

有序介孔炭材料表面电活性氧基团的构造 及其超级电容器性能

刘顺强

(连云港职业技术学院, 连云港 222006)

摘 要 以酚醛树脂为前体, 表面活性剂 F127 为软模板, 通过蒸发诱导自组合法制备了有序介孔聚合物, 将其水热负载氢氧化镁并在高温下进行碳化得到具有有序介孔结构和丰富活性氧基团的有序介孔炭材料。系统研究了水热浸渍温度对所得材料表面积、孔体积及超级电容器性能的影响。结果表明: 随着温度的升高, 氢氧化镁负载量升高, 但其表面积下降, 最佳的水热浸渍温度为 150℃, 在该温度下水热浸渍的氢氧化镁的负载质量为 3.3%, 所得材料的表面积为 326 m²/g, 其作为电极用于超级电容器的容量为 212 F/g。

关键词 介孔炭, 软模板, 电活性氧, 超级电容器

Creating electro-active oxygenic functionality on ordered mesoporous carbon and its supercapacitor performance

Liu Shunqiang

(Lianyungang Technical College, Lianyungang 222006)

Abstract Ordered mesoporous polymer was fabricated by an evaporation induced self-assembly method with soluble phenolic resin as precursor and surfactant of F127 as template. The derived mesoporous polymer was further treated to loading magnesium hydroxide and then carbonized to obtain the mesoporous carbon with ordered mesoporosity and rich electroactive oxygen functionalities. The effect of hydrothermal treatment temperature on the surface area, pore volume and supercapacitive performance of the resulting carbon was systematically investigated. The results showed that the loading amount increased as the rise of hydrothermal temperature, but the surface area of the derived mesoporous carbon would decreased. Systematically investigation showed that the optimal hydrothermal impregnation temperature was 150℃, at this temperature the loading amount was 3.3wt%, the derived mesoporous carbon owned surface area of 326 m²/g and achieved a capacitance of 212 F/g as electrode for supercapacitor.

Key words mesoporous carbon, soft template, electro-active oxygen, supercapacitor

由于具有有序的介孔孔道结构、可调的孔径、高的比表面积、优异的化学稳定性和良好的导电性等特点, 介孔炭材料在吸附、分离、催化/催化剂载体、锂离子电池、燃料电池及超级电容器等方面具有很好的应用前景^[1-5]。制备有序介孔炭材料的方法主要有两种: 硬模板法和软模板法, 硬模板法是利用有序的介孔氧化硅, 单分散的 SiO₂ 纳米颗粒等为模板通过纳米浇筑法将有机碳源浇筑到模板的孔道或者空隙中, 经过碳化和模板去除得到有序介孔炭材料^[6-12]。很显然硬模板法合成步骤繁琐, 不利于大规模制备。软模板法是利用两亲性表面活性剂形成

的胶束为模板, 通过可溶性有机碳源与表面活性剂胶束的氢键或者静电作用共同组装成一个复合中间体, 通过高温碳化使表面活性剂分解得到有序介孔炭材料^[13-16]。通过对比不难发现, 软模板法的合成方法更加简便, 更适用于大规模制备。

软模板法制备的有序介孔炭在超级电容器领域具有很好的应用前景, 但是有序介孔炭应用超级电容器普遍存在着容量低的问题, 这是由于其容量仅来自于有限的双电层容量贡献。通过对介孔炭的表面进行修饰可以得到杂原子(O、N、P 和 S 等)掺杂的介孔炭材料, 通过引入杂原子基团可以增加赝电

容,从而有效提高其作为电极用于超级电容器的容量^[17-20]。但是截至目前为止,在有序介孔炭表面进行具有电化学活性的含氧基团的构造的报道相对较少。

本研究利用软模板法合成有序介孔炭的聚合物,然后通过水热浸渍法将催化剂(氧化镁)浸渍到其聚合物基体上,然后再高温碳化得到具有电活性氧修饰的有序介孔炭材料。系统研究了水热温度对最终所得材料表面积和性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

苯酚、甲醛、盐酸、氢氧化钠、硝酸镁,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三嵌段共聚物 F127(EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆,分析纯),美国 BASF 公司。

1.2 介孔炭聚合物材料的制备

将 0.94g 苯酚、0.1g NaOH 和 3.0mL 质量分数为 37% 的甲醛溶液在 40℃ 下反应 12h 后得到前体溶液。将 1.0g F127 溶于 20mL 质量分数为 0.5mol/L 的盐酸溶液中得到模板溶液,将模板溶液加入到前体溶液中继续在 40℃ 下反应 12h,得到前体和模板组装后的混合溶液,将该混合溶液在 60℃ 下进行蒸发,去除溶剂得到前体和模板的复合中间体,将该中间体在 100℃ 下热固 12h 后于 350℃ 下焙烧得到有序介孔聚合物。

1.3 活性氧功能化介孔炭材料的制备

分别称取 2.0g 制备的介孔聚合物和 5.2g 硝酸镁分散于 50mL 无水乙醇中,静置 1h 后,在 120℃、150℃ 和 180℃ 下分别溶剂热反应 24h,其后洗涤烘干,得到不同水热温度下负载氢氧化镁的炭材料,分别记做炭材料-120、炭材料-150 和炭材料-180。

将炭材料-120、炭材料-150 和炭材料-180 分别在 700℃ 下焙烧 4h,利用盐酸去除氧化镁,所得样品分别记为 OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180。另外,未经过溶剂热负载氢氧化镁的样品记为 OMC973。

1.4 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD,XRD-6000 型,日本岛津公司)进行晶相表征;采用透射电子显微镜(TEM,S-4800 型,日本日立公司)进行形貌表征;采用比表面吸附仪(ASAP3020 型,麦克公司)进行比表面积和孔径分布情况测试;采用热重分析仪(TG,TA SQT-Q600 型)进行热性能分析。

1.5 样品电化学性能表征

样品的电化学性能测试是通过三电极法,利用不锈钢网为集流体,Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂片电极为对电极,1.0mol/L 硫酸为电解质,通过测试循环伏安和恒流充放电对样品的电化学储能性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为炭材料-120、炭材料-150 和炭材料-180 及 OMC973、OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的 XRD 谱图。由图可见,炭材料-120 中未出现氢氧化镁的 XRD 衍射峰,说明在 120℃ 下氢氧化镁的负载量很小,而炭材料-150 和炭材料-180 都有氢氧化镁的 XRD 衍射峰,说明 150℃ 或者 150℃ 以上的溶剂热处理可实现有效的氢氧化镁负载。炭材料-180 中氢氧化镁的 XRD 衍射峰强度略微变强,说明升高温度有利于提高氢氧化镁的负载量。OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 经过 700℃ 高温碳化后,XRD 谱图中都出现了两个宽的衍射峰,分别位于 25° 和 44° 左右,对应于石墨的(002)和(101)衍射峰,说明所得样品中存在石墨化微晶,镁化合物的衍射峰消失,氧化镁已去除,与 OMC973 相比,OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的 XRD 衍射峰强度略强,说明负载氢氧化镁后所得样品的石墨化程度更好,这是由于氢氧化镁在高温条件下生成的氧化镁具有催化石墨化的作用造成的。高的石墨化程度有利于提高样品的导电性,从而有利于提高样品的电化学性能。

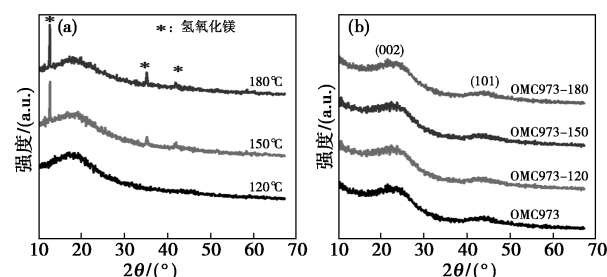


图1 炭材料-120、炭材料-150 和炭材料-180(a)及 OMC973、OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180(b)的 XRD 谱图

2.2 TG 分析

炭材料-120、炭材料-150 和炭材料-180 的 TG 曲线见图 2。由图可知,120℃ 溶剂热处理后,氢氧化镁的负载量为 0.7%,经过 150℃ 溶剂热处理后的氢氧化镁的负载量为 3.3%,经过 180℃ 溶剂热处理

后的氢氧化镁的负载量为 5.8%。TG 分析结果与 XRD 结果一致,都说明升高温度有利于提高氢氧化镁的负载量,TG 分析进一步对氢氧化镁的负载量进行了定量分析表征,也验证了 XRD 表征结果。

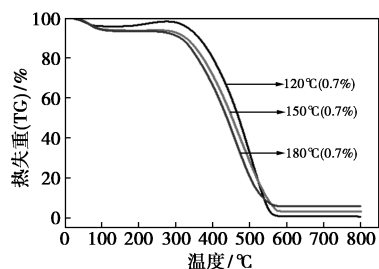


图 2 经过不同温度溶剂热处理后的样品的 TG 曲线图

2.3 TEM 分析

OMC973 和 OMC973-150 的 TEM 图见图 3。由图可知,OMC973 具有有序的介孔结构,孔径大小约为 3.7nm,与 OMC97 相比,OMC973-150 的介孔结构有序度有所下降,这主要归结为氢氧化镁在高温碳化的过程中具有催化石墨化的作用,催化石墨化的过程中会对有序的介孔结构造成一定的破坏。

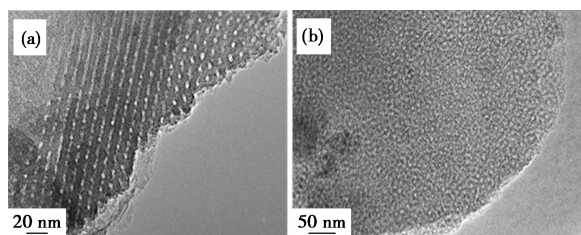


图 3 OMC973(a)和 OMC973-150(b)的 TEM 图

2.4 吸附等温线及孔径分布

OMC973、OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的氮气吸附等温线见图 4。由图可知,4 种样品的氮气吸附等温线都是 IV 型等温线,且在相对压力为 0.4~0.6 之间存在滞后环,说明存在介孔结构。且 4 种样品的孔径分布都集中在 3.67nm 附近,这与 TEM 结果一致。

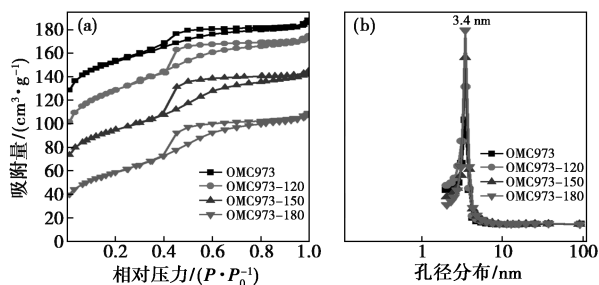


图 4 所得介孔炭材料的氮气吸附等温线(a)及孔径分布(b)曲线图

所有介孔炭样品的结构参数见表 1。由表 1 可见,OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的表面积都有所下降,且随着溶剂热处理温度的升高,表面积成递降趋势,这主要归结为微孔表面积下降,微孔表面积下降的主要原因来自于负载的氢氧化镁的催化石墨化作用对微孔结构的破坏。

表 1 OMC973、OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的孔结构参数

样品名	总表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	外表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
OMC973	518	0.44	352	165
OMC973-120	441	0.37	242	199
OMC973-150	326	0.28	170	156
OMC973-180	207	0.18	55	152

2.5 电化学超级电容器性能分析

OMC973-150 的循环伏安曲线见图 5(a)。由图可见,其作为电极用于超级电容器的主要容量贡献来自于电化学双电层。另外,其在 0.5V 左右存在较弱的氧化还原峰,说明其容量中也有一部分是来自于表面电化学活性的功能基团贡献的赝电。

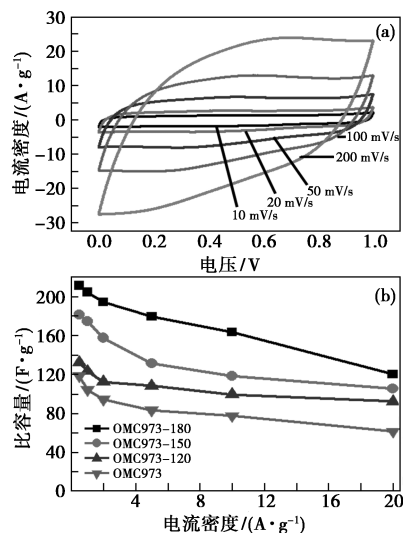


图 5 不同扫速下 OMC973-150 的循环伏安曲线图(a)和不同电流密度下 OMC973、OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的比容量变化趋势图(b)

不同电流密度下 OMC973、OMC973-120、OMC973-150 和 OMC973-180 的比容量变化趋势见图 5(b)。由图可见,在 0.5~20A/g 范围内,OMC973-150 具有比其他介孔炭样品更高的比容量,其比电量最高可达 212F/g,即使在电流密度高达 20A/g 时,其比容量仍可达到 121F/g,说明经过

150℃溶剂热浸渍氢氧化镁所得介孔炭的功能基团最多,电化学性能测试结果也间接说明 150℃溶剂热浸渍是最优化的浸渍温度。

3 结语

通过一种简单的溶剂热浸渍方法,将氢氧化镁浸渍到有序介孔炭聚合物的基体上,利用氢氧化镁催化石墨化的作用,对介孔炭的表面功能基团进行重构,从而制备出具有电化学活性基团功能化的有序介孔炭材料。研究发现,溶剂热浸渍的最优化温度为 150℃,所得材料具有优异的电化学超级电容器性能,其比容量高达 212F/g。本研究所报道的方法为有序介孔炭材料的表面功能化提供了一种方法,也为其他多孔炭材料表面基团的重构提供了一种思路。

参考文献

- [1] Wernert V, Denoyel R. Adsorption of styrene sulfonate from aqueous solutions onto carbon fibers and mesoporous carbon [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 222(1): 247-255.
- [2] Lei Z, Bai D, Zhao X S. Improving the electrocapacitive properties of mesoporous CMK-5 carbon with carbon nanotubes and nitrogen doping [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 147(1): 86-93.
- [3] Song J, Xu T, Gordin M L, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-area-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(9): 1243-1250.
- [4] Lin T, Chen I W, Liu F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage [J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1508-1513.
- [5] Wan K, Long G F, Liu M Y, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165(4): 566-571.
- [6] Chen M, Xuan H, Zheng X, et al. N-doped mesoporous carbon by a hard-template strategy associated with chemical activation and its enhanced supercapacitance performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 238(16): 269-277.
- [7] Wilson B E, He S, Buffington K, et al. Utilizing ionic liquids for controlled N-doping in hard-templated, mesoporous carbon electrodes for high-performance electrochemical double-layer capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 298(26): 193-202.
- [8] Hu J, Sun C F, Gillette E, et al. Dual-template ordered mesoporous carbon/Fe₂O₃ nanowires as lithium-ion battery anodes [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(26): 12958-12969.
- [9] Wang G, Sun Y, Li D, et al. Controlled synthesis of N-doped carbon nanospheres with tailored mesopores through self-assembly of colloidal silica [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(50): 15191-15196.
- [10] Fang Y, Dai W, Chen L, et al. Facile synthesis of ordered mesoporous carbon with finger citron residue as carbon precursor [J]. *Materials Letters*, 2016, 174(13): 246-248.
- [11] 杨晓越, 孙安霞, 姜浩锡, 等. 用软模板法制备有序介孔炭材料过程的研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9): 117-120.
- [12] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(18): 4447-4464.
- [13] Liu Y, Wang Z, Teng W, et al. A template-catalyzed in situ polymerization and co-assembly strategy for rich nitrogen-doped mesoporous carbon [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(7): 3162-3170.
- [14] Xin G, Wang Y, Jia S, et al. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon from polyaniline with an F127 template for high-performance supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422(22): 654-660.
- [15] Wu J, Liu Y, Cui Y, et al. Pluronic F127 as auxiliary template for preparing nitrogen and oxygen dual doped mesoporous carbon cathode of lithium-oxygen batteries [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 113(2): 31-38.
- [16] Yoshida N, Hirota Y, Uchida Y, et al. Solvent-free synthesis and KOH activation of mesoporous carbons using resorcinol/Pluronic F127/hexamethylenetetramine mixture and their application to EDLC [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 272(18): 217-221.
- [17] Thirukumaran P, Atchudan R, Shakila Parveen A, et al. Polybenzoxazine originated N-doped mesoporous carbon ropes as an electrode material for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 750(20): 384-391.
- [18] Guo D, Han S, Ma R, et al. In situ formation of iron-cobalt sulfides embedded in N, S-doped mesoporous carbon as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 270(16): 1-9.
- [19] Tan A D, Wan K, Wang Y F, et al. S-containing MOF-derived dual-doped mesoporous carbon as a highly effective oxygen reduction reaction electrocatalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(1): 335-343.
- [20] Tang D, Li K, Zhang W, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon-armored cobalt nanoparticles as efficient hydrogen evolving electrocatalysts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 514(6): 281-288.