

介孔碳/石墨烯复合材料的制备及其醌类改性电容性能

高秀丽^{1,2} 李 硕¹ 邢 伟^{*1} 阎子峰^{*2}

(¹ 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580)

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

摘要: 首先利用硬模板法制备出介孔碳/石墨烯复合材料, 然后向复合材料中引入具有赝电容活性的醌类分子进一步增大材料的电容性能。研究表明, 负载 30%(w/w)叔丁基氢醌的介孔碳/石墨烯复合材料具有最佳的电容性能, 在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容值为 $355 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度高达 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容值高达 $226 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比电容保持率为 64%, 表现出良好的速率特性。

关键词: 介孔碳; 石墨烯; 醌; 赝电容; 超级电容器

中图分类号: TM53

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)03-0507-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.075

Quinone-Modified Mesoporous Carbon/Graphene Composite with Excellent Capacitive Performance

GAO Xiu-Li^{1,2} LI Shuo¹ XING Wei^{*1} YAN Zi-Feng^{*2}

(¹ School of Science, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China)

(² School of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract: Mesoporous carbon/graphene composite was firstly synthesized by hard-template method. Then, different quinone molecules were introduced to improve the capacitive performance of the composite. The results show that mesoporous carbon/graphene composite with 30% (w/w) loading of butylhydroquinone shows the best capacitive performance. This sample exhibits specific capacitance of 355 and $226 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of 0.5 and $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, highlighting its good rate performance.

Keywords: mesoporous carbon; graphene; quinone; pseudocapacitance; supercapacitor

0 引 言

超级电容器是一种功率型的储能器件, 具有功率密度大、循环寿命长、免维护等优点, 已被广泛应用于通讯设备、便携式电子设备和新能源汽车等领域^[1-3]。近年来, 以石墨烯作为超级电容器的电极材料, 受到学者们的广泛关注^[4-6]。石墨烯具有稳定的晶体结构、大的比表面积、优异的导电性等优点^[7-8],

是一类有潜力的超级电容器电极材料。但是石墨烯片层间强的范德华力容易使石墨烯发生堆叠, 导致石墨烯比表面积的显著降低。学者们将石墨烯与其它碳材料复合, 如碳黑^[9-10]、碳纳米管^[11-12]、富勒烯^[13-14]等, 从而有效地阻止了石墨烯的堆叠。

此外, 最近的研究表明, 醌类分子是一类具有赝电容活性的有机分子。Duan 等^[15]通过 π - π 相互作用将氢醌引入到三维石墨烯骨架中制备出功能化

收稿日期: 2017-10-17。收修改稿日期: 2017-12-05。

国家自然科学基金面上项目(No.21476264)、泰山学者青年专家计划(No.tsqn20161017)和中央高校基础研究经费(No.15CX05029A)资助。

*通信联系人。E-mail: xingwei@upc.edu.cn, zfyancat@upc.edu.cn

石墨烯水凝胶。所制备的石墨烯水凝胶不仅具有好的电容特性,而且具有很好的柔性。Singh 等^[16]采用物理吸附的方法将氢醌负载于活性炭的孔道内,所得材料的比电容值由纯活性炭的 $60 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到约 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zeiger 等^[17]将菲醌负载于洋葱碳/碳纤维复合材料,电极材料的比电容值由负载前的 $34 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $288 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。上述研究表面,采用醌类分子修饰碳材料是提高碳材料比电容值的有效手段。但目前对不同尺寸的醌类分子与碳载体之间的优化匹配缺乏认识。

本工作拟首先制备介孔碳/石墨烯复合材料,介孔碳的存在不仅可以克服石墨烯的堆叠,其丰富的介孔孔道也可以为醌类分子提供巨大的负载表面。此外,介孔的存在也有利于电解液离子的快速传输,提高材料的倍率特性^[18-19]。在此基础上,我们采用非共价修饰的方式将不同分子尺寸的醌类分子(氢醌、叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌)引入介孔孔道,研究不同尺寸醌类分子与介孔碳/石墨烯复合材料之间的优化匹配机制。

1 实验部分

1.1 原料

苯酚,甲醛(37%, w/w),三嵌段共聚物表面活性剂 P123($M=5\ 800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),氢醌(HQ),叔丁基氢醌(TBHQ),2,5-二叔丁基氢醌(DBHQ),高锰酸钾,氧化石墨烯(GO),无水乙醇,正丁醇(99.4%, w/w),盐酸(35%, w/w),硫酸,磷酸,正硅酸乙酯(TEOS),过氧化氢(30%, w/w),氢氟酸(上述试剂均为分析纯),去离子水。

1.2 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及醌类改性

1.2.1 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯(GO)采用改进的 Hummers 法^[20]制备。制备过程如下:将 360 mL 浓 H_2SO_4 和 40 mL H_3PO_4 依次倒入 1 L 烧杯中,再加入 3.0 g 鳞片石墨,机械搅拌均匀,控制转速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,搅拌下缓慢加入 18.0 g 高锰酸钾,然后将烧杯置于 50°C 恒温水浴,机械搅拌 12 h;取出烧杯降至室温,加入冻好的冰块(400 mL)以及过氧化氢(3 mL),用玻璃棒搅拌均匀。将上述混合物用离心机分离($8\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 3 min),保留固体,移除上清液。保留的固体分别用 200 mL 去离子水,200 mL 盐酸,200 mL 乙醇(2 次),去离子水进行洗涤,洗至中性。所得固体经冷冻干燥后,即得到氧化石墨烯(GO)固体粉末。

1.2.2 介孔碳/石墨烯复合材料的制备

介孔碳/石墨烯(MCG)复合材料采用硬模板法制备。具体的制备过程如下:将 0.5 g GO 溶于 58.5 g 去离子水中,超声分散得到均匀的氧化石墨烯悬浊液备用。将 3 g P123 溶于 50 g 去离子水、3 g 正丁醇和 5.9 g 浓盐酸(35%(w/w))中,磁力搅拌至 P123 完全溶解;将超声分散好的 GO 悬浊液滴加到上述混合物中,置于恒温水浴 35°C ,磁力搅拌 24 h;随后在 35°C 下,加入 6.45 g TEOS(98%(w/w)),继续搅拌 24 h;然后将混合物在 100°C 微波照射下回流 1 h,再将混合物过滤并在 100°C 下干燥,得到 KIT-6/P123/GO 复合物。

然后将 KIT-6/P123/GO 复合物用浓硫酸脱水碳化处理。即:每 1 g 复合物加入 5 mL 去离子水和 1 mL 浓硫酸,在室温下搅拌 12 h;再将混合物分别加热到 80°C 恒温 1 h, 100°C 恒温 5 h, 140°C 恒温 2 h, 160°C 恒温 5 h,得到固体产物。

然后将上述固体产物置入程序升温管式炉内,在氩气保护下碳化得到介孔碳/石墨烯复合物。从室温加热到 900°C ,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在 900°C 恒温 4 h,使样品碳化。然后用 HF 洗涤产物去除二氧化硅模板,干燥后得到介孔碳/石墨烯复合物,命名为 MCG。

1.2.3 介孔碳/石墨烯的醌类改性

采用物理吸附法将醌类分子通过非共价键负载于介孔碳/石墨烯复合物的孔道内。首先将一定量的醌类(如:HQ、TBHQ、DBHQ)加入到 40 mL 无水乙醇中,然后在磁力搅拌下加入 0.05 g 介孔碳/石墨烯复合物(MCG),室温磁力搅拌 5 h 后, 40°C 烘干该混合溶液,得到醌改性的介孔碳/石墨烯复合材料,记作 QX/MCG, Q 为所载的醌类分子, X 表示醌与介孔碳/石墨烯的质量百分比($X=m_Q/m_{\text{MCG}} \times 100$)。

1.3 材料的结构表征

采用美国 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 全自动比表面积和孔隙分析仪在液氮温度(77.3 K)下,测定材料的 N_2 吸附-脱附性能,吸附质氮气的纯度为 99.999%(V/V)。样品的微观形貌由场发射扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200, FEI, 荷兰;放大倍数为 5~30 万倍,工作电压为 20 kV)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, JEOL, 日本,工作电压为 200 kV)观测得到。

1.4 电化学电容性能测试

将电极材料 (95%, w/w)与聚四氟乙烯(PTFE,

5%, w/w)乳液混合均匀后,均匀涂于面积为 1 cm^2 的钛网上,在 $300 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 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。材料的电化学电容性能测试在 CHI660D(上海辰华)电化学工作站上进行。测试采用三电极体系,以醌改性的介孔碳/石墨烯复合材料为工作电极,金属铂片为对电极,饱和甘电极为参比电极。在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行循环伏安、计时电位及交流阻抗测试,电势窗口为 $0 \sim 1 \text{ V}$ 。

电极活性材料的比电容值可以通过恒流充放电的放电曲线来计算:

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

其中, I 是放电电流, Δt 是放电时间, m 是活性材料的质量, ΔV 是放电过程的电压降。

由于复合材料的放电曲线不是理想的直线,放电电势用下式积分计算:

$$\Delta V = \frac{\int V dt}{\Delta t} \quad (2)$$

其中, ΔV 是平均放电电势, Δt 是放电时间。

2 结果与讨论

2.1 介孔碳/石墨烯复合物的微观形貌

图1为介孔碳/石墨烯复合物 MCG 的扫描电子显微镜图片。从图1可以看出 MCG 为具有重叠和褶皱的类石墨烯二维薄片纳米结构。图2为 MCG 的高分辨透射电子显微镜图片。从图2可以看出 MCG 内部存在大量的小尺寸介孔。

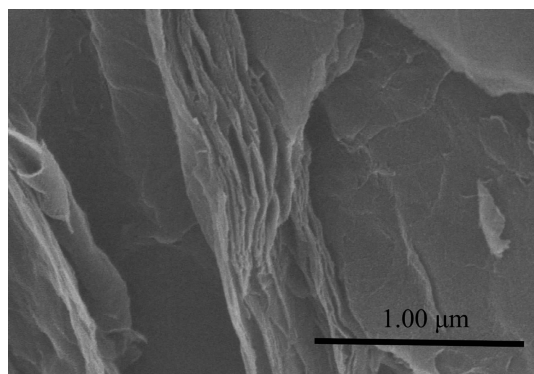


图1 MCG 的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of MCG

2.2 介孔碳/石墨烯复合物的孔结构

图3a为 MCG 和 QX/MCGs 的氮气吸附-脱附等温线,图3b为 MCG 和 QX/MCGs 的 BJH 孔径分

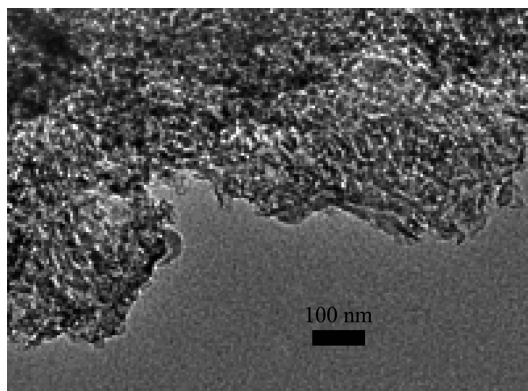


图2 MCG 的 TEM 图片

Fig.2 TEM image of MCG

布图。从图3a可以看出, MCG 和 QX/MCGs 的吸附-脱附曲线均具有明显的滞后回环,为典型的IV型吸附等温线,表明 MCG 和 QX/MCGs 均含有丰富的介孔。这说明 MCG 负载醌类分子后, QX/MCGs 仍然保持了介孔结构,而介孔结构的存在有利于电解质离子在孔道的快速扩散。材料的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3b可知, MCG 和 QX/MCGs 介孔集中分布在 $3.3 \sim$

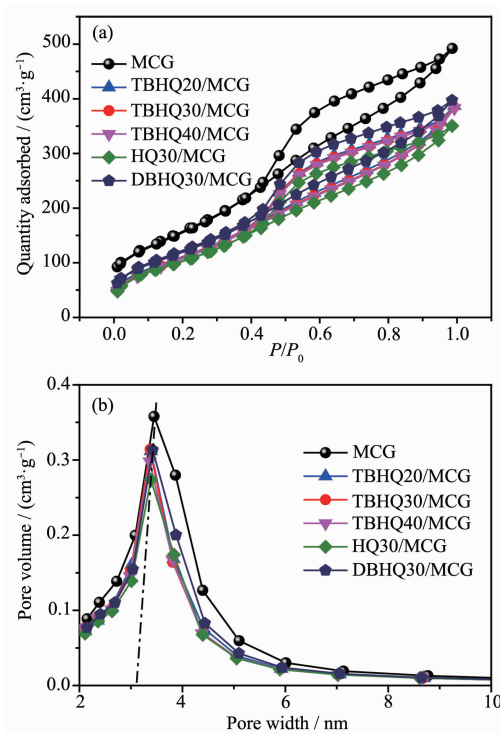


图3 MCG 和 QX/MCGs 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔分布图 (b)

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distributions (b) of MCG and QX/MCGs

3.4 nm, 对应于石墨烯表面介孔碳的孔径, 这与 TEM 观测的结果基本相符。表 1 为 MCG 和 QX/MCGs 的比表面积和孔结构, MCG 的介孔面积和介孔孔容分别为 $589 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 大的介孔面积和孔容有利于醌类分子的高效负载。相比之下, HQ 分子尺寸最小, 最容易堵塞对比表面积贡献较大的微孔, 所以负载 HQ 以后的 HQ30/MCG 比表面积下降最多, 其 BET 比表面积只有 $399 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; DBHQ 分子尺寸最大, 不易堵塞微孔, 负载 DBHQ 以后的 DBHQ30/MCG 比表面积下降的最少, BET 比表面积为 $456 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 MCG 和 QX/MCGs 的比表面积和孔容数据

Table 1 Specific surface area and pore volume of MCG and QX/MCGs

Sample	$S_{\text{BET}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}}^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
MCG	589	0.76
TBHQ20/MCG	429	0.60
TBHQ30/MCG	428	0.60
TBHQ40/MCG	426	0.59
HQ30/MCG	399	0.54
DBHQ30/MCG	456	0.61

^a S_{BET} : BET specific surface area; ^b Single point total pore volume measured at $P/P_0=0.995$.

2.3 MCG 负载不同醌类的电容性能

我们还考察了负载不同醌类对 MCG 的影响, 即氢醌、叔丁基氢醌和 2,5-二叔丁基氢醌, 它们的结构如图 4 所示:

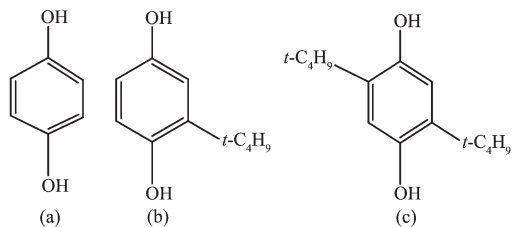


图 4 氢醌 (a)、叔丁基氢醌 (b) 和 2,5-二叔丁基氢醌 (c) 的结构

Fig.4 Structures of HQ (a), TBHQ (b) and DBHQ (c)

2.3.1 循环伏安特性分析

图 5 为 HQ30/MCG、TBHQ30/MCG、DBHQ30/MCG 样品在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线。从图中可以看出, 不同载醌样品的循环伏安曲线都具有氧化还原峰, 但峰出现的位置不同, 样品 HQ30/MCG 氧化还原峰的位置在 $0.35 \sim 0.55 \text{ V}$ 附近, TBHQ30/MCG 氧化还原峰的位置在 $0.25 \sim 0.45$

V 附近, DBHQ30/MCG 氧化还原峰的位置在 $0.1 \sim 0.4 \text{ V}$ 附近。这种差异可能有两方面的原因: (1) 烃基的存在对苯环上羰基/羟基的反应活性造成影响; (2) 醌类分子结构不同, 导致其与碳表面电子传递阻力的差异。

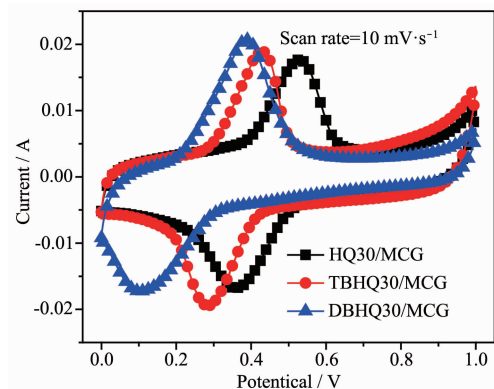


图 5 QX/MCGs 在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of QX/MCGs at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3.2 恒流充放电特性分析

图 6 显示的为 HQ30/MCG、TBHQ30/MCG 和 DBHQ30/MCG 样品在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的恒流充放电曲线。从图中可以看出, 3 个样品的恒流充放电曲线形状大体相同, 均有一个充放电平台, 说明三者均产生了法拉第反应, 但电势平台出现的位置有所不同, 与图 5 中循环伏安曲线氧化还原峰出现的位置基本一致。采用公式(1)和(2)可由放电曲线计算出 HQ30/MCG、TBHQ30/MCG、DBHQ30/MCG 的比电容值分别为: 276、333、324 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见, 在相同载量的条件下, 不同醌类对电极材料的比电容值有

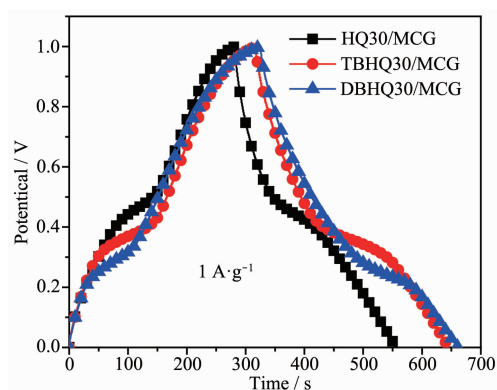


图 6 QX/MCGs 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的计时电位曲线

Fig.6 Galvanostatic charge-discharge curves of QX/MCGs at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

显著的影响,这可能是由于叔丁基氢醌和 2,5-二叔丁基氢醌都含有烷基链,烷基链具有疏水性,有利于 TBHQ 和 DBHQ 在 MCG 表面的吸附,而氢醌分子没有支链,具有更强的亲水性,所以 HQ 更容易从 MCG 表面上脱落,溶解在电解液中,导致电极上活性物质的流失和比电容值的降低。

2.3.3 比电容和倍率性能

图 7 为 HQ30/MCG、TBHQ30/MCG 和 DBHQ30/MCG 样品的比电容与电流密度的关系曲线。如图所示,所有样品的比电容值均随着放电电流密度的增大而逐渐减小。当电流密度从 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,样品 HQ30/MCG、TBHQ30/MCG、DBHQ30/MCG 的比电容保持率分别为 72%、74%、64%。当电流密度为 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电极材料的比电容值及比电容保持率由大到小的顺序均为:TBHQ30/MCG > HQ30/MCG > DBHQ30/MCG。说明 TBHQ30/MCG 复合材料的倍率性能最好,而 DBHQ30/MCG 复合材料的倍率性能相对较差。这可以归因于 DBHQ 的分子尺寸比 TBHQ 大,当负载了相同载量的醌分子后,DBHQ30/MCG 的孔道比 TBHQ30/MCG 的孔道要狭窄,使得电解液离子在 DBHQ30/MCG 孔道内传输的阻力增加,进而导致其比电容下降,倍率性能变差。

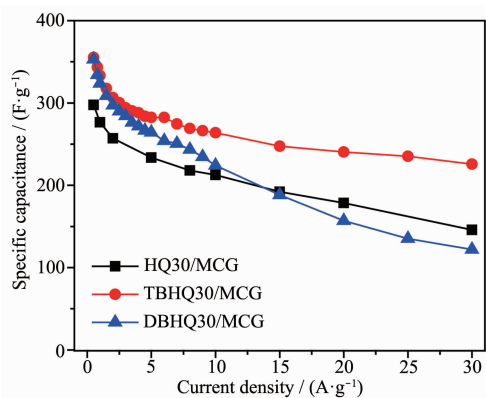


图 7 QX/MCGs 在不同电流密度下的比电容

Fig.7 Specific capacitances of QX/MCGs at different current densities

2.3.4 交流阻抗特性

图 8 显示的为 HQ30/MCG、TBHQ30/MCG 和 DBHQ30/MCG 样品的交流阻抗谱图,测试的频率范围是 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$ 。对于理想的多孔电极材料,Nyquist 曲线为一条垂直于横轴的直线,而实际电极材料的 Nyquist 曲线可分为三部分:高频区、中频区和低频区。据文献报道^[21],Nyquist 曲线在高频区容

抗弧的起点为等效串联电阻,由电解液电阻、电极材料电阻、导线电阻、电极/集流体接触电阻叠加构成;高频区半圆的截距差表示电解质离子向电极表面的电荷迁移电阻和法拉第电阻。从放大的插图可以看出,在高频区,3 个样品的等效串联电阻相差不大。样品在高频区半圆截距接近,表明 3 个样品具有相近的电荷转移内阻。在低频区,3 个样品的 Nyquist 曲线均是近乎垂直于实轴的直线,说明载醌以后的复合材料都具有良好的双电层电容特性。

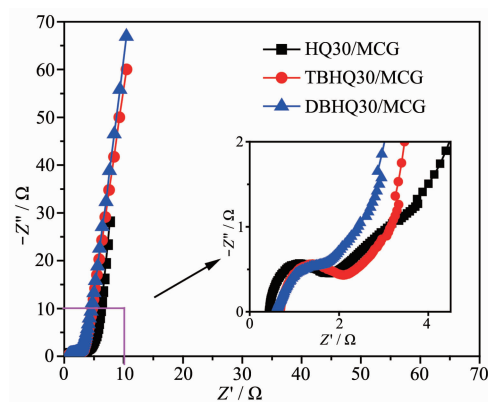


图 8 QX/MCGs 的交流阻抗谱图,插图为高频区放大图

Fig.8 Nyquist plots of QX/MCGs with the enlarged view of the high-frequency region (inset)

2.4 TBHQ 改性的 MCG 的电容性能

2.4.1 循环伏安特性分析

我们进一步考察了叔丁基氢醌载量对 MCG 电化学性能的影响。图 9 为 MCG 和 MCG 负载了不同载量 TBHQ (20%、30%、40%(w/w)) 后的循环伏安曲线。从图可以看出,MCG 在低扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

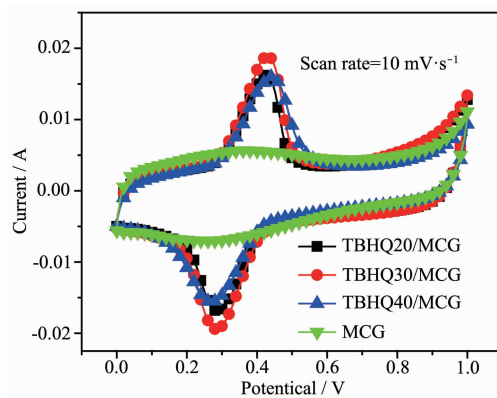
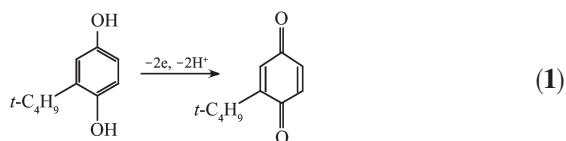


图 9 MCG 和 TBHQX/MCGs 在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammograms of MCG and TBHQX/MCGs at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

时为接近矩形的 CV 曲线,表明其为典型的双电层电容行为。然而,负载了叔丁基氢醌的 TBHQX/MCGs 复合材料循环伏安曲线都出现了一对对称的氧化峰和还原峰,峰的位置在 0.25~0.45 V,说明叔丁基氢醌被负载到 MCG 孔道内部,在充放电的过程中可以发生氧化还原反应,形成法拉第赝电容。该反应可表示为式(1):



叔丁基氢醌在充电过程中氧化生成叔丁基氢醌酮,在放电的过程中叔丁基氢醌酮又转化为叔丁基氢醌。叔丁基氢醌的苯环与碳表面的 π - π 相互作用^[22]有利于其在 MCG 表面的吸附固载。

从图 9 可以看出,TBHQX/MCGs 的氧化峰和还原峰的峰距约为 143~160 mV,说明该材料氧化还原反应的过电势较低,电荷传递阻力较低,这是因为 TBHQ 能够通过 π - π 相互作用吸附到碳材料表面,有利于电子的快速传递。相比 TBHQ20/MCG 和 TBHQ40/MCG,TBHQ30/MCG 样品的氧化还原峰的强度最大,说明当叔丁基氢醌的载量为 30%时,氧化还原反应产生的赝电容最大。当 TBHQ 的载量增加到 40%时,氧化还原峰的强度变弱,这可能因为叔丁基氢醌的载量过高,使 MCG 的介孔孔道变狭窄,阻碍了质子传递,反而不利于法拉第反应的进行。因此,当叔丁基氢醌载量为 30%时,能提供较大的赝电容,使 MCG 和 TBHQ 发挥很好的协同作用。

2.4.2 恒流充放电特性分析

图 10 是 MCG 和 TBHQX/MCGs 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的恒流充放电曲线。很明显,纯 MCG 的充放电曲线呈等腰三角形,说明 MCG 具有类似于理想电容的特性。而负载了叔丁基氢醌的 TBHQX/MCGs 均在 0.25~0.45 V 之间有明显的充放电电势平台,这与循环伏安曲线的氧化还原峰相一致,说明法拉第电容的存在。经计算,MCG、TBHQ20/MCG、TBHQ30/MCG、TBHQ40/MCG 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容分别为 256、301、333 和 273 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以看出,负载了叔丁基氢醌以后,电极材料的比电容值有所提高。不同的 TBHQ 载量对电极材料的比电容增量有所不同,其中 30%是最佳的载量,TBHQ30/MCG 相比纯 MCG 的比电容值提高了 30%。

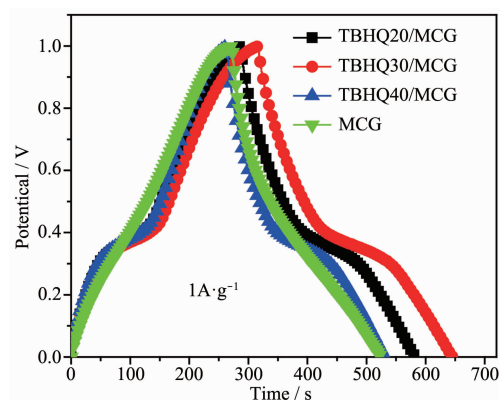


图 10 MCG 和 TBHQX/MCGs 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时恒流充放电曲线

Fig.10 Galvanostatic charge-discharge curves of MCG and TBHQX/MCGs samples at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

2.4.3 比电容和倍率性能

图 11 为 MCG 和 TBHQX/MCGs 电极材料在不同电流密度下的比电容。从图中可以看出,随着电流密度的不断增大,样品的比电容值均逐渐变小。当电流密度从 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,样品 MCG、TBHQ20/MCG、TBHQ30/MCG、TBHQ40/MCG 比电容保持率均为 71%以上,说明 4 个样品均具有较好的倍率特性。对于 TBHQ30/MCG 样品,在电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容值为 $355 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;电流密度为 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容值为 $264 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,保持率为 74%;而且在电流密度为 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比电容值高达 $226 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,比电容保持率为 64%,明显高于 MCG、TBHQ20/MCG 和 TBHQ40/MCG 样品的比电容和保持率,说明 TBHQ30/MCG 具有最佳的速率

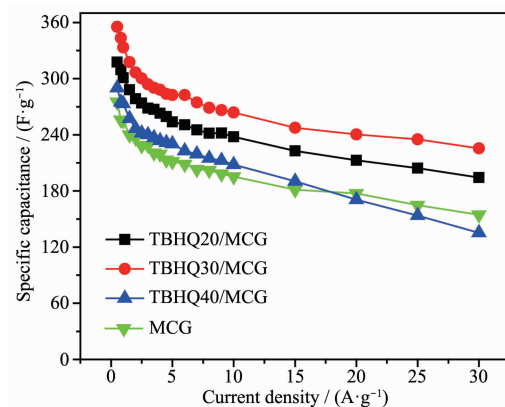


图 11 MCG 和 TBHQX/MCGs 在不同电流密度下的比电容

Fig.11 Specific capacitances of MCG and TBHQX/MCGs at different current densities

特性。这是因为当 TBHQ 载量为 30% 时, TBHQ30/MCG 的介孔孔道仍能使电解液离子快速传递, 使介孔孔道和 TBHQ 发挥很好的协同作用, 这说明合理地控制 TBHQ 的负载量, 有利于提高电极材料的倍率性能。相比之下, TBHQ40/MCG 的倍率性能最差, 这可归因于 MCG 孔道中负载了的过多叔丁基氢醌, 导致介孔孔道堵塞和电解液离子扩散困难, 从而造成比电容值下降及倍率性能变差。

图 12 是 TBHQ30/MCG 在扫描速率分别为 5、10 和 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线, 电势窗口为 0~1 V。从图中可以看出, 随着扫描速率的增加, 样品循环伏安曲线的形状保持基本一致, 基本没有变形, 说明该样品具有良好的倍率特性。随着扫描速率的增加, 循环伏安曲线上的氧化峰和还原峰的过电势略有增加, 表明氧化还原反应的可逆性较好。

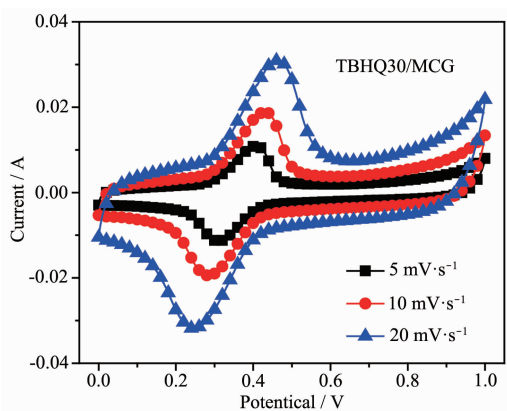


图 12 TBHQ30/MCG 在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.12 Cyclic voltammograms of TBHQ30/MCG at various scan rates

2.4.3 交流阻抗特性

图 13 为 MCG 及 TBHQX/MCGs 的交流阻抗谱图。从图 13 放大的插图可以看出, 在高频区, 4 个样品的等效串联电阻基本相同。样品 MCG、TBHQ20/MCG、TBHQ30/MCG 和 TBHQ40/MCG 在高频区的半圆截距均很小, 说明这些材料的电荷迁移电阻都较小, 这表明 TBHQ 在 MCG 的介孔表面能够发生快速的法拉第反应。Nyquist 曲线在中频区为一条斜率为 1 的直线, 表示电解液在孔道内的扩散阻力。MCG 的扩散阻力最小, 相比 TBHQ20/MCG 和 TBHQ30/MCG, 电解液离子在 TBHQ40/MCG 的孔道内扩散阻力最大, 这是由于 TBHQ 载量过高, 在一定程度上堵塞介孔孔道所致。在低频区, 4 个样品的 Nyquist 曲线都是近乎垂直于横轴的直线, 表现出很

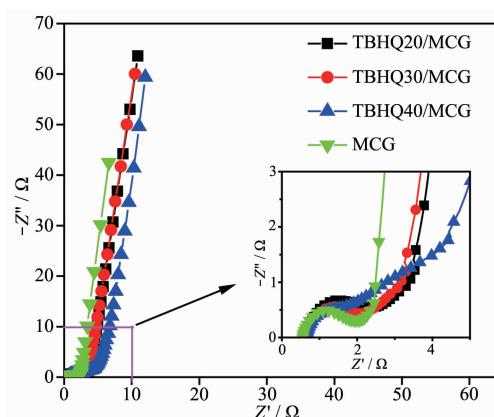


图 13 MCG 和 TBHQX/MCGs 样品的交流阻抗谱图, 插图为高频区放大图

Fig.13 Nyquist plots of MCG and TBHQX/MCGs with the enlarged view of the high-frequency region (inset)

好的双电层电容特性。

3 结 论

本文通过硬模板法制备出介孔碳/石墨烯复合材料 MCG, 然后采用不同的醌类分子(HQ、TBHQ、DBHQ)对其修饰改性。电化学测试表明, 载醌后的复合材料 Q/MCGs 比纯的 MCG 的电容性能显著提高。通过考察负载不同醌类对 MCG 的影响可知, 负载叔丁基氢醌后的复合材料比负载氢醌及 2,5-二叔丁基氢醌的电容特性提高更明显。通过考察叔丁基氢醌的载量可知, 当 TBHQ 载量为 30% 时, 复合材料的电容特性提高最明显。当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, TBHQ30/MCG 具有优异的电容特性, 其比电容值高达 $355 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, TBHQ30/MCG 的比电容值比纯的 MCG 提高了 30%, 而且在大的电流密度 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, TBHQ30/MCG 的比电容值仍高达 $226 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出优异的速率性能。

参考文献:

- [1] Yu Z N, Tetard L, Zhai L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8(3):702-730
- [2] Chen S, Xing W, Duan J J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(9):2941-2954
- [3] YANG Jin-Jin(杨金林), LIN Jin-Xin(林金鑫), GUO Shao-Yi(郭绍义). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, 33(2):255-261

- [4] Zhu J, Childress A S, Karakaya M, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**(33):7185-7192
- [5] Xu J, Tan Z, Zeng W, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**:5222-5228
- [6] Lim E, Jo C, Kim M S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**: 3711-3719
- [7] HU Yao-Juan(胡耀娟), JIN Juan(金娟), ZHANG Hui(张卉), et al. *Acta Phys.-Chim Sin.* (物理化学学报), **2010**, **26**(8): 2073-2086
- [8] ZENG You(曾尤), WANG Han(王函), CHENG Hui-Ming(成会明). *New Carbon Materials*(新型碳材料), **2016**, **31**(6):555-567
- [9] Ma W, Chen S, Yang S, et al. *RSC Adv.*, **2016**, **6**:50112-50118
- [10] Yang H N, Lee D C, Park K W, et al. *Energy*, **2015**, **89**:500-510
- [11] Wang D, Fang G, Zheng Q, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2017**, **21**:563-571
- [12] Han S, Hou F, Yuan X, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**, **225**: 566-573
- [13] Senthilkumar K, Prabakar S J R, Park C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**:1663-1670
- [14] Kumar R, Khan S, Gupta N, et al. *Carbon*, **2016**, **107**:765-773
- [15] Xu Y X, Lin Z Y, Huang X Q, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**: 5779-5784
- [16] Singh C, Paul A. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, **119**:11382-11390
- [17] Zeiger M, Weingarth D, Presser V. *ChemElectroChem*, **2015**, **2**:1117-1127
- [18] Yang X, Ma H, Zhang G, et al. *Langmuir*, **2017**, **33**:3975-3981
- [19] Sanchez-Sanchez A, Izquierdo M T, Ghanbaja J, et al. *J. Power Sources*, **2017**, **344**:15-24
- [20] Marcano D C, Kosynkin D V. *ACS Nano*, **2010**, **4**:4806-4814
- [21] Gao X, Xing W, Zhou J, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **133**: 459-466
- [22] Wang H W, Wu H Y, Chang Y Q, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2011**, **56**:2092-2097