

文章编号:1674-2974(2016)12-0093-05

基于花瓣球形聚苯胺制备多孔炭的研究^{*}

钟文斌[†], 郑梦柯

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以花瓣球形的聚苯胺(PANI)为前驱体,经炭化和KOH活化制备出球形结构的多孔炭.采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、低温N₂吸附脱附、X射线衍射(XRD)以及X射线光电子能谱(XPS)等分析手段对多孔炭的形貌、结构和元素组成进行表征,并探讨了炭化温度对多孔炭电化学性能的影响.结果表明:炭化和活化温度分别为750℃和850℃时,获得的多孔炭为直径约2 μm的球形粒子,其比表面积高达2 496.6 m²/g,并具有合适的多级孔结构分布.当电流密度为0.5 A/g时,合成的多孔炭比电容值高达247 F/g;当电流密度增大到20 A/g时,比电容量仍有182 F/g,表现出优良的倍率性能;在电流密度为10 A/g的条件下,经1 000次恒电流充放电循环后,其比电容量保持率为102%.

关键词:多孔炭;聚苯胺;花瓣球形;超级电容器

中图分类号:O631

文献标识码:A

Study on Porous Carbon Derived from Petal-spherical Polyaniline

ZHONG Wen-bin[†], ZHENG Meng-ke

(College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: Porous spherical carbon was prepared by using petal-spherical polyaniline (PANI) as a precursor through carbonization and activation with KOH. The morphology, structure and surface chemical composition were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The influence of carbonization temperature on electrochemical performance of porous carbon was also investigated. For the obtained spherical particle with the small diameter of about 2 μm, large specific surface area was up to 2 496.6 m²/g, and some optimized porous was also distributed at the carbonization temperature of 750 °C and activation temperature 850 °C. Meanwhile, the synthesized porous carbon exhibited a high specific capacitance up to 247 F/g at 0.5 A/g, and 182 F/g even at a high current density of 20 A/g, which indicated good rate capability. Moreover, 102% of the initial specific capacitance was retained after 1 000 cycles at a high current density of 10 A/g.

Key words: porous carbon; polyaniline; petal-spherical morphology; supercapacitors

^{*} 收稿日期:2016-03-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273061,51473049),National Natural Science Foundation of China(51273061, 51473049)

作者简介:钟文斌(1969-),男,湖南益阳人,湖南大学副教授,博士

[†] 通讯联系人, E-mail: wenbinzhong@163.com

双电层电容器作为一种储能元件,因其具有高功率密度、长循环寿命以及快速充放电等特性,在电动汽车、不间断能源装置、数字通讯系统、高功率装置等众多领域具有广泛的应用^[1]. 电极材料是决定电容器性能的关键因素之一. 多孔炭材料具有高比表面积、高电导率、优异的物理化学稳定性和较低的成本等特性,因而成为双电层电容器最常用的电极材料^[2-3]. 通常,多孔炭材料由富含碳的有机前驱体(如咖啡壳、沥青、酚醛树脂等)经物理或化学活化法制备而得^[2-4]. 在众多前驱体中,PANI因制备方法简便、环境稳定性好、掺杂机理简单、成本低廉等优点而成为制备多孔炭材料常用的前驱体之一.

众所周知,多孔炭作为双电层电容器的电极材料,是利用多孔炭电极/电解液的界面双电层来进行储能的. 因此,多孔炭材料的比表面积是控制电极材料电化学性能的重要因素之一. 在当前以 PANI 为前驱体制备多孔炭材料的研究中,得到的多孔炭多为无规整形貌的块体^[5-6]. 相关研究^[7]表明:当多孔炭材料的粒径大于 5 μm 时,电解液离子的扩散路径较长,导致电解液无法完全浸润材料内部而不能有效地利用其比表面积,从而使其电化学性能较低. 综上所述:若粒径较小、形貌规整的多孔炭含较大的比表面积,则该电极材料具有较好的电化学性能.

基于以上探讨,本文采用了花瓣球形的 PANI 作为前驱体,经过炭化及 KOH 活化后,成功地制备了具有前驱体尺寸的约 2 μm 大小的多孔炭球形粒子;另外,此多孔炭球的比表面积高达 2 496.6 m^2/g ,因而希望合成的多孔炭球形粒子具有优异的电化学性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

苯胺,AR级,国药集团化学试剂有限公司,经减压蒸馏后使用; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR级,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;过硫酸铵(APS), AR级,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;KOH, AR级,天津市恒兴化学试剂制造有限公司.

1.2 多孔炭的制备

样品的制备过程如下:将 0.28 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60 mL 去离子水中,在搅拌条件下,将 3.4 mL 苯胺滴加到上述溶液中,搅拌 30 min 后于冰水浴中再搅拌 2 h,在继续搅拌的条件下加入 15 mL 含 4.28 g APS 的水溶液,30 s 后停止搅拌,保持反应 24 h. 将产物用去离子水抽滤洗涤至滤液为无色后,于 40 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥后得到花瓣球形前驱体 PA-

NI. 在氮气保护下,将一定量的 PANI 以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 750 $^\circ\text{C}$,保温 2 h 后得到炭化样品. 将炭化样品与质量分数为 50% 的 KOH 水溶液充分混合(炭化样/KOH 质量比为 1:4),在 90 $^\circ\text{C}$ 下烘干,再于氮气保护下,以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 850 $^\circ\text{C}$,保温 2 h,随后用 1 mol/L HCl 和去离子水抽滤洗涤至滤液近中性并在 90 $^\circ\text{C}$ 下烘干得到多孔炭样品,标记为 ACP 750.

ACP 700, ACP 800 的制备过程与标准样品相同,仅将炭化过程的焙烧温度改为 700 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$.

1.3 材料的表征和电化学测试

1.3.1 材料的结构表征

使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司),JEM-3010 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察材料的形貌;用 ASAP2020 气体吸附分析仪(美国 Micrometrics 公司)在低温 77 K 下采用 N_2 作为吸附介质,对材料的比表面积和孔径分布进行表征;采用 D8-Advance X 射线衍射仪(德国 Siemens 公司)对材料进行 XRD 分析;利用 250 Xi X 射线光电子能谱分析仪(美国 Thermo Scientific 公司)表征材料的元素组成.

1.3.2 材料的电化学性能测试

采用 CHI660c 电化学工作站(上海辰华责任有限公司)表征材料的电化学性能.

1.3.2.1 超级电容器工作电极的制备

将质量比为 8:1:1 的多孔炭粉末、15% (质量分数) 聚四氟乙烯乳液和乙炔黑混合均匀后,均匀涂覆在不锈钢集流体(1 cm \times 1 cm)上,并于 15 MPa 压力下压片后烘干,用 1 mol/L H_2SO_4 浸泡 12 h.

1.3.2.2 电化学性能测试及质量比电容的计算

使用铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,与工作电极构成三电极体系,以 1 mol/L H_2SO_4 作为电解质,在窗口电压为 -0.2~0.8 V 范围内测试样品的电化学性能. 用恒电流充放电(GCD)、循环伏安法(CV)和交流阻抗(EIS)来表征电极的电化学性能.

采用 GCD 法^[8-9] 计算电容器的质量比电容量 ($C_g, \text{F/g}$), 计算公式如下:

$$C_g = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式中: I 为充放电电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为活性物质的质量, g; ΔV 为放电电压变化量, V.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

所制备样品的 SEM 和 TEM 图片如图 1 所示.

图 1(a) 为前驱体 PANI 的 SEM 照片, 从图中可以看到, PANI 为片状结构构成的花瓣球, 球大小均匀, 球径约为 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$; 此外, 从图中可观察到球的表面有孔的存在, 说明形成的花瓣球形可能为空心球结构, PANI 的 TEM 图(图 1(b)) 进一步证实了上述结构特点. 图 1(c) 是多孔炭样品 ACP 750 的 SEM 图, 对比图 1(a) 发现, 制备出的多孔炭材料基本保持了前驱体的球形形貌, 其大小较 PANI 球稍有减小, 这可能是因为前驱体 PANI 在炭化及活化过程中释放出了诸如 H, N, O 的非碳元素而使得球体缩小^[10], 这种直径较小的球形粒子会使得其内部的孔洞长度较短, 从而一方面有利于电解液浸润到所有的孔表面以提高材料的比电容值, 另一方面缩短了电解液离子的扩散路径而使材料具备较好的倍率性能^[7]; 此外, 由图 1(c) 还看到, 球形粒子在炭化及活化的过程中因熔融而粘连并形成了一些大孔结构. 通过高分辨 TEM, 可进一步探究 ACP 750 样品内部的孔结构, 从图 1(d) 中可清晰地看到 ACP 750 样品中含有丰富的微孔及介孔结构. 以上讨论表明: 本文以花瓣球形 PANI 为前驱体, 通过炭化和 KOH 活化有效地制备出了规整且粒径较小的球形粒子的多孔炭材料.

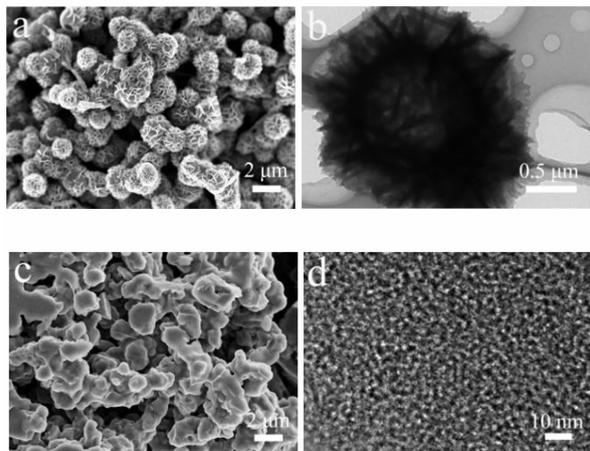


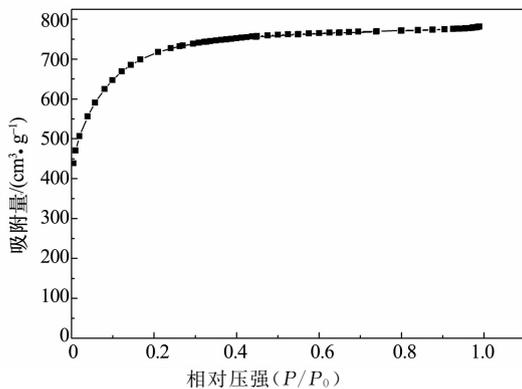
图 1 PANI 的 SEM 图(a)和 TEM 图(b);
ACP 750 的 SEM 图(c)和 TEM 图(d)

Fig. 1 SEM image (a) and TEM image (b) of PANI;
SEM image (c) and TEM image (d) of ACP 750

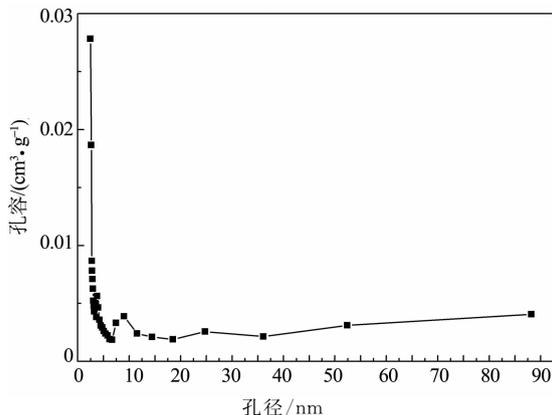
2.2 比表面积及孔径分布

图 2 为 ACP 750 样品的 N_2 吸脱附等温曲线和孔径分布曲线. 由图 2(a) 可知, ACP750 表现为典型的 I 型等温吸附线, 即: 微孔型吸附曲线, 说明该材料存在大量的微孔结构; 此外, 曲线在高压段的末端有轻微的上扬, 表明此材料也具有少量的大孔结构, 这与 SEM 所描述的结果相一致; 且其比表面积值高达 $2496.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$. 由图 2

(b) 可更直观地看到 ACP 750 除具有少量的大孔外, 还具有大量孔径集中在 $2.5 \sim 10 \text{ nm}$ 之间的介孔结构, 与 TEM 所描述的结构相符合. 综上所述, ACP 750 含微孔、介孔和大孔的多级孔结构, 相关文献^[8,11] 表明: 大孔结构可作为电解质离子的存储库, 缩短电解质离子与电极表面的距离; 介孔的存在可以提高离子的运输速率; 微孔结构则能够提供大量的离子吸附位点, 其大孔、介孔和微孔存在可望使该多孔炭具有优异的电化学性能.



(a) 吸脱附等温曲线



(b) 孔径分布曲线

图 2 ACP 750 的 N_2 吸脱附等温曲线
和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm
and pore-size distribution of ACP 750

2.3 XRD 分析

图 3 为 ACP 750 的 XRD 分析图谱. 如图 3 所示, 在 2θ 角约为 25° 处出现了一个较宽的弥散衍射峰, 它对应于石墨结构中的 (002) 晶面衍射; 同时在约 43° 处还有一个更小的对应于石墨 (100) 晶面的衍射峰. 以上特征表明, 所制备的 ACP 750 试样具有一定程度的石墨结构^[7,12]. 此外, 在低衍射角度处衍射强度骤然增大, 这一特征再次印证该多孔炭样品中含有大量的孔结构^[13-14].

2.4 XPS 分析

为了进一步研究 ACP 750 样品的元素组成, 我们对其进行了 XPS 测试分析. 从图 4 中可知, ACP

750 样品在键能为 290 eV, 400 eV, 530 eV 存在 3 个峰, 分别对应于 C, N, O 元素。

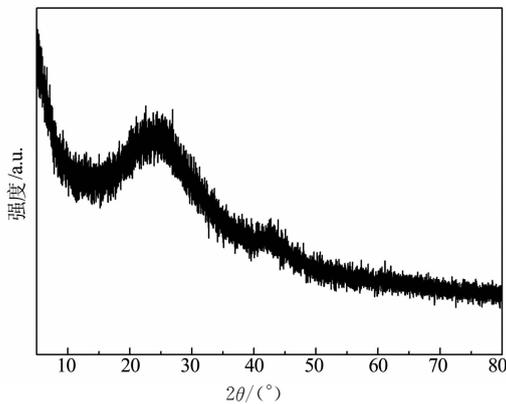


图 3 ACP 750 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of ACP 750

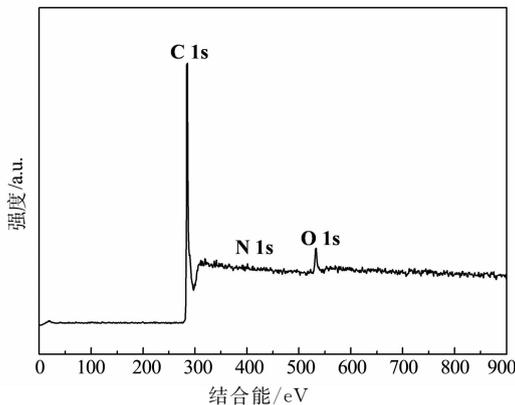


图 4 ACP 750 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectrum of ACP 750

3 种元素的含量总结于表 1 中, 结果表明: N 元素与 O 元素的含量都较少, 而 C 元素的原子分数为 95.27%, 说明前驱体 PANI 经过 750 °C 的炭化与 850 °C 的活化过程, 已充分裂解而形成了多孔炭。

表 1 ACP 750 样品中 C, N, O 元素的原子分数

Tab. 1 Carbon, nitrogen and oxygen atomic fraction of ACP 750 %

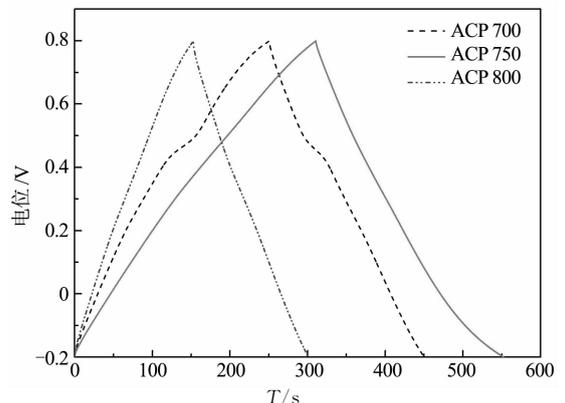
试样	C	N	O
ACP 750	95.27	0.75	3.98

2.5 多孔炭材料的电化学性能

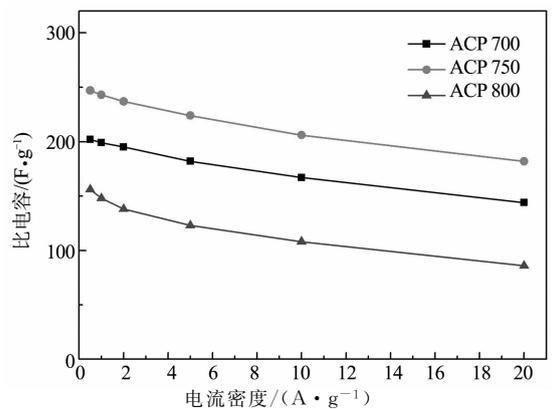
不同的炭化温度对最终获得的多孔炭的电化学性能产生一定的影响。我们将多孔炭样品 ACP 700, ACP 750 以及 ACP 800 分别进行了电化学表征。

图 5(a) 为 ACP 700, ACP 750, ACP 800 在电流密度为 1 A/g 下的 GCD 曲线, 由图可知: 3 种多孔炭的充电与放电部分曲线基本对称, 说明它们具有良好的电容特性与可逆性; 随着炭化温度的升高, 多孔炭电极对应曲线中的氧化还原平台依次减弱, 这归结于随着炭化温度的升高形成的多孔炭的氮含量

逐渐下降, 从而氧化还原反应也逐渐减弱; 从图 5 (a) 可知: ACP 750 曲线的放电时间最长, 结合公式 (1) 可知其具有更高的比电容值。图 5 (b) 为样品在不同电流密度下的比电容曲线, 从此曲线可更直观地看到: 在相同的电流密度下, ACP 750 表现出最高的比电容值, 在 0.5 A/g 时其比电容值高达 247 F/g, 当电流密度为 20 A/g 时比电容值仍有 182 F/g, 展现出良好的倍率性能。上述结果的形成原因可能是随着炭化温度的升高, 一方面前驱体 PANI 裂解程度越高释放出的小分子越多, 使得形成的炭孔变多从而更利于熔融的 KOH 进入孔与炭反应, 另一方面随着温度的升高得到的炭中的含氮活性点变少, 与 KOH 反应的活性降低, 这两方面的因素使 ACP 750 具有较好的多级孔结构以及较大的比表面积 (2 496.6 m²/g), 从而使得其具有理想的比电容值和倍率性能。此外, ACP 750 的电化学性能明显地高于以 PANI 作为前驱体制备出的块状多孔炭的电化学性能 (比电容值一般为 130 ~ 230 F/g)^[5-6], 这个结果表明规整的较小粒径的球形粒子有利于其电化学性能的提高。



(a) GCD 曲线



(b) 比电容曲线

图 5 ACP 700, ACP 750, ACP 800 在电流密度为 1 A/g 下的 GCD 曲线与不同电流密度下的比电容曲线
Fig. 5 GCD curves at 1 A/g and specific capacitance at different current densities of ACP 700, ACP 750 and ACP 800

为了进一步了解 ACP 750 的电化学性能,我们对其进行了 CV 以及循环稳定性的测试。测试结果如图 6 所示,(a)图为 ACP 750 在不同扫描速率下的 CV 曲线,曲线近似于较规整的矩形,并出现了轻微的氧化还原峰,说明该材料的电化学行为主要表现为双电层电容,含有少量的法拉第赝电容,这与此前的 GCD 分析相吻合,赝电容的产生与样品中含有的少量的 N 和 O 元素有关。进一步观察可看出,随着扫描速率的逐渐增大, CV 曲线形状基本保持不变,这表明此材料具有较好的倍率性能^[15],此结果与前述比电容分析结果一致。从 ACP 750 在电流密度为 10 A/g 下经过 1 000 次恒电流充放电得到的稳定性曲线(如图 6(b)所示)可看出,样品在 1 000 次循环后,其比电容保持率无衰减,甚至有轻微的升高,可达到 102%,这表明所制备的材料在循环过程中活性点稍有增加而导致了其优异的循环稳定性。

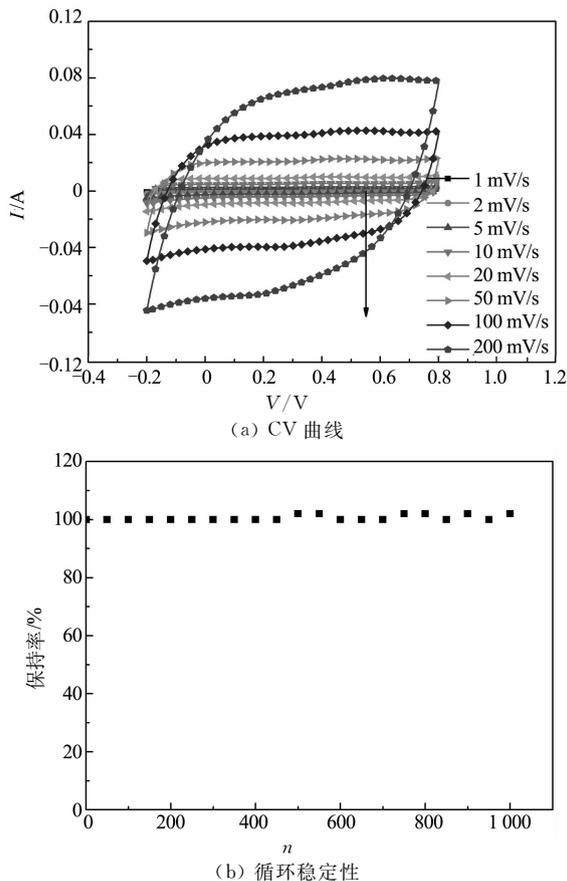


图 6 ACP 750 在不同扫描速率下的 CV 曲线与电流密度为 10 A/g 下的循环稳定性

Fig. 6 CV curves at different scan rates; cycling stability at 10 A/g over 1 000 cycles of ACP 750

3 结论

1)以花瓣球形 PANI 为前驱体经 750 °C 炭化,再用 KOH 于 850 °C 活化制备了多孔炭球形粒子。

2)制备出的 ACP 750 多孔炭球形粒子直径约为 2 μm ,为微孔、介孔、大孔的多级孔结构,其比表面积高达 2 496.6 m^2/g 。

3)ACP 750 具有优异的电化学性能:当电流密度为 0.5 A/g 时,其比电容值高达 247 F/g;当电流密度增大到 20 A/g 时,比电容值仍有 182 F/g,展现出了优良的倍率性能;在电流密度为 10 A/g 下进行 1 000 次恒电流充放电循环后,比电容量保持率为 102%。以上优异的电化学性能归因于 ACP 750 具有合适的多级孔结构分布、高的比表面积以及较小粒径等结构特征。

参考文献

- [1] WANG Guo-ping, ZHANG Lei, ZHANG Jiu-jun. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797–828.
- [2] ZHAI Yun-pu, DOU Yu-qian, ZHAO Dong-yuan, *et al.* Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2011, 23(42): 4828–4850.
- [3] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845–854.
- [4] 韩绍昌, 张维华, 范长岭, 等. 硼酸对硬碳基负极的结构和电化学性能的影响[J]. 湖南大学学报:自然科学版, 2015, 42(12): 7–14. HAN Shao-chang, ZHANG Wei-hua, FAN Chang-ling, *et al.* Influences of boric acid on the structure and electrochemical performance of hard carbon anode[J]. Journal of Hunan University: Nature Sciences, 2015, 42(12): 7–14. (In Chinese)
- [5] LI Li-min, LIU En-hui, LI Jian, *et al.* A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(5): 1516–1521.
- [6] KIM K S, PARK S J. Easy synthesis of polyaniline-based mesoporous carbons and their high electrochemical performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 163: 140–146.
- [7] ZHOU Jin, ZHU Ting-ting, XING Wei, *et al.* Activated polyaniline-based carbon nanoparticles for high performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2015, 160: 152–159.
- [8] CHO K T, LEE S B, LEE J W. Facile synthesis of highly electrocapacitive nitrogen-doped graphitic porous carbons[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(18): 9357–9367.
- [9] 钟文斌, 李士超. 高电化学性能聚苯胺纳米纤维/石墨烯复合材料的合成[J]. 湖南大学学报:自然科学版, 2015, 42(6): 41–46. ZHONG Wen-bin, LI Shi-chao. Synthesis of high electrochemical performance of PANI/GNs composites[J]. Journal of Hunan University: Nature Sciences, 2015, 42(6): 41–46. (In Chinese)
- [10] YAN Jun, WEI Tong, QIAO Wen-ming, *et al.* A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(10): 1279–1282.
- [11] DU Zhi-ling, PENG You-shun, MA Zhi-peng, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped carbon cellular foam with ultra-high rate capability for supercapacitors[J]. RSC Advances, 2015, 5(14): 10296–10303.
- [12] ZHANG Zhong-jie, CHEN Chong, CUI Peng, *et al.* Nitrogen-doped porous carbons by conversion of azo dyes especially in the case of tartrazine[J]. Journal of Power Sources, 2013, 242: 41–49.
- [13] YUN Y S, CHO S Y, SHIM J, *et al.* Microporous carbon nanoparticles from regenerated silk proteins for supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(14): 1993–1998.
- [14] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, *et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. Science, 2011, 332(6037): 1537–1541.
- [15] YU Ping-ping, LI Ying-zhi, ZHAO Xin, *et al.* Graphene-wrapped polyaniline nanowire arrays on nitrogen-doped carbon fabric as novel flexible hybrid electrode materials for high-performance supercapacitor [J]. Langmuir, 2014, 30(18): 5306–5313.