

大孔-介孔分级孔结构炭材料制备及性能研究

周 颖, 王志超, 王春雷, 王六平, 许钦一, 邱介山

(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室炭素材料研究室, 大连 116012)

摘 要: 以聚苯乙烯微球以及 F127 嵌段共聚物自组装结构为模板, 酚醛树脂低聚物为碳前驱体, 双模板法合成了大孔-介孔分级孔结构的炭材料. 对样品进行了 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和氮吸附-脱附测试, 并研究了样品的电化学性能. 结果表明, 利用这种简便的合成方法可以得到具有三维连通大孔以及二维有序介孔结构的分级孔结构炭材料, 大孔尺寸在 $1\mu\text{m}$ 左右, 介孔孔径集中分布在 5nm , 比表面积为 $353.8\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.36\text{cm}^3/\text{g}$. 利用三电极体系测试了产品作为电化学双电层电容器电极材料的性能, 在 50mA/g 的电流密度下, 放电质量比电容为 40F/g .

关 键 词: 分级孔结构; 双模板; 电化学双电层电容器

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

Synthesis and Properties of Hierarchical Macro-mesoporous Carbon Materials

ZHOU Ying, WANG Zhi-Chao, WANG Chun-Lei, WANG Liu-Ping, XU Qin-Yi, QIU Jie-Shan

(Carbon Research Laboratory, School of Chemical Engineering, State Key Lab of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Hierarchical macro-mesoporous carbon material (HMMC) was synthesized successfully *via* a facile dual-templating method using resols as carbon source, in which polystyrene (PS) colloid was selected as macro-porous template and Pluronic F127 as mesoporous template. After thermosetting treatment and carbonization step, HMMC can be obtained. The product was characterized by XRD, SEM, TEM and N_2 adsorption techniques. The electrochemical performance of HMMC was evaluated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge methods using an electrochemical workstation and a battery testing system. Results show that HMMC material has three-dimensional connected macroporous structure with pore size of $1\mu\text{m}$ and ordered mesoporous windows with average pore size of approximately 5nm . BET surface area of the product is $353.8\text{m}^2/\text{g}$ and pore volume is $0.36\text{cm}^3/\text{g}$. The CV curves of HMMC are quasi-rectangular, the specific capacitance of product is calculated to be about 40F/g at a constant current density of 50mA/g . It is anticipated that these novel materials synthesized by the simple methods have potential applications in electrode materials.

Key words: hierarchical porous carbon; dual-templating method; EDLCs

多孔炭是一种备受关注的新型炭材料, 其优异的孔结构、良好的物理性能和化学性能, 在催化剂载体、气体分离、电极材料等领域有着广阔的应用前景^[1]. 其中大孔-介孔分级孔结构炭材料包含了两级尺寸的孔径, 且大孔和介孔以相互连通的方式规则排布, 能够同时提供优良的大分子通过性以及

发达的比表面积, 引起了广泛关注. Taguchi 等^[2]利用十六烷基三甲基溴化铵和聚乙二醇制备了大孔-介孔多级孔道硅, 并以其为模板, 糠醇为碳源制备了大孔-介孔炭, 得到的炭材料具有无序的连通大孔和海绵状介孔结构. Chai 等^[3]使用聚苯乙烯球和二氧化硅颗粒为模板, 二乙烯基苯(DVB)和偶氮二

收稿日期: 2010-04-23; 收到修改稿日期: 2010-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(90610003); 国家重点基础发展规划 973 项目(2004CB217603); 国家高技术研究发展计划 863 项目(2009AA05Z318-2)

National Nature Science Foundation of China (90610003); 973 Program(2004CB217603); 863 Program (2009AA0-5Z318-2)

作者简介: 周 颖(1961-), 女, 硕士, 副教授. E-mail: zhouying02@126.com

通讯联系人: 邱介山, 教授. E-mail: jqiu@dlut.edu.cn

异丁腈(AIBN)混合物为碳源合成了有序大孔-介孔分级孔结构炭材料,并将这种高比表高孔容的材料作为铂钌合金催化剂的载体应用于直接甲醇燃料电池,其甲醇氧化活性优于商用的 E-TEK 催化剂.上述方法用二氧化硅作为硬模板,需要大量的氢氟酸去除模板. Xue 等^[4]通过在聚氨酯泡沫骨架上进行溶剂挥发诱导自组装,使用酚醛树脂为碳源制备了大孔-介孔炭泡沫.这种方法的优势在于模板的脱除是在高温炭化过程中实现,大大地缩短了工艺流程,避免了强酸的使用.本工作使用一种简洁的合成方法,利用聚苯乙烯微球以及嵌段共聚物自组装体系的双重空间限域作用合成了一种大孔-介孔分级孔结构炭材料(HMMC),并测试了其作为电化学双电层电容器(EDLCs)电极材料的性能.

1 实验部分

1.1 主要试剂与材料

Pluronic F127(分子量 MW=12600): Sigma-Aldrich; 苯乙烯:天津市大茂化学试剂厂,分析纯;聚乙烯吡咯烷酮(PVP):汕头市西陇化工厂,分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN):天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;甲醛(37%):沈阳联邦试剂厂,分析纯;苯酚:沈阳新兴试剂厂,分析纯;无水乙醇:天津市富宇精细化工有限公司,优级纯.

1.2 HMMC 的合成

以聚苯乙烯微球以及 F127 嵌段共聚物自组装结构为模板,酚醛树脂低聚物为碳前驱体,双模板法合成大孔-介孔分级孔结构的炭材料.单分散聚苯乙烯(PS)微球使用分散聚合法合成^[5],利用重力沉降法^[6]在重力作用下自组装获得 PS 胶体阵列,并以该胶体阵列作为大孔模板.碳源 A 阶酚醛树脂的合成参考 Zhao 等^[7]报道的方法.典型的合成 HMMC 的步骤为:取 20wt% 的酚醛树脂乙醇溶液 4g,与 2.5g Pluronic F127 的乙醇溶液(4.76wt%)通过磁力搅拌混合均匀,之后用该混合物溶液对 PS 胶体模板进行浸渍,浸渍后的混合物静置于培养皿中,在 55℃ 真空干燥以挥发乙醇溶剂进行溶剂蒸发引导的自组装(EISA).溶剂挥发完全后,将混合物在 100℃ 烘箱内处理 24h 使酚醛树脂发生交联.最后在氮气气氛下炭化得到产品 HMMC.炭化升温程序为:

$$20^{\circ}\text{C} \xrightarrow{430\text{min}} 450^{\circ}\text{C} \xrightarrow{180\text{min}} 450^{\circ}\text{C} \xrightarrow{450\text{min}} 900^{\circ}\text{C} \xrightarrow{120\text{min}} 900^{\circ}\text{C}$$

1.3 HMMC 的表征

炭材料的 XRD 测试在 Rigaku D-MAX2400 X

射线衍射仪上进行,测试条件: Cu 靶,工作电压 40kV,工作电流 100mA,小角扫描范围 0.5°~5.0°,广角扫描范围 5°~80°.产品微观形貌的表征在透射电镜(TEM, Philips Tecnai G² 20, 工作电压 200kV)以及扫描电镜(SEM, JEOL JSM-5600LV, 工作电压 15kV)上进行.材料的氮吸脱附等温线用 Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪在 77K 下测定,测试前样品在真空条件下 250℃ 脱气 5h.通过 BET 法计算样品的比表面积,用 BJH 模型计算介孔的孔径分布.

1.4 HMMC 的电化学测试

以泡沫镍为集流体,按 w(炭材料): w(聚四氟乙烯(粘结剂))=19:1 的配比组装成单电极,在 6mol/L 的 KOH 电解质溶液中测试材料的电化学性能.测试环境为三电极体系,制备电极作为工作电极,铂电极和氧化汞电极分别为对电极和参比电极.电化学测试前,将工作电极放入电解质溶液中真空浸渍 24h,确保电解质溶液充分浸润炭材料的孔道.利用电化学工作站 CHI660C 和 Land CT2001A 电池测试系统测试 HMMC 的循环伏安和恒流充放电特性.测试电压范围为-0.6~0.2V.

2 结果与讨论

单分散的 PS 微球通过重力沉降能形成有序的 PS 胶体晶体,其内部三维连通的间隙为碳前驱体的渗入提供了空间;三嵌段共聚物 F127 和酚醛树脂在氢键相互作用下,溶剂挥发的过程中发生 EISA 形成有序介孔体系^[8];A 阶酚醛树脂作为碳源,经简单的热处理可以发生交联聚合转变为不熔的 C 阶^[9],从而保证材料孔结构在炭化过程中的稳定性;模板 PS 和 F127 嵌段共聚物为有机高分子材料,高温炭化过程中发生分解留下孔道.

图 1 为大孔模板 PS 球以及 HMMC 的 SEM 照片.从图 1(a)中可以看出,自组装前的 PS 球的颗粒直径约 1μm,球颗粒排列紧密;从炭化后的材料图片图 1(b)中观察到产品的大孔为三维网状结构,且大孔的尺寸仍为 1μm 左右,这与模板 PS 球的孔径尺寸相对应.可见产品基本复制了自组装模板的结构,且炭化过程孔收缩很小.由于模板的 PS 球之间排列紧密,碳源只能进入到球的间隙中,故得到反复制模板孔结构的产品为连通孔,这种孔的存在能够为大分子的进出提供良好通路.

图 2 为产品 HMMC 的 XRD 图谱,在小角度图谱中,2θ 为 1°附近出现了与二维六方结构(100)晶面对应的较强衍射峰^[7];在广角 XRD 图谱中(图 2

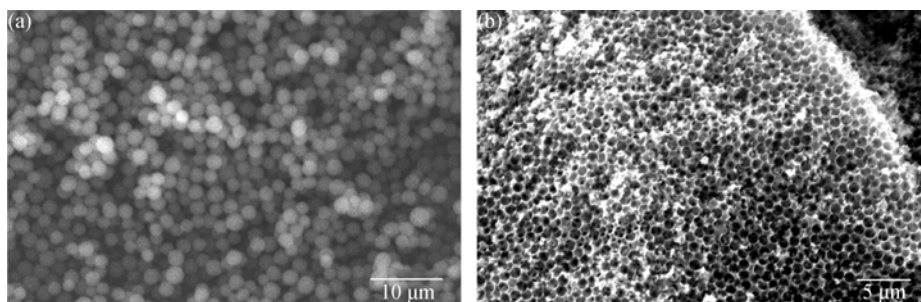


图1 PS球(a)和HMMC(b)的SEM照片

Fig. 1 SEM images of (a) PS beads and (b) HMMC

插图), 在 2θ 为 22° 和 43° 附近对应石墨化结构的 (002) 和 (100) 晶面的衍射峰处存在两个弥散的驼峰, 表明其结构的无序性. 由 Bragg 公式计算层间距 d_{002} 大于理想石墨晶体的层间距, 也说明样品的石墨化程度较低.

用透射电子显微镜(TEM)研究了材料的微观结构形貌. 从图 3 可以看出, HMMC 具有排列有序、孔径均一的介孔结构, 这与 XRD 的结果相互印证. 炭材料的孔径约为 5 nm, 孔壁厚度约为 8 nm. 在材

料的制备中, 酚醛树脂和 F127 的混合物存在于 PS 球间隙, EISA 过程发生在 PS 颗粒表面, 炭化后 PS 球去除形成大孔, 而形成的有序介孔出现在大孔孔壁位置, 从而得到具有有序介孔孔壁的大孔材料.

材料的孔隙结构不同将导致不同类型的吸附等温线. 图 4(a) 为 HMMC 的氮气吸附-脱附等温线, 由图 4(a) 可以看出, 材料表现出典型的 IV 型等温线, 在相对压力为 0.4~0.7 之间有一明显的滞后环, 这是典型的介孔结构材料的吸附特征. 而在较低(0.4~

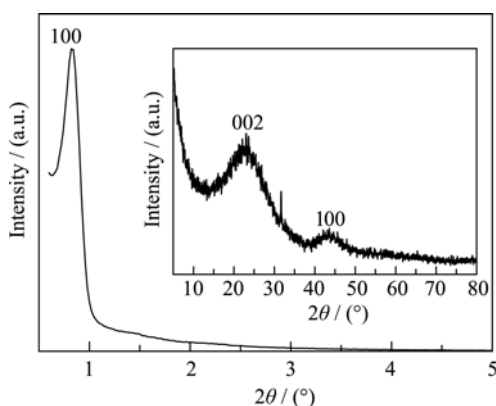


图2 HMMC 的 XRD 图谱

Fig. 2 Small and wide angle (insert) XRD patterns of HMMC

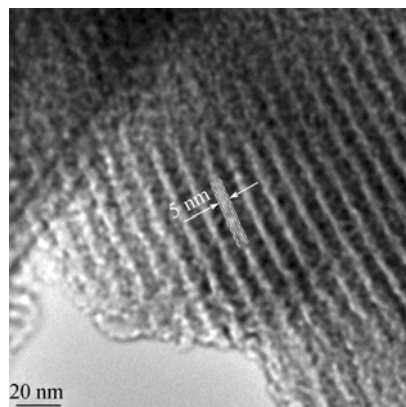
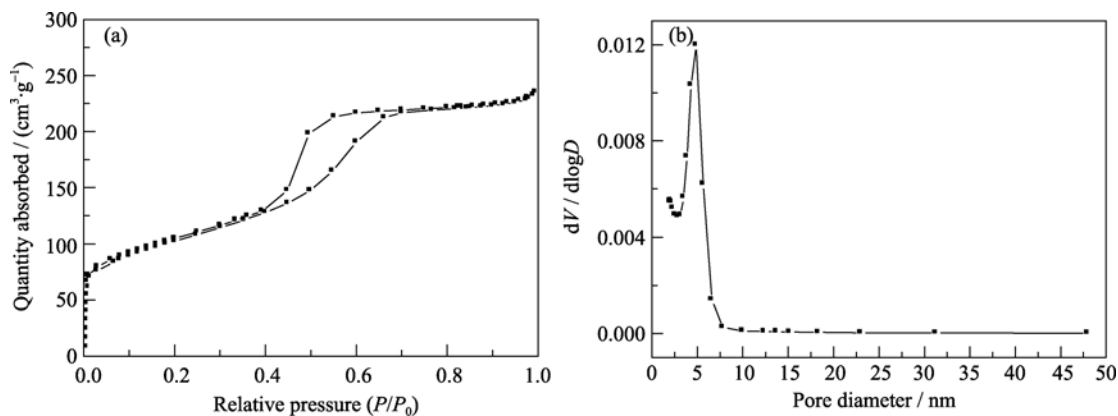


图3 HMMC 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of HMMC

图4 HMMC 的 N_2 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curve (b) of HMMC

0.7)和较高(>0.95)的相对压力下的较窄区间内,都可以观察到氮气吸附量的阶跃增加,表明存在两种尺寸的孔.从吸附分支得到的 BJH 孔径分布曲线图 4(b)可以看出材料介孔孔径集中在 5nm 左右,呈单分布,这与 TEM 照片中显示的孔径信息相印证;计算得到的 BET 比表面积和孔容分别为 $353.8\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.36\text{cm}^3/\text{g}$.

电化学电容器电极材料的电化学性能的优异与否与材料本身孔尺寸、结构以及其结晶状态等相关^[10-12]. HMMC 材料具有较大的比表面积以及大孔-介孔分级孔结构,其三维连通的大孔内部空间可以在电解质溶液进入后形成离子缓冲区域,减少离子的扩散距离;介孔孔壁有利于减少电解质离子的传输阻力,为离子的进出提供低阻通路^[13]. 针对 HMMC 这种优良的孔结构特性,利用三电极系统对材料进行了电化学性能测试. 图 5 是材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线,由图可见循环伏安曲线表现出很好的可逆性,且曲线在各扫描速率下均呈准矩形,说明样品较好的双电层性质. 图 6 为样品

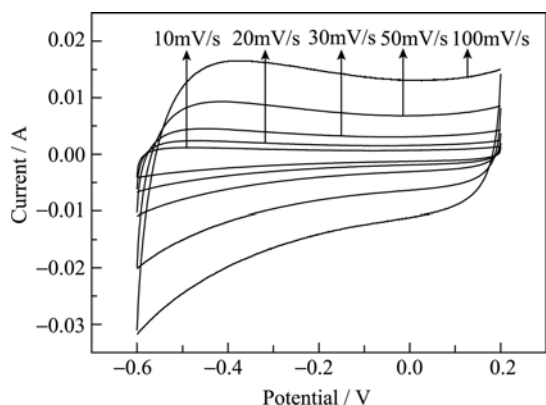


图 5 HMMC 在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of HMMC at sweep rates of 100, 50, 30, 20, and 10mV/s

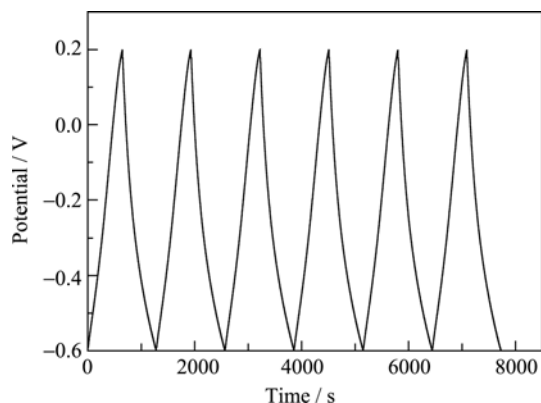


图 6 HMMC 在 50mA/g 电流密度下的计时电位曲线

Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge curves measured at a constant current density of 50 mA/g of supercapacitor device fabricated from HMMC

在 50mA/g 电流密度下的充放电曲线,从放电曲线斜率计算得到材料的质量比电容为 40F/g.

3 结论

以 A 阶酚醛树脂为碳源, PS 微球为大孔模板, F127 自组装结构为介孔模板, 双模板法合成了大孔-介孔分级孔结构炭. 所得炭材料很好复制了两种模板的孔结构: 大孔为 $1\mu\text{m}$ 孔径的三维连通结构, 介孔为有序二维结构, 孔径集中在 5nm 左右. BET 比表面积为 $353.8\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.36\text{cm}^3/\text{g}$. 材料作为电化学超级电容器的电极表现出较好的电化学特性, 在电解质为 6mol/L 的 KOH 溶液的三电极体系中, 50mA/g 的电流密度时放电质量比电容为 40F/g.

参考文献:

- [1] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.*, 2006, **18(16)**: 2073-2094.
- [2] Taguchi A, Smatt J H, Linden M. Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity. *Adv. Mater.*, 2003, **15(14)**: 1209-1211.
- [3] Chai G S, Shin I S, Yu J S. Synthesis of ordered, uniform, macroporous carbons with mesoporous walls templated by aggregates of polystyrene spheres and silica particles for use as catalyst supports in direct methanol fuel cells. *Adv. Mater.*, 2004, **16(22)**: 2057-2061.
- [4] Xue C F, Tu B, Zhao D Y. Facile fabrication of hierarchically porous carbonaceous monoliths with ordered mesostructure via an organic self-assembly. *Nano Res.*, 2009, **2(3)**: 242-253.
- [5] Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, *et al.* Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1986, **24(11)**: 2995-3007.
- [6] 杨卫亚, 郑经堂, 谭树成, 等. 聚苯乙烯胶晶模板法制备三维有序大孔 SiO_2 材料. 硅酸盐通报, 2006, **25(3)**: 181-184.
- [7] Meng Y, Gu D, Zhang F Q, *et al.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44(43)**: 7053-7059.
- [8] Wan Y, Yang H F, Zhao D Y. "Host-guest" chemistry in the synthesis of ordered nonsiliceous mesoporous materials. *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39(7)**: 423-432.
- [9] 孟 岩. 有序的有机高分子介孔材料的合成与结构. 上海: 复旦大学博士论文, 2006.
- [10] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater.*, 2008, **7(11)**: 845-854.
- [11] 戴贵平, 刘 敏, 王茂章, 等. 电化学电容器中炭电极的研究及开发 I. 电化学电容器. 新型炭材料, 2002, **17(1)**: 71-79.
- [12] 王晓峰, 王大志, 梁 吉(WANG Xiao-Feng, *et al.*) 碳基电化学双层电容器及复合电源系统的研制. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2002, **17(6)**: 1167-1173.
- [13] Wang D W, Li F, Liu M, *et al.* 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2008, **47(2)**: 373-376.