

新型多孔碳材料的制备和性能

焦圆^{1,2} 孙丽丽^{1,2} 郭鹏¹ 汪爱英¹

1 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用
技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201
2 中国科学院大学 北京 100049

摘要 以聚对苯二甲酸乙二酯(Polyethylene terephthalate, PET)无纺布和嵌段聚合物Pluronic F127作为模板,以酚醛树脂作为碳前驱体,用双模板法制备了具有大孔和介孔双重复合结构的碳材料。结果表明,PET的分解产生了尺寸为10~15 μm 的大孔,而F127的分解产生了尺寸为4~6 nm的介孔。调节碳化过程的反应条件,可使多孔碳材料的电阻率由 $1.63 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ 降低至 $3.13 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ 。不使用导电添加剂或黏合剂,用该多孔碳材料作为电极材料的锂离子电池,其容量十分稳定。

关键词 无机非金属材料,双模板法,多孔碳材料,锂离子电池

中图分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2017)12-0881-06

Preparation and Property of a Hierarchical Porous Carbon Material

JIAO Yuan^{1,2}, SUN Lili^{1,2}, GUO Peng¹, WANG Aiying¹

1 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Correspondent: WANG Aiying, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51522106), Key Research and Development Program of Zhejiang Province (No. 2017C01001)

Manuscript received 2017-01-24; in revised form 2017-03-29

ABSTRACT Porous carbon materials were fabricated by a dual-templating method, using non-woven polyethylene terephthalate (PET) fabrics as the hard template and Pluronic F127 as the soft template, with soluble phenolic resol as the carbon precursor. There exists meso pores of 4~6 nm resulted from decomposition of F127 and macro pores of 10~15 μm resulted from decomposition of PET fabric in the prepared hierarchical porous materials. The conductivity can be reduced from $1.63 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ to $3.13 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ by properly adjusting the carbonization process parameter. This porous carbon sheet can be directly used as an electrode for Li-ion battery without any conductive additive or binder, and has very stable capacity.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, dual-templating, porous carbon material, Li-ion battery

多孔碳材料因其孔洞尺寸和分布可调节、具有高

的比表面积及孔洞体积,在锂-硫电池^[1-3]、钠离子电池^[4]、锂离子电池^[5,6]等电化学或电极等方面有广阔的应用前景。利用大孔实现电荷的高效运输,介孔或微孔使电解质与电极有更大的接触面积^[7],将大孔与有序的介孔或微孔结合可使多孔材料具有更优异的使用性能。

资助项目 国家自然科学基金(51522106),浙江省科技重点研发计划(2017C01001)

收稿日期 2017-01-24 **定稿日期** 2017-03-29

作者简介 焦圆,女,1990年生,博士生

通讯作者 汪爱英,研究员, aywang@nimte.ac.cn,研究方向为新型碳基功能薄膜材料与表面功能改性

DOI 10.11901/1005.3093.2017.106

双模板法是制备具有大孔与介孔或微孔相结合的碳材料主要方法。将硬模板与软模板相结合,可

以在不同尺度上合成具有二级多孔结构的多孔碳材料。硬模板起支撑作用,可避免介孔结构在热处理和碳化过程中坍塌^[8]。Zhao等使用纳米硅颗粒^[8]和NaY粉末^[9]等作为硬模板并使用嵌段共聚物做软模板,制备出有大孔结构与介孔结构的双多孔碳材料。但是,用该方法只能制备粉末多孔材料,应用时还要使用粘结剂。针对这个问题,Zhao等改用两种前段共聚物F127和P123同时作为模板^[10]并使用酚醛树脂作为碳前驱体,用水热法制备出同时具有3 μm大孔和3 nm介孔和一些微孔的二级多孔碳材料。另外,Xue等使用PU海绵作为支架^[11]并结合溶剂挥发诱导自组装方法,制备出具有随机大孔和有序介孔的多孔碳材料。本文用PET无纺布作为硬模板、嵌段聚合物Pluronic F127作为软模板、酚醛树脂作为碳前驱体,用双模板法制备具有大孔和介孔双重多孔结构的碳材料,研究F127/树脂的比例、碳化过程的反应条件对其导电性的影响。

1 实验方法

1.1 实验用试剂

包括:嵌段共聚物Pluronic F127(Mw=12600, H(OC₂H₄)_x(OC₃H₆)_y(OC₂H₄)_zOH)、苯酚、甲醛溶液(37% (质量分数) in H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、乙醇、盐酸溶液(HCl)、四氢呋喃(THF)、氯仿(CHCl₃)、去离子水和PET织物。PET织物使用前使用去离子水清洗,并置于烘箱中50℃以下烘干。

1.2 酚醛树脂预聚物的合成

先将6.117 g苯酚(0.065 mol)置于三颈烧瓶中,在40~45℃恒温下使之融化。随后将1.3 g浓度(质量分数)为20%的NaOH水溶液(含0.0065 mol NaOH)滴加至融化的液态苯酚中。恒温搅拌10 min后缓慢滴加9.68 mL浓度(质量分数)为37%的甲醛水溶液(含0.13 mol CH₂O)。在此过程中,溶液的颜色逐渐变为浅黄色。滴加完毕后,将溶液的温度升至75℃。在75℃反应2 h后,溶液变为橘红色。然

后将此溶液冷却至室温,并使用1 mol/L的盐酸溶液将溶液的pH值调到7。使用旋转干燥仪将溶液中的水分除去,为加速干燥过程使用水浴对溶液加热,保持其温度低于50℃,得到白色的浑浊液。将该浑浊液溶解在THF/CHCl₃(THF:CHCl₃=1:1, w:w)溶液中并使用0.45 μm的针管过滤器将浑浊液过滤,使用旋转干燥仪将滤液干燥后再次溶解于乙醇中,配制成浓度(质量分数)为20%的树脂/乙醇溶液,待用。

1.3 酚醛树脂/模板混合物的制备

将一定量的F127粉末溶解于10.0 g乙醇中并加入5.0 g 20%(质量分数)树脂/乙醇溶液,搅拌10 min使其混合均匀。然后将溶液倒入培养皿中并将3 g PET无纺布置于其中浸泡5 h,随后移除培养皿的盖子以使溶剂挥发。将得到的涂覆有树脂/F127混合物的PET置于烘箱中,缓慢升温至120℃进行24 h热聚合。随后将其置于Ar气氛中,先升温至350℃并保持3 h,随后升温至900℃保持1 h,升温速度均为1℃/min。

改变F127/树脂比例以及不同碳化过程以研究对多孔材料性能的影响,制备条件和样品的编号列于表1。

1.4 性能表征

使用透射电子显微镜(TEM, TITAN, FEI)观察多孔碳材料的微观形貌和结构。使用可见拉曼光谱(Raman, Renishaw In Via Raman Microscope)测量分子振动能级的变化。将样品裁剪为尺寸为5 mm×5 mm的薄片,用源测量单元(Keithley 2636)和静电计(Keithley 6517B)测量其电阻。将材料裁剪为直径为14 mm的圆薄片,以锂作为对电极、聚丙烯微孔膜作为分离膜、1 mol/L的LiPF₆溶液组为电解质制作2032型纽扣电池。使用多循环电池测试系统(MAC-COR SERIE4000)测试恒流充放电性能,电压0.01 V~3 V,充放电电流0.1C、1C。

2 结果和讨论

2.1 嵌段共聚物的影响

以PET无纺布作为硬模板(图1a内嵌图)的多孔

表1 不同多孔碳材料制备参数表

Table 1 Parameters of different porous carbon materials

Samples	m(F127)/g	m(resol)/g	Carbonization temperature/℃	Carbonization duration /min
#1	0.5	1	900	60
#2	1	1	900	60
#3	2	1	900	60
#4	0.5	1	600	1
#5	0.5	1	600	60

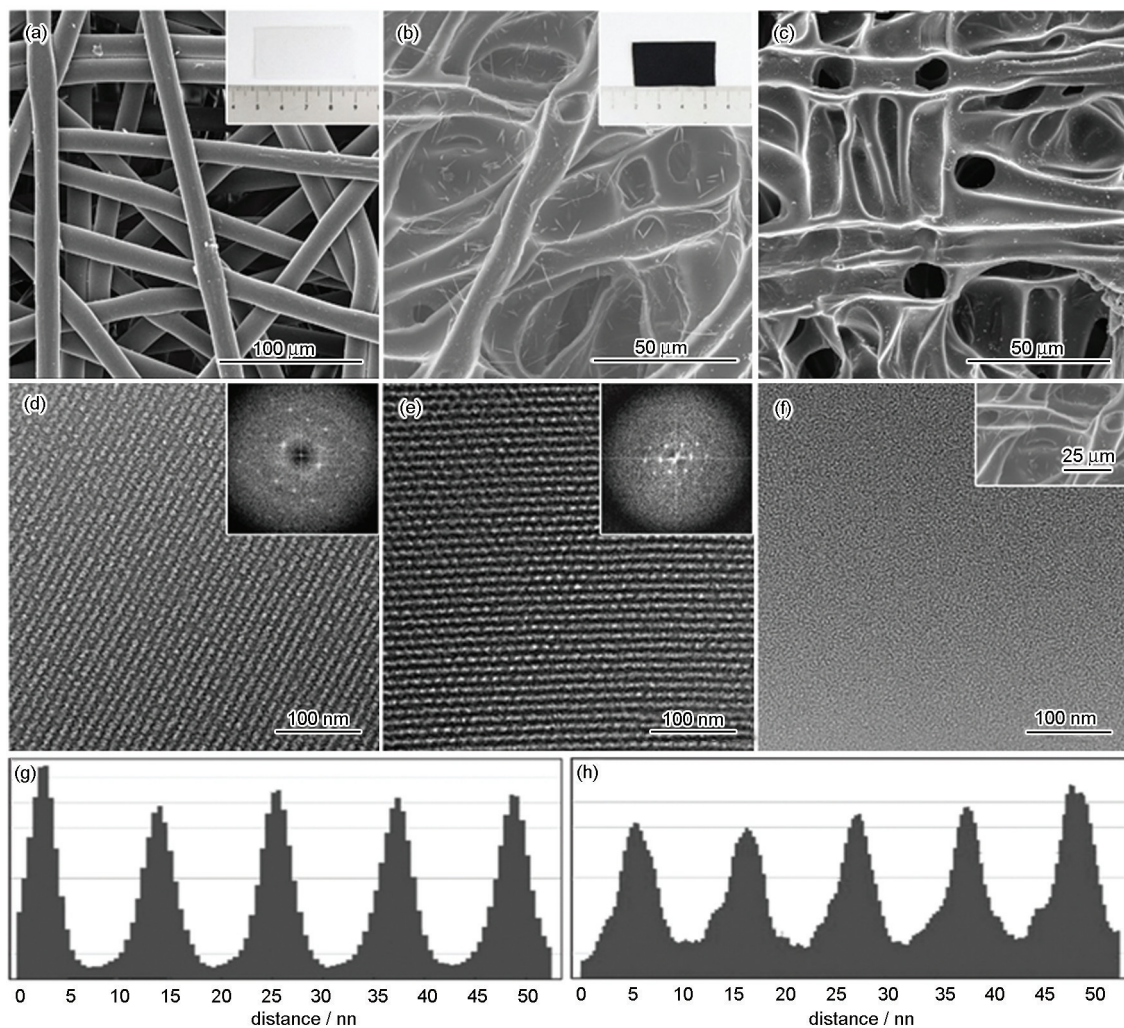


图1 未处理的PET无纺布SEM及光学照片(内嵌图)、多孔碳材料SEM和TEM图以及局部分布图
 Fig.1 SEM and optical (insert) images of pristine PET sheet (a), SEM and TEM images of porous carbon materials numbered (b)(d) #1, (c) (e) #2, and (f) #3; (g) and (h) show local profiles of (d, e)

碳材料微观尺度形貌图,如图1a所示,可见其具有纤维交错形成的三维随机网络结构。在用双模板法制备多孔碳材料的过程中树脂/F127混合物渗透至PET无纺布内并粘附在PET纤维表面,热分解后粘附在纤维表面的树脂碳化成为起支撑作用的碳骨架,PET分解产生 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 的大孔(图1b~c),F127分解产生介孔(图1d~e)。这表明,用该方法制备的多孔碳材料保持了硬模板的结构特征(图1a及b的内嵌图)。方形PET布条在经过双模板法处理后得到的多孔PET材料,保持其长方形片材的形状特征。这样的多孔碳材料可以直接使用,不需要粘结剂。

树脂与嵌段共聚物的比例,对多孔结构的形成有决定性的影响。酚醛树脂预聚物与嵌段共聚物混合时树脂中的亲水部分与嵌段共聚物中的亲水基团以氢键相互结合,从而使亲水部分体积收缩而疏水部分体积不变。这种不对称的收缩,使界面处产生

弯曲。亲疏水部分体积含量不同,使得弯曲的程度不同,从而得到不同排列方式的多孔结构^[12]。因此,向树脂溶液中混入不同质量的F127可制备出不同的多孔碳材料。从图1d和e可见,#1多孔碳呈现出规则有序的介孔结构,结合图1g可判断其孔洞尺寸约为4 nm。增加使用的F127的量制备的#2多孔碳材料,依然具有规则有序的多孔结构,结合图1h可判断其孔洞尺寸约为5 nm。对比图1d与1e及对应的FFT图可以发现,随着 $m(\text{F127}):m(\text{树脂})$ 从1:2增加至2:2,F127的比例增大使孔洞尺寸增大,且介孔结构的分布随之变化。但是,当F127比例继续增加至 $m(\text{F127}):m(\text{树脂})=4:2$ 时,虽然也得到了由PET纤维分解产生的大孔结构(图1f内嵌图),但是没有规则的多孔结构(图1f)。其原因是,在热处理过程中一方面酚醛树脂发生聚合交联形成碳骨架,另一方面F127发生分解产生孔洞,产生体积的收缩^[13]。当混合体系中树脂的含量过低时体积收缩大,碳化的

树脂不足以支撑多孔结构,发生坍塌,破坏了规则多孔结构。

2.2 碳化温度的影响

碳化温度改变多孔碳材料的导电性^[12, 14]。碳化过程不同,制备出的多孔碳材料的电阻率如图2所示。在600℃碳化时,随着碳化时间由1 min增加到60 min电阻率由 $1.63 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 下降到 $5.75 \Omega \cdot m$ 。将碳化温度升高至900℃,电阻率进一步降低至 $3.13 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ 。在碳化过程中含氧官能团发生分解^[12],碳

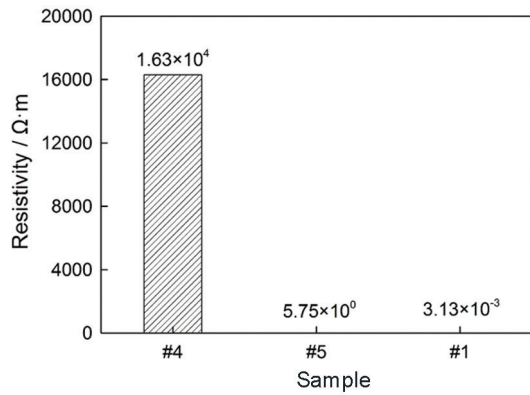


图2 碳化过程不同的多孔碳材料的电阻率
Fig.2 Resistivity of porous carbon materials made from different carbonization processes

化温度更高或碳化时间更长的多孔碳具有更低的氧含量,有利于提高导电性^[14]。

图3a给出了热处理过程不同的多孔碳材料的拉曼图谱。可见所有曲线在800~1800 cm^{-1} 波数范围内呈现出典型的双峰结构,由相互重叠的D峰(1330 cm^{-1})和G峰(1600 cm^{-1})构成。其中D峰源于碳环 sp^2 的呼吸模式,G峰则对应于碳环或长链中所有 sp^2 碳的伸缩振动。这说明,在碳化过程后材料并没有发生完全的石墨化,只在局部得到了类石墨的单元。这些局部的类石墨单元,是使多孔碳材料具有优异导电性的关键因素。

尽管D峰与G峰的峰位随着热处理条件的变化并没有明显位移,但是峰强度发生了较明显的变化。D峰与G峰的强度比 I_D/I_G 随着处理温度的升高或时间的延长而减小,意味着平面内石墨微晶随之增长,尺寸增大使多孔碳材料导电性随之提高。

2.3 多孔碳材料的性能

如图4a所示,速率为0.1C时该电池表现出高达约 $640 mAh \cdot g^{-1}$ 的初始电容量,其首次充放电库仑效率约为50%。其原因是,对于碳材料所制备的锂离子

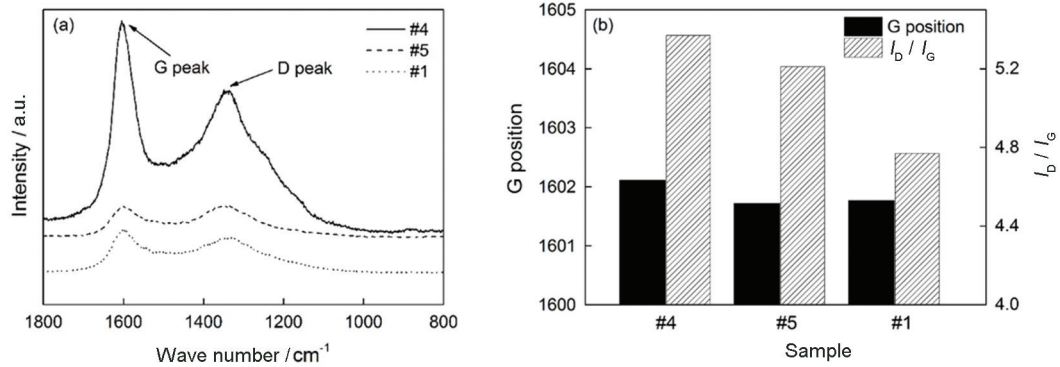


图3 碳化过程不同的多孔碳的拉曼图谱、G峰位移和 I_D/I_G 变化
Fig.3 Raman spectra (a),G peak position and I_D/I_G changes (b) of porous carbon materials prepared by using different carbonization process

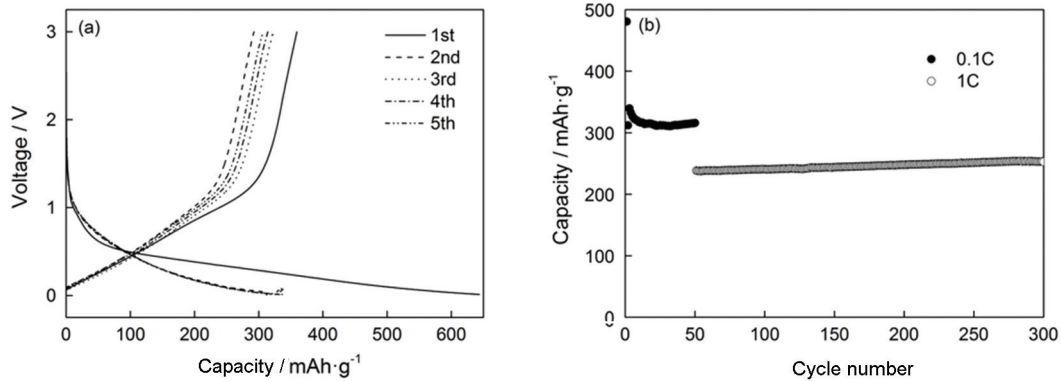


图4 速率为0.1C前五个充放电周期的电容-电压曲线和300次充放电周期的循环次数-电容曲线。
Fig.4 C-V curves for the first 5 cycles at 0.1C (a) and C-C curve for 300 cycles (b)

子电池负极, 由于存在碳电极锂化、溶剂分解等副反应, 且材料表面存在水分的吸附, 在首次充放电时表现出一定的不可逆容量^[15,16]。用硬碳制备的锂离子电池负极材料, 其首次充放电库仑效率低是其最大的缺点。此外, 当多孔碳材料存储于大气环境中时, 随着材料表面与空气中反应气体的接触时间延长, 锂离子电池的不可逆容量也随之增大^[17]。

此外, 与由石墨制备的锂离子电池的理论电容量 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18]相比, 用该多孔碳材料所制备的锂离子电池容量较低。其原因是, 锂离子电池充电时锂离子电池嵌入到负极中, 锂离子电池放电时锂离子电池从负极中脱嵌, 嵌入正极。锂离子在正负极之间的循环, 对负电极材料提出了诸多要求。例如, 比较高的电子导电率^[19]和离子导电率有利于大量的锂可逆嵌入和脱嵌, 提高化学稳定性。根据这些要求, 本文选取#1号多孔碳材料制备成纽扣电池。材料具有高的导电率才能使电池的容量更大。但是, 本文制备的多孔碳材料的碳化温度较低, 含有一定的氢、氧等杂原子(大多数氢于 1000°C 以上分解^[20]、氧于 1500°C 以上分解^[21])。这些杂质原子降低了多孔碳材料的导电性。提高碳化温度可明显提高碳化产物的导电性^[22], 尤其当碳化温度达到 1100°C 时碳化产物的导电性显著提高^[23], 从而使电容量的提高。

虽然用该多孔碳材料制备的锂离子电池首次库仑效率较低, 但是稳定性非常好。如图4b所示, 充放电速率为 0.1C , 经过50个充放电循环, 电池容量约为 $310 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的, 是首次放电容量的48%。当充放电速率为 1C 时, 经过300个充放电循环电池容量依然为 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的, 表现出优异的稳定性。

3 结论

使用PET无纺布作为硬模板、Pluronic F127为软模板、酚醛树脂为碳前驱体, 可制备具有大孔和介孔双重多孔结构多孔材料, 其中 $10\sim 15 \mu\text{m}$ 的大孔结构源于PET的分解, $4\sim 6 \text{ nm}$ 的介孔来自F127的分解。改变F127/树脂的比例可调节孔洞的尺寸和分布。提高碳化温度或延长碳化时间有利于提高多孔碳材料的导电性, 其电阻率可低至 $3.13 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。使用这种薄片状多孔碳材料制作锂离子电池的电极, 可不使用添加剂。用该多孔碳材料制备的纽扣电池容量十分稳定, 1C 倍率下300次充放电循环后电池容量仍约为 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献

[1] Ji X, Nazar LF. Advances in Li-S batteries [J]. J. Mater. Chem.,

2010, 20 (44): 9821

- [2] Xu G, Ding B, Shen L, et al. Sulfur embedded in metal organic framework-derived hierarchically porous carbon nanoplates for high performance lithium-sulfur battery [J]. J. Mater. Chem. A., 2013, 1(14): 4490
- [3] Jayaprakash N, Shen J, Moganty SS, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries [J]. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2011, 50(26): 5904
- [4] Wenzel S, Hara T, Janek J, et al. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies [J]. Energy Environ. Sci., 2011, 4(9): 3342
- [5] Xu Y, Zhu Y, Liu Y, et al. Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries [J]. Adv. Energy Mater., 2013, 3(1): 128
- [6] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach [J]. Nat. Mater., 2010, 9(4): 353
- [7] Chai G S, Shin I S, Yu J S. Synthesis of ordered, uniform, macroporous carbons with mesoporous walls templated by aggregates of polystyrene spheres and silica particles for use as catalyst supports in direct methanol fuel cells [J]. Adv. Mater., 2004, 16(22): 2057
- [8] Deng Y, Liu C, Yu T, et al. Facile synthesis of hierarchically porous carbons from dual colloidal crystal/block copolymer template approach [J]. Chem. Mater., 2007, 19(13): 3271
- [9] Su F, Lv L, Zhao X. Synthesis of nanostructured porous carbon [J]. Int. J. Nanosci., 2005, 4(02): 261
- [10] Huang Y, Cai H, Feng D, et al. One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities [J]. Chem. Commun., 2008(23): 2641
- [11] Xue C, Tu B, Zhao D. Evaporation-induced coating and self-assembly of ordered mesoporous carbon-silica composite monoliths with macroporous architecture on polyurethane foams [J]. Adv. Funct. Mater., 2008, 18(24): 3914
- [12] 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
- [13] Shimizu T. Self-assembled Nanomaterials II: Nanotubes [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008
- [14] Werner J G, Johnson S S, Vijay V, et al. Carbon-sulfur composites from cylindrical and gyroidal mesoporous carbons with tunable properties in lithium-sulfur batteries [J]. Chem. Mater., 2015, 27(9): 3349
- [15] Matsumura Y, Wang S, Mondori J. Mechanism leading to irreversible capacity loss in Li ion rechargeable batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(9): 2914
- [16] Nan D. One dimensional porous carbon and Si/C anode materials for lithium ion batteries [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014 (楠顶. 锂离子电池自支撑一维多孔碳与硅碳复合负极材料研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014)
- [17] Xing W, Dahn J R. Study of irreversible capacities for Li insertion in hard and graphitic carbons [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(4): 1195
- [18] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414(6861): 359

- [19] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nat. Mater., 2002, 1(2): 123
- [20] Kinney C R. Studies on producing graphitizable carbons[A]. Proceedings of first and Second Conferences on Carbon[C]. New York, 1995
- [21] Marchand, A., J. V. Zanchetta. Propriétés électroniques d'un carbone dope à l'azote[J]. Carbon, 1966, 3(4): 483
- [22] Kim, Jung Dam, Jae-Seung Roh, Myung-Soo Kim. Effect of carbonization temperature on crystalline structure and properties of isotropic pitch-based carbon fiber[J]. carbon lett., 2017, 21: 51
- [23] Kwon, Jin Heon, et al. Effect of carbonization temperature on electrical resistivity and physical properties of wood and wood-based composites[J]. Composites Part B, 2013, 46: 102

(责任编辑:黄青)