

文章编号: 1007-8827(2011)03-0211-06

硼掺杂中孔炭的制备及其电化学性能

翟晓玲^{1,2}, 宋燕¹, 智林杰^{1,3}, 史景利¹, 郭全贵¹

(1. 中国科学院炭材料重点实验室, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 国家纳米科学中心, 北京 100190)

摘要: 以含硼酚醛树脂为碳前驱体, 通过溶剂挥发诱导自组装制备了含硼中孔炭。利用低温氮气吸脱附、小角X射线散射、透射电镜等分析手段对中孔炭样品进行了结构表征, 并采用三电极体系对中孔炭样品进行了电化学性能测试。讨论了硼掺杂量对中孔炭的孔结构及电化学性能的影响。结果表明: 随硼含量增加, 中孔炭孔径缩小且有序度降低。硼质量分数为0.3%时, 中孔炭在电流密度为 $75\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的单位面积比电容达到 $0.51\text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$, 是未掺杂样品的1.9倍, 并且仍能够保持有序的孔道结构。

关键词: 溶剂挥发诱导自组装; 硼掺杂; 孔结构; 电化学性能

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

1 前言

超级电容器也称双电层电容器(EDLC), 由于具有较高的能量密度、较快的充放电速率以及较长的循环寿命而备受关注^[1-3], 并广泛应用于电动汽车的电源、太阳能发电、国防等领域。影响EDLC性能的关键因素是电极材料, EDLC用电极材料通常有金属氧化物、导电聚合物和炭材料。可用作EDLC电极的炭材料有活性炭、中孔炭、活性炭纤维、碳纳米管等。在众多的炭材料中, 中孔炭具有较高的比表面积和适合的孔道结构, 在大电流充放电情况下仍可满足电解液离子的快速迁移, 并保持良好的电化学性能, 但其单位面积比电容值较小, 仅为 $0.1\text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ 左右^[4]。通过化学氧化法^[5]或选择特定的碳源^[6]在中孔炭中引入某些杂原子基团可以提高其单位面积比电容。

利用某些杂原子如P^[7]、N^[8]和B^[9-10]对中孔炭进行掺杂, 不仅可以改善电极材料与电解液的界面润湿性, 而且还能引入赝电容效应, 从而提高中孔炭的电容性能。文献[11-12]报道B掺杂炭材料用作锂离子电池和燃料电池, 电化学性能皆有明显提高。Zhao等^[13]报道含B有序中孔炭的电化学性能比纯有序中孔炭有明显改善。司维江等^[4]研究发现B杂中孔炭能引入赝电容从而提高其比电容值。

然而多数研究都是以硬模板为骨架, 将杂原子引入碳源中, 合成含杂原子的中孔炭; 此类方法虽容易控制中孔炭的孔结构, 但是需要去除模板, 工序复杂。笔者前期工作^[14]表明具有二维六方结构的有序中孔炭作为超级电容器电极, 其电化学性能更佳。本文主要报道采用软模板法——溶剂挥发诱导自组装合成具有二维六方孔道结构的硼掺杂中孔炭。考察了硼对中孔炭孔结构以及电化学性能的影响, 详细探讨了硼的掺杂量对中孔炭孔道有序性及电容性能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

中孔炭合成: 以自制酚醛树脂^[15]为碳前驱体, 反相三嵌段共聚物PPO-PEO-PPO为模板剂, 利用溶剂挥发诱导自组装(EISA)^[16]合成中孔炭。具体过程如下: 将酚醛树脂的乙醇溶液逐滴加入含PPO-PEO-PPO的乙醇溶液中, 搅拌10 min后移入培养皿挥发溶剂8 h~10 h, 再放入100℃烘箱中聚合24 h得到透明薄膜材料, 然后将所得透明薄膜置于炭化炉内, 通入N₂, 先以1℃/min的速率升温至600℃, 再以5℃/min的速率升温至900℃, 恒温2 h~3 h, 然后冷却至室温获得中孔炭。

收稿日期: 2010-04-03; 修回日期: 2011-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(50602046)和山西省自然科学基金(2007011075)。

通讯作者: 宋燕. E-mail: yansong1026@126.com; 智林杰. E-mail: zhilj@nanoctr.cn

作者简介: 翟晓玲(1986-), 女, 河北邯郸人, 博士研究生, 主要从事新型炭材料研究与开发。

硼掺杂中孔炭的合成与以上过程相同,仅以自制含 B 酚醛树脂取代酚醛树脂为碳前驱体,通过 EISA 合成含硼中孔炭。

含 B 酚醛树脂的制备方法如下:将 1.0 g 苯酚于 40 ℃ ~ 42 ℃ 熔融,在该温度下加入适量质量分数 20% 的 NaOH 水溶液,搅拌 10 min 后加入质量分数 37% 的甲醛水溶液 1.7 g,升温至 70 ℃ ~ 75 ℃ 反应,再加入一定量的硼酸,反应 1 h 后关闭搅拌。降至室温,用 0.6 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 值为 7.0。在低于 50 ℃ 的温度下减压蒸馏 1 h ~ 2 h。所得树脂溶于乙醇配成质量分数 20% 的均匀溶液。

2.2 样品表征

氮气吸脱附等温线利用美国 Micromeritics 公司 AS AP-2010 体积吸附系统(77 K)进行测试。比表面积由 BET 法得到,孔径分布曲线根据等温线吸附分支利用 BJH 法得到,并由 t-plot 法测得微孔孔容,总孔容减去微孔孔容即为中孔孔容。

小角 X 射线散射(SAXS)在同步辐射装置(BSRF) 4B9A 光束线上的小角散射实验站上完成,贮存环的电子能量为 212 GeV,平均束流强度为 60 mA,长狭缝准直系统,入射 X 射线的波长为 0.138 nm。

透射电镜图像(TEM)利用 JEOL2100 透射电镜获得。将样品放在无水乙醇中超声分散约 30 min 后,用滴管将悬浮液滴在铜网或微栅上,在 200 kV 下观察。

利用姜黄素分光光度法测定样品中硼的含量,测试方法如下:称取一定比例的样品与氧化钙混匀,800 ℃ 灼烧。将灰烬溶于一定浓度的 HCl 溶液中,加入姜黄素—草酸溶液,将生成的络合物溶于乙醇,于波长 540 nm 处,测定吸光度,由标准曲线计算样品中硼含量。

2.3 炭电极的制备及三电极体系的组装

将所制备的中孔炭样品研磨成粉末,按质量比中孔炭:石墨:PTFE 乳液=8:1:1的比例混合均匀,压成薄片,烘干后称取一定量样品压在两片泡沫镍中间,并用镍片引出作为工作电极,Pt 电极为辅助电极,Hg/HgO 电极为参比电极,6mol/L 的 KOH 为电解液,制作组合式三电极体系。

2.4 三电极体系的性能测试及分析

利用电化学工作站(CHI660C,上海辰华)测试三电极体系的充放电性能和循环伏安性能。其中循环伏安测试的电压扫描范围为-1.0 V ~ 0 V,扫描速度为 5 mV·s⁻¹。电化学电容器相关性能参数的计算

方法如下:

$$C = (I\Delta t)/mS_{BET}\Delta V$$

其中: C 为单位面积比电容, F·g⁻¹; I 为放电电流, A; Δt 为放电时间, s; m 为电活性物质的质量, g; S_{BET} 为样品比表面积, m²·g⁻¹; ΔV 为放电电压降, V。

3 结果与讨论

3.1 不同硼掺杂量对中孔炭孔结构的影响

制备的中孔炭记为 B_x-MC, x 表示中孔炭中硼的质量分数(%)。不同含硼量中孔炭的结构参数如表 1 所示。

表 1 不同硼含量中孔炭的结构参数

Table 1 Structure parameters of the mesoporous carbons with different boron contents

Sample	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	v _{total} /cm ³ ·g ⁻¹	v _{micro} /cm ³ ·g ⁻¹	v _{mes} /cm ³ ·g ⁻¹
B ₀ -MC	660	0.41	0.22	0.19
B _{0.24} -MC	383	0.23	0.15	0.08
B _{0.30} -MC	261	0.15	0.10	0.05
B _{1.12} -MC	277	0.21	0.10	0.11

Note: B_x-MC, mesoporous carbons with different boron contents; x, denoted the mass fraction of B; S_{BET}, BET surface area; v_{total}, total pore volume; v_{micro}, micropore volume; v_{mes}, mesopore volume.

由表 1 可知,硼的引入会使中孔炭的比表面积下降,且随硼含量增加比表面积下降幅度较大。原因可能是硼酚醛树脂在炭化过程中更易塌陷,造成碳骨架收缩,导致孔容和比表面积下降。从图 1 可看出:样品 B₀-MC 的孔径分布较宽,但是 6 nm 左右的孔居多;含硼样品 B_{0.24}-MC 的孔容较 B₀-MC 减小,说明孔的数量减少;含硼样品 B_{0.30}-MC 和 B_{1.12}-MC 的孔径只有 2 nm 左右,孔容也较小,说明随硼含量增加,孔径缩小显著,这主要是碳骨架收缩所致。

样品的 N₂ 吸附等温线均为 IV 型曲线(图 2), B₀-MC 和 B_{0.24}-MC 均出现明显的 H₁ 型滞后环,有显著的中孔特征,但是孔径分布不是很集中。B_{0.30}-MC 和 B_{1.12}-MC 样品的吸附等温线上毛细凝聚现象出现在压力较低的区域,说明这两个样品的孔径较小,孔径分布曲线(图 1)也证实了这个结果,这两个样品均含有 2 nm 左右的介孔。

图 3 是不同硼含量样品的小角 X 射线散射谱图。从图中可见:随着硼含量增加,样品的衍射峰向右偏移,即衍射峰的位置向 q 值高的方向移动。这是因为随硼含量增加,样品的碳骨架发生收缩,孔径也随之减小。B_{0.24}-MC 和 B_{0.30}-MC 均保持介观结

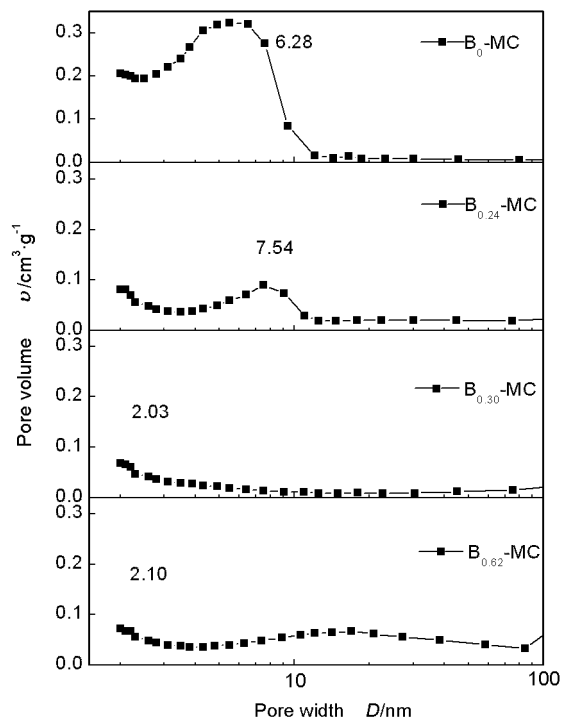


图1 不同硼含量样品的孔径分布曲线

Fig.1 Pore size distributions of the samples with different boron contents

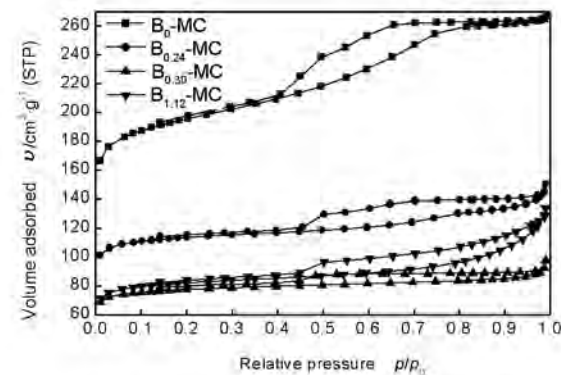


图2 不同硼含量样品的N₂吸附/脱附等温线

Fig.2 N₂ adsorption / desorption isotherms of the samples with different boron contents

构,而B_{1.12}-MC成为无序结构,说明过量的硼会导致中孔炭孔道产生缺陷,有序性降低。这对于大电流放电下的电容性能是不利的,因此应该选择合适的硼掺杂量,使掺杂后的中孔炭既能保持有序结构,又能提高材料的电容性能。如图4所示,B₀-MC、B_{0.24}-MC和B_{0.30}-MC的TEM照片显示大范围的条形直孔道结构,结合样品的XRD谱图,说明这些样品具有二维六方结构,图中的衍射峰对应于二维六方p6m结构的11晶面的衍射^[17]。这说明少量硼

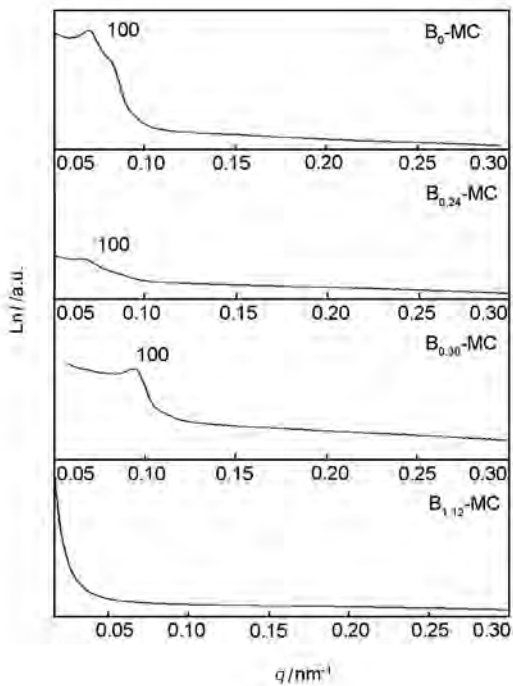


图3 不同含硼量样品的小角X射线散射谱图

Fig.3 SAXS spectra of samples with different boron contents

的引入并没有改变中孔炭的孔道结构,而B_{1.12}-MC的TEM照片已经看不出有序的介孔孔道(与SAXS结果相吻合),说明过量的硼严重地破坏了中孔炭的孔道结构。

3.2 不同硼掺杂量对中孔炭电化学性能的影响

图5为不同硼含量样品的比电容随电流密度的变化曲线。由图可知,样品的比电容均随电流密度的增大而减小。这是因为在大电流密度下,充放电速度都较快,电极与电解液间不能完全形成有效的双电层,导致比电容下降。由图可知,相同电流密度下B_{0.30}-MC的单位面积比电容最高(例如在电流密度为75mA/g时其单位面积比电容是未掺杂样品的1.9倍),且B_{0.30}-MC的电容保持率也较高,Wang等^[18-21]指出硼掺杂炭材料的单位面积比电容值变大主要是由于少量硼对提高炭电极材料中的氧含量具有催化作用,从而产生显著的赝电容。硼含量过少,赝电容作用不明显,中孔炭材料的电容没有提高;而硼含量过多,中孔炭的电容提高也不明显,原因可能是过量的硼破坏了中孔炭的孔道结构,在一定程度上削弱了炭材料的长程有序度,不利于材料的电容性能的提高。

图6为样品在5mV·s⁻¹扫描速率下的循环伏安曲线,B_{0.30}-MC曲线所围面积最大,即该样品功率密度较大。相同的扫描速率下,B_{0.30}-MC的循环伏安

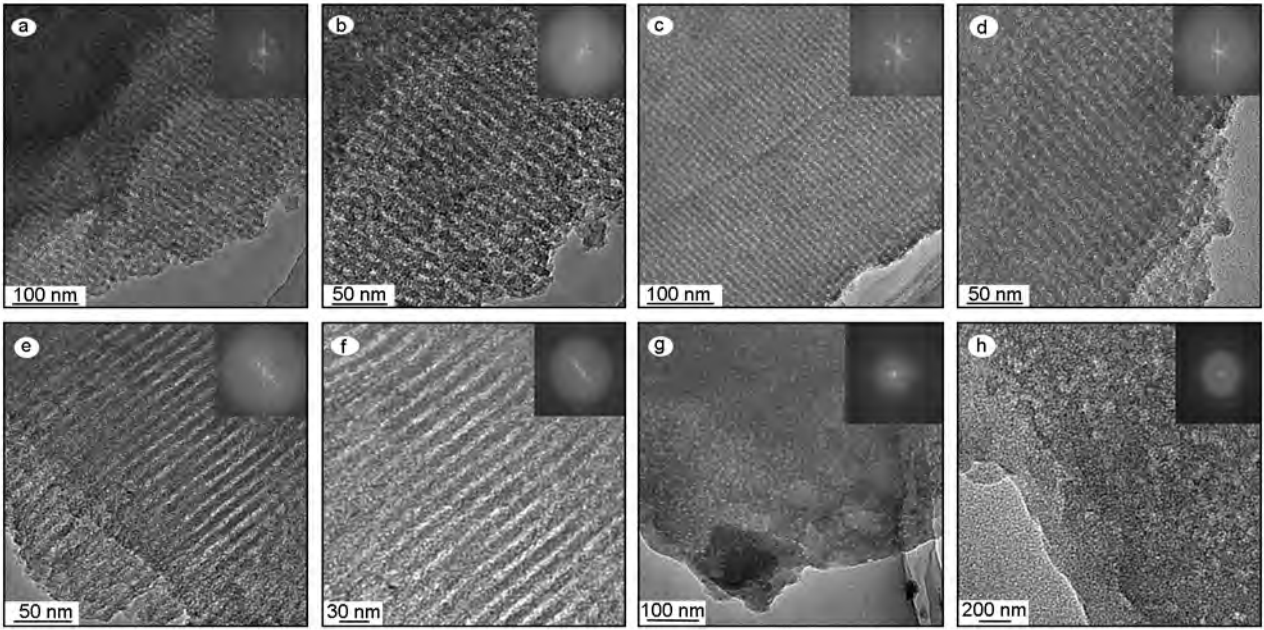


图4 a,b 为 B_0 -MC 沿 $[11]$ 方向的 TEM 照片; c,d 为 $B_{0.24}$ -MC 沿 $[11]$ 方向的 TEM 照片;
e,f 为 $B_{0.30}$ -MC 沿 $[11]$ 方向的 TEM 照片; g,h 为 $B_{1.12}$ -MC 的 TEM 照片

Fig. 4 a,b were the TEM photographs of the B_0 -MC along the $[11]$ direction. c,d were the TEM photographs of the $B_{0.24}$ -MC along the $[11]$ direction. e,f were the TEM photographs of the $B_{0.30}$ -MC along the $[11]$ direction. g,h were the TEM photographs of the $B_{1.12}$ -MC

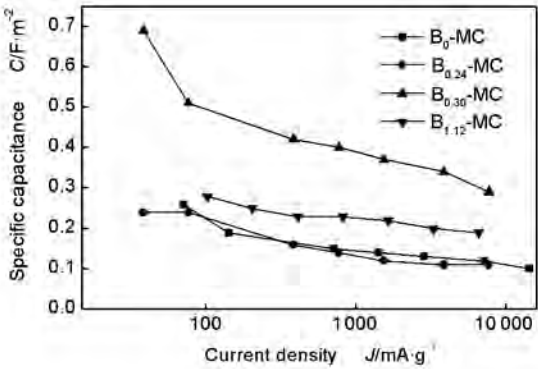


图5 样品的比电容随电流密度变化曲线

Fig. 5 Specific capacitances VS current densities of samples

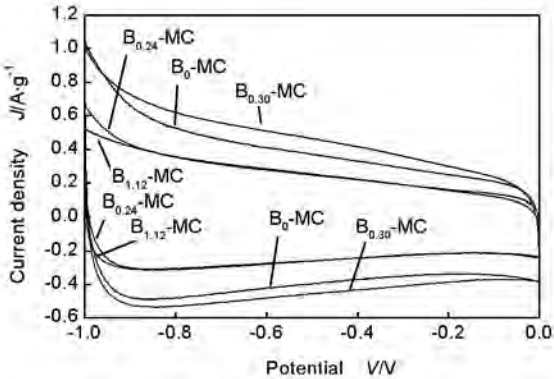


图6 样品在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry of samples at a scanning rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

曲线具有更大的响应电流,说明该样品具有较好的电容性能。加之其循环伏安曲线接近矩形,表明 $B_{0.30}$ -MC 具备良好的电化学特性。由此可以认为适量的硼掺杂中孔炭材料,可以明显的提高其单位面积比电容,获得较好的电化学性能。

4 结论

以含硼酚醛树脂为碳前驱体,利用软模板法——溶剂挥发诱导自组装成功制备了硼掺杂中孔炭。随着硼含量增加,中孔炭的比表面积下降,孔道

有序度下降,孔径减小,但仍保持中孔特征。硼含量过高时,中孔炭孔道结构由二维六方结构转变为无序结构。当硼的质量分数为 0.3% 时,中孔炭既可保持高度有序的介观结构,其单位面积比电容也有较大幅度的提升。

致谢

感谢国家自然科学基金(50602046)和山西省自然科学基金(2007011075)对本工作的资助。感谢中国科学院高能物理研究所李志宏教授和吴忠华教授对 SAXS 表征工作中的指导与帮助。

参考文献

- [1] Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157: 11-27.
- [2] Hongliang Guo, Qiuming Gao. Boron and nitrogen Co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186: 551-56.
- [3] Hidetaka Konno, Teruhiko Ito, Mariko Ushiro, et al. High capacitance B/C/N composites for capacitor electrodes synthesized by a simple method[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 1739.
- [4] 司维江, 周晋, 邢伟, 等. 孔径渐变的有序介孔炭的合成及电化学应用[J]. 无机化学学报, 2010, 26(10): 1844-1850. (SI Wei-Jiang, ZHOU Jin, XING Wei, et al. Ordered mesoporous carbons with tunable pore size: preparation and electrochemical applications[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(10): 1844-1850.)
- [5] Wang D W, Li F, Liu M, et al. Improved capacitance of SBA-15 templated mesoporous carbons after modification with nitric acid oxidation[J]. New Carbon Materials, 2007, 22(4): 307-314. (王大伟, 李峰, 刘敏, 等. 硝酸氧化改性 SBA-15 模板合成的中孔炭电容性能研究[J]. 新型炭材料, 2007, 22(4): 307-314.)
- [6] Kim W, Joo J B, Kim N, et al. Preparation of nitrogen-doped mesoporous carbon nanopipes for the electrochemical double layer capacitor[J]. Carbon, 2009, 47: 1407-1411.
- [7] Hulicova-Jurcakova D, Puziy A M, Poddubnaya O I, et al. Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 5026-5027.
- [8] Xia Y, Mokaya R. Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method[J]. Adv Mater, 2004, 16: 1553-1558.
- [9] Abramovic B F, Bjelica L J, Gaal F F, et al. Potentiometric application of boron- and phosphorus-doped glassy carbon electrodes[J]. Electroanalysis, 2003, 15: 878.
- [10] Ikuro Yanase, Hidehiko Kobayashi. Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor[J]. Materials Letters, 2009, 63: 91-93.
- [11] Ozaki J, Kimura N, Anahara T, et al. Preparation and oxygen reduction activity of BN-doped carbons[J]. Carbon, 2007, 45: 1847-1853.
- [12] Kawaguchi M, Kawashima T. Synthesis of a new graphite-like layered material of composition BC_3N [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1993, 21: 1133-1134.
- [13] Xiaochen Zhao, Aiqin Wang, Jingwang Yan, et al. Synthesis and electrochemical performance of heteroatom-incorporated ordered mesoporous carbons[J]. Chem Mater, 2010, 22: 5463.
- [14] Peng Li, Yan Song, Jingli Shi, et al. Preparation and electrochemical properties of ordered mesoporous carbons with various pore structure[C]. The 8th Japan-China-Korea Joint Symposium-Carbon Materials for Energy Device & Environmental Protection. Japan: Beppu, 2010.
- [15] Yan Meng, Dong Gu, Fuqiang Zhang, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation[J]. Angew Chem, 2005, 117: 7215-7221.
- [16] Brinker C J, Lu Y, Sellinger A, et al. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy[J]. Adv Mater, 1999, 11(7): 579-585.
- [17] 孟岩. 有序的有机高分子介孔材料的合成与结构[D]. 上海: 复旦大学化学系, 2006. (MENG Yan. Fabrication and structures of ordered mesoporous polymers[D]. Shanghai: Department of Chemistry, Fudan University, 2006.)
- [18] Wang D W, Li F, Chen Z G. Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor[J]. Chem Mater 2008, 20: 7195-7200.
- [19] 王玉乾, 王兵, 孟祥钦, 等. 掺硼对超纳米金刚石薄膜的影响[J]. 材料研究学报, 2009, 23(3): 288-292. (WANG Yuqian, WANG Bing, MENG Xiangqin, et al. Effect of B-doping on ultrananocrystalline diamond film[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(3): 288-292.)
- [20] 王平平, 薛锐生. 活性碳/碳纳米管掺杂材料的制备及其有机双层电容器电极性能[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(18): 4419-4424. (WANG Ping-ping, XUE Rui-sheng. Preparation of activated carbon/carbon nanotube hybrid as electrodes for EDLCs in organic electrolyte[J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(18): 4419-4424.)
- [21] 郑建波. 碳薄膜电极材料在电分析化学中的应用[J]. 化学进展, 2009, 19(11): 1800-1805. (JIA Jian-bo. Application of carbon-based thin-film electrode materials in electro-analytical chemistry[J]. Progress in Chemistry, 2009, 19(11): 1800-1805.)

Preparation and electrochemical properties of boron-doped mesoporous carbons

ZHAI Xiao-ling^{1,2}, SONG Yan¹, ZHI Lin-jie¹, SHI Jing-li¹, GUO Quan-gui¹

(1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract: Boron-doped mesoporous carbons were prepared by an evaporation-induced self-assembly method using boric acid-modified phenol-formaldehyde resin as carbon precursor. The samples were characterized by nitrogen adsorption, small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. Their electrochemical properties were tested by a three-electrode system. The influence of the boron content on the pore structure and electrochemical properties is discussed. Results show that the pore diameter of the mesoporous carbons decreased and the degree of pore order decreased with the increasing boron content. When the boron mass fraction was 0.3%, the specific capacitance per unit area of the sample reached $0.51 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ at a current density of $75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 1.9 times that of the undoped one and its ordered pore structure was retained.

Keywords: Solvent evaporation induced self-assembly; Boron-doped; Pore structure; Electrochemical properties

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (50602046) and Natural Science Foundation of Shanxi Province of China (2007011075).

Corresponding author: SONG Yan. E-mail: yansong1026@126.com; ZHI Lin-jie. E-mail: zhlj@nanoctr.cn

Author introduction: ZHAI Xiao-ling (1986-), female, Ph. D. Student, engaged in the research of New carbon materials.

Carbon 2011 将在中国上海举行



国际碳会议火炬

2010年7月16日在美国举行的Carbon 2010闭幕式上,清华大学康飞宇教授代表Carbon 2011组委会从本届会议主席手中接过了国际碳会议火炬。Carbon 2011将于2011年7月24-29日在中国上海举行。

会议由华东理工大学,上海理工大学和中国科学院山西煤炭化学研究所共同组办。华东理工大学凌立成教授,中国科学院金属研究所成会明教授和清华大学康飞宇教授将共同担任大会主席。上海理工大学杨俊和教授和中国科学院山西煤炭化学研究所吕春祥研究员为大会学术委员会主席。华东理工大学乔文明教授担任大会秘书长。

会议论文短摘要提交最晚截至2010年12月31日,详细摘要最晚截至2011年3月31日,早期注册最晚为2011年5月31日。

会议主题为“优质碳素,美好生活”。在四天半的会议中,将有大会特邀报告,分会特邀报告,口头报告和墙报等交流形式。

会议注册当天将由Elsevier举办储能与新能源用炭材料研讨会,会议邀请了6位国际知名专家作报告。有关会议详情,参见网页:<http://carbon2011.ecust.edu.cn>