

介孔炭的直接制备及其电化学性能研究

司维江¹ 孙丰江² 袁 勋¹ 周 晋¹ 邢 伟^{*,1} 嵇淑萍^{*,1}

(¹ 山东理工大学化工学院, 淄博 255049)

(² 山东淄博职业学院, 淄博 255314)

摘要: 以柠檬酸镁为原料, 采用直接碳化法制备介孔炭电极材料。N₂ 吸附测试表明, 所制备多孔炭的比表面积达 2 000 m²·g⁻¹ 左右, 介孔孔容和平均孔径随着炭化温度的升高而增加, 当炭化温度大于 800 °C 时, 能够制备出以介孔结构为主的多孔炭材料。电化学测试表明, MgC-800 和 MgC-900 具有优异的电化学电容特性。与硬模板法制备的 OMC 相比, MgC-800 和 MgC-900 在实验电流密度范围内具有更大的比电容值, 这应当归功于它们巨大的比表面积以及有利于电解质离子扩散的介孔结构。

关键词: 超级电容器; 电化学; 介孔炭; 电极材料

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0219-07

Direct Preparation of Mesoporous Carbons and Their Electrochemical Performances

SI Wei-Jiang¹ SUN Feng-Jiang² YUAN Xun¹ ZHOU Jin¹ XING Wei^{*,1} ZHUO Shu-Ping^{*,1}

(¹ School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China)

(² Zibo Vocational Institute, Zibo, Shandong 255314, China)

Abstract: Mesoporous electrode materials were prepared directly from magnesium citrate. N₂ adsorption shows that the specific surface area of the porous carbons prepared amounts to approximate 2 000 m²·g⁻¹, and that mesopore size and volume increase with the rise of carbonization temperature. Typical meso-structured porous carbon can be prepared when carbonization temperature is higher than 800 °C. Electrochemical measurements demonstrate that MgC-800 and MgC-900 possess good capacitive behavior. Compared to hard-templated OMC, MgC-800 and MgC-900 have larger specific capacitance within the applied current densities in this work, which can be ascribed to their large surface area and mesoporous structure that favors fast electrolyte diffusion in the pore channels.

Key words: supercapacitor; electrochemistry; mesoporous carbon; electrode material

0 引 言

超级电容器作为一种新型储能装置具有容量大、漏电流小、充放电简单、比功率高和循环寿命长等特点。它可以提供比电解电容器高 20~200 倍的比能量, 比锂电池高 10 倍以上的比功率和循环寿命, 可广泛应用于移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等领域, 近年来受到广泛

关注并得到快速发展^[1]。为了获得高性能的超级电容器, 开发先进的电极材料是最为核心的课题。在超级电容器的研发过程中, 人们先后研究了许多不同的电极材料, 主要包括以下几类: 过渡金属氧化物、导电聚合物以及各类炭电极材料。其中过渡金属氧化物^[2-4]和导电聚合物^[5-6]以其表面及体相所发生的快速可逆的氧化还原反应来储存能量, 被称为法拉第准电容。诸多的研究表明, 这两类电极材料

收稿日期: 2010-05-24。收修改稿日期: 2010-10-28。

山东省自然科学基金(No.Y2007B29, Y2008F36)、山东省中青年科学家科研奖励基金(No.2008BS09007)、山东省科技专项基金(No.2006GG1108097-04)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhuosp@sdut.edu.cn

存在与电解质接触界面小,所制备的电容器内阻大、输出功率低和循环寿命短等固有缺点,其研究和开发的前景并不明朗。

多孔炭电极材料一直是该领域内研究最多和前景最好的电极材料,它主要以双电层的形式储存能量^[7-8]。其中,研究较多的多孔炭材料包括:活性炭^[9]、活性炭纤维^[10]、碳纳米管^[11]、碳气凝胶^[12]、纳米门炭^[13]、骨架炭^[14]、玻态炭^[15]、有序介孔炭^[16-17]等。Lu 等^[18]的研究表明,与传统的微孔炭相比,高比面积的介孔炭能够在提供高功率输出的同时,保持较大的能量密度。目前,制备介孔炭的方法主要有两大类:硬模板法和自组装法。硬模板法是通过将碳源填充到无机模板的孔隙中,炭化后再经酸或碱处理除掉无机模板而得到具有高的比表面积和集中孔径分布的介孔炭。除有序介孔氧化硅外,金属有机骨架作为模板也被应用于介孔炭的制备。Yuan 等^[19]以金属有机骨架为模板,甘油为碳源制备了一种蠕虫状介孔炭材料,发现这类炭材料具有典型的双峰介孔分布和较大的孔容。研究表明,用硬模板法制备的介孔炭适合大电流充放电。然而硬模板法也有明显的缺点:一是无机模板需要较长的制备周期;二是去模板时需要使用 HF 酸或强碱,从而造成资源的浪费和环境的污染。自组装法采用表面活性剂为软模板,苯酚和甲醛在表面活性剂的导向作用下发生聚合反应生成酚醛树脂,最后在高温下使表面活性剂裂解和酚醛树脂炭化,直接生成介孔炭。与硬模板法相比,自组装法省去了制备硬模板的步骤,缩短了制备周期,降低了生产成本。但自组装法制备的介孔炭比表面积较小,将其直接用作超级电容器的电极材料,比电容值低。针对自组装法制备的介孔炭孔壁较厚的特点,Zhuo 等^[20-21]采用后活化法在其孔壁上造孔形成微孔-介孔多级孔以增加其比表面积,结果大大提高了这种介孔炭的比电容。然而后活化法也带来了制备周期的延长和成本的增加。Inagaki 等^[22-24]高温炭化热固性树脂与镁盐的混合物制备了一系列介孔炭材料,镁盐在热解过程中产生小尺寸的氧化镁纳米颗粒,炭化后酸洗除去氧化镁即可在炭材料中生成纳米孔道,但炭化前必须使树脂与镁盐仔细混合均匀才能获得较好的介孔结构。所以,寻求周期短和步骤简单的方法来制备具有大比表面积的介孔炭,有利于促进介孔炭材料的大规模生产和商业化应用。本工作尝试将有机金属盐直接碳化,制备具有高比表面积的介孔炭材料,并与

硬模板制备的介孔炭进行比较,研究其电化学电容性能。

1 实验部分

1.1 由有机金属盐直接制备介孔炭

将柠檬酸镁置于管式炉中,通 N_2 保护(流量为 $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至炭化温度,炭化温度分别为 600 、 700 、 800 和 $900 \text{ }^\circ\text{C}$,并在该温度下保持 1 h ,随炉冷却至室温。炭化后的样品用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸洗涤去除样品中的金属及其衍生物,而后用蒸馏水洗涤至中性, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后得到产物,分别标记为 MgC-600、MgC-700、MgC-800 和 MgC-900。

1.2 硬模板法制备介孔炭

以 SBA-15 为硬模板,萘酚为碳源制备介孔炭。典型的制备过程为:首先按照 Zhao 的方法^[25]制备 SBA-15 硬模板,然后根据硬模板的孔容和萘酚的密度确定所需萘酚的质量。以丙酮为溶剂,硫酸为低温炭化催化剂,采取二次浸渍法,使萘酚在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下充分填满模板的孔道。然后在 N_2 保护下程序升温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温炭化 4 h ,冷却至室温后用 $10 \text{ wt}\%$ 的 HF 溶液除去氧化硅模板,得到介孔炭,标记为 OMC。

1.3 材料的孔结构表征

热重分析采用 Q100 DSC 型热分析仪(TA,美国)。材料的 N_2 物理吸附等温线在 77 K 通过美国 ASAP 2020M 氮气吸附仪测定,用 BET 和 BJH 法分别计算样品的比表面积和孔径分布,样品的介孔和微孔孔容分别通过 BJH 和 t -plot 法计算。样品的微观形貌通过扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200 FEI 荷兰,电压 10 kV)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi H800, 日本)观察。

1.4 电极制备和电化学测试

称取 10 mg 左右的炭电极材料,以 $5 \text{ wt}\%$ 的聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂,均匀涂在泡沫镍上,在 $300 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力下压制成工作电极, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 后称量并计算纯电极材料的准确质量。电化学测试前,将工作电极放入 $30 \text{ wt}\%$ KOH 电解质溶液中抽真空浸润 30 min 。循环伏安测试和恒流充放电测试采用双电极测试体系,交流阻抗采用三电极测试体系,以铂片为对电极、饱和甘汞电极为参比电极。所有电化学测试在 CHI660C 电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 由柠檬酸镁制备介孔炭的 TG-DTA 分析

图1为柠檬酸镁在 N_2 气氛中的TG-DTA曲线。从图中可以看出,柠檬酸镁的失重主要发生在两个阶段:第一个阶段发生在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,柠檬酸镁分解生成氧化镁^[21],同时化学结合水在该温度范围内被脱除,该过程是强吸热过程。第二阶段发生在 $400\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$,主要发生柠檬酸根配体中羧酸根的降解反应。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,热解产物的质量基本保持稳定,说明柠檬酸镁的分解过程已基本完成。随着热解温度的升高,产物质量有较微弱的减少,这可能来源于温度升高造成的炭化程度提高和炭材料表面含氧官能团的热解脱除。结合柠檬酸镁的热重曲线,在实验过程中,我们将柠檬酸镁的热解温度确定为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。另外,从热重曲线可以看出,介孔炭的产率较低,主要是由于金属盐含有大量的氧,在热解过程中以碳氧化物和水的形式热解,另外柠檬酸镁吸附的水对产率也造成影响。

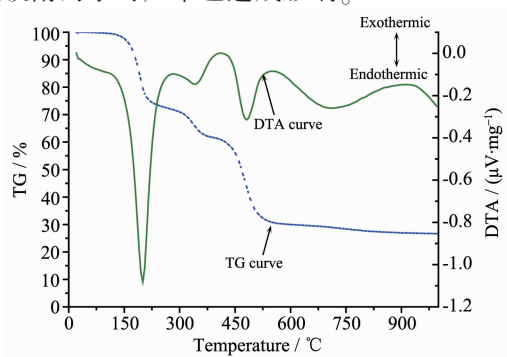


图1 柠檬酸镁的TG-DTA曲线

Fig.1 TG-DTA curve of magnesium citrate

2.2 样品孔结构和微观形貌表征

在液氮温度下对多孔材料进行 N_2 吸脱附实验

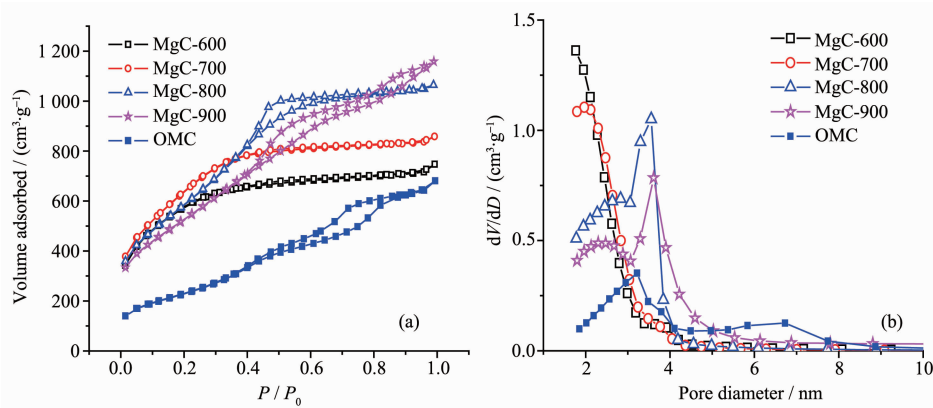


图2 样品的 N_2 吸脱附等温线(a)及孔径分布图(b)

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of samples

是测定多孔材料比表面积和孔结构分布的有效手段。图2给出了由 $MgC-x$ 和OMC的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图。从图2(a)可知, $MgC-600$ 和 $MgC-700$ 的吸附等温线介于I型和IV型之间,在相对压力0.4以下 N_2 吸附量明显增加,表明该材料含有丰富的小尺寸介孔和微孔。 $MgC-800$ 和 $MgC-900$ 的吸附等温线属于比较典型的IV型等温线。其中, $MgC-800$ 的滞后回环出现在相对压力为 $0.4\sim 0.6$ 之间,表明该材料存在集中分布的小尺寸介孔。 $MgC-900$ 的滞后回环的压力范围较宽,出现在 $0.4\sim 0.95$ 之间,表明存在较宽的介孔分布。另一方面,OMC的滞后回环有些类似于 $MgC-900$,出现的相对压力区域较宽,说明OMC的孔分布也相对较宽。从图1(b)中可以看出, $MgC-800$ 和 $MgC-900$ 的最可几孔径在 3.5 nm 左右。OMC的孔径分别集中在 3.2 和 6.8 nm 左右,说明OMC是一种具有双峰介孔结构的多孔炭材料。需要指出的是,硬模板法合成的OMC的孔道来源于模板SBA-15的孔壁,先前的研究^[20]表明SBA-15的孔壁厚为 3 nm 左右,因而OMC的孔径应该集中在 3 nm 左右。而采用萘酚为碳源制备的OMC孔径在 3.2 和 6.8 nm 处都有集中的介孔分布。这种与文献结果的差异应该归因于碳源的不同。以萘酚为碳源时,由于受SBA-15孔结构的限制形成了 3 nm 左右的小介孔,另一方面由于在炭化过程中萘酚的部分挥发导致了OMC孔结构的部分坍塌,从而形成了 6.8 nm 左右的大介孔。

表1列出了各样品的比表面积和孔结构数据。由表可知, $MgC-x$ 系列炭材料具有巨大的比表面积,达 $2000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,远大于硬模板制备的介孔炭OMC。随着炭化温度的升高, $MgC-x$ 炭材料的微孔孔容减少,介孔孔容、总孔容和平均孔径均增加,这可

表 1 样品的比表面积和孔结构参数表

Table 1 Surface area and pore-structure parameters of samples

Samples	$S_{\text{BET}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^c / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}^d / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D^e / nm
MgC-600	1 963	1.16	0.58	0.58	2.3
MgC-700	2 322	1.33	0.48	0.85	2.3
MgC-800	2 167	1.65	0.13	1.52	3.0
MgC-900	1 922	1.79	0.09	1.70	3.7
OMC	846	1.05	0	1.05	5.0

^a BET surface area; ^b Total pore volume, measured at $P/P_0=0.995$; ^c Microporous surface area derived from t -plot method; ^d Mesoporous surface area calculated using BJH method from desorption branch; ^e Average pore size calculated by $4V_t/S_{\text{BET}}$.

能是由于温度升高导致部分微孔坍塌所致。MgC- x 孔结构的形成可以分为两个阶段：第一阶段为柠檬酸镁热解过程中，化学结合水和碳氧化合物的脱除（来源于羧酸根的分解），在炭化产物中所形成的孔结构，这部分孔结构随着炭化温度的升高会部分坍塌。第二阶段，为盐酸溶液洗涤去除炭化产物中 MgO^[23]时所形成的孔结构，炭化温度对这部分孔结构的形成影响应当不大。由 MgC- x 孔结构的形成机制，并结合孔尺寸分布图可以推断出，MgO 在炭化产物中主要以小于 5 nm 的纳米粒子的形式存在。这部分 MgO 纳米粒子在第二阶段成孔过程中，起到了硬模板的作用。由表 1，还可以看出，通过控制炭化温度，可以在一定范围内调节 MgC- x 的孔尺寸。

图 3 是部分样品的 SEM 和 TEM 照片。从图 3a, b 可以看出，炭化温度对材料的微观形貌影响比

较明显，MgC-700 呈现块状颗粒结构，表面仅有少量的大尺寸孔道；而 MgC-900 为明显的多孔材料结构，表面可以观测到较多的几十纳米的大尺寸孔道，这可能是炭化温度升高导致微孔坍塌所致。图 3c 是 MgC-900 的 TEM 照片，可以看出该样品为典型的多孔材料，表面有大量的小尺寸介孔；图 3d 是柠檬酸镁在 900 °C 炭化后残余物的 TEM 图片，从图中可以明显的看到残余物中含有大量小尺寸的 MgO 纳米粒子（小于 5 nm），且 MgO 纳米粒子的尺寸与图 3c 中所示炭材料的孔径尺寸相符。在炭化过程中，柠檬酸镁热解脱出碳氧化物和水，在炭化产物中形成部分孔道，炭化温度升高，这一部分孔结构会部分坍塌形成较大尺寸的孔道。炭化后，盐酸洗除 MgO 颗粒进一步形成小尺寸的介孔孔道，即原位生成的 MgO 颗粒起模板剂的作用。

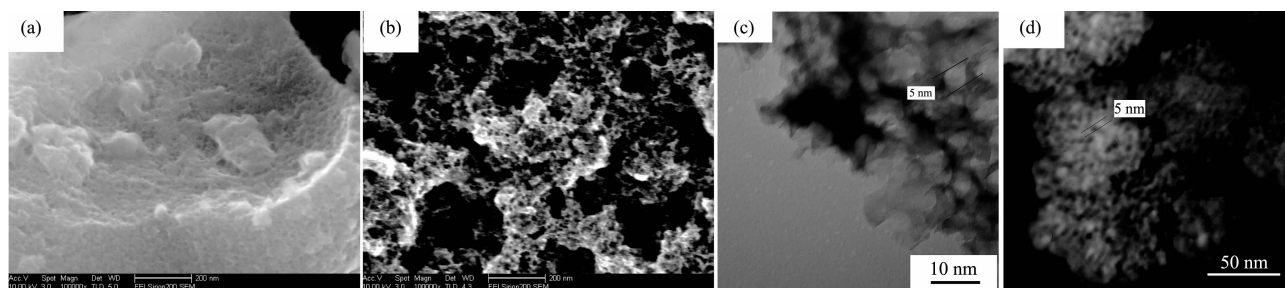


图 3 样品的 SEM 图片(a: MgC-700, b: MgC-900); 样品的 TEM 图片(c: MgC-900, d: 柠檬酸镁 900 °C 热解残余物)

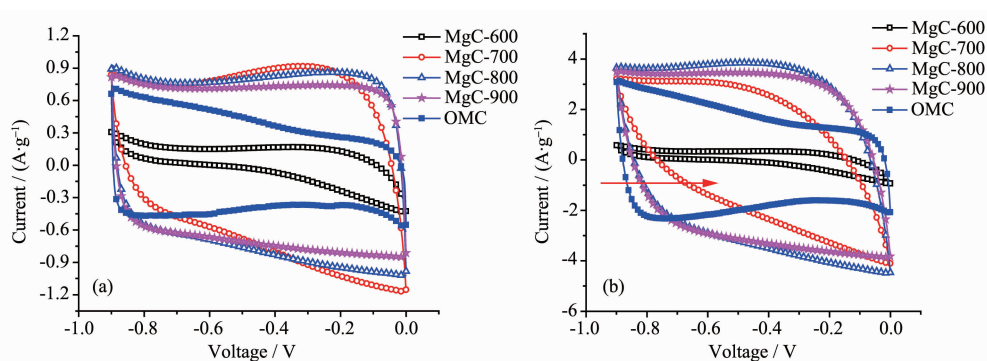
Fig.3 SEM images (a: MgC-700, b: MgC-900); TEM images (c: MgC-900, d: residual obtained from the citrate at 900 °C)

2.3 电化学性能研究

2.3.1 基于循环伏安的电化学特性

循环伏安测试常用于检测电极材料的电容特性。图 4 为样品分别在扫描速率为 20 和 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线。在扫描速率为 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，除了 MgC-600 和 MgC-700 以外，其它样品的循环伏安曲线都呈现出类似矩形的电势窗口，表明它们具有良好的电容特性。MgC-600 和 MgC-700 的循环伏安曲线在一定程度上偏离了矩形，表明其电容特性

相对较差，这是因为它们主要含有微孔和小于 3 nm 的介孔，电解质离子在其间的扩散阻力较大。当电压扫描速率增大到 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，MgC-800、MgC-900 和 OMC 的循环伏安曲线在总体上仍然保持了较好的矩形，而 MgC-600 和 MgC-700 的循环伏安曲线进一步变形，表明 MgC-800、MgC-900 和 OMC 具有优异的电容特性。根据图 4(b)中的箭头所示，各样品循环伏安曲线变形程度的排序为：OMC < MgC-900 < MgC-800 < MgC-700 < MgC-600，这基本上与各样

图4 20 mV·s⁻¹ (a)和 100 mV·s⁻¹ (b)时各样品的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammograms taken at scan rates of 20 mV·s⁻¹ (a) and 100 mV·s⁻¹ (b)

品平均孔径的排序相反(如表1所示),这表明大尺寸介孔的存在有利于多孔炭材料保持优异的电容特性。

2.3.2 恒流充放电测试

恒流充放电实验常用于测试电极材料的比电容值。图5为各样品在 0.25 A·g⁻¹ 恒电流时的充放电曲线。由图可知,除 MgC-600 外,各样品的充放电曲线均为等腰三角形,表明它们具有较好的模拟电容行为,且具有良好的电化学稳定性和可逆性。MgC-600 在放电开始后的 0.1 s 内的电压降为 0.04 V,显著大于其它样品的电压降,其 1 s 后的电压降达到 0.22 V,这使得它的恒流充放电曲线显著偏离等腰三角形。红外光谱显示 MgC-600 在 2800~2900 和 1460 cm⁻¹ 左右有较强的吸收峰,说明该样品中含有较多的 C-H 键,即 MgC-600 的炭化温度低,炭化不完全,样品的电导率较小;并且疏水性的 C-H 键导致炭材料与水相电解液的浸润性减弱。另外, MgC-600 的孔道大部分为微孔,电解液离子在孔道中的扩散阻力较大,因此尽管该样品比表面积较大,但比电容值很小。MgC-700 的孔结构与 MgC-600

的相似,都含有比较丰富微孔和小尺寸介孔(<3 nm),但由于其炭化温度较高,放电开始瞬间的电压降较小,恒流充放电曲线仍然为等腰三角形。此外,我们可以通过恒流充放电曲线计算电极材料的比电容值,公式如下:

$$C_{\text{single}} = \frac{4 \times I \times t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

式中 I 为放电电流(mA), t 是总的放电时间(s), m 是双电极中电极材料的总质量(g), ΔV 是放电过程中的电位差, C_{single} 是单电极比电容值(F·g⁻¹)。根据公式(1),我们由各样品在 1~6 A·g⁻¹ 范围内的恒流充放电曲线计算出各样品在不同电流密度下的比电容值,示于图6。从图6可以看出,随着电流密度的增加,各样品的比电容值都存在不同程度的衰减。这表明,在小电流放电时电解质离子有足够的时间扩散到电极材料的小孔中,而在大电流放电时电解质离子由于孔道的限制只能扩散到电极材料部分的小孔中,只有部分的电极表面得到利用。具体来说, MgC-600 在各电流密度下的比电容值远小于其它样品,这主要是由于其炭化程度低所致。MgC-700

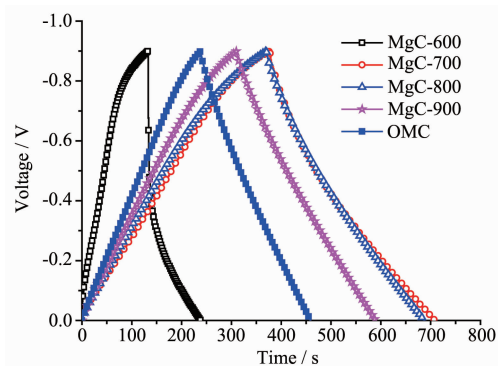
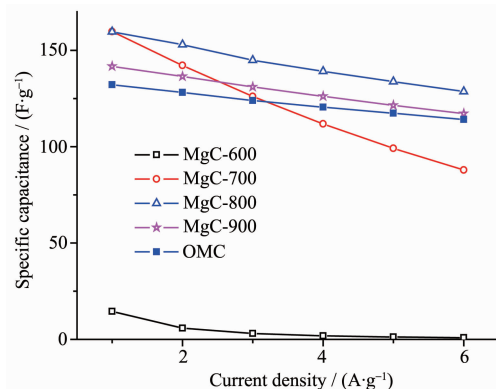
图5 各样品在 0.25 A·g⁻¹ 恒电流下的充放电曲线Fig.5 Galvanostatic charge/discharge curves at the current density of 0.25 A·g⁻¹

图6 比电容与电流密度关系图

Fig.6 Specific capacitance as function of charge-discharge current density

含有较多的微孔和小介孔(<3 nm),电解质离子在小尺寸孔道中的扩散阻力较大,微孔很难被利用,所以比电容衰减较大。MgC-800、MgC-900 和 OMC 以大于 3 nm 的介孔为主,电解质离子在孔道中的扩散阻力小,所以这 3 种电极材料的比电容衰减较小,在大电流放电时的比电容保持率高。就比电容值而言,在各电流密度下:MgC-800>MgC-900>OMC。在大比表面积和较大孔尺寸的共同作用下,MgC-800 在所有样品中表现出最佳的放电特性。这表明,在合适的碳化温度下,我们通过直接碳化柠檬酸镁的简便方法,可以制备出性能优于 OMC 的介孔炭材料。

图 7 为样品的功率密度-能量密度曲线图。它表明了电容器能量密度和功率密度之间的依赖关系,以便确定电极材料的应用方向。图中能量密度由

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

计算求得,式中 C 为电极材料的双电极比电容值(约等于单电极比电容值的 1/4), V 为放电过程中的电压降。功率密度由

$$P = E/\Delta t_d \quad (3)$$

计算求得,式中 E 为能量密度, Δt_d 为放电时间。从图 7 可以看出,由于比电容值很小,MgC-600 的能量密度很小。MgC-700 在小功率输出时的能量密度很大,但随着功率密度的增加,其能量密度迅速衰减。其余 3 个样品,随着功率密度的增加,能量密度衰减缓慢。如 MgC-800,当功率密度由 $450 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $2700 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,其能量密度仅从 $4.49 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减小到 $3.62 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明其即使在高输出功率的条件下也能够释放出大部分能量。通常情况

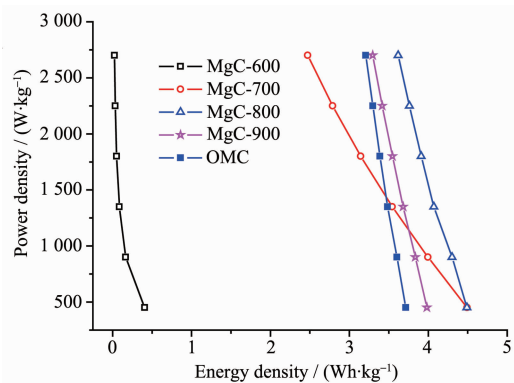


图 7 功率密度与能量密度关系图

Fig.7 Ragone plots of power density versus energy density

下,在高输出功率下能获得的能量密度的大小与多孔炭材料的复阻抗以及扩散路径相关。一般地,在高输出功率的条件下,电解质离子只能扩散进入电极材料的外部孔道。在低输出功率的条件下,电解质离子能够扩散进入电极材料的内部孔道中。本文中,MgC-800 和 MgC-900 在较高的输出功率下仍能保持较高的能量密度,这说明它们的介孔表面在高功率输出时能够得到较充分地利用,相信这类介孔炭在对能量密度和功率密度都有较高要求的场合,具有良好的应用前景。

2.3.3 频率响应测试

阻抗测试能够反映交流电进入电极材料孔结构时的情形,例如它能够表明在特定的频率下多少溶剂化离子已经到达电极材料的孔表面。通常情况下,高频时电解质离子在电极材料孔内扩散的阻抗增加,水合离子仅能扩散到大孔的表面。随着频率的降低,水合离子逐渐向尺寸小的孔内扩散,因而电化学活性表面逐渐增加,材料的比电容值也随之增加。图 8 为电极材料比电容值与测试频率的关系曲线图,它可以反映出比电容对频率的依赖关系。图中的比电容值由公式:

$$c = -(2\pi FZ'')^{-1} \quad (4)$$

计算得到。式中 F 为测试时的频率, Z'' 为阻抗的虚部。如图 7 所示,所有样品的比电容值随着频率的减小而增加,表明在低频下电解质离子能逐步扩散进入电极材料的小孔中。从图中可以看出,在所有测试频率下 MgC-600 的比电容最低,以微孔和小介孔(<3 nm)为主的 MgC-700 的比电容值次低,这是因为电解质离子在小尺寸孔道中的迁移阻力较大,致使其电化学有效表面积降低。相比之下,孔尺寸较大的 MgC-800、MgC-900 和 OMC 在所有测试频率下

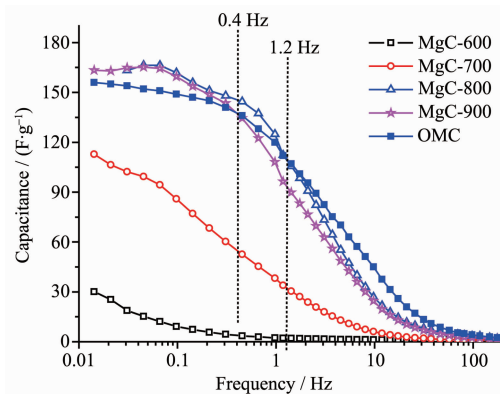


图 8 比电容与频率关系图

Fig.8 Plots of capacitance vs. frequency

的比电容值都较大。特别是 OMC, 由于其含有丰富的大于 5 nm 的介孔 (见图 2b), 当频率大于 1.2 Hz 时, 其比电容值最大。随着频率的降低, 电解质离子逐渐向更小的孔道中扩散, 当频率低于 0.4 Hz 时, MgC-800 和 MgC-900 的比电容值超越 OMC, 这可能是因为此时 MgC-800 和 MgC-900 丰富的 3~4 nm 的介孔表面得以利用。

3 结 论

本文以柠檬酸镁为原料, 采用直接炭化法制备介孔炭材料。孔结构测试表明, 当炭化温度大于 800 °C 时, 可以制备出以介孔结构为主的多孔炭材料。循环伏安测试表明, MgC-800 和 MgC-900 具有优异的电化学电容特性, 各样品的电容特性与其平均孔径存在很好的对应关系。恒流充放电实验表明, MgC-800 和 MgC-900 在实验电流密度范围内的比电容值和能量密度均大于由硬模板法制备的介孔炭 OMC, 表现出了优异的电化学电容性能。总之, 以有机金属盐为原料直接炭化制备介孔炭是一种不同于硬模板法和自组装法制备介孔炭的新方法, 该方法工艺过程简单、制备周期短, 所制备的介孔炭性能优异, 相信这类介孔炭作为电化学电容器电极材料具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Service R F. *Science*, **2006**, **313**:902-905
- [2] Kandalkar S G, Lokhande C D, Mane R S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, **253**:3952-3956
- [3] Xu C J, Li B H, Du H D, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **184**:691-694
- [4] HUANG Jian-Hua(黄建华), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), SONG Jian-Mei(宋建梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**:237-242
- [5] Fonseca C P, Benedetti J E, Neves S. *J. Power Sources*, **2006**, **158**:789-794
- [6] Girija T C, Sangaranarayanan M V. *Synth. Metals*, **2006**, **156**:244-250
- [7] LI Li-Min(李利民), LIU En-Hui(刘恩辉), LI Jian(李剑), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**:1521-1526
- [8] JIANG Qi(江奇), QU Mei-Zhen(瞿美臻), ZHANG Bo-Lan(张伯兰), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2002**, **17**:651-656
- [9] Centeno T A, Stoeckli F. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**:560-566
- [10] Leitner K, Lerf A, Winter M, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **153**:419-423
- [11] Zhang H, Cao G, Yang Y. *J. Power Sources*, **2007**, **172**:476-480
- [12] Fang B, Binder L. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**:6916-6921
- [13] ZHU Chun-Ye(朱春野), CAO Gao-Ping(曹高萍). *New Carbon Materials (Xinxing Tan Cailiao)*, **2005**, **20**:380-381
- [14] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. *Science*, **2006**, **313**:1760-1763
- [15] Wen Y H, Cao G P, Yang Y S. *J. Power Sources*, **2005**, **148**:121-178
- [16] Li L X, Song H H, Chen X H. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**:5715-5720
- [17] Kim W, Joo J B, Kim N, et al. *Carbon*, **2009**, **47**:1407-1411
- [18] Xing W, Qiao S Z, Ding R G, et al. *Carbon*, **2006**, **44**:216-224
- [19] Yuan D, Chen J, Tan S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**:1191-1194
- [20] Xing W, Huang C C, Zhuo S P, et al. *Carbon*, **2009**, **47**:1715-1722
- [21] SI Wei-Jiang(司维江), XING Wei(邢伟), ZHUO Shu-Ping(褚淑萍). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**:1159-1164
- [22] Morishita T, Soneda Y, Tsumura T, et al. *Carbon*, **2006**, **44**:2360-2367
- [23] Morishita T, Ishihara K, Kato M, et al. *Carbon*, **2007**, **45**:203-228
- [24] Wang L, Morishita T, Toyoda M, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**, **53**:882-886
- [25] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998**, **279**:548-552
- [26] Yuan X, Xing W, Zhuo S P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, **117**:678-684