

自生模板法制备多孔炭材料及其超级电容器性能

刘顺强 付 璐 杜秋江 桂玉梅 钱清华

(连云港职业技术学院, 连云港 222006)

摘 要 以柠檬酸锌为前体, 利用碳化过程中产生的 ZnO 作为模板, 制备了具有高比表面积和丰富孔道结构的多孔炭材料, 系统研究了碳化温度对所得材料比表面积、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, 比表面积增大, 孔容增大, 多孔炭材料的电容性能也相应提高, 在碳化温度为 1273K 时, 所得炭材料(ZnC1273)的比表面积高达 $1763\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $3.08\text{cm}^3/\text{g}$ 。利用 1.0mol/L 四乙基氟硼酸铵的乙腈溶液为电解质, 所得炭材料作为电极应用于超级电容器, 在 $0.5\sim 20\text{A/g}$ 高电流密度下的容量保持率为 93.2%。

关键词 多孔炭, 自生模板, 有机电解质, 超级电容器

Self-generated templating method to porous carbon and its supercapacitor performance

Liu Shunqiang Fu Lu Du Qiujiang Gui Yumei Qian Qinghua

(Lianyungang Technical College, Lianyungang 222006)

Abstract Porous carbons with high surface area and rich porosity were fabricated by a self-generated templating method, in which a commercial zinc citrate was used as starting material. Systematically studies were done to investigate the effect of carbonization temperature on the surface area, pore volume and supercapacitor performances. The obtained results shown that the surface area and pore volume as well as the supercapacitor performance would be enhanced as the carbonization temperature rises. When the carbonization temperature reached at 1273K, the derived sample (ZnC1273) owned a largest surface of $1763\text{m}^2/\text{g}$, large pore volume of $3.08\text{cm}^3/\text{g}$ and achieved a ultrahigh capacity retention of 93.2% from current density of 0.5 to 20A/g in an organic electrolyte (1.0mol/L tetraethyl tetrafluoroborate dissolved in acetonitrile).

Key words porous carbon, self-generated template, organic electrolyte, supercapacitor

相比于二次电池, 超级电容器具有充放电速度快、循环寿命长的优点, 因此成为近年来储能领域的研究热点之一。根据其储能机理, 超级电容器用电极材料大致分为三类: 基于表面氧化还原反应的过渡金属氧化物/氢氧化物、导电聚合物和基于电化学双电层储能机理的碳基电极材料。过渡金属氧化物/氢氧化物具有高的容量, 但是其普遍存在的问题是电压窗口窄和循环稳定性差, 导电高分子聚合物同样存在着循环寿命差的问题。然而, 多孔炭材料由于具有高的比表面积、可调的孔径、良好的导电性、优异的化学稳定性等特点使其作为电极用于超级电容器具有很好的应用前景^[1-5]。

通常制备多孔炭材料的方法有模板法^[6-9]和活化法^[10-12], 前者通过具有特定形貌的刚性模板进行造孔, 后者主要是通过活化剂如 ZnCl_2 、 H_3PO_4 、

KOH 进行造孔。模板法通常需要预先制备具有特定形貌的模板, 然后将前体负载到模板上进行碳化并去除模板得到多孔炭材料。活化法通常是将制备炭材料的前体进行预碳化, 然后将活化剂负载到预碳化的基体上, 然后再进行高温碳化, 利用酸洗去除活化剂得到多孔炭材料。不难发现, 无论是模板法还是活化法都需要经过一个繁琐的浸渍过程, 浸渍后前体与模板或前体与活化剂的有效接触程度对所得材料的结构和比表面积都有很大影响, 进而对所得炭材料性能造成很大影响。

多孔炭材料作为电极用于超级电容器储能具有很好的应用前景, 但是仍然存在倍率性能差的问题。多孔炭材料在高电流密度下充放电的倍率性能较差, 差的倍率性能主要是由于电解质在微孔结构中的扩散动力学限制造成的。构造具有开放结构和高

基金项目: 江苏省第五期“333 工程”科研资助项目(BRA2016306)

作者简介: 刘顺强(1972-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能材料。

比表面积的炭材料是解决其倍率性能差的方法之一^[13-15]。但是,迄今为止,多孔炭材料作为电极用于超级电容器储能的倍率性能依然较差,通常在高电流密度下的容量保持率低于 80%。

基于以上研究背景,本研究利用一种原位自生模板法制备具有高比表面积和大孔容的多孔炭材料,利用 1.0 mol/L 四乙基四氟硼酸铵的乙腈溶液为电解质,将其作为电极应用于超级电容器,考察不同电流密度下的比容量。通过对比不难发现,该合成方法简便,更适用于大规模制备。

1 实验部分

1.1 多孔炭材料的制备

称取三份质量为 6.1 g (0.01 mol) 的柠檬酸锌,分别于 1073 K、1173 K 和 1273 K 的氮气气氛下焙烧 2 h,利用盐酸去除 ZnO,所得样品分别记为 ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273。

1.2 样品表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, XRD-6100 型,岛津公司) 进行晶相表征;采用扫描电子显微镜 (SEM, Carl Zeiss Sigma 300 型,德国蔡司公司) 和透射电子显微镜 (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测试。

1.3 样品的电化学性能表征

样品的超级电容器性能测试是通过两电极法,组装对称型纽扣式电容器,利用不锈钢网为集流体,1.0 mol/L 四乙基四氟硼酸铵的乙腈溶液,通过测试循环伏安 (CV) 和恒流充放电对样品的电化学储能性能进行表征,所有电化学测试均利用电化学工作站 (CHI660E 型,上海辰华公司) 进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 去除模板前后的 XRD 谱图。

由图可见,经过高温焙烧后,所有样品的 XRD 谱图上均出现了相同的衍射峰,经过匹配可归属为 ZnO 的晶相,这说明在高温碳化过程中锌离子转变成 ZnO,生成的 ZnO 恰好发挥模板造孔作用,这与本实验的设计理念一致,也初步证实了设计思路的可行性。去除模板后的样品均在 $2\theta = 25^\circ$ 左右出现了一个宽的衍射峰,该衍射峰归属于石墨化碳的 (002) 衍射峰,说明所得炭材料具有一定的石墨化程

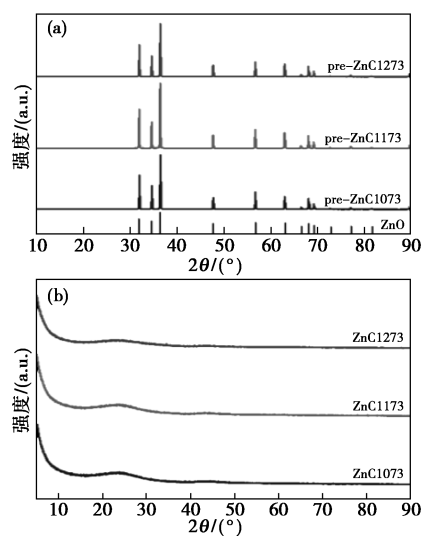


图 1 ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 去除模板前后的

XRD 谱图

[(a) 去除前; (b) 去除后]

度,石墨化的结构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。酸洗后的样品没有出现 ZnO 衍射峰,说明自生模板 ZnO 被完全去除了。

2.2 SEM 分析

图 2 为 ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的 SEM 图。

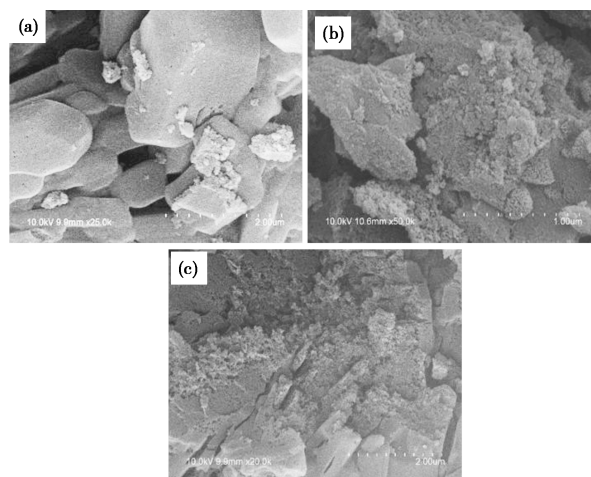


图 2 ZnC1073(a)、ZnC1173(b) 和 ZnC1273(c) 的 SEM 图

由图可见,ZnC1073 表面相对比较光滑,其微观形貌多为块状。ZnC1173 中出现了无序的多孔结构,相对于 ZnC1073 的光滑表面结构,说明高温有利于多孔结构的形成。ZnC1273 表现出更加丰富的多孔结构,说明高温碳化有利于多孔结构的构造。

2.3 吸附等温线及孔径分布分析

ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的孔道结构和孔径分布利用氮吸附等温线进行了表征,结果见图 3,孔结构数据见表 1。

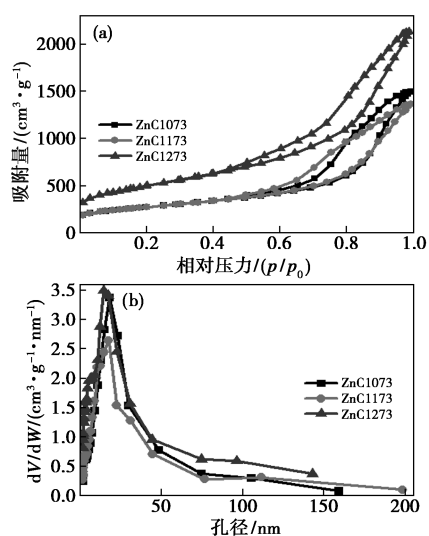


图3 所得多孔炭材料的氮气吸附等温线(a)及孔径分布(b)曲线图

表1 ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的孔结构参数

样品名	ZnC1073	ZnC1173	ZnC1273
总比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	956	958	1763
微孔表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	214	215	292
外比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	742	743	1471
总孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.19	1.97	3.08
微孔孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.10	0.10	0.12
介孔孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.09	1.87	2.96

由图3可知,ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的氮气吸附等温线都是IV型等温线,且在相对压力为0.6~0.9之间存在滞后环,说明存在较大介孔结构。三者的孔径集中分布在15.4nm左右,进一步说明存在介孔结构。不同温度碳化所得样品的孔径分布相差较小,说明所得炭材料具有很好的热稳定性。

由表1可见,随着碳化温度的升高,ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的比表面积都有所上升,当碳化温度达到1273K时,所得炭材料的比表面积最大(高达1763 m^2/g),这主要可归因于外比表面积随碳化温度的升高逐渐增大,而且当碳化温度达到1273K时,所得炭材料的孔容高达3.08 cm^3/g ,说明自生的ZnO模板有利于实现大孔容的构造,大的孔容结构有利于电化学性能的提升,尤其是倍率性能提升。

2.4 TEM 分析

ZnC1273 的 TEM 图见图4。

由图可见,不同倍数下观测到的ZnC1273都具有无序的介孔结构,进一步说明碳化过程中生成的ZnO起到了模板造孔的作用,这与SEM和氮吸附

等温线的表征结果一致,再次证明了自生模板法制备多孔炭材料的可行性。

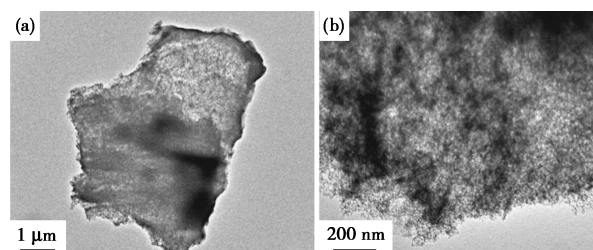


图4 不同放大倍数下ZnC1273的TEM图

[(a)×20000;(b)×50000]

2.5 电化学超级电容器性能分析

ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的电化学超级电容器性能通过纽扣式两电极方法测试,结果见图5。

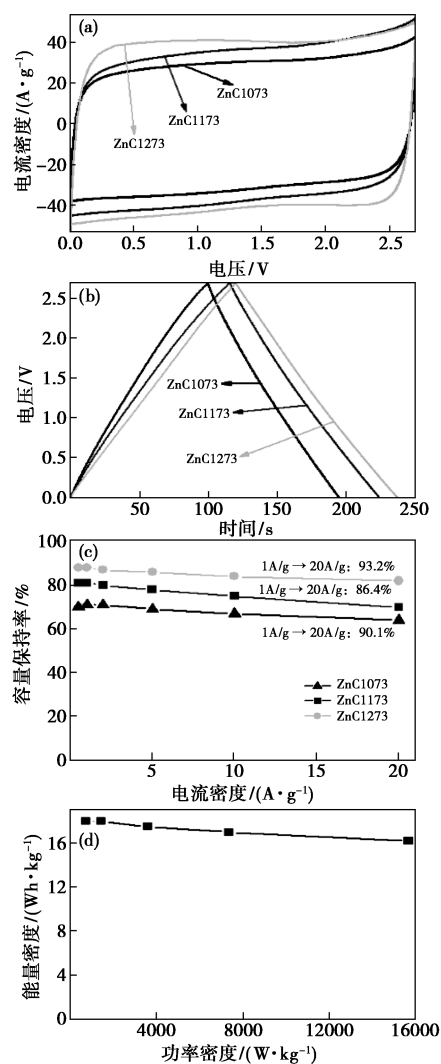


图5 ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的电化学超级电容器性能测试结果图

[(a)相同扫速下,三者的CV曲线图;(b)相同电流密度下,三者的充放电曲线图;(c)不同电流密度下,三者的容量保持率;(d)不同功率密度下,ZnC1273的能量密度图]

由图 5(a)可见,三者的 CV 曲线图都是近矩形的,说明其电容的贡献主要来自于电化学双电层容量。由图 5(b)可见,三者的充放电曲线都是近三角形,进一步说明容量的贡献主要来自于电化学双电层容量。由图 5(c)可见,电流密度从 0.5 A/g 升至 20 A/g, ZnC1073、ZnC1173 和 ZnC1273 的容量保持率分别为 90.1%, 86.4% 和 93.2%, 三者都表现出优异的倍率性能。由图 5(d)可见,在功率密度为 684 W/kg 时, ZnC1273 的能量密度高达 18 Wh/kg, 即使在高功率密度 15.6 W/kg 时,其能量密度依然高达 16.2 Wh/kg。

3 结论

本研究发展了一种原位自生模板的方法,柠檬酸锌为前体,利用碳化过程中原位生成的 ZnO 为模板构造具有高比表面积、丰富孔道结构和大孔容的炭材料。系统研究证明,所得炭材料的比表面积和孔容都随碳化温度的升高而升高,最优的碳化温度是 1273 K,所得材料的比表面积高达 1763 m²/g,孔容为 3.08 cm³/g。利用 1.0 mol/L 四乙基四氟硼酸铵的乙腈溶液为电解质,所得炭材料作为电极用于超级电容器,在 0.5~20 A/g 的高电流密度下的容量保持率为 93.2%。本研究所报道的方法为制备高性能多孔炭材料提供了一种简单方法。

参考文献

- [1] Chen D P, Hu X L, Huang Y Z, et al. Facile fabrication of nanoporous BCN with excellent charge/discharge cycle stability for high-performance supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2019, 246: 28-31.
- [2] Ojha M, Deepa M. Molybdenum selenide nanotubes decorated carbon net for a high performance supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 772-783.
- [3] Cheng Y, Zhai M M, Hu J B. The fabrication of NiCu₂S₂ from NiCu film on nickel foam for methanol electrooxidation and supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 505-513.
- [4] Tang N, Wang W, You H H, et al. Morphology tuning of porous CoO nanowall towards enhanced electrochemical performance as supercapacitors electrodes[J]. *Catalysis Today*, 2019, 330: 240-245.
- [5] Zhao N, Zhang P X, Luo D W, et al. Direct production of porous carbon nanosheets/particle composites from wasted litchi shell for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 677-684.
- [6] Klepel O, Taubert M. Attempts to design porous carbon monoliths using porous concrete as a template-part II: some aspects of the pore formation mechanism[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 280: 243-247.
- [7] Lian Y M, Ni M, Huang Z H, et al. Polyethylene waste carbons with a mesoporous network towards highly efficient supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 313-320.
- [8] Malgras V, Tang J, Wang J, et al. Fabrication of nanoporous carbon materials with hard- and soft-templating approaches: a review[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(7): 3673-3685.
- [9] Xu Z X, Lu D, Ma L, et al. Hierarchically ordered carbon tube-sheet superstructure via template-directed self-assembly of polyimide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 201-207.
- [10] Liu H, Wei Y F, Luo J M, et al. 3D hierarchical porous-structured biochar aerogel for rapid and efficient phenicol antibiotics removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 639-648.
- [11] Wang D W, Xu L, Nai J W, et al. A versatile Co-activation strategy towards porous carbon nanosheets for high performance ionic liquid based supercapacitor applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 109-117.
- [12] Zhou S, Chen K, Quan H Y, et al. Molten-NaNH₂ activated carbon cloth with high areal capacitance and exceptional rate stability for flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(12): 9111-9123.
- [13] Chen D D, Yang L J, Li J F, et al. Effect of self-doped heteroatoms in biomass-derived activated carbon for supercapacitor applications[J]. *Chemistryselect*, 2019, 4(5): 1586-1595.
- [14] Liu C C, Yan X J, Hu F, et al. Toward superior capacitive energy storage: recent advances in pore engineering for dense electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17).
- [15] Raza W, Ali F Z, Raza N, et al. Recent advancements in supercapacitor technology[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 441-473.

收稿日期: 2019-04-18

修稿日期: 2019-06-14