

掺 N 多孔碳/ Fe_3O_4 复合材料的制备与 电容性能研究

赵 捷 汪晓芹 李巧琴 杨玉飞 张 永 杨甲甲 李侃社*

(西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054)

摘 要 以原位聚合法制备的煤基聚苯胺为 C、N 源, 羰基铁粉为催化剂, 高温催化裂解制得掺 N 量为 0.256% (wt, 质量分数, 下同) 的多孔碳/Fe, 再通过液相氧化法或高温水汽法处理, 均成功制备出掺 N 多孔碳/ Fe_3O_4 。扫描电镜、红外光谱、X 射线衍射和电容性能测试表明, 在煤/苯胺质量比为 1:1、煤基聚苯胺/羰基铁粉质量比为 1:1、热解温度为 1000℃、热解时间为 3h, 并经液相化学氧化法处理制得的掺 N 多孔碳/ Fe_3O_4 复合材料的电容特性较好, 在 1A/g 的电流密度下, 单极比电容达到 392.45F/g, 比能量达到 65.95Wh/kg, 比功率达到 546.96W/kg。掺入的 N 主要以叔芳胺的形式存在于多孔碳中, 多孔碳与 Fe_3O_4 之间有较强的界面作用。液相化学氧化法制备的 Fe_3O_4 大多在多孔碳外或多孔碳的孔隙中沉积, 分散性更好, 表现出比高温水汽法更好的储能作用。

关键词 多孔碳, N 掺杂, Fe_3O_4 , 煤, 电容特性

Preparation & capacitance property of N-doped multiporous carbon/ Fe_3O_4 composite material

Zhao Jie Wang Xiaoqin Li Qiaoqin Yang Yufei Zhang Yong Yang Jiajia Li Kanshe

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology,
Xi'an 710054)

Abstract Anthracite/polyaniline composites were successfully prepared by in-situ polymerization after aniline monomer was introduced into the micro and nano pores, and aromatic layer of anthracite. And carbonyl iron powders as catalyst, porous carbon/Fe composite materials containing rich CNTs and 0.256% N-element content were successfully prepared through the high-temperature catalytic pyrolysis in the nitrogen-atmosphere tube furnace. Through the method of chemical oxidation in liquid phase or high temperature hydrothermal method, N-doped porous carbon/ Fe_3O_4 composite materials with rich CNTs were obtained. The SEM, FT-IR, XRD and capacitance performance test showed that in the condition of liquid-phase chemical oxidation processing which coal/aniline mass ratio of 1:1, CBP/carbonyl iron mass ratio of 1:1 and the pyrolysis temperature of 1000℃ for 3h, the material had more excellent capacitance property which the specific capacitance was 392.45F/g, the energy density was 65.95Wh/kg, the power density was 546.96W/kg at the current density of 1A/g. The N-element of Incorporation presented in the porous carbon mainly in the form of tertiary aromatic amines, there was a strong role in the interface between the porous carbon and iron oxide. Fe_3O_4 was prepared by chemical oxidation in liquid phase were deposited in the pore of porous carbon, better dispersion, it had better effect of energy storage than high water vapor method.

Key words multiporous carbon, N-doping, Fe_3O_4 , coal, capacitance property

超级电容器因与蓄电池并联作辅助电源, 能弥补蓄电池在电动汽车的启动、制动和爬坡时功率的不足, 起到平衡蓄电池负载、延长蓄电池使用寿命的作用, 而被广泛关注。超级电容器的电极材料直接

影响着超级电容器的性能, 因此高比电容、比功率和比能量、充放电稳定的电极材料的制备就成为解决问题的关键。目前, 超级电容器的电极材料主要分为碳材料、金属氧化物和导电聚合物三类。前者是

基金项目: 国家自然科学基金(21406176)

作者简介: 赵捷(1991-), 男, 硕士, 主要从事功能材料的研究。

联系人: 李侃社。

双电层电容储能机理,后两者是赝电容储能机理。碳材料价格低、比表面大、化学稳定性好,但比电容较小,比能量低。金属氧化物一般比电容高,稳定性好,但结构致密、导电性差、电势窗口窄、价格昂贵。导电聚合物价格不高,导电性较好,比电容高,但内阻大、充放电时易膨胀,与集流体附着强度低。目前商业化的电极材料主要集中于价格低廉、理化性能稳定、工作温度范围宽、易工业化生产的多孔碳材料^[1-3],主要有活性炭、活性炭纤维、碳纳米管、炭气凝胶和模板炭等。

煤是一种天然燃料,燃烧时释放的 SO_2 、 CO 和氮氧化物等给环境带来了严重污染。因此,煤的高性能材料化成为煤炭加工的一个重要方向。煤是含有大部分大稠环有机化合物和小部分无机矿物的混合物,具有高的含碳量,是制备炭素材料的优质原料。多篇文献报道^[4-5],Fe、Ni、Co、Mo 等金属及其合金对煤的热解有催化作用。煤在隔绝空气或在惰性气体条件下催化热解时,煤中的有机组分会发生交联键断裂、产物重组和二次反应等^[6-7],最终得到产量较大的多孔碳,可用作超级电容器电极材料。但它与金属催化剂混合存在,若能将其中的金属转变成有赝电容特性的金属氧化物,则可提高多孔碳的总电容,也可使金属催化剂得到综合利用。

大量研究表明,经杂原子掺杂的碳材料具有更好的物化性质。氮是与碳紧相邻的元素,是碳材料理想的掺杂原子。由于氮在碳纳米管中引入了结构缺陷,显著提高了碳纳米管的吸附特性、电化学特性和场发射性能。且通过调节氮的掺杂量,可调节碳纳米管的电子输运特性,使其在金属性与半导体性间变换^[8-9]。在电化学反应中,氮掺杂碳材料在表面性质、电子的传输速率以及吸附过程等方面都表现出较大的优势^[10]。如果能在多孔碳制备过程中实现氮元素掺杂,可进一步改善多孔碳材料的电容性能。

大量研究表明^[11-12],碳/金属氧化物复合材料因能综合发挥双电层电容、赝电容特性而表现出比单一材料更优异的电容性能。因此,本研究拟以原位聚合的煤基聚苯胺为碳、氮源,超细炭黑铁粉为催化剂,催化热解制备掺氮多孔碳/Fe,并分别通过液相氧化法、高温水汽法使其转变成掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 复合材料。同时,对其结构与电容特性进行研究。期望通过元素掺杂、与金属氧化物复合的方法来综合改善多孔碳的电容特性。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

长焰精煤粉(200 目,其空气干燥基的固定碳含量、挥发分、灰分和水分含量分别为 64.44%、31.20%、0.36%和 4.00%),甘肃华亭煤电股份有限公司;超细炭黑铁粉,南京大学;小颗粒导电炭黑 Supper-p(粒度范围为 30~40nm),瑞士 Timcal 石墨公司;聚偏氟乙烯(PVDF, Solef 5130),法国苏威公司;石墨纸(厚 0.1mm 左右),青岛联友石墨公司;苯胺、浓盐酸、过硫酸铵、 H_2O_2 、 NaOH 、 KOH 、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 掺氮多孔碳/Fe 的制备

首先参照文献[13],按苯胺/煤粉质量配比为 1:1 制备煤基聚苯胺。再将煤基聚苯胺(200 目)与炭黑铁粉按质量比为 1:1 混合均匀,平铺于石英舟中。接着,将石英舟置于带有程序升温装置的管式炉中,在氮气氛围下程序升温至 1000℃,并保温 3h。其中,氮气流速为 40mL/min。然后降至室温,取出石英舟,舟内产物即为掺氮多孔碳/Fe。

将掺氮多孔碳/Fe 用 HCl 处理 1h,洗涤、干燥,即得掺氮多孔碳。

1.2.2 掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 的制备

液相氧化法(LOM):称取一定量的掺氮多孔碳/Fe 置于烧瓶中,加入一定体积 18%(wt,质量分数,下同)的 HCl (HCl 与铁的摩尔比控制为 5:1),安装回流装置,在 85℃下搅拌回流 1h 后,将温度降至 55℃;撤去回流装置,通入氮气,滴加一定量的双氧水处理 20min;继续滴加 2mol/L NaOH 水溶液至 $\text{pH}=9$,处理 20min 后,冷却、抽滤、洗涤,并真空干燥至恒重,即得掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM。

高温水汽法(WVM):称取一定量的掺氮多孔碳/Fe 置于氮气氛围的管式炉中,炉内进气口处放置多个盛水灰皿,升温至 580℃,让铁粉与水蒸汽反应 1h 后,降温至 150℃,水汽蒸完后继续维持 150℃的炉温处理 0.5h,然后降至室温,即得掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM。

1.3 测试与表征

采用 KBr 压片法,在红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 60XR 型)上检测样品的化学结构,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 32,光谱范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$;在扫描电镜(SEM, JSM-6460LV 型)下观察样品的外观形貌;通过 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型,日

本岛津公司)对样品的晶体结构进行测试, $\text{Cu K}\alpha$ ($1.54060\text{\AA}$)靶材料,电压 40.0 kV ,电流 30.0 mA ,扫描范围 $20\sim 70^\circ$,扫描速率 $6^\circ/\text{min}$;采用(ElementarVario EL III型元素分析仪)上对样品的氮含量进行测试。

分别以掺氮多孔碳、掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM为活性电极材料,按文献方法^[13]制作电极,通过电化学工作站(AUTOLAB PGSTAT 302N型)对试样进行恒流充放电测试。测试采用三电极体系,以活性电极材料为工作电极, Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液)为参比电极, Pt 片为辅助电极, 6 mol/L KOH 水溶液为电解液。恒流充放电测试的电流恒定在 1 A ,电位范围 $-0.9\sim 0.2\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观形态分析

图1为试样的SEM图。由图可知,掺氮多孔碳中,有丰富的微纳米级孔,这说明煤基聚苯胺在热解后确实转变成了多孔碳;掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM中, Fe_3O_4 以纳米级颗粒及部分团聚体的形态嵌入在多孔碳的内部或附着在多孔碳表面;在掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM中, Fe_3O_4 颗粒明显较大,但分散性较好。比较两种掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 ,液相氧化法的复合程度高于水汽法的。

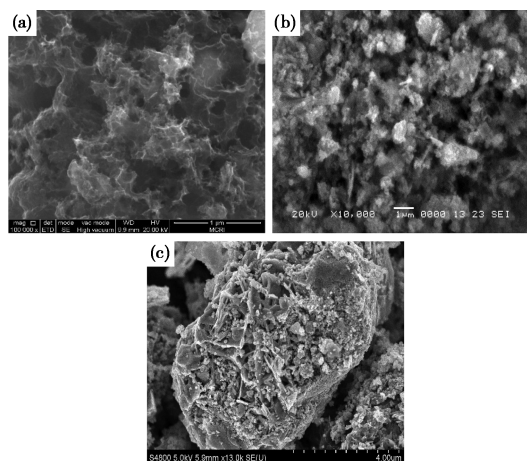


图1 掺氮多孔碳(a)、掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM(b)和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM(c)的SEM图

2.2 化学结构分析

对制备的掺氮多孔碳进行元素分析,发现掺氮多孔碳中氮的含量为 0.256% 。说明,氮元素已掺入到复合材料中。为了分析掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 复合材料的化学结构和界面作用,分别对掺氮多孔碳

和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM进行FT-IR分析,结果见图2。

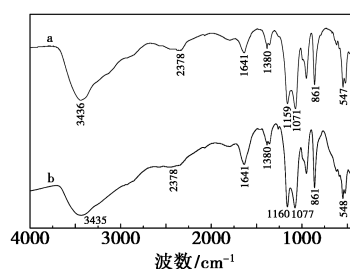


图2 掺氮多孔碳(a)和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM(b)的FT-IR谱图

由图可知,掺氮多孔碳中, 3436 cm^{-1} 处的宽峰是其表面的醇羟基、酚羟基、羧基、吸附水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动的叠合; 2378 cm^{-1} 处的弱峰归属于叔铵盐上的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动,说明部分氮已掺入多孔碳中; 1641 cm^{-1} 处为羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动; 1380 cm^{-1} 处为叔芳胺上的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动,进一步说明氮以叔芳胺的形式掺入多孔碳中; 1159 和 1071 cm^{-1} 分别对应着脂肪醚、芳基烷基醚中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。这些说明多孔碳中保留了部分煤的大分子芳核结构特征,表面还有羧基、羰基、芳基烷基醚等含氧活性官能团,同时也说明氮元素被成功地以叔芳胺、叔铵盐的形式掺杂到多孔碳中。对比发现,掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 也有这些峰,出峰位置大致相同,只是在 1071 cm^{-1} 处的芳基烷基醚中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰发生紫移。这可能是它与 Fe_3O_4 表面的一 OH 产生氢键结合的缘故,氢键结合会加强多孔碳与 Fe_3O_4 的界面作用。

2.3 晶体结构分析

对掺氮多孔碳/ Fe 、掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM进行XRD分析,结果见图3。由图可知,掺氮多孔碳/ Fe 中的衍射峰与 Fe 标准卡片(06-0696)一致,说明催化剂铁在催化煤基聚苯胺热裂解过程中,化学成分未发生变化。与 Fe_3O_4 的标准卡片(11-0614)对照,掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM与其一致, 30.09° 、 35.48° 、 36.99° 、 43.04° 、 56.94° 和 62.55° 分别对应面心立方晶型 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(222)、(400)、(511)和(440)晶面的衍射峰。掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM与其基本一致,但衍射峰相对较弱,另有少量细小杂质峰。这说明液相化学氧化法和高温水汽法均能成功制得多孔碳/ Fe_3O_4 ,且后者比前者制备的 Fe_3O_4 晶体结构更完善,成分更纯净。

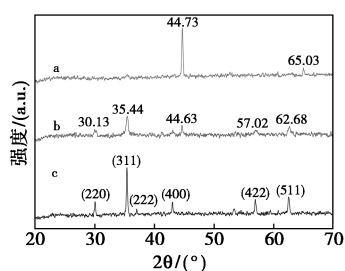


图 3 掺氮多孔碳/Fe(a)、掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM(b)和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM(c)的 XRD 谱图

2.4 电容特性分析

对掺氮多孔碳、掺氮多孔碳/Fe、掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM 和掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM 进行恒流充放电(电流密度为 1A/g)测试,结果见图 4。参照文献[14]计算其比电容、比能量和比功率,结果见表 1。

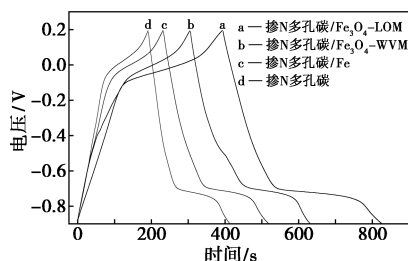


图 4 试样的恒流充-放电曲线图

表 1 样品的电容特性参数

样品	比电容/ ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	比能量/ ($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)	比功率/ ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$)
掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM	392.45	65.95	546.96
掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM	296.73	49.87	551.39
掺氮多孔碳/Fe	260.99	43.86	550.00
掺氮多孔碳	201.09	33.79	549.92

由图 4 可知,由于样品中的 Fe_3O_4 在电解液中发生氧化还原反应,所以充放电曲线不是纯碳材料理想的对称三角形,而是有一个法拉第准电容平台。而多孔碳的充放电曲线不是纯碳材料理想的对称三角形的原因可能是在热解煤基材料时形成“碳包覆铁”的结构导致其中的铁未除干净,从而在多孔碳的充放电曲线上有一个平台。

从表 1 可知,掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM 的比电容(392.45F/g)、比能量(65.95Wh/kg)高于掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM(296.73F/g 和 49.87Wh/kg),可能是由于在掺氮氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM 中 Fe_3O_4 在碳材料中分布更加均匀,与碳材料复合程度较高

的原因,这点可从 SEM 和 XRD 分析结果得到佐证。而掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -WVM 的比功率(551.39W/kg)高于掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM(546.96W/kg)的原因可能是团聚的 Fe_3O_4 较多,其所贡献的比功率也较多,这点同样也可从 SEM 和 XRD 分析结果得到佐证。

3 结论

(1)掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 复合材料比同一条件下制备的不掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 的比电容高,氮元素的掺入对比电容是有利的。

(2)当煤/苯胺质量比为 $1:1$ 、煤基聚苯胺/羰基铁粉质量比为 $1:1$ 、热解温度为 1000°C 、热解时间为 3h 时,催化热解制备的含氮量为 0.256% 的多孔碳/Fe 再经过液相化学氧化法处理,成功制得掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 复合材料,其孔径较小,氮主要以叔芳胺的形式存在于多孔碳中,且多孔碳与 Fe_3O_4 之间有较强的界面作用,表现出较好的电容特性。在 1A/g 的电流密度下,单极比电容达到 392.45F/g ,比能量达到 65.95Wh/kg ,比功率达到 546.96W/kg 。

(3)掺氮多孔碳/Fe 经高温水汽法处理能原位定向转变成掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 ,在 1A/g 电流密度下,比电容为 296.73F/g ,低于掺氮多孔碳/ Fe_3O_4 -LOM。这说明液相化学氧化法制备的 Fe_3O_4 因为在多孔碳外或多孔碳的孔隙中沉积,分散性更好,而能发挥更好的储能作用。

参考文献

- [1] 李晶,赖延清,李领,等.超级电容器复合电极材料的研究进展[J].材料导报,2005,19(5):13-16.
- [2] 陈红.超级电容器电极材料的研究进展[J].长春大学学报,2009,19(4):54-55.
- [3] 袁定胜,胡向春,刘应亮,等.超级电容器用炭材料的研究进展[J].电池,2007,37(6):466-468.
- [4] Tamai H, Ikeuchi M, Kojima S, et al. Extremely large mesoporous carbon fibers synthesized by the addition of rare earth metal complexes and their unique adsorption behaviors[J]. Cheminform, 1997, 28(23): 55-58.
- [5] 郝丽芳,李松庚,崔丽杰,等.煤催化热解技术研究进展[J].煤炭科学技术,2012,40(10):108-112.
- [6] Solomon P R, Semo M A, Sutmergt E M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms[J]. Prog Energy Combust Sci, 1992, 18: 133-220.
- [7] 韩永滨,刘桂菊,赵慧斌.低阶煤的结构特点与热解技术发展概述[J].中国科学院院刊,2013,28(6):772-780.

(下转第 114 页)