@163.com;孙明轩(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为新能源材料和环境治理材料,通讯联系人,mingxuansun@sues.edu.cn,smxalan@163.com。

S4800,日本日立生产)、拉曼光谱仪(RAMAN, LabRAM HR Evolution,法国生产)和电化学工作站(CHI660E,上海辰华生产)。

### 1.2 C-CeO<sub>2</sub> 材料的制备

将 5 mmol Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 在鼓风烘干箱中 70℃ 保温 2 h,使其失去部分结晶水,然后加入到 50 mL 无水乙醇中,超声震荡得到硝酸铈的乙醇溶液,点燃,待无水乙醇燃尽,收集固体,即可得到嵌入微量碳的二氧化铈材料(C-CeO<sub>2</sub>)。同时,将硝酸铈六水合物在马弗炉中 350℃ 煅烧 2 h,合成二氧化铈作为对比材料。

### 1.3 电极的制备

将合成的 C-CeO<sub>2</sub> 材料、PTFE 和乙炔黑按质量比 8:1:1 的比例混合,加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和无水乙醇溶液,在磁力搅拌器上搅拌 24 h,然后将搅拌均匀的混合物均匀涂布到泡沫镍上,涂覆面积为 1 cm<sup>2</sup>,再把涂好的泡沫镍置于 70℃ 鼓风烘干箱中 2 h,烘干后的泡沫镍在压片机上以 10 MPa 压力压成电极片。

### 1.4 电化学测试

电化学测试均采用三电极体系,分别以上述制备的电极片作工作电极、饱和甘汞电极作参比电极、铂丝作对电极,用 6 mol/L 的 KOH 溶液作电解质溶

液。电化学性能测试包括循环伏安测试(CV)、恒电流充放电测试(CD)、电化学阻抗测试(EIS)以及循环稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD、Raman 物相分析

CeO<sub>2</sub> 的 XRD 与 Raman(插图)分析如图 1 所示。由图 1 可以看出,样品 CeO<sub>2</sub> 和 C-CeO<sub>2</sub> 在 2θ 位于 28.5、33.1、47.5、56.3、59.1、69.4、76.7° 和 79.1° 的衍射峰分别对应萤石结构二氧化铈的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面(JCPDS No.03-065-2975)。C-CeO<sub>2</sub> 材料的衍射峰强度高于 CeO<sub>2</sub>,说明乙醇燃烧法得到的 C-CeO<sub>2</sub> 材料的结晶性更好。但从 XRD 图中并不能看到碳的特征衍射峰,这是由于碳元素含量较低所致。为进一步证实 C-CeO<sub>2</sub> 中碳元素的存在,对 C-CeO<sub>2</sub> 材料进行拉曼光谱表征,结果如图 1 中插图所示。图 1 中,在 1364 cm<sup>-1</sup> 和 1598 cm<sup>-1</sup> 附近明显看到碳元素的特征峰,从而证明了 C-CeO<sub>2</sub> 中存在碳单质。通过 XRD 和拉曼光谱分析,证明了硝酸铈的乙醇溶液一步燃烧法可以成功制备 C-CeO<sub>2</sub> 材料。

(上接第 161 页)

## 3 结论

(1)以异戊二烯、锂、二乙胺为原料成功合成了 *N,N*-二乙基橙花基胺,并通过 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 证实了其结构。

(2)以甲苯作溶剂,异戊二烯和二乙胺为原料,其中异戊二烯分两次投料摩尔比为 1:25,投料顺序为“异戊二烯-二乙胺-锂粒”,碱金属锂为反应体系催化剂,体系温度为 70℃,反应时间为 21 h,合成 *N,N*-二乙基橙花基胺的产率可以达到 86.7%。该方法操作简单、易控制,有利于进一步工业化生产。

### 参考文献

- [1] Noyori R. Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel Lecture 2001) [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2003, 345 (12): 15-32.
- [2] Akutagawa S. Enantioselective isomerization of allylamine to enamine; Practical asymmetric synthesis of menthol by Rh-BINAP catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 1997, 4(3): 271-274.
- [3] Lee S H, Dreyer D R, An J, *et al.* Polymer brushes via controlled, surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) from graphene oxide [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 31 (3): 281-288.
- [4] Yamada S, Okeda Y, Hod Y, *et al.* Process for production optically active 3, 7-dimethyl-1-octenol and intermediate therefore: US, 6485222 [P]. 2002-10-03.
- [5] Chabardes P, Henrot S. Process for preparing unsaturated aldehydes: US, 5202497 [P]. 1993-04-17.
- [6] Kunihiko T, Takashi Y, Takao K, *et al.* Telomerization of Isoprene with dialkylamine; *N,N*-diethylnerylamine [J]. *Org Synth*, 1989, 8 (67): 48-50.
- [7] Murata A, Tsuchiya S, Konno A, *et al.* The solvent effect on the oxidation of *N,N*-diethylnerylamine by hydrogen peroxide [J]. *Journal of Japan Oil Chemists Society*, 2009, 31(6): 377-382.
- [8] Chapuis C, Barthe M, De Saint Laumer J. Synthesis of citronellal by rhodium-catalysed asymmetric isomerization of *N,N*-diethyl-substituted geranyl- and nerylamines or geraniol and nerol in the presence of chiral diphosphino ligands, under homogeneous and supported conditions [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2015, 84(1): 230-242.
- [9] Yang Y, You Y H, Yao R S. A Study on Synthesis of *N,N*-diethyl-3, 7-dimethyl-(*Z*)-octadien-1-amine [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2012, 42(2): 41-43, 63. ■

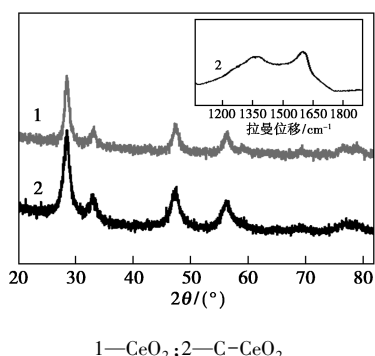


图 1  $\text{CeO}_2$  的 XRD 与 Raman(插图)分析

### 2.2 SEM 微观形貌分析

通过扫描电子显微镜对  $\text{CeO}_2$  与  $\text{C-CeO}_2$  材料微观形貌进行表征,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, $\text{CeO}_2$  材料团聚现象明显,进而导致比表面积的小。而颗粒状的  $\text{C-CeO}_2$  材料团聚程度较小,尺寸大部分小于 200 nm,说明乙醇燃烧法可有效降低  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒的团聚程度,增大材料比表面积,而材料比表面积的大小又决定了材料与电解质溶液的接触面积,进而影响其电化学性能。因此,乙醇燃烧法合成的  $\text{C-CeO}_2$  材料与电解质溶液的接触面积更大,这对提高  $\text{CeO}_2$  的电化学性能十分有利。

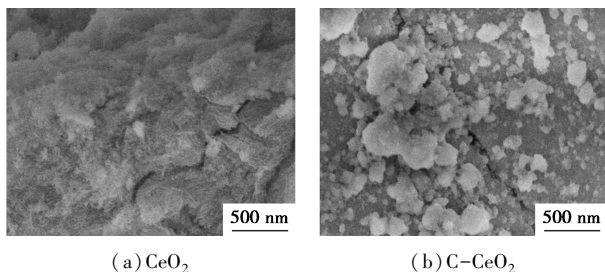
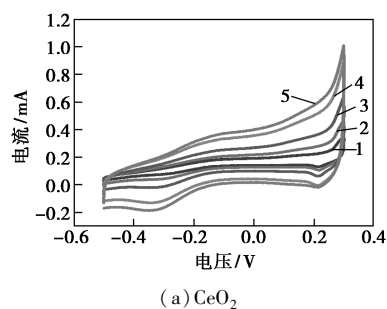


图 2  $\text{CeO}_2$  与  $\text{C-CeO}_2$  的 SEM 图

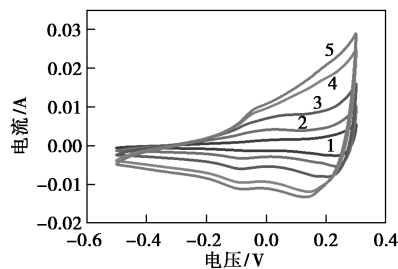
### 2.3 电化学性能测试

#### 2.3.1 循环伏安(CV)测试

$\text{CeO}_2$  与  $\text{C-CeO}_2$  材料的循环伏安曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,2 种材料的循环伏安曲线的形状没有显示出双电层电容器的规则矩形,并出现了氧化还原峰,说明材料发生了法拉第反应。而且从循环伏安曲线所围成的面积来看, $\text{C-CeO}_2$  材料要明显大于  $\text{CeO}_2$  材料,说明  $\text{C-CeO}_2$  材料具有更好的比电容性能。从 2 种材料的氧化还原峰位置来看,扫描速率从 5 mV/s 增加到 50 mV/s 的过程中, $\text{C-CeO}_2$  氧化还原峰的偏移量要比  $\text{CeO}_2$  的偏移量小,意味着  $\text{C-CeO}_2$  材料具有更小的电阻值。



(a)  $\text{CeO}_2$



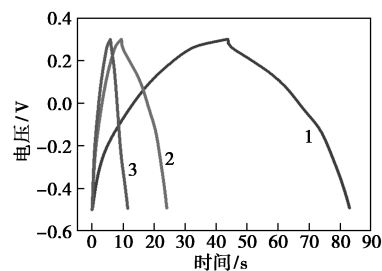
(b)  $\text{C-CeO}_2$

1—5 mV/s;2—10 mV/s;3—20 mV/s;4—40 mV/s;5—50 mV/s

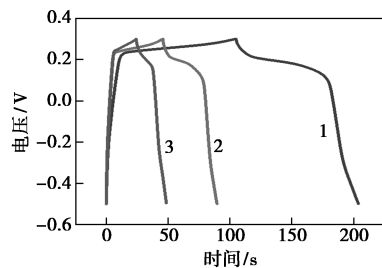
图 3  $\text{CeO}_2$  与  $\text{C-CeO}_2$  材料循环伏安曲线

#### 2.3.2 恒电流充放电(CD)测试

$\text{C-CeO}_2$  与  $\text{CeO}_2$  材料的恒流充放电曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,纯  $\text{CeO}_2$  材料的充放电平台均不明显,且其放电时间明显要比  $\text{C-CeO}_2$  材料的放电时间短,说明纯  $\text{CeO}_2$  材料比  $\text{C-CeO}_2$  材料电容值小。另外, $\text{C-CeO}_2$  材料的充放电曲线明显出现了一个平缓的充放电平台,分别对应循环伏安曲线的氧化还原峰,证明充放电过程发生了氧化还原反



(a)  $\text{CeO}_2$



(b)  $\text{C-CeO}_2$

1—1 A/g;2—2 A/g;3—3 A/g

图 4  $\text{CeO}_2$  与  $\text{C-CeO}_2$  的恒流充放电曲线

应。通过恒电流充放电比电容的计算式:

$$C = (i/m) \cdot (\Delta t/\Delta V)$$

其中: $i$ 为电流密度,A/g; $\Delta t$ 为放电时间(s); $\Delta V$ 为电压窗口,V。

计算可得 C-CeO<sub>2</sub> 材料在 1 A/g 电流密度时的比电容是 125 F/g,远大于纯 CeO<sub>2</sub> 材料(55 F/g)的比电容。由于电解液中 OH<sup>-</sup> 的移动速率会受电流的影响,因此,随着测试电流密度的增加,比电容出现逐渐降低的趋势,在电流密度为 2 A/g 和 3 A/g 时,C-CeO<sub>2</sub> 的比电容保持率分别为 87% 和 72%,由此可见,C-CeO<sub>2</sub> 材料在大电流下具有良好的比电容保持率。

### 2.3.3 交流阻抗谱(EIS)及稳定性测试

CeO<sub>2</sub> 与 C-CeO<sub>2</sub> 材料的交流阻抗 Nyquist 图和循环稳定性测试图如图 5 所示。由图 5 可以看出,交流阻抗谱测试中,材料在低频区的测试结果呈一条倾斜直线,倾斜直线与  $x$  轴夹角越接近于 90°,说明电极材料的扩散电阻越小,越接近于理想的比电容。而 C-CeO<sub>2</sub> 材料的倾斜角度大于 CeO<sub>2</sub> 材料,说明 C-CeO<sub>2</sub> 材料比 CeO<sub>2</sub> 具有优越的比电容性能。图 5(a) 插图 2 为 2 种材料在高频区的交流阻抗图的放大图,插图中并不能看到明显的半圆弧,这是由于材料本身电阻较小所致。从图 5(b) 中可以看出,C-CeO<sub>2</sub> 材料在刚开始循环时比电容值缓慢下降,在经过一段循环后比电容值基本趋于稳定。经过 1 000 次循环充放电测试,其比电容仍保持初始比

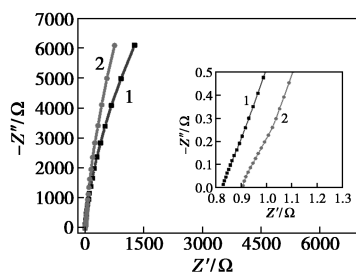
电容的 87%。

## 3 结论

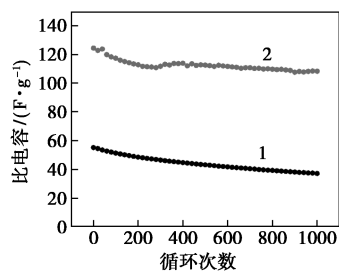
采用简单的一步硝酸铈的乙醇溶液燃烧法合成嵌碳的二氧化铈纳米材料,该方法可有效降低材料的合成成本,提高材料的分散性,有效增大电极材料与电解质溶液的接触面积。循环伏安和恒电流充放电测试充分证实了 C-CeO<sub>2</sub> 材料要比 CeO<sub>2</sub> 具有更优越的电化学性能。在循环稳定性方面该电极材料也表现出良好的性能,在经过 1 000 次循环充放电测试后比电容仍保持初始比电容的 87%。

## 参考文献

- [1] Serrano E, Rus G, García-Martínez J. Nanotechnology for sustainable energy[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13: 2373-2384.
- [2] Gao Z, Yang W, Wang J, *et al.* Flexible all-solidstate hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/porous graphene paper asymmetric supercapacitors with an exceptional combination of electrochemical properties[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 306-317.
- [3] Sawangphruk M, Suksomboon M, Kongsupornsak K, *et al.* High-performance supercapacitors based on silver nanoparticle-polyaniline-graphene nanocomposites coated on flexible carbon fiber paper[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 9630-9636.
- [4] Jiang L, Yao M, Liu B, *et al.* Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites with highly enhanced optical and catalytic properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 11741-11745.
- [5] 邓红梅. 氧化铈基材料的制备和表征及其性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2011.
- [6] Xiao G, Jiang Z, Li H, *et al.* Studied on composite cathode with nanostructured Ce<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> for intermediate solid oxide fuel cells[J]. *Fuel Cells*, 2009, 9: 650-656.
- [7] Dezfuli A S, Ganjali M R, Naderi H R, *et al.* A high performance supercapacitor based on a ceria/graphene nano-composite synthesized by a facile sonochemical method [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 46050-46058.
- [8] Ji Z, Shen X, Zhou H, *et al.* Facile synthesis of reduced graphene oxide/CeO<sub>2</sub> nanocomposites and their application in supercapacitors [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 8710-8716.
- [9] Kumar R, Agrawal A, Nagarale R K, *et al.* High performance supercapacitors from novel metal-doped ceria-decorated aminated graphene [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 3107-3116.
- [10] 徐政, 陈志刚, 钱君超, 等. CeO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> 纳米氧化物/石墨烯复合电极材料的制备及其超级电容性能[J]. *机械工程材料*, 2015, 39(8): 70-74.
- [11] 曹云岳, 刘成宝, 钱君超, 等. Novel 3D porous graphene decorated with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> for high performance supercapacitor power cell [J]. *稀土学报(英文版)*, 2017, 35(10): 995-1001.
- [12] Parwaiz S, Bhunia K, Das A K, *et al.* Cobalt-doped ceria/reduced graphene oxide nanocomposite as an efficient oxygen reduction Reaction catalyst and supercapacitor material [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 20165-20176. ■



(a) CeO<sub>2</sub> 与 C-CeO<sub>2</sub> 材料 EIS 曲线



(b) CeO<sub>2</sub> 与 C-CeO<sub>2</sub> 材料稳定性测试

1—CeO<sub>2</sub>; 2—C-CeO<sub>2</sub>

图 5 CeO<sub>2</sub> 与 C-CeO<sub>2</sub> 的电化学阻抗 Nyquist 图和稳定性测试