

# 介孔碳微球的氢醌改性及电容性能研究

高秀丽<sup>1,2</sup>, 王丹丹<sup>1</sup>, 李硕<sup>1</sup>, 邢伟<sup>1</sup>, 阎子峰<sup>2</sup>

(中国石油大学(华东) 1. 理学院; 2. 化学工程学院, 国家重质油重点实验室, 青岛 266580)

**摘要:** 由于纯碳材料单一的双电层储能机理, 其比电容较低, 而赝电容材料可利用法拉第反应进行能量存储, 可以获得较高的比电容。作者利用软模板法制备出具有三维有序结构的介孔碳微球, 然后采用水热法制备氢醌改性的介孔碳微球。循环伏安和恒流充放电测试表明, 氢醌改性使得介孔碳微球不仅具有双电层电容, 而且具有赝电容。负载 10wt% 氢醌的介孔碳微球具有最大的比电容值, 当电流密度为 0.5 A/g 时, 其比电容值高达 285 F/g; 当电流密度增大到 10 A/g 时, 其比电容值仍高达 212 F/g, 表现出优异的倍率特性。这主要归因于氢醌以 $\pi$ - $\pi$ 堆叠方式负载在碳质介孔表面, 不仅提供了额外的赝电容, 而且提高了碳材料在水系电解液中的倍率特性。

**关键词:** 介孔碳; 氢醌; 赝电容; 超级电容器

中图分类号: TM53 文献标识码: A

## Hydroquinone-modified Mesoporous Carbon Nanospheres with Excellent Capacitive Performance

GAO Xiu-Li<sup>1,2</sup>, WANG Dan-Dan<sup>1</sup>, LI Shuo<sup>1</sup>, XING Wei<sup>1</sup>, YAN Zi-Feng<sup>2</sup>

(1. School of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. School of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Pure carbon materials store energy mainly by the electric double-layer mechanism, resulting in their low specific capacitance. However, pseudocapacitive materials can store energy through faradaic reactions, leading to drastically improved specific capacitance. Herein, mesoporous carbon nanospheres with 3D ordered pore symmetry were synthesized by soft template method. Then, the hydroquinone (HQ) was used to modify mesoporous carbon nanospheres by hydrothermal method. As demonstrated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests, HQ modified carbon nanospheres show both electric double layer capacitance and pseudocapacitance. Carbon nanospheres with 10wt% HQ loading possess the highest specific capacitance of 285 F/g at the current density of 0.5 A/g and 212 F/g at 10 A/g, exhibiting excellent rate performance. This should be ascribed to the HQ molecules adsorbed on carbonaceous mesopore surface by  $\pi$ - $\pi$  interactions, which not only provide extra pseudocapacitance, but also improve the rate performance of carbons in aqueous electrolyte.

**Key words:** mesoporous carbon; hydroquinone; pseudocapacitance; supercapacitor

超级电容器是一种新型储能器件, 具有功率密度大、循环寿命长等特点, 引起了人们的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。

根据储能机理, 超级电容器电极材料可分为两类: 一类是以碳基材料为代表的基于双电层储能机制的

收稿日期: 2017-03-23; 收到修改稿日期: 2017-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(21476264); 泰山学者青年专家计划(tsqn20161017); 中央高校基础研究经费(15CX05029A) National Natural Science Foundation of China (21476264); Taishan Scholar Foundation (tsqn20161017); Fundamental Research Funds for the Central Universities (15CX05029A)

作者简介: 高秀丽(1977-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: xlgao@upc.edu.cn

通讯作者: 邢伟, 教授. E-mail: xingwei@upc.edu.cn; 阎子峰, 教授. E-mail: zfyancat@upc.edu.cn

电极材料<sup>[7-8]</sup>,具有导电性好、速率性能优异和循环寿命长等优点;另一类是赝电容电极材料,主要包括过渡金属氧化物和导电聚合物等,此类电极材料可以在其表面及体相的准二维空间发生可逆的氧化还原反应而产生大量的赝电容<sup>[9-10]</sup>,具有比电容值高的优势。如果将赝电容材料引入到碳材料中就可以把两种储能机理的优点结合起来,从而有效提高其电容性能。因此,很多研究人员致力于制备复合电极材料,如碳-过渡金属氧化物<sup>[11-12]</sup>以及碳-导电聚合物复合材料<sup>[13-14]</sup>。

此外,一些有机分子具有可逆的氧化还原电对,也能够产生赝电容。研究表明,具有氧化还原活性的醌类分子(如氢醌)可以被引入到碳基材料中,从而提高碳基电极材料的比电容<sup>[15-16]</sup>。

本工作利用软模板法,以低阶酚醛树脂为碳前驱体,三嵌段两亲共聚物 F127 为结构导向剂,制备出具有三维孔系结构的介孔碳微球。然后,再以氢醌分子改性介孔碳微球,并研究其电容性能。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

苯酚,甲醛(37%),氢醌(对苯二酚 HQ),无水乙醇,硫酸,氢氧化钠,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;三嵌段共聚物表面活性剂 F127 (M=12,000 g/mol),购于 Sigma-Aldrich;去离子水,自制。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 低分子量酚醛树脂前驱体的制备

可溶的低分子量酚醛树脂前驱体由苯酚和甲醛溶液通过水溶液聚合方法制备。典型的制备过程<sup>[17]</sup>如下:首先取 0.6 g 苯酚(6.38 mmol)装于三口烧瓶内,置于 40℃磁力搅拌恒温水浴;待苯酚融化后,缓慢滴加 15 mL NaOH 溶液(0.1 mol/L),搅拌均匀后,缓慢滴加 2.1 mL 甲醛溶液(37%,含 0.78 g 甲醛),将水浴温度调至 70℃,继续搅拌 30 min,自然冷却至室温,得到粉色溶液即为低分子量酚醛树脂前驱体。

#### 1.2.2 介孔碳微球的制备

介孔碳微球由酚醛树脂与 F127 胶束通过水热自组装得到,制备过程如下:将 0.96 g F127 加入 15 mL 去离子水中,搅拌至完全溶解,然后将溶液缓慢滴加到上述低分子量酚醛树脂溶液中,搅拌 5 min 使其形成均一的混合溶液,水浴升温至 70℃,持续搅拌 2 h。然后将 50 mL 的去离子水加入到混合物中,继续搅拌 10 h 后,冷却至室温,得到约 80 mL

的酚醛树脂-F127 胶束。取 12.5 mL 胶束转移到 100 mL 水热反应釜中,用 37.5 mL 去离子水稀释,然后在 180℃恒温 4 h,冷却后过滤得到固体产物,用乙醇洗涤产物 3 次,置于 40℃真空干燥箱中烘 12 h 后,得到黄色固体产物。

将得到的黄色固体产物置入程序升温管式炉内,在氮气保护下碳化得到样品。碳化过程分两步进行:首先从室温加热到 420℃,升温速率为 2℃/min,在 420℃恒温 30 min,以去除 F127 模板;然后,继续升温至 800℃,升温速率为 5℃/min,800℃恒温 90 min,使样品碳化。经去离子水洗涤和干燥后得到介孔碳微球样品,命名为 MCNS。

#### 1.2.3 介孔碳微球的氢醌改性

采用物理吸附法将氢醌负载于介孔碳微球孔道内。首先将一定量的 HQ 加入到 40 mL 无水乙醇中,然后在磁力搅拌下加入 0.05 g MCNS,室温磁力搅拌 5 h 后,在 40℃烘干该混合溶液。干燥的样品即为氢醌改性后的介孔碳微球,记作 HQX/MCNS, X 表示氢醌与介孔碳微球的质量百分比( $X=m_{\text{HQ}}/m_{\text{MCNS}}\times 100$ )。

### 1.3 材料的结构表征

采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 M 全自动微孔分析仪在液氮温度(77.3 K)下测定材料的比表面积和孔结构分布。由 Sirion 200(FEI, 荷兰)场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。介孔结构由高分辨透射电子显微镜(JEM-2100, 日本)测得。

### 1.4 电极的制备

将电极材料(95%)与聚四氟乙烯(PTFE, 5%)乳液混合均匀后,均匀涂于面积为 1 cm<sup>2</sup>的钛网上,在 300 kg/cm<sup>2</sup>的压力下压制成电极片。每个工作电极含有 2 mg 左右的电极材料。

### 1.5 电化学电容性能测试

在 CHI660D(上海辰华)电化学工作站上测试材料的电化学电容性能,采用三电极体系,以介孔碳微球为工作电极,金属铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。在 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中进行循环伏安、计时电位及交流阻抗测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 介孔碳微球的形貌及结构

图 1 为介孔碳微球 MCNS 的 SEM 照片,从图 1 可以看出 MCNS 为球形颗粒,直径在 50~100 nm。

图 2 为 MCNS 的高分辨透射电子显微镜照片,可以清晰地看到 MCNS 内部存在大量的介孔。

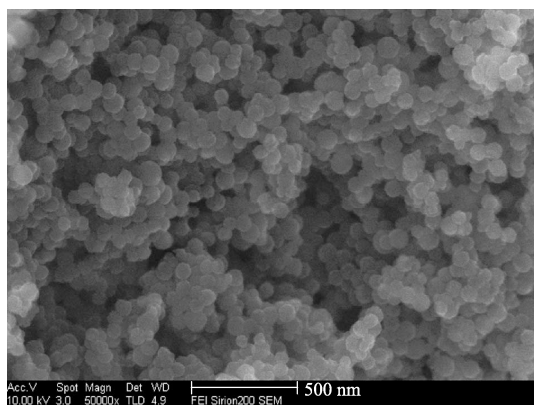


图 1 MCNS 的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM image of MCNS

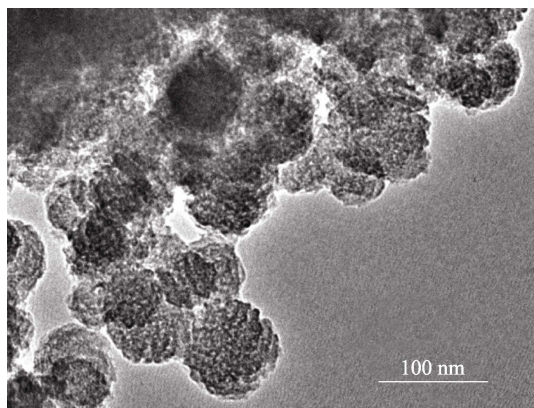


图 2 MCNS 的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM image of MCNS

图 3 为 MCNS 的氮气吸附-脱附等温线, 插图为 MCNS 的 BJH 孔径分布图。从图 3 可以看出, MCNS 吸附-脱附曲线为 I 型和 IV 型混合的等温线, 说明介孔碳微球 MCNS 具有微孔和介孔结构, 在高相对压力下 MCNS 的等温线具有  $H_1$  型滞后回环, 对应于球形颗粒之间的堆积孔。孔径分布可由氮气吸附等温线脱附分支数据采用 BJH 法计算求得, 由图 3

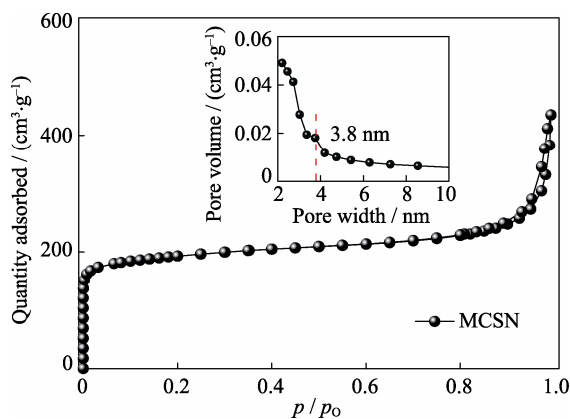


图 3 MCNS 的  $N_2$  吸附脱附等温线和孔分布图(插图)  
Fig. 3 Nitrogen sorption isotherms of MCNS and pore size distributions of MCNS (inset)

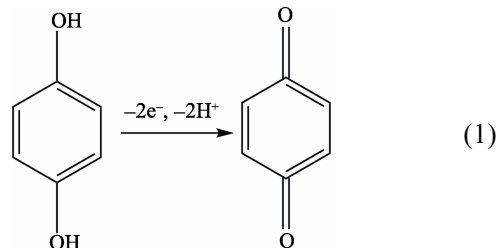
插图可知, 介孔碳微球内部介孔的最可几孔径为 3.8 nm。MCNS 的 BET 比表面积和介孔比表面积分别为 600 和 409  $m^2/g$ , MCNS 的总孔容为 0.67  $cm^3/g$ , 介孔孔容占总孔容的 69%。较大的孔容和比表面积将为氢醌的负载提供合适场所。

## 2.2 电极材料的电容性能分析

### 2.2.1 循环伏安特性分析

用循环伏安法对氢醌改性前后介孔碳微球的电容特性进行了测试。图 4 为电极材料在 1 mol/L 的  $H_2SO_4$  电解液中的循环伏安曲线。

MCNS 电极的循环伏安曲线呈准矩形, 表明它具有良好的电容特性, 这主要归因于其开放的介孔结构。然而, 氢醌改性后介孔碳微球的循环伏安曲线有两个对称的氧化峰和还原峰, 说明电容除了由双电层提供外, 还由法拉第赝电容提供, 即氢醌改性的介孔碳微球在充放电的过程中发生了法拉第反应。该反应可表示为反应式(1):



氢醌在充电过程中氧化生成苯醌, 在放电过程中再由苯醌转化为氢醌。 $\pi$ - $\pi$ 堆叠<sup>[18]</sup>作用使得氢醌的苯环吸附到介孔碳微球的表面。 $\pi$ - $\pi$ 作用有利于苯环与介孔碳微球处于相互平行的结构取向, 降低电子的传输阻力。此外, MCNS 具有较大的介孔尺寸, 负载 HQ 分子后, 电解液中的质子仍然可以在介孔孔道内快速传输, 使得碳表面的氢醌分子能够发生快速可逆的氧化还原反应。从图 4 还可以看出, 当 HQ 载量从 5% 增加到 10% 时, 氧化还原峰的强度明显

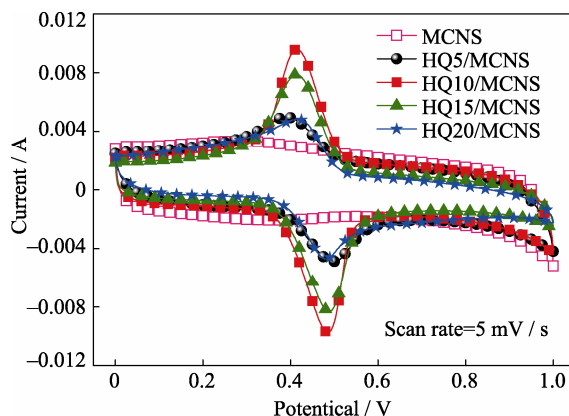


图 4 扫描速率为 5 mV/s 时的循环伏安曲线  
Fig. 4 Cyclic voltammograms of samples at a scan rate of 5 mV/s

增强, HQ5/MCNS 及 HQ10/MCNS 的峰距分别为 100 和 66 mV, 表明氧化还原反应的过电势较低, 电子在氢醌和介孔碳微球之间电荷传递阻力较小。继续提高 HQ 载量到 20% 时, 氧化还原峰的强度逐渐变弱, 可能是因为氢醌过量导致部分介孔孔道堵塞所致。这说明 HQ 载量不是越多越好, 载量为 10% 时能提供较大的赝电容, HQ 和 MCNS 之间能发挥更好的协同作用。

### 2.2.2 恒流充放电特性分析

恒流充放电法是测试电极材料电容量的常用方法。从图 5 可以看出, 介孔碳微球 MCNS 的充放电曲线接近标准的等腰三角形, 说明其具有较好的双电层电容特性。但是, 氢醌改性的介孔碳微球在 0.4~0.5 V 之间有一对明显的充放电电势平台, 说明其具有双电层电容和法拉第赝电容相结合的储能机制。这个结果与循环伏安测试相一致。电极材料的比电容可以通过放电曲线, 利用公式(2)计算求得<sup>[3]</sup>:

$$C = I \Delta t / m \Delta V \quad (2)$$

其中,  $I$  是放电电流,  $\Delta t$  是放电时间,  $m$  是活性材料的质量,  $\Delta V$  是放电过程的电压降。经计算, 电极材料 MCNS、HQ5/MCNS、HQ10/MCNS、HQ15/MCNS 和 HQ20/MCNS 在 1 A/g 电流密度下, 比电容分别为 243、233、262、208 及 188 F/g。HQ 分子的尺寸约为 0.52 nm, 明显小于碳微球的介孔孔径, HQ 分子能够进入介孔碳微球大部分的介孔孔隙, 但 HQ 的负载会不可避免地堵塞部分的微孔。因此, 当 HQ 载量为 5wt% 时, HQ 分子会堵塞 MCNS 中尺寸较小的微孔, 造成双电层电容的部分损失。同时, 负载的 HQ 所提供的赝电容还不能抵偿双电层电容的损失, 因此 HQ5/MCNS 的比电容值比纯 MCNS 略有下降。当 HQ 载量增加到 10wt% 时, HQ 贡献的赝电容明显超出微孔堵塞导致的双电层电容的损失, 因此 HQ10/MCNS 的比电容值较纯 MCNS 有明显提高。但是, 继续提高 HQ 载量到 15wt% 及 20wt% 时, 不仅微孔被堵塞, 一部分介孔也会被堵塞, 此时载量越大, 比电容值下降就越多。综上所述, 当 HQ 载量为 10wt% 时, 介孔碳微球的比电容相比纯 MCNS 显著提高, 说明 HQ 的最佳负载量为 10wt%。

图 6 为在不同电流密度下电极材料的比电容和保持率。当电流密度从 0.5 增大到 10 A/g, MCNS 的比电容从 275 下降到 173 F/g, 电容保持率为 63%。同样地, HQ5/MCNS、HQ10/MCNS、HQ15/MCNS、HQ20/MCNS 的保持率分别为 44%、75%、71%、49%。值得一提的是, HQ 载量为 10wt% 时, HQ10/MCNS 电极不仅在电流密度为 0.5 A/g 下, 比电容

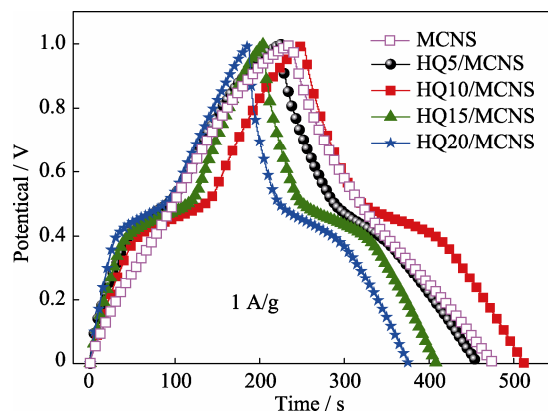


图 5 电流密度为 1 A/g 时的计时电位

Fig. 5 Galvanostatic charge-discharge curves of samples at a current density of 1 A/g

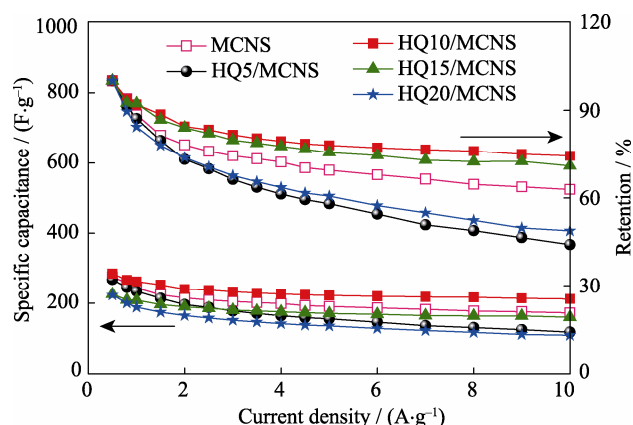


图 6 不同电流密度下样品的比电容和保持率

Fig. 6 Specific capacitances and retention ratios of samples at different current densities

值高达 285 F/g, 而且在电流密度为 10 A/g 下, 比电容值也高达 212 F/g, 具有最高的比电容保持率 (75%), 说明 HQ10/MCNS 具有最优的速率特性。这也表明氢醌以  $\pi$ - $\pi$  堆叠方式负载在碳质介孔表面, 有利于提高碳材料在水系电解液中的倍率特性<sup>[19]</sup>。

### 2.2.3 交流阻抗特性

电化学交流阻抗测试的频率范围为 100 kHz~0.01 Hz, 图 7 为 MCNS 及 HQ/MCNS 的交流阻抗谱图。从图 7 插图中可以看出每个电极在高频区都有一个半圆。半圆的直径反映电极和电解液界面上电荷转移阻力<sup>[1]</sup>。由图 7 可知, MCNS 和 HQX/MCNS 的半圆弧直径都比较小, 表明这些材料的电荷转移内阻都较小, 这是由于 HQ 可以在介孔表面发生快速法拉第反应所致。在低频区, 阻抗谱图表现为一条直线, 直线越接近垂直 X 轴, 代表电极材料的电容特性越好<sup>[2]</sup>。相比之下, HQ10/MCNS 具有一条最接近垂直横轴的直线, 说明其电容特性最佳。然而, HQ20/MCNS 由于其介孔孔道被氢醌分子部分堵塞, 导致离子扩散阻力增加, 其电容特性最差。



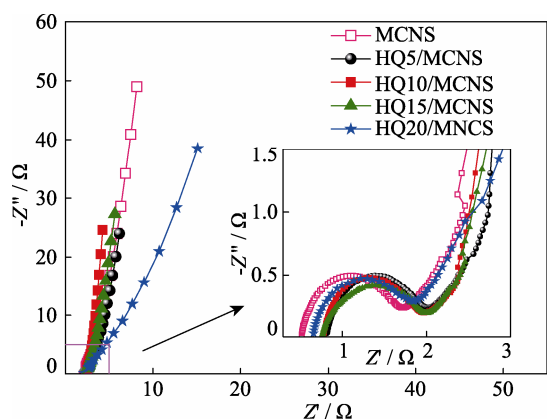


图 7 样品的交流阻抗谱图, 插图为高频区放大图

Fig. 7 Nyquist plots with the enlarged view of the high-frequency region in the inset for the samples

### 3 结论

采用水热法将 HQ 分子负载在介孔碳微球上, 研究了 HQX/MCNS 的电化学电容性能。研究表明, 经 HQ 改性后, 介孔碳微球的比电容得到了明显提高, 但 HQ 载量不是越多越好, 其载量为 10wt% 时, HQ 和 MCNS 之间能发挥最佳协同效应。在电流密度为 0.5 A/g 下, HQ10/MCNS 的比电容高达 285 F/g, 而且在电流密度为 10 A/g 下, 比电容值高达 212 F/g, 具有很高的比电容保持率(75%), 说明 HQ 以  $\pi$ - $\pi$  堆叠方式负载在碳质介孔表面, 有利于提高碳材料在水系电解液中的倍率特性。

### 参考文献:

- [1] YU Z N, TETARD L, ZHAI L, *et al.* Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(3): 702–730.
- [2] CHEN S, XING W, DUAN J J, *et al.* Nanostructured morphology control for efficient supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(9): 2941–2954.
- [3] GAO X L, XING W, ZHOU J, *et al.* Superior capacitive performance of active carbons derived from enteromorpha prolifera. *Electrochimica Acta*, 2014, **133**: 459–466.
- [4] ZHOU J, LI Z, XING W, *et al.* A new approach to tuning carbon ultramicropore size at sub-angstrom level for maximizing specific capacitance and CO<sub>2</sub> uptake. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(44): 7955–7964.
- [5] KANG G Y, CHEN Y, LI J J, *et al.* Comparison on structure and electrochemical performances of NiAl-LDH, CoAl-LDH and Ni-CoAl-LDH. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(11): 1230–1236.
- [6] WANG C F, LU S, CHEN H L, *et al.* One-pot synthesis and application in asymmetric supercapacitors of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@RGO nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(6): 581–587.
- [7] SUN L, TIAN C G, LI M T, *et al.* From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(21): 6462–6470.
- [8] LI X J, XING W, ZHOU J, *et al.* Excellent capacitive performance of a three-dimensional hierarchical porous graphene/carbon composite with a super high surface area. *Chemistry-A European Journal*, 2014, **20**(41): 13314–13320.
- [9] TANG H, WANG J, YIN H, *et al.* Growth of polypyrrole ultrathin films on MoS<sub>2</sub> monolayers as high-performance supercapacitor electrodes. *Advanced Materials*, 2015, **27**(6): 1117–1123.
- [10] GAO P, METZ P, HEY T, *et al.* The critical role of point defects in improving the specific capacitance of delta-MnO<sub>2</sub> nanosheets. *Nature Communications*, 2017, **8**: 14559.
- [11] MENG W, CHEN W, ZHAO L, *et al.* Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon composite electrode material prepared from metal-organic framework template and effect of temperature on its capacitance. *Nano Energy*, 2014, **8**: 133–140.
- [12] YANG J, DUAN X, GUO W, *et al.* Electrochemical performances investigation of NiS/RGO composite as electrode material for supercapacitors. *Nano Energy*, 2014, **5**: 74–81.
- [13] WU J, ZHANG Q, ZHOU A, *et al.* Phase-separated polyaniline/graphene composite electrodes for high-rate electrochemical supercapacitors. *Advanced Materials*, 2016, **28**(46): 10211–10216.
- [14] LI L, PENG S, CHEN H, *et al.* Polypyrrole-coated hierarchical porous composites nanoarchitectures for advanced solid-state flexible hybrid devices. *Nano Energy*, 2016, **19**: 307–317.
- [15] COMTE A L, BROUSSE T, BÉLANGER D, *et al.* Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 2014, **137**: 447–453.
- [16] FRACKOWIAK E, MELLER M, MENZEL J, *et al.* Redox-active electrolyte for supercapacitor application. *Faraday Discussions*, 2014, **172**: 179–198.
- [17] LI M, DING J, XUE J M. Mesoporous carbon decorated graphene as an efficient electrode material for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(25): 7469–7476.
- [18] XU Y X, LIN Z Y, HUANG X Q, *et al.* Functionalized graphene hydrogel-based high-performance supercapacitors. *Advanced Materials*, 2013, **25**(40): 5779–5784.
- [19] ZHOU J, XING W, ZHUO S, *et al.* Capacitive performance of ordered mesoporous carbons with tunable porous texture in ionic liquid electrolytes. *Solid State Sciences*, 2011, **13**(11): 2000–2006.