

Preparation and Electrochemical Performance of Ordered Mesoporous Carbons from Asphaltene and Preasphaltene

Liu-ping Wang, Ying Zhou, Jie-shan Qiu

Carbon Research Laboratory, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning, China, 116024.

Email: jqiu@dlut.edu.cn, No.2 Linggong Road, Ganjingzi District, Dalian City, Liaoning Province, P. R. C., 116024

Abstract: Ordered mesoporous carbons were synthesized from asphaltene and preasphaltene derived from coal liquefaction residue by a template technique with KIT-6 as template. The microstructures of the as-made OMCs were characterized by XRD, TEM and nitrogen adsorption techniques. The electrochemical performance of OMCs as electrodes of supercapacitor was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge techniques. The results show that the as-made OMCs have ordered three-dimensional cubic mesostructure, and exhibit excellent ideal electric double layer behavior.

Keywords: asphaltene; preasphaltene; ordered mesoporous carbon; supercapacitors

沥青质基有序介孔碳的制备及电化学性能

王六平, 周 颖, 邱介山

大连理工大学, 炭素材料研究室, 辽宁大连, 中国, 116024

Email: jqiu@dlut.edu.cn, 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号

摘 要: 分别以煤炭直接液化残渣中的沥青烯和预沥青烯为碳源, KIT-6 为模板, 制备出具有规则三维孔道结构的有序介孔碳。采用 XRD、TEM 和氮吸附表征材料的结构, 并研究了介孔碳作为电容器电极材料的性能。结果表明, 材料具有有序的三维立方结构, 表现出良好的电化学行为和倍率特性。

关键词: 沥青烯; 预沥青烯; 有序介孔碳; 电化学电容器

1 引言

煤液化是将煤转化为液体燃料的重要技术, 液化过程除了得到液体产品外, 还产生约占原煤总量 20-30% 的残渣, 因此, 开发煤液化残渣的应用途径对经济和环境的可持续发展具有重要意义。液化残渣中大量的沥青质 (沥青烯和预沥青烯) 由于较高的含碳量^[1,2], 可作为制备炭材料的碳源。邱等人分别以煤液化残渣、沥青烯和预沥青烯为碳源制备出碳纳米管、碳微米纤维和介孔炭^[1,3,4,5], 为煤液化残渣制备炭材料奠定了基础。

超级电容器是一种能量密度高, 充放电速率快, 循环寿命长的储能装置。炭材料一直是电容器电极材料的首选, 相比于微孔和大孔材料, 具有规则孔道的介孔碳产生的双电层近年来备受关注。利用沥青烯和

预沥青烯为碳源制备有序介孔碳时, 由于其分子尺寸较大, 一般采用较大孔径的模板有利于碳源在模板孔道内的填充, 作为电容器用电极材料, 三维连通的网状结构更有利于电解液离子的传输。本文利用煤液化残渣中的沥青烯和预沥青烯为碳源, 具有三维双连续立方结构的 KIT-6 为模板, 制备具有三维规则孔道结构的炭材料, 并考察残渣中两种沥青质对有序介孔碳电化学性能的影响。

2 实验

2.1 材料制备

液化残渣中沥青烯(A)、预沥青烯(P)的提取和 KIT-6 的合成参考文献^[6,7]。沥青质有序介孔碳的制备: 配质量分数 5% 的碳源/四氢呋喃溶液, 向其中加入一定量的 KIT-6 超声搅拌至完全分散, 形成的混合物在氮气中碳化后得到碳/硅复合物, 经 HF 洗除模板, 干燥后得产品分别记作 OMC-A 和 OMC-P。

基金项目: 国家 973 项目(2004CB217603); 国家 863 项目(2009AA05Z318-2); 国家自然科学基金项目(No. 90610003)。

2.2 电化学性能

电极片的制备：按 $m_{\text{OMC}}:m_{\text{PTFE}} = 95:5$ 加入粘结剂聚四氟乙烯乳液，制成直径 10 mm 的炭片，与泡沫镍组装成单电极，铂电极和 Hg/HgO 电极分别为对电极和参比电极，通过电化学工作站和电池测试系统测试样品在 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液的电化学性能。

3 结果与讨论

图 1 为模板和介孔碳的小角 XRD 图，从图中可以看出， $2\theta=1\sim 1.5^\circ$ 之间出现对应三维立方 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 结构的较强的(211)和较弱的(220)晶面衍射峰，说明以两种沥青质为碳源制备的碳材料复制了模板的结构。沥青质基有序介孔碳的 TEM(图 2)中高度有序的介孔进一步证明 OMC-A 对 KIT-6 的复制，具有双连续结构。

图 3 是 OMC-A 和 OMC-P 的氮吸附等温线及吸附分支得到的 BJH 孔径分布图，相应的孔结构参数列于表 1 中。从图 3 中可以看出，二者均为第 IV 型吸附等温线，在相对分压 0.4-0.8 之间出现滞后环，对应材料的中孔结构，吸附等温线在较低相对分压时吸附量上升，表明材料中含有微孔，此外，在同样相对分压的条件下，OMC-A 比 OMC-P 的吸附量大，说明 OMC-A 具有较大的比表面积和孔容，表 1 中也可以看出，采用相同的模板，OMC-A 的比表面积和孔容分别比 OMC-P 高约 26% 和 35%，但材料的中孔率相差不大，均在 70% 以上。

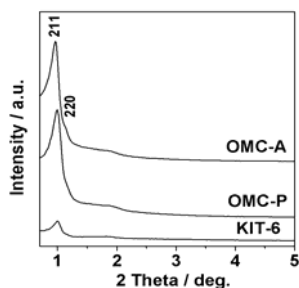


Figure 1. Small XRD patterns of KIT-6, OMC-A and OMC-P
图 1. KIT-6、OMC-A 和 OMC-P 的小角 XRD 图

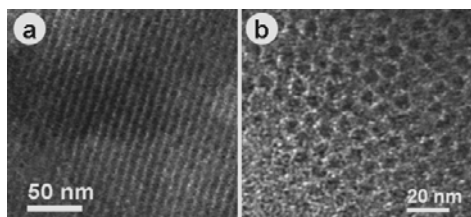


Figure 2. TEM images of OMC-A along different directions
图 2. OMC-A 沿不同方向的 TEM 图

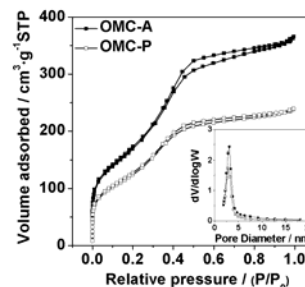


Figure 3. N_2 adsorption-desorption isotherms and corresponding BJH pore size distributions of OMC-A and OMC-P

图 3. OMC-A 和 OMC-P 的氮吸附等温线和 BJH 孔径分布图

从图 3 插图中可以看出材料孔径集中分布在 3 nm 左右，OMC-A 的孔径略大于 OMC-P 的孔径。同种模板不同碳源制备的材料结构出现这种差异，可能主要与沥青烯和预沥青烯的分子量和结构有关。谷小会等人^[8]的研究表明，神华煤直接液化残渣中提取的沥青烯和预沥青烯的分子量分别为 1387 和 2433，沥青烯主要含有 1~6 个环的芳香结构单元核和氢化芳香类化合物，以 1~4 个环的芳香结构单元核为主；而预沥青烯较难分析到底含有什么样的结构单元，但是可以确定其中肯定含有多于六个环的芳香结构单元，且脂肪类正构烷烃的结构相对较少。这种组成和结构的不同导致两者作为碳源，所制备碳材料的孔容和比表面积不同，以及产品结构上的细微差异。

图 4 为 OMC-A 和 OMC-P 在不同扫描速率下的循环伏安曲线，材料在不同扫描速率下均呈现出准矩形

Table 1. Pore structural parameters of OMC-A and OMC-P

表 1. OMC-A 和 OMC-P 的孔结构参数

样品	总孔容	BET 比表	中孔孔容	平均孔径	中孔
OMC-A	0.57	658	0.42	3.4	73.7
OMC-P	0.37	484	0.26	3.1	70.3

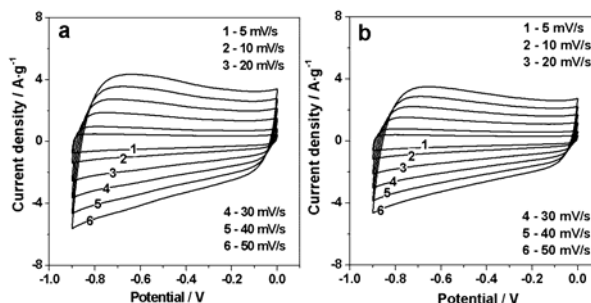


Figure 4. CV curves of OMC-A and OMC-P
图 4. OMC-A (a) 和 OMC-P (b) 的循环伏安曲线

的特征, 无明显的氧化还原峰, 表明材料良好的可逆性, 暨双电层电容特性。扫描速率从 $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, OMC-A 和 OMC-P 的循环伏安曲线依然保持准矩形的特征, 没有出现微孔结构导致的分散电容效应。三维连续的介孔孔道有利于电解液的传输, 材料显示良好的倍率性能。在相同的扫描速率下, 响应电流越大, 则该电位对应的电极容量越大, 与 OMC-A 相比, 在相同扫描速率下, OMC-P 的响应电流较小, 一定程度上说明 OMC-P 的比电容值低于 OMC-A。

图 5 为 OMC-A 和 OMC-P 在不同电流密度下的恒流充放电曲线, 从图中可以看出电压和充放电时间呈现出良好的线性关系, 表明碳电极具有优异的电容特性和可逆性, 放电瞬间没有明显的电压降, 说明其内阻较小。根据放电曲线计算材料的质量比电容值列于表 2 中, 当电流密度从 $50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $500\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 材料的质量比电容值均无衰减, 说明所得有序介孔碳材料在该电流密度范围内优异的倍率特性。在相同电流密度下, OMC-A 具有较高的质量比电容值, 其比电容值比 OMC-P 高 27%, 这可能是由于沥青烯为碳源制备的材料较高的比表面积和孔容。

虽然 OMC-A 和 OMC-P 具有相同的空间结构, 但由于孔结构参数的不同导致材料的比电容值存在一定的差值, 为了排除孔结构参数的影响, 根据公式 $C_{\text{dl}}=C_g/S$ (C_g 为材料的质量比电容, $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$; C_{dl} 为材料的单位面积电容值, $\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$; S 为材料的比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 计算两种碳源制备的电极材料的面积比电容,

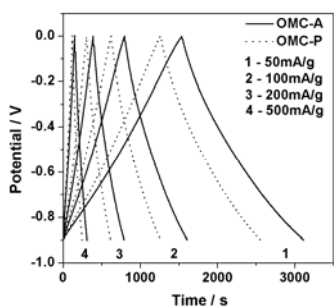


Figure 5. Charge and discharge curves of OMC-A and OMC-P

图 5. OMC-A 和 OMC-P 的恒流充放电曲线

Table 2. Specific capacitance of OMC-A and OMC-P
表 2. OMC-A 和 OMC-P 在不同电流密度下的比电容值

样品	比电容值 / $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$			
	$50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$500\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$
OMC-A	90	90	90	90
OMC-P	71	71	71	71

OMC-A 和 OMC-P 的面积比电容分别为 $13.7\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $14.7\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

4 结论

以煤炭直接液化残渣中的沥青烯和预沥青烯为碳源, KIT-6 为模板制备出具有三维孔道结构的介孔碳, 沥青烯为碳源制备出的材料具有较大的孔容和比表面积。所得材料作为电容器电极材料表现出良好的电化行为, 质量比电容值可达 $70\sim 90\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 电流密度的增加材料的质量比电容无明显衰减。其中以预沥青烯为碳源制备的碳材料面积比电容值可达 $14.7\text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

5 致谢

感谢国家 973 项目 (2004CB217603), 国家 863 项目 (2009AA05Z318-2) 和国家自然科学基金项目 (No. 90610003) 的支持。

References (参考文献)

- [1] Ying Zhou, Yan Zhang, Zhentao Li, et al. Production of Carbon Nanotubes from Coal Hydroliquefaction Residue[J]. *Coal conversion*, 2007, 30(3): 41-44 (Ch).
周颖, 张艳, 李振涛, 等. 煤炭直接液化残渣基碳纳米管的制备及其表征[J]. *煤炭转化*, 2007, 30(3): 41-44.
- [2] Xiaohui Gu, Shidong Shi, Ming Zhou. Study on the Molecular Structure of Asphaltene Fraction from the Shenhua Coal Direct Liquefaction Residue[J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(6): 785-789 (Ch).
谷小会, 史士东, 周铭. 神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构研究[J]. *煤炭学报*, 2006, 31(6): 785-789.
- [3] Ying Zhou, Nan Xiao, Jieshan Qiu, et al. Preparation of Carbon Microfibers from Coal Liquefaction Residue[J]. *Fuel*, 2008, 87(15-16): 3474-3476.
- [4] Ying Zhou, Guihong Yu, Yan Zhang, et al. Template Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Carbons from Asphaltene[J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(1): 63-68 (Ch).
周颖, 余桂红, 张艳, 等. 沥青烯为原料制备有序结构中孔炭材料[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(1): 63-68.
- [5] Ying Zhou, Xiaoxue Liu, Liuping Wang, et al. Ordered Mesoporous Carbon from Preasphaltene: Preparation and Capacitance Properties[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(9): 2359-2364 (Ch).
周颖, 刘小雪, 王六平, 等. 基于预沥青烯的有序结构中孔炭及其电化学性能[J]. *化工学报*, 2009, 60(9): 2359-2364.
- [6] Xian Li, Haoquan Hu, Shengwei Zhu, et al. Kinetics of Coal Liquefaction during Heating-Up and Isothermal Stages[J]. *Fuel*, 2008, 87: 508-513.
- [7] Freddy Kleitz, Shinhei Choi, Ryong Ryoo. Cubic Ia3d Large Mesoporous Silica: Synthesis and Replication to Platinum Nanowires, Carbon Nanorods and Carbon Nanotubes[J]. *Chem Commun*, 2003, (17): 2136-2137.
- [8] Xiaohui Gu. The Structure Characters of Shenhua Coal Direct Liquefaction Residue[D], Beijing: China Coal Research Institute, 2005.
谷小会. 神华煤直接液化残渣结构特性的探讨[D], 北京: 煤炭科学研究总院, 2005.