

介孔碳纳米纤维制备与超电容性能研究

王永文, 郑明波, 曹 睿, 曹洁明*, 姬广斌, 陶 杰

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 纳米材料研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用低分子量酚醛树脂/F127 混合物填充多孔氧化铝模板孔道, 制备了大尺寸介孔孔道、核-壳结构的介孔碳纳米纤维。分别以 SEM、TEM 及 N_2 等温吸附-脱附观察分析样品形貌和孔结构参数。循环伏安与恒流充放电测定该介孔纳米纤维电极(阳极)的超电容性能。结果表明: 介孔碳纳米纤维比电容明显增大, 且在高扫速、大电流下具有良好的超电容特性。

关键词: 介孔碳; 纳米纤维; 超级电容器

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

介孔碳材料具有有序孔道、大孔径、高比表面积、大孔容及良好化学稳定性, 越来越引起人们的关注^[1-5]。传统的制备方法, 如硬模板法, 由于介孔氧化铝模板孔壁厚度难以调节, 形成的介孔碳孔径均小于 5 nm, 且工艺繁琐。而软模板法则可直接合成有序介孔碳, 该方法简便易行、成本低廉。Zhao 研究组^[6-9]报道了以两性嵌段共聚物与低分子量酚醛树脂的组装, 制备了 FUD-14、FUD-15、FUD-16 等多种不同介观结构的介孔碳材料。由于酚醛树脂聚合物在碳化过程中伴随收缩, 导致孔道尺寸变小。

一维结构的介孔碳纳米纤维正引起人们的兴趣^[10-13]。本文采用低分子量酚醛树脂与三嵌段共聚物在多孔氧化铝模板(AAO)孔道内进行有机-有机自组装制备了介孔碳纳米纤维^[14-15], 并研究其电化学超电容性能。

1 制备与表征

1.1 AAO 模板

用纯度为 99.5% 的铝片(厚度约 100 μm)由电化学阳极氧化法制备 AAO 模板。铝片在 500 $^{\circ}\text{C}$ 恒温退火处理 2 h, 使其表面形成一层致密的氧化层。而后在 0.5 mol/L 的草酸中, 以铝片为阳极, 另一铝片为阴极, 在恒压 60 V 和恒温 0 $^{\circ}\text{C}$ (装置置于冰柜内) 阳极氧化, 时间 12 h。AAO 模板用蒸馏水冲洗, 浸泡过夜, 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用。将 AAO 模板

浸入 0.3 mol/L 的磷酸溶液扩孔调控其孔径。1 h 后可得平均孔径约 60 nm 的模板, 1.5 h 可得平均孔径约 90 nm 的模板。

1.2 低分子量酚醛树脂^[6-7]

将 2.44 g 苯酚装入 100 mL 单口烧瓶, 橡胶塞盖紧瓶口, 置于 41 $^{\circ}\text{C}$ 磁力搅拌恒温水浴; 待苯酚熔化后, 逐滴加入 20% NaOH(催化剂)溶液(2.6 g); 搅拌 10 min(41 $^{\circ}\text{C}$); 再滴入 37% 甲醛溶液(4.2 g); 搅拌 5 min, 水浴温度调至 70 $^{\circ}\text{C}$, 继续搅拌溶液 60 min; 冷却至室温。然后, 用 0.6 mol/L HCl 调节溶液 pH 值为 7, 采用旋转蒸发仪(43 $^{\circ}\text{C}$) 将水蒸干。再加入 36 g 无水乙醇, 调节 pH 值时生成的 NaCl 析出。制得低分子量酚醛树脂的乙醇溶液(40 g), 其中含 4 g 低分子量酚醛树脂。

1.3 介孔碳与介孔碳纳米纤维

将 1.0 g F127 溶解于 20 g 无水乙醇, 与 10 g 质量分数 10% 低分子量酚醛树脂乙醇溶液混合, 搅拌(10 min) 形成均一的混合溶液。将此溶液分成两份:

1) 将混合溶液置于培养皿内, 室温静置, 使乙醇完全挥发完, 将该物质在烘箱内(100 $^{\circ}\text{C}$) 放置 24 h 低温聚合; 尔后使产物碳化, 在 N_2 保护气氛中以升温速率 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 700 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h, 得 FDU-15 介孔碳。

2) 在培养皿中放入数片 AAO 模板, 加入适量

收稿日期: 2009-10-27, 修订日期: 2009-12-22 * 通讯作者, Tel: (86-25) 84895289, E-mail: jmcao@nuaa.edu.cn

江苏省自然科学基金(BK2006195), 江苏省高校研究生科技创新计划(xm06-57)资助

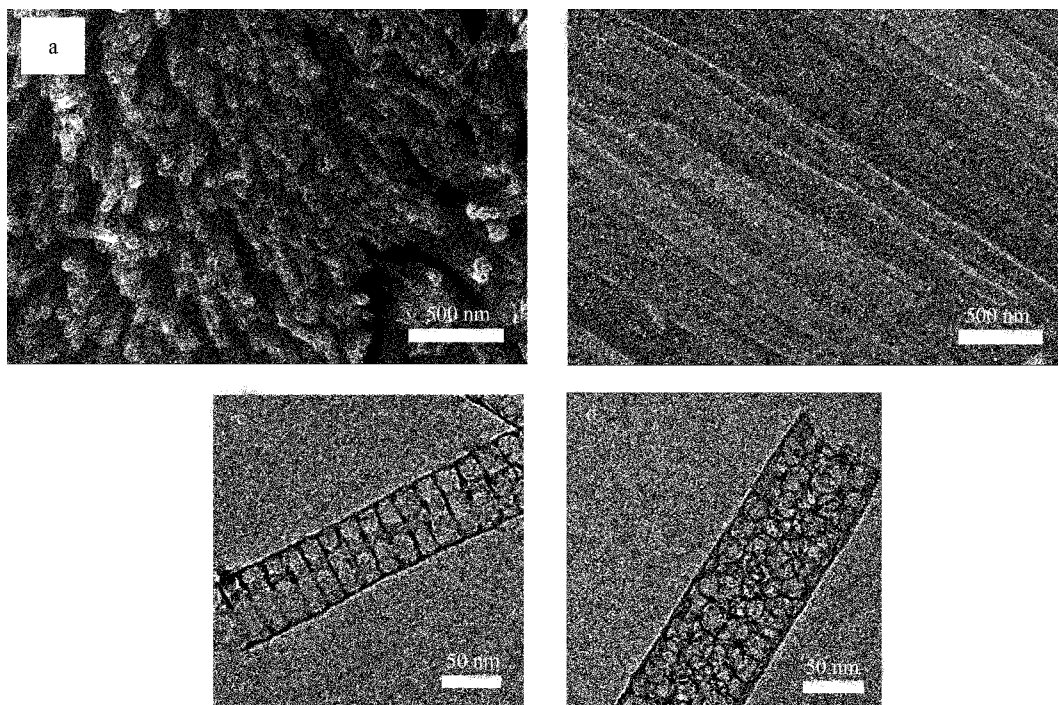


图1 MCNF-FDU-45(a) 与 MCNF-FDU-46(b) 的扫描电镜照片; MCNF-FDU-45(c) 与 MCNF-FDU-46(d) 的透射电镜照片

Fig.1 SEM images of MCNF-FDU-45 (a) and MCNF-FDU-46 (b) , TEM images of MCNF-FDU-45 (c) and MCNF-FDU-46 (d)

的混合溶液,室温静置.待乙醇完全挥发完,取出AAO模板,去除模板表面多余的低分子量酚醛树脂/F127混合物,将填满混合物的AAO模板在100℃烘箱内低温聚合(24 h),除铝,接着在 N_2 保护气氛中以升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至700℃保温3 h.采用10% HF 除去 AAO 模板,即得介孔碳纳米纤维(MCNF-FDU-45,平均直径约60 nm) .

FDU-46 前驱体溶液的制备:将1.0 g F127 溶解于20 g 无水乙醇中,与20 g 质量分数为10%的低分子量酚醛树脂乙醇溶液相混合搅拌(10 min) .所得介孔碳纳米纤维为 MCNF-FDU-46,平均直径为90 nm.

1.4 表 征

采用 Gemini LE01530 扫描电子显微镜、FEI TECNAI-20 透射电子显微镜观察样品图像, Micro-meritics ASAP 2010 仪器上测量样品 N_2 等温吸附-脱附.

1.5 电极与测试

电极:将活性物质、乙炔黑充分混合、研磨均匀,再加入聚四氟乙烯乳液混匀(质量比80:15:5),即时加入适量的无水乙醇.将混合物均匀地涂

在泡沫镍上(涂布面积 1 cm^2),烘干(90℃),压制($5 \times 10^6\text{ Pa}$)成电极.电极活性物质为10 mg.

测试:由研究电极、铂电极(对电极)和饱和甘汞电极(参比电极)在2 mol/L KOH 溶液中组成三电极体系,CHI-660C 电化学工作站(上海辰华)测量电极循环伏安及恒电流充~放电曲线.

2 结果与讨论

2.1 介孔炭纳米纤维的结构表征

图1a b 示出介孔碳纳米纤维 MCNF-FDU-45 与 MCNF-FDU-46 的 SEM 照片.如图,样品由较均匀的纳米纤维组成.图1c d 乃为 MCNF-FDU-45 与 MCNF-FDU-46 TEM 照片.可以看出 MCNF-FDU-45 具有核-壳结构,核壳间存在着明显的空隙. MCNF-FDU-46 内部还存在大量的介孔孔道,介孔平均尺寸为15 nm.

图2 分别为 MCNF-FDU-45 与 MCNF-FDU-46 的 N_2 等温吸附-脱附曲线(a)、与吸附支对应的 BJH 孔径分布图(b)、FDU-45 与 FDU-46 介孔碳的 N_2 等温吸附-脱附曲线(c) 及与吸附支对应的 BJH 孔径分布图(d) .从图看出 MCNF-FDU-45 与 MCNF-FDU-46 两样品吸附-脱附曲线为典型的介孔材

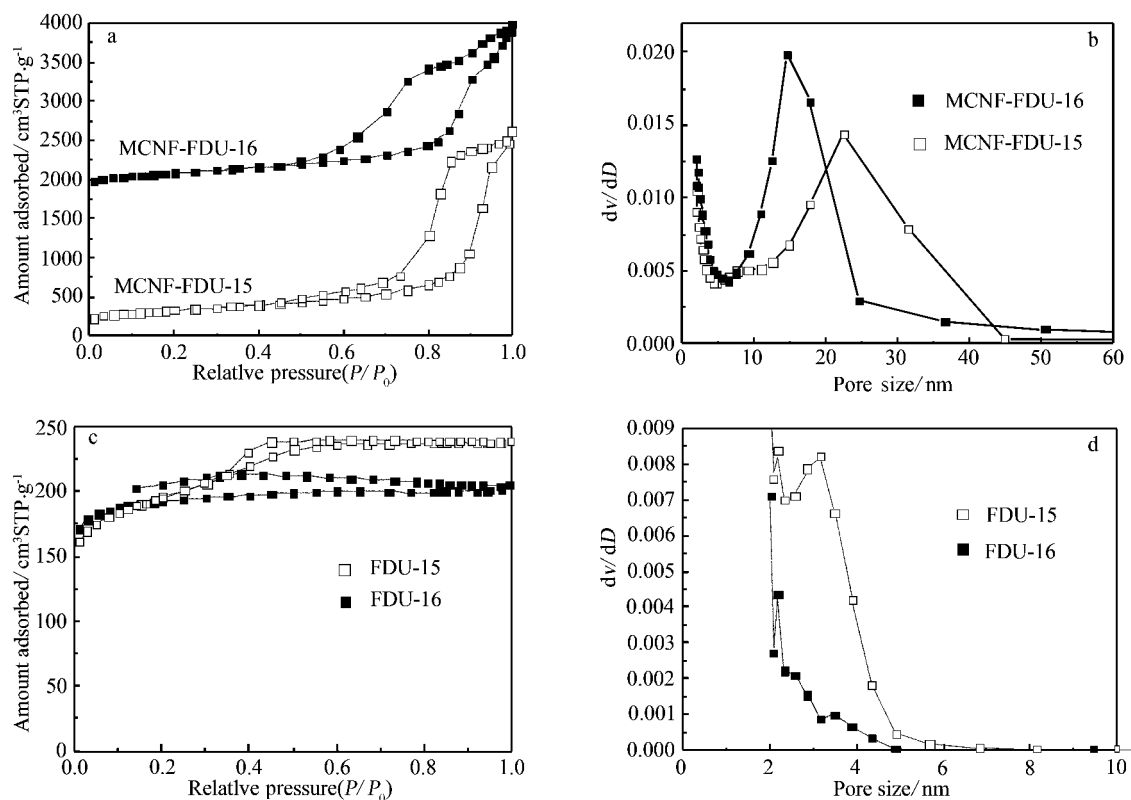


图2 MCNF-FDU-15 与 MCNF-FDU-16 N_2 等温吸附-脱附曲线 (a) 与 BJH 孔径分布图 (b) 及 FDU-15 与 FDU-16 N_2 等温吸附-脱附曲线 (c) 与 BJH 孔径分布图 (d)

Fig. 2 The N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distributions (b) for MCNF-FDU-15 and MCNF-FDU-16 and the N_2 adsorption-desorption isotherms (c) and BJH pore size distributions (d) for FDU-15 and FDU-16

表1 样品的比表面积、孔容及不同循环伏安扫速下和不同放电电流下的比电容

Tab. 1 The BET surface area, pore volume and the specific capacitance at different CV scan rates or different currents

Sample	BET surface area/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	Specific capacitance at different CV scan rates / $F \cdot g^{-1}$					Specific capacitance at different currents density / $F \cdot g^{-1}$				
			5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s	0.5 A/g	1 A/g	2 A/g	5 A/g	10 A/g
FDU-15	648	0.37	108	101	91	73	53	101	93	81	55	24
FDU-16	616	0.32	110	102	91	74	52	107	84	73	54	25
MCNF-FDU-15	1143	4.05	180	173	166	149	128	164	163	159	147	122
MCNF-FDU-16	1154	3.44	166	160	153	142	128	155	153	147	135	114

料的 IV 型曲线,其 P/P_0 分别在 0.85 ~ 0.95 与 0.8 ~ 0.9 呈现明显的毛细凝聚台阶,说明样品内部含有大量的大尺寸介孔孔道。在吸附过程中,纳米纤维吸附的气体量远大于介孔碳,其孔量激增。MCNF-FDU-15 与 MCNF-FDU-16 平均孔径分别约为 25 nm 与 15 nm,明显大于介孔碳。其比表面积增大近一倍,而孔容增大了十几倍(见表 1),这将利于改善电极的超电容性能。

2.2 介孔炭纳米纤维电化学电容

图 3 为 FDU-15、FDU-16、MCNF-FDU-15 和 MCNF-FDU-16 电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。5 mV/s 时,伏安曲线均呈现准矩形形状,且表现出良好的超电容性能。扫速增加,FDU-15 与 FDU-16 伏安曲线形状发生明显变化;在 100 mV/s 扫速下已经严重变形,而 MCNF-FDU-15、MCNF-FDU-16 在 100 mV/s 电极仍保持矩形特征,且有较

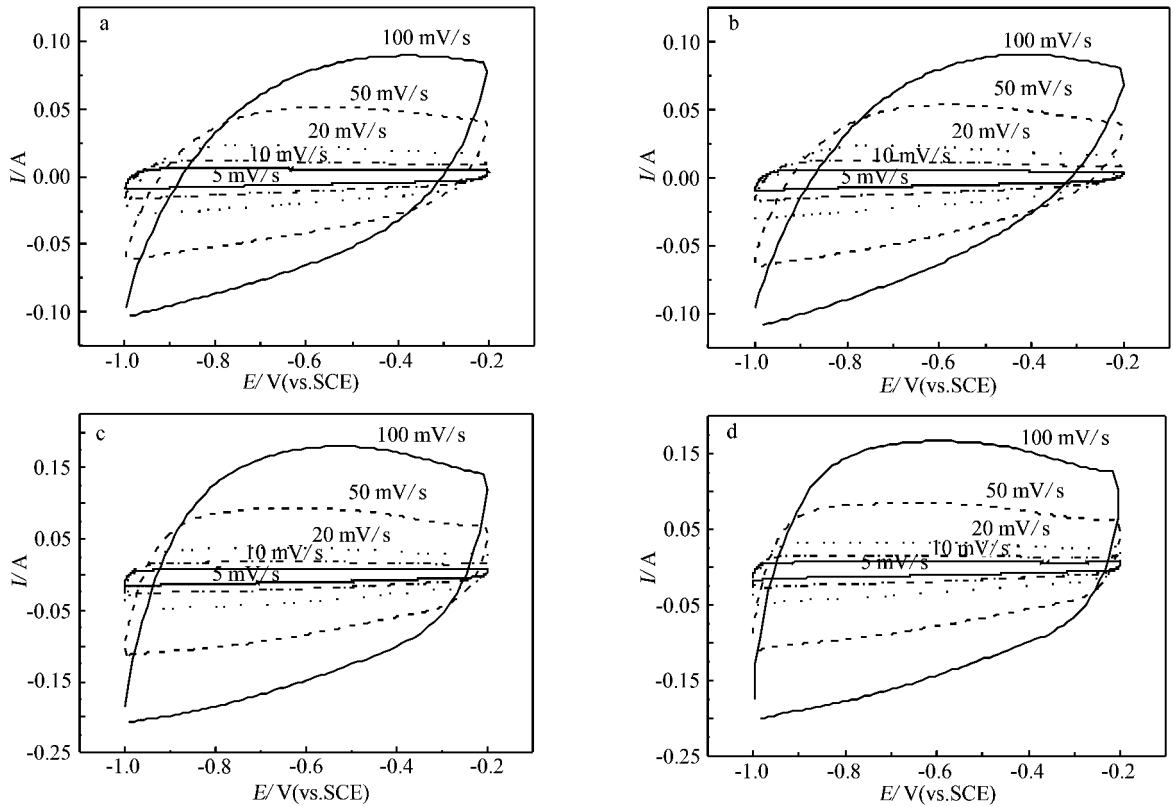


图 3 FDU-15 (a) ,FDU-16 (b) ,MCNF-FDU-15 (c) ,MCNF-FDU-16 (d) 电极在 2 mol/L KOH 电解液中循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the FDU-15 (a) ,FDU-16 (b) ,MCNF-FDU-15 (c) and MCNF-FDU-16 (d) in 2 mol/L KOH aqueous electrolyte

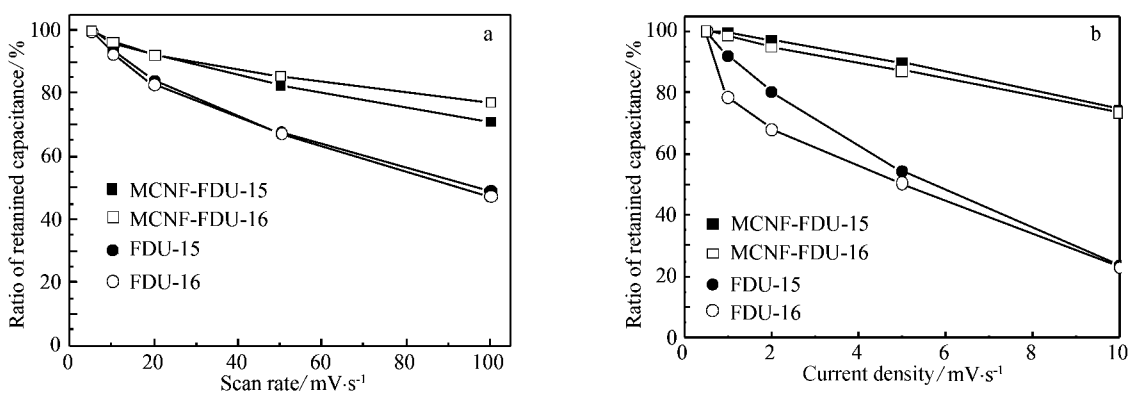


图 4 4 种电极在 2 mol/L KOH 电解液中电极的比电容保持率随扫速 (a) 和放电电流密度 (b) 的变化关系
Fig. 4 Variation of ratio of retained specific capacitance for four electrodes at different voltages scan rates (a) and at different discharge current densities for the electrodes (b) in 2 mol/L KOH aqueous electrolyte

好的超电容特性.

图 4a 为 4 种电极的比电容保持率随扫速的变化关系. 扫速 100 mV/s 时,MCNF-FDU-15 与 MCNF-FDU-16 比电容保持率高达 71% 与 77% ,明显高于 FDU-15 与 FDU-16 的 49% 与 47% . 超电容反应主要依赖于材料的二维或者准二维结构. 因此 , 电解液离子越易接触到电极的活性表面 ,就具有

越好的超电容特征. MCNF-FDU-15 的核与壳间达 20 nm 空隙 ,而 MCNF-FDU-16 平均孔径约 15 nm ,使得电解液离子在电极内部更易扩散^[16] ,一维结构也有利于电解液与孔道的接触 ,使纳米纤维内表面仍能有效利用.

图 5 分别为 0.5 A/g (a) 和 10 A/g (b) 时 4 种电极的充 ~ 放电曲线. 介孔碳纳米纤维电极放电

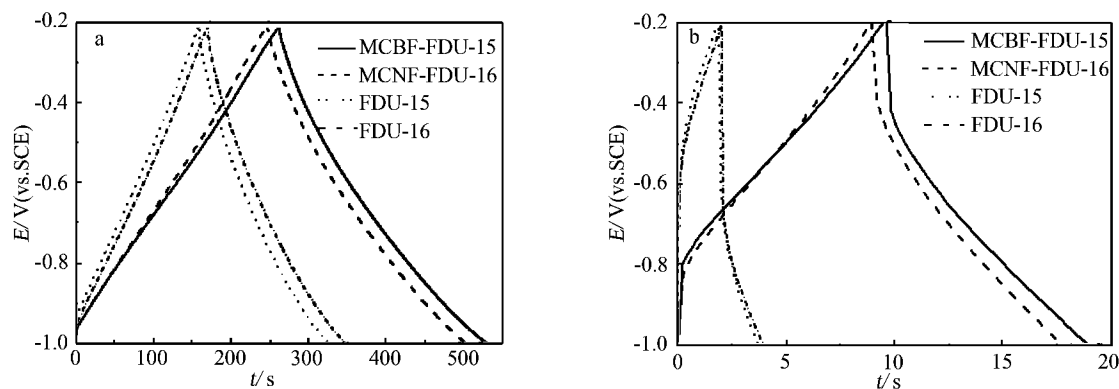


图5 4种电极0.5 A/g (a) 和10 A/g (b) 的恒流充放电曲线

Fig.5 Constant current charge-discharge curves of four electrodes at 0.5 A/g (a) and 10 A/g (b)

时间明显增长,说明该电极有更大的比电容(注: $C_m = I \cdot \Delta t / m \cdot \Delta V$, I 放电电流(A), Δt 放电时间(s), m 活性物质质量(g), ΔV 电位区间(V), C_m 电极比电容(F/g)). 高放电电流密度下仍保持较小等效电阻降,且具有很高的保留率,显示良好的超电容性能。

3 结 论

以 FDU-15 与 FDU-16 介孔碳作前驱体填充 AAO 模板孔道,制得介孔碳纳米纤维 MCNF-FDU-15 和 MCNF-FDU-16,其比表面积大($1143 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1154 \text{ m}^2/\text{g}$) 孔容高($4.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $3.44 \text{ cm}^3/\text{g}$) 明显改善电容特性:10 A/g 比电容达 122 F/g 和 114 F/g 。

参考文献(References):

- [1] Lee J, Yoon S, Hyeon T et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors [J]. Chem Commun, 1999, (21): 2177-2178.
- [2] Zhou H, Zhu S, Hibino M et al. Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon [J]. J Power Sources 2003, 122(2): 219-223.
- [3] Fuentès A B, Pico F, Rojo J M. Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons [J]. J Power Sources, 2004, 13(2): 329-336.
- [4] Álvarez S, Blanco-López M C, Miranda-Ordieres A J et al. Electrochemical capacitor performance of mesoporous carbons obtained by templating technique [J]. Carbon, 2005, 43(4): 866-870.
- [5] Xing W, Qiao S Z, Ding R G. Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons [J]. Carbon 2006, 44(2): 216-224.
- [6] Meng Y, Gu D, Zhang F et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. Angew Chem Int Ed 2005, 44(43): 7053-7059.
- [7] 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.
- [8] Zhang F, Meng Y, Gu D et al. A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure [J]. J Am Chem Soc 2005, 127(39): 13508-13509.
- [9] Zhang F, Meng Y, Gu D et al. An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology [J]. Chem Mater 2006, 18(22): 5279-5288.
- [10] Cott D J, Petkov N, Morris M A et al. Preparation of oriented mesoporous carbon nano-filaments within the pores of anodic alumina membranes [J]. J Am Chem Soc 2006, 128(12): 3920-3921.
- [11] Chae W, An M, Lee S et al. Templated carbon nanofiber with mesoporosity and semiconductivity [J]. J Phys Chem B 2006, 110(13): 6447-6450.
- [12] Steinhart M, Liang C, Lynn G W et al. Direct synthesis of mesoporous carbon microwires and nanowires [J]. Chem Mater 2007, 19(10): 2383-2385.
- [13] Wang K, Zhang W, Phelan R et al. Direct fabrication of well-aligned free-standing mesoporous carbon nanofiber arrays on silicon substrates [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(44): 13388-13389.
- [14] Zheng M B, Cao J M, Ke X F et al. One-step synthesis of new mesoporous carbon nanofibers through an easy template method [J]. Carbon, 2007, 45(5): 1111-

- 1113.
- [15] Zheng M B , Ji G B , Wang Y W , et al. A new nano-non-finement effect of hard templates for the shrinkage of mesoporous polymer during carbonization [J]. Chem Commun 2009 , 5033-5035.
- [16] Li W , Chen D , Li Z , et al. Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor [J]. Electrochem Commun 2007 9(4) : 569-573.

Prerapation and Supercapacitor Property of Mesoporous Carbon Nanofibers

WANG Yong-wen , ZHENG Ming-bo , CAO Jian , CAO Jie-ming* ,
JI Guang-bin , TAO Jie

(*Nanomaterials Research Institute , College of Materials Science and Technology , Nanjing
University of Aeronautics and Astronautics , Nanjing 210016 , China*)

Abstract: Two different mesoporous carbon nanofibers with large mesopore or core-shell structure were prepared by using the resol/F127 mixture to fill the AAO template. The morphology and structural parameters of the samples were characterized by SEM , TEM , and N₂ adsorption-desorption analysis. The supercapacitive behaviors of the electrodes were tested by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results show that the specific capacitances of mesoporous carbon nanofibers increased obviously and the fine supercapacitive performances were achieved at high scan rate or large current density.

Key words: mesoporous carbon; nanofiber; supercapacitor