

甲基萘沥青基有序中孔炭的制备及电化学性能

汤嘉伟¹, 王永邦^{1,2}, 马成¹, 杨海潇¹, 王际童¹, 乔文明¹, 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 中国石化炼油销售公司, 上海 200050)

摘要: 以 1-甲基萘热溴化/脱溴聚合沥青为前驱体, 中孔二氧化硅 SBA-15 为模板, 采用液相浸渍法合成有序中孔炭。通过不同测试手段对中孔炭的微观结构和电化学性能进行了研究。当模板剂和沥青质量比为 1:1, 升温速率为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 碳化温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 所制备的中孔炭性能最优, 具有高度有序的二维六方孔道结构, 比表面积为 $675\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $1\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径集中在 3.84 nm 左右。该中孔炭用于 Li-S 电池的正极载体材料表现出良好的电化学性能, 在 0.2C ($1\text{C}=1675\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 电流密度下经 300 次循环后放电比容量和容量保持率分别为 $688\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 67.1% , 在 3C 电流密度下比容量可达 $556\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 甲基萘沥青; 硬模板法; 有序中孔炭; 锂硫电池

中图分类号: TQ127 文献标志码: A

Methylnaphthalene Pitch-based Ordered Mesoporous Carbon: Synthesis and Electrochemical Properties

TANG Jiawei¹, WANG Yongbang^{1,2}, MA Cheng¹, YANG Haixiao¹,
WANG Jitong¹, QIAO Wenming¹, LING Licheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Sinopec Refinery Product Sales Company Limited, Shanghai 200050, China)

Abstract: Ordered mesoporous carbon was synthesized by liquid impregnation, using polymerized pitch prepared from 1-methylnaphthalene through thermal bromination with dehydrobromination as precursor and mesoporous silica SBA-15 as template. Microstructure and electrochemical properties of mesoporous carbon were characterized. It was found that the optimal preparation conditions were template/pitch mass ratio of 1:1, carbonization temperature of $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, and heating rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The optimal sample exhibits highly ordered two-dimensional hexagonal channels, with specific surface area of $675\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, pore volume of $1\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, and pore diameter concentrated at about 3.84 nm . The Li-S batteries with this mesoporous carbon as the sulfur host showed excellent electrochemical performance. After 300 cycles, the specific discharge capacity and capacity retention were $688\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 67.1% at a current density of 0.2C ($1\text{C}=1675\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), respectively, while the specific capacity could reach $556\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of 3C .

Key words: methylnaphthalene pitch; hard template method; ordered mesoporous carbon; Li-S battery

收稿日期: 2020-12-01; 收到修改稿日期: 2021-02-22; 网络出版日期: 2021-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(U1710252, 21978097); 中国石油化工有限公司基金(218025)

National Natural Science Foundation of China (U1710252, 21978097); Foundation of Sinopec (218025)

作者简介: 汤嘉伟(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15216726632@163.com

TANG Jiawei (1996-), male, Master candidate. E-mail: 15216726632@163.com

通信作者: 乔文明, 教授. E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

QIAO Wenming, professor. E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

中孔炭具有比表面积大、孔容大、耐腐蚀、导电性优良、热稳定性好和力学性能稳定等优异的物理化学性质,易于制备且前驱体丰富^[1],因而在吸附剂^[2-3]、催化剂及其载体^[4-5]、电化学能量储存和转化^[6-10]等方面得到了广泛应用。目前中孔炭的制备方法主要有催化活化法^[11]、溶胶-凝胶法^[12]、软模板法^[13]及硬模板法^[14-15]。前三种方法或是存在孔结构难以控制、孔径分布不均和孔道有序性差等问题,或是对前驱体及模板剂的选择存在局限性^[16]。硬模板法能够对模板孔结构实现精确反相复制,制备出结构高度有序的中孔炭^[17],且有序中孔硅模板及前驱体选择性更多,还可制备电化学性能优异的高石墨化中孔炭^[18],但也存在成本高、生产规模小、合成过程繁琐^[19]等不足。因此,开发低成本、过程简便的硬模板法制备有序中孔炭的方法具有重要的现实意义。

碳前驱体的种类对于中孔炭的性质有决定性影响,与蔗糖、糠醇这类氧含量较高的碳源相比,沥青成本低且制备的多孔炭几乎不含微孔,还适合于制备高石墨化度的中孔炭^[20-21]。通过溶剂进行浸渍时,前驱体与模板孔壁须具有良好的相互作用^[22],从而能够在毛细作用下顺利填充到孔道中。Gao 等^[23]将不同芳香族聚合物溶解于四氢呋喃(THF); Peng 等^[24]将沥青树脂溶于 THF、葱溶于硫酸/丙酮溶液,用以制备中孔炭。这些前驱体浸渍性能较差,需要反复进行浸渍-干燥处理,过程费时而且很难保证填充效率及重复性。有时,浸渍前还需对前驱体进行组分切割,如 Xie 等^[25]用中间相沥青浸渍石墨化碳氮化物(g-C₃N₄)纳米片,需预先去除 THF 不溶组分。本课题组曾以甲基萘(1-MNP)热溴化/脱溴聚合沥青(软化点 250 °C、相对分子质量 1501)为碳源制备有序中孔炭^[26],这种沥青溶剂可溶性好、高温时黏度低(如图 S1 中 319 °C 时表观粘度已低于 10 Pa·s)且残炭率高,因而无需进行组分切割及反复浸渍,确保了对模板剂反相复制的精准性,但制备的中孔炭也存在热稳定性不足和有序性较低的问题。

在此基础上,本研究采用更高的脱溴温度,制备了聚合度更高的甲基萘沥青(软化点 278 °C、重均分子量 1806),以此作为前驱体来提高所得中孔炭的碳骨架强度,以 SBA-15 为模板,采用液相浸渍法合成有序中孔炭,并考察制备工艺条件对中孔炭的形貌、孔结构及有序度的影响。所制备的中孔炭具有较大的比表面积、孔容以及均一的有序中孔结构,可应用于 Li-S 电池的正极载体材料。

1 实验方法

1.1 甲基萘沥青基中孔炭的制备

甲基萘沥青(T290)的制备见补充材料。以 THF 为溶剂,将甲基萘沥青和 SBA-15 按照不同的质量比混合并充分搅拌,将混合液超声处理 15 min,然后通过 50~60 °C 的水浴加热缓慢脱除溶剂,得到前驱体和模板的复合物。将复合物转移至水平管式炉中,按照一定的速率升至预设温度并恒温 3 h 以碳化前驱体,随后用适当浓度的氢氟酸刻蚀除去模板,即可得到甲基萘沥青基中孔炭,记为 POMC_{x-y},其中 x 是 SBA-15 与甲基萘沥青的质量比值, y 是碳化时的恒温温度。

1.2 电化学性能测试

将升华硫和沥青基中孔炭混合研磨,真空状态下密封于玻璃管中,随后在 155 °C 热处理 10 h 并升温至 300 °C 保温 2 h 得到中孔炭/硫复合材料^[27]。将制备的中孔炭/硫复合材料样品、导电炭黑 Super C 和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 均匀分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中并充分搅拌形成匀浆,采用自动涂布机将浆料均匀涂在覆碳铝箔上,烘干后冲压成 $\phi 12$ mm 的电极片,最后转移至 50 °C 真空烘箱中干燥 12 h 备用,电极片的活性物质面载量约为 0.8 mg·cm⁻²。组装的电池为 CR2025 的扣式半电池,对电极为金属锂片,隔膜为 Celgard 2400,电解液为 1 mol·L⁻¹ 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)的 1,3-二氧戊环(DOL)与 1,2-二甲氧基乙烷(DME)混合溶液(体积比 1:1),每枚电池使用 40 μ L 电解液。采用 LAND CT2001A 测试仪器进行恒流充放电测试;采用上海辰华多通道电位仪测定循环伏安曲线,扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹;采用 Gamry PCI4/300 (Warminster, PA, USA)电化学工作站测试电化学交流阻抗(EIS),测试频率范围为 0.01~100 kHz,正弦激励电压为 5 mV。以电极片中硫的质量为基准计算充放电容量及电流倍率,以上测试均在室温下进行。中孔炭的分析表征及多硫化锂的吸附实验见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 模板剂和沥青前驱体的质量比对中孔炭形貌和结构的影响

采用硬模板法制备中孔炭时,模板剂和前驱体的质量比决定了浸渍时模板孔道的填充度,从而影响前驱体碳化产物对于孔道结构的反相复制能力。

为了确定 SBA-15 与沥青前驱体的最佳质量比, 实验中保持沥青加入量为 1 g, 升温速率为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 碳化温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 碳化时间为 3 h, 考察 SBA-15 的加入量对于所制中孔炭形貌与结构的影响。

如图 1 所示, 加入不同质量 SBA-15 制备的中孔炭具有类似的微观形貌, 均是由长度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的短棒状单元在轴向上彼此相连成带状, 再进一步在径向上平行地排列成麦穗状团簇体。模板剂和沥青前驱体的质量比变化时, 能够明显观察到这些微观单元本身及彼此连接方式的变化。POMC0.6-800 及 POMC0.8-800 的微观形貌中带状物之间界限模糊, 图 1(a)虚线方框中部分区域甚至融并粘结为一块, 表明此时模板剂加入量过低, 沥青对 SBA-15 形成了过包覆, 局部放大图 1(b, d)反映出棒状体间连接牢固; 而 POMC1.0-800 的带状体之间界限清晰, 图 1(f)也反映出良好的连续性; 对于 POMC1.2-800, 其带状体间保持着较好的分散性, 但图 1(h)中能够明显观察到棒状体连接处的断裂现象, 进而造成麦穗状团簇体尺寸减小, 表明此时前驱体对模板剂填充度过低。

图 2(a~d)为中孔炭沿[100]晶向的 TEM 照片, 可以发现 POMC0.8-800 及 POMC1.0-800 呈现清晰的规则六方结构, 而另两个样品的六方结构杂乱且不完整, 未能准确地反相复制 SBA-15 的有序结构, 这可能与沥青前驱体过高或过低的填充度有关。图 2(e~h)为中孔炭沿[001]晶向的 TEM 照片, POMC0.6-800 由于前驱体的过包覆, 模板移除后过量的碳化产物会膨胀引起孔道的堵塞, 如图 2(e)中虚线方框所示; POMC1.2-800 则由于填充度太低, 所制备中孔炭部分孔道不连贯甚至出现大范围空腔, 如图 2(h)中虚

线圆圈所示。

如图 3(a)所示, 模板剂加入量不同时, 中孔炭的氮气吸脱附等温线基本一致, 均为 IV 型等温线并具有 H2 型滞后环, 中孔孔道结构非常相似。图 3(b)为 4 种样品的 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)孔径分布图, 均呈现较窄的单一极大峰, 说明孔径分布较为集中, 且随着模板剂增加, 平均孔径由 3.84 nm 逐渐增大到 4.10 nm , 这可能与前驱体填充度降低, 从而碳化后与模板剂孔壁间隙增大有关。小角 XRD 测试进一步分析了沥青基中孔炭的结构有序性(图 4), 不同 SBA-15 添加量的样品均表现出明显的(100)和(110)晶面的衍射峰, 证明其具有有序的二维六方结构, 其中 POMC1.0-800 的(100)衍射峰强度最大, 表明其有序度最高。

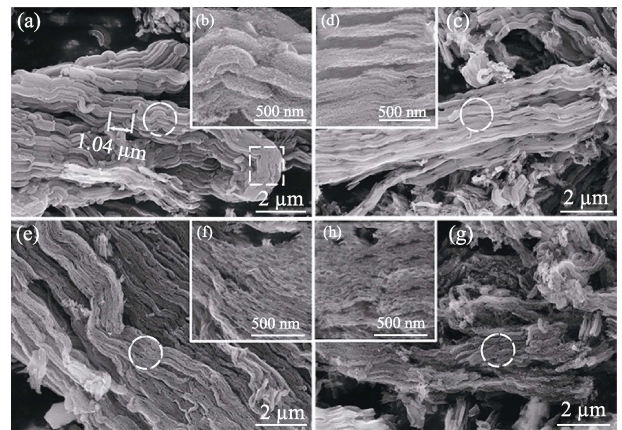


图 1 模板剂和沥青质量比为(a, b)0.6、(c, d)0.8、(e, f)1.0 和 (g, h)1.2 时所制中孔炭的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of mesoporous carbon obtained at template/pitch mass ratios of (a, b) 0.6, (c, d) 0.8, (e, f) 1.0, and (g, h) 1.2

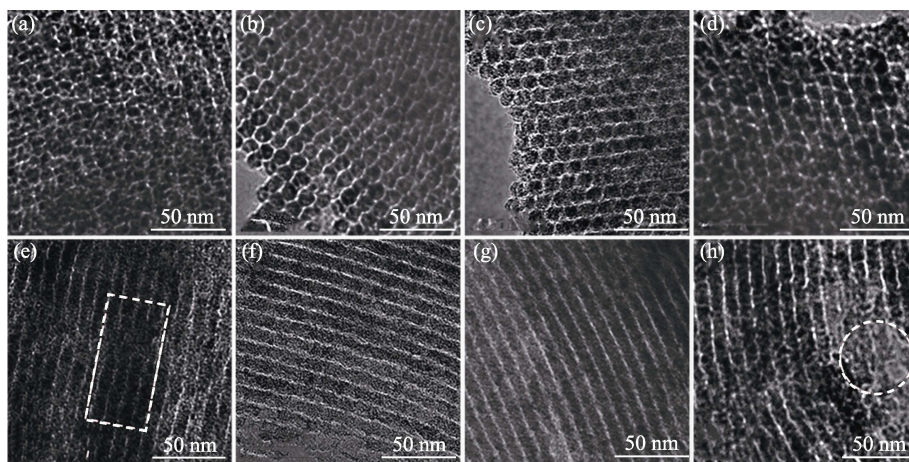


图 2 模板剂和沥青质量比为(a, e)0.6、(b, f)0.8、(c, g)1.0 和(d, h)1.2 时所制中孔炭沿(a~d) [100]和(e~h) [001]晶向的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of mesoporous carbon along (a-d) [100] and (e-h) [001] orientations obtained at template/pitch mass ratios of (a, e) 0.6, (b, f) 0.8, (c, g) 1.0 and (d, h) 1.2

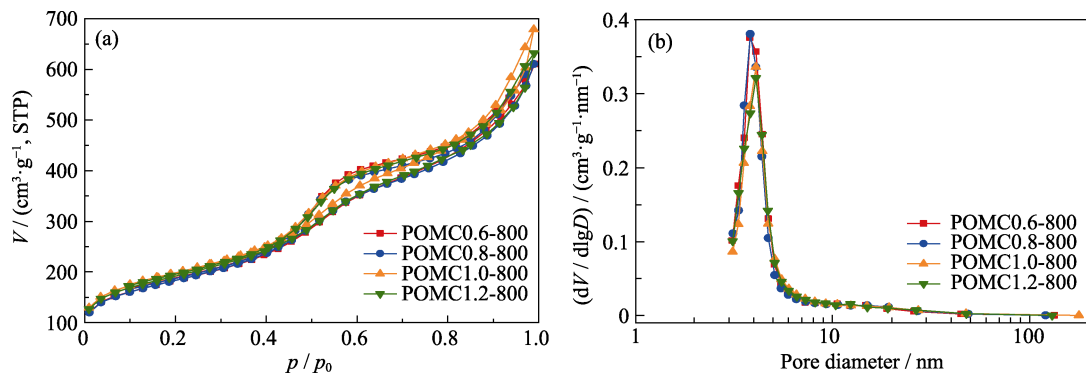


图 3 不同 SBA-15 添加量时中孔炭的(a)氮气吸脱附等温线及(b)BJH 孔径分布图
Fig. 3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore size distributions of mesoporous carbon obtained from various addition amounts of SBA-15

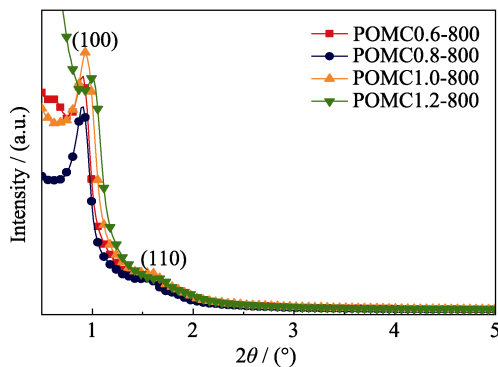


图 4 不同 SBA-15 添加量时中孔炭的小角 XRD 谱图
Fig. 4 Small-angle XRD patterns of mesoporous carbon obtained from various addition amounts of SBA-15

表 1 汇总了 SBA-15 及不同工艺条件下制备中孔炭的结构参数,可以看出模板剂的壁厚略小于所得中孔炭孔径,而模板剂的孔径略大于所得中孔炭的壁厚,反映了中孔炭对于模板剂结构的反相复制,相应数值的差别可能来源于碳化时碳骨架的结构收缩。POMC0.6-800 与 POMC0.8-800 结构参数相差

不大,说明其中的前驱体都对模板剂达到了最大填充度;POMC1.0-800 的 d_{100} 、 a_0 及壁厚略微降低,但比表面积及孔容得到提高;继续增加模板剂,POMC1.2-800 的孔道填充度过低,相应 d_{100} 、 a_0 及壁厚明显降低,会导致孔壁机械强度减小。综合考虑各项参数,模板剂和前驱体的最佳质量比为 1:1。

2.2 升温速率对中孔炭形貌和结构的影响

为考察升温速率对于制备沥青基中孔炭的影响,保持碳化温度为 800 $^{\circ}C$,碳化时间为 3 h,模板剂和沥青加入量均为 1 g,在较高升温速率 5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 条件下制备了样品 POMC1.0-800-F。图 5(a, b)为 POMC1.0-800-F 的 SEM 照片,其微观结构中棒状体连续性较差,彼此的连接处很薄弱甚至出现大量的断裂现象。TEM 照片(图 5(c, d))的圆圈区域能看到明显的空腔和孔道坍塌现象,说明该样品六方结构不均一旦孔道连续性较差。造成这些现象的原因可能是沥青碳化时升温过快,轻组分移除过快导致体系粘度快速上升,无法及时地填充轻组分损失而形成空隙。

表 1 在不同工艺条件下所制备中孔炭的孔结构参数

Table 1 Porous structural parameters of mesoporous carbon obtained under different process conditions

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{ave}^a/nm	d_{100}^b/nm	a_0^c/nm	Wall thickness ^d /nm
SBA-15 ^e	488	1.24	8.31	10.23	11.81	3.50
POMC0.6-800	654	0.94	3.84	9.71	11.21	7.37
POMC0.8-800	653	0.94	3.85	9.71	11.21	7.36
POMC1.0-800	703	1.05	4.11	9.48	10.95	6.84
POMC1.2-800	684	0.98	4.10	8.73	10.08	5.98
POMC1.0-800-F	681	0.93	3.85	8.72	10.07	6.22
POMC1.0-700	749	1.16	4.12	9.46	10.92	6.80
POMC1.0-900	675	1.00	3.84	9.28	10.72	6.88
POMC1.0-1000	676	0.95	3.85	8.71	10.06	6.21

a: Average pore diameter calculated from BJH method; b: Interlayer spacing for (100) lattice plane; c: Unit-cell parameter; d: Wall thickness= $a_0 - D_{ave}$; e: Structural parameters of SBA-15 obtained from the same method

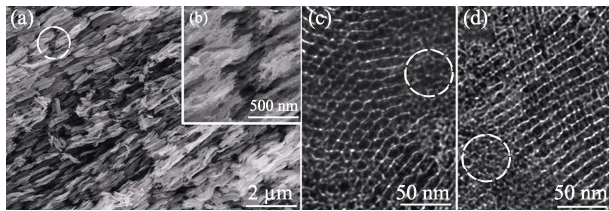


图 5 POMC1.0-800-F 的(a, b)SEM 和(c, d)TEM 照片
Fig. 5 (a, b) SEM and (c, d) TEM images of POMC1.0-800-F

对不同升温速率所得的中孔炭进行小角 XRD 测试, 结果如图 6 所示, 相关结构参数见表 1。与样品 POMC1.0-800 相比, POMC1.0-800-F 的(100)晶面衍射峰强度大幅度减小, 表明其结构有序性较低。另外, 高升温速率下前驱体无法及时填充碳化过程中形成的空隙造成壁厚减小, 低强度的孔壁在快速升温过程中通过整体结构收缩来维持孔道的结构, 从而导致 POMC1.0-800-F 孔容和孔径减小。为了保持中孔炭结构的稳定性和有序性, 后续碳化过程中升温速率保持为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 碳化温度对中孔炭形貌和结构的影响

图 7 比较了不同碳化温度制备的沥青基中孔炭的微观形貌, 对比局部放大图可以发现, 随着碳化温度的升高, 棒状体的尺寸逐渐减小, 彼此之间逐渐发生融并粘结的现象, 与此同时棒状体连接处逐渐变得薄弱, 这可能是碳化温度升高导致碳骨架结构收缩造成的。图 7(a)中虚线方框处可以观察到很多断裂的麦穗状团聚体, 说明碳化温度过低时中孔炭的机械强度较低, 模板被刻蚀后无法支撑完整的孔道结构。

对比图 8 中不同碳化温度的中孔炭的 TEM 照片, 可以发现碳化温度过低($700\text{ }^{\circ}\text{C}$)或过高($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, 中孔炭的六方结构边界模糊且有序性较低, 孔道的完整性及连续性较差, 局部区域甚至出现孔道坍塌和大面积空腔。碳化温度为 800 及 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 中孔

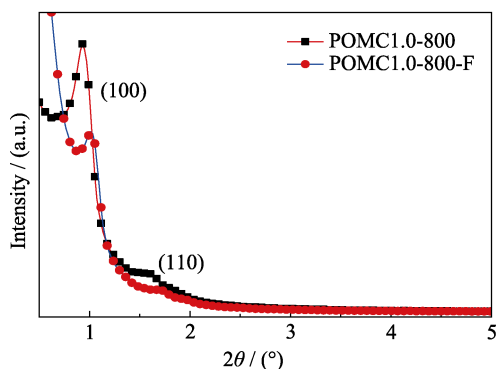


图 6 不同升温速率所得中孔炭的小角 XRD 谱图
Fig. 6 Small-angle XRD patterns of mesoporous carbon prepared under different heating rates

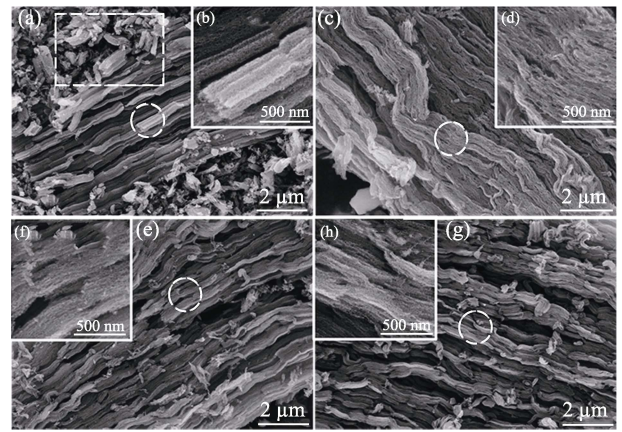


图 7 碳化温度为(a, b)700、(c, d)800、(e, f)900 和(g, h)1000 $^{\circ}\text{C}$ 时所制中孔炭的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of mesoporous carbon obtained under carbonization temperatures of (a, b) 700, (c, d) 800, (e, f) 900 and (g, h) 1000 $^{\circ}\text{C}$

炭的孔道界限分明且连续, 六方孔结构清晰且有序性较高, 这主要得益于甲基萘沥青的高残炭率 and 高温下粘度低的优点, 高温碳化时质量损失小且能够快速填补空隙从而维持孔道结构的完整性; 但碳化温度达到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 碳骨架结构的过分收缩导致机械强度降低, 因而在后续处理中孔道结构发生破坏。不同碳化温度制备的中孔炭的孔结构参数列于表 1, 随着碳化温度的升高, 孔道结构发生收缩, 中孔炭的比表面积、孔容及平均孔径均呈现不同程度的减小。

图 S3(a)为不同碳化温度制备的中孔炭的小角 XRD 谱图, 均表现出明显的(100)和(110)衍射峰, 其中 POMC1.0-800 的(100)峰强最大, 具有最高的结构有序性, 与 TEM 的分析结果一致。图 S3(b)的广角 XRD 图谱表明所制中孔炭在碳化后具有一定与石墨类似的晶型结构, 且随着碳化温度升高, (002)晶面处峰强度增大, 碳化温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的样品还能明显观察到(101)晶面的峰, 表明中孔炭的微晶结构趋于取向排列, 这源于甲基萘沥青具有易石墨化结构的优点。

为研究甲基萘沥青在碳化过程中材料结构的演变, 如图 S4 所示对 T290 进行固态核磁共振碳谱测定, 并根据化学位移对碳原子分类^[28], 结果见表 S2。T290 的芳香度 f_a 为 0.87, 芳香碳的含量很高且大部分带质子, 其脂肪碳主要归属于桥接亚甲基结构, 与图 S2 中反应产物相符合。图 S5 为 T290 在不同温度碳化前后的红外光谱图, 2920 和 2850 cm^{-1} 的吸收峰对应亚甲基的伸缩振动, 1460 cm^{-1} 的吸收峰对应亚甲基的弯曲振动, 碳化后这些峰仍然存在但强度有所减小; 3040 和 778 cm^{-1} 的吸收峰分别对应芳

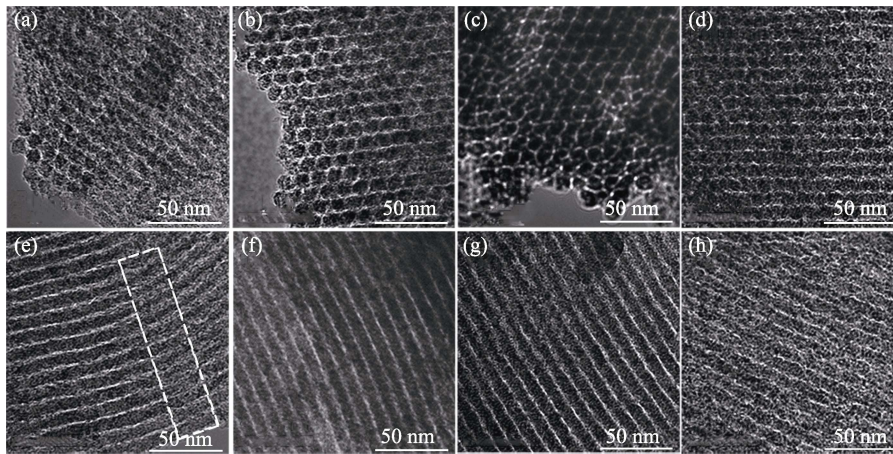


图 8 碳化温度为(a, e) 700、(b, f) 800、(c, g) 900 和(d, h) 1000 °C时所制中孔炭的 TEM 照片

Fig. 8 TEM images of mesoporous carbon obtained under carbonization temperatures of (a, e) 700, (b, f) 800, (c, g) 900 and (d, h) 1000 °C

香族 C-H 的伸缩振动和(1, 2-二取代)面外弯曲振动, 碳化后这两个峰完全消失; 1620 cm^{-1} 的吸收峰对应芳环骨架的伸缩振动, 碳化后此峰强度明显增大。这些变化表明, 在 T290 的碳化过程中线性分子的部分桥连亚甲基脱氢芳构化^[29], 减少了碳化过程中变形的可能性, 同时芳环剧烈地脱氢缩合并向平面型大分子转变, 促进了石墨微晶的生长。

2.4 中孔炭的电化学性能

在不同碳化温度下制备的中孔炭的孔容范围在 $0.95\sim 1.16\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 熔融硫的密度为 $1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论最大载硫量为 $63.4\text{wt}\%\sim 67.9\text{wt}\%$ 。为比较这些中孔炭的电化学性能, 将其统一按 4:6 的质量比与硫复合, 得到的复合材料记为 POMC*t*/60S(*t* 为碳化

温度)。

图 9(a)的热失重曲线表明不同复合材料均承载了约 60wt%的硫, 且承载在孔道里的硫由于受到吸附作用, 与单质硫相比具有更高的热稳定性, 在 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 左右才完全挥发。不同中孔炭/硫复合材料作为正极在 0.2C 下的循环性能如图 9(b)所示, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化的中孔炭表现出最佳性能, 首次及 100 次循环后放电容量分别为 1095 和 $821\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 优于表 S3 文献中以酚醛树脂为碳源制备的有序双峰分级中孔炭^[30]。图 9(c)是不同复合材料的交流阻抗谱图, 高频区的半圆直径反映了电极的电荷转移电阻(R_{ct}), 与表 S3 文献中以蔗糖为碳源制备的有序中孔炭/硫正极^[31]相比, POMC900/60S 及 POMC1000/60S

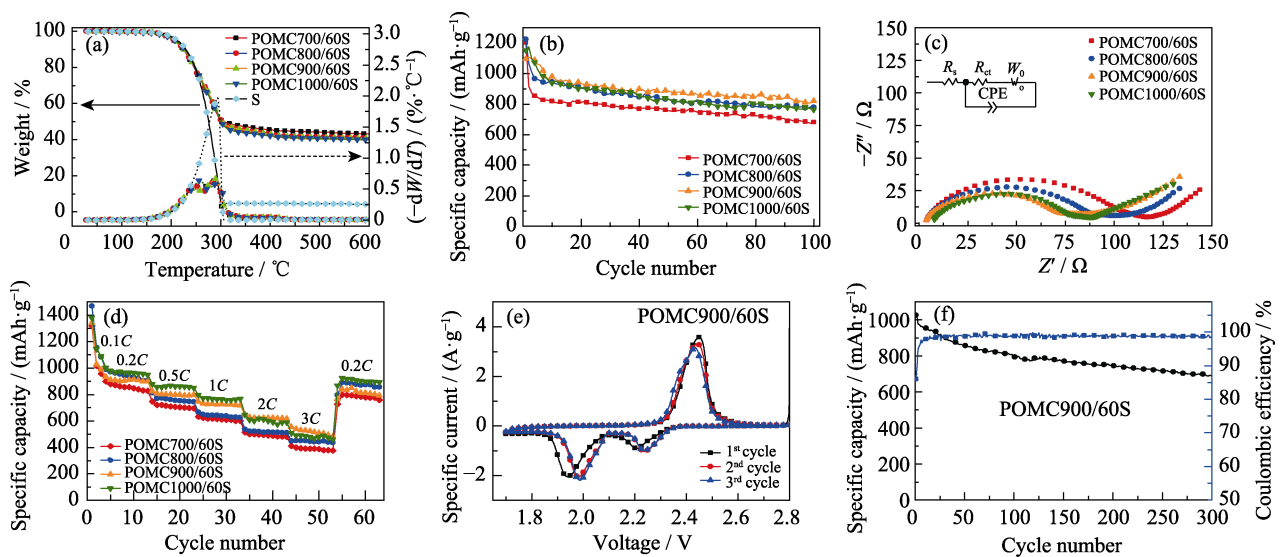


图 9 POMC*t*/60S 的(a)热失重曲线、(b)0.2C 下的循环性能、(c)交流阻抗谱和(d)倍率性能,

POMC900/60S 的(e)CV 曲线和(f)0.2C 下的长循环稳定性

Fig. 9 (a) TG and DTG curves, (b) cycling performance at 0.2C rate, (c) EIS spectra and (d) rate performance of sample POMC*t*/60S, (e) CV curves and (f) long cycling performance at 0.2C rate of sample POMC900/60S

电极具有较小且相近的电荷转移电阻, 可能源于甲基萘沥青高温碳化时部分石墨化, 从而获得了更高的导电性。图 9(d)反映了碳化温度对于倍率性能的影响, 900 及 1000 °C 碳化的中孔炭表现出较好的倍率性能, 与 R_{ct} 的分析结果一致; 且前者的孔道结构更为有序和完整, 更能有效抑制多硫化物的穿梭效应并给锂离子提供快速传输通道^[32], 因而在高电流密度下的性能更好, 也明显优于表 S3 文献中的无序中孔炭/硫正极^[33-34]。POMC900/60S 在 0.1C 下首次放电容量为 1341 mAh·g⁻¹, 电流密度提高至 0.2C、0.5C、1C、2C、3C 时, 容量分别为 934、825、746、651、556 mAh·g⁻¹, 电流密度回到 0.2C 时仍保有 849 mAh·g⁻¹ 的容量。

为了评估 POMC 对于多硫化锂的吸附能力, 采用可视化吸附实验测定吸附前后 Li₂S₆ 溶液的紫外-可见吸收光谱图, 如图 S6 所示。向 Li₂S₆ 溶液中加入不同温度碳化的 POMC 后, 静置 2 h 即可观察到溶液黄色明显褪去, 获得了相似的几乎无色的溶液, 表明 POMC 能够很有效地吸附 Li₂S₆。紫外-可见光吸收曲线进一步证明了此结论, Li₂S₆ 溶液显示出非常强的吸收峰, 而向该溶液中加入不同温度碳化的 POMC 后, 强度明显减弱, 各峰强度相差不大, POMC900 显示出最强的 Li₂S₆ 吸附能力, 因而其抑制多硫化锂穿梭效应的能力最强, 与 POMC900/60S 表现出最优的电化学性能相一致。

进一步考察 POMC900/60S 的电化学性能, 如图 9(e) 的 CV 曲线所示, 第一次循环在 2.21 和 1.94 V 出现两个明显的还原峰, 分别对应于硫被还原为长链聚硫化物 Li₂S_n(n=4~8) 及进一步被还原为固态 Li₂S₂/Li₂S 的过程; 而在 2.45 V 处出现的氧化峰则来源于 Li₂S₂/Li₂S 氧化为 S₈ 的反应。后续循环中还原峰向高电位移动, 而氧化峰向低电位移动并趋于稳定, 表明电池的极化变小。图 9(f) 为 POMC900/60S 在 0.2C 下的长循环性能曲线, 库仑效率在 20 次循环后便保持在 99% 左右, 放电比容量经 300 次循环后仍有 688 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 67.1%, 每周的容量损失率仅为 0.11%, 具有优良的循环稳定性。

3 结论

本研究以 1-甲基萘热溴化/脱溴聚合沥青为原料, 采用 SBA-15 为模板在不同工艺条件下合成了具备有序六方孔道结构的中孔炭。甲基萘沥青具有较高的残炭率及高温低黏特性, 因而可对模板孔道结构实现精准反相复制。在模板剂和沥青的质量比为 1:1、

碳化温度为 900 °C、升温速率为 1 °C·min⁻¹ 的条件下, 所制备的中孔炭 POMC1.0-900 综合性能最佳, 具有较大的比表面积(675 m²·g⁻¹)和孔容(1 cm³·g⁻¹), 较好的导电性以及均一的有序中孔结构(平均孔径为 3.84 nm)。将制备的中孔炭应用于 Li-S 电池正极, 其负载 60% S 的复合材料在 0.2C 下经 300 次循环后放电比容量仍有 688 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 67.1%, 电流密度为 3C 时比容量可达 556 mAh·g⁻¹, 具有优良的循环稳定性和倍率性能。本研究使用具有独特性质的甲基萘沥青作为碳源, 通过硬模板法制备结构稳定的有序中孔炭, 过程简便且成本较低, 所合成的中孔炭是一种电化学性能优良的 Li-S 电池正极载体材料。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20200690> 查看。

参考文献:

- [1] WU Z X, ZHAO D Y. Ordered mesoporous materials as adsorbents. *Chem. Commun.*, 2011, **47(12)**: 3332–3338.
- [2] XU X T, TAN H B, WANG Z M, *et al.* Extraordinary capacitive deionization performance of highly-ordered mesoporous carbon nano-polyhedra for brackish water desalination. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, **6(3)**: 981–989.
- [3] NAUSHAD M, AHAMAD T, ALMASWARI B M, *et al.* Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium. *Chem. Eng. J.*, 2017, **330**: 1351–1360.
- [4] RAFIEE M, KARIMI B, SHIRMOHAMMADI H. Graphitized nitrogen-doped ordered mesoporous carbon derived from ionic liquid; catalytic performance toward ORR. *Electrocatalysis*, 2018, **9(5)**: 632–639.
- [5] WANG Y, ZHANG J S, WANG X C, *et al.* Boron- and fluorine-containing mesoporous carbon nitride polymers: metal-free catalysts for cyclohexane oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49(19)**: 3356–3359.
- [6] GUO B K, WANG X Q, FULVIO P F, *et al.* Soft-templated mesoporous carbon-carbon nanotube composites for high performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2011, **23(40)**: 4661–4666.
- [7] LIN T Q, CHEN I, LIU F X, *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science*, 2015, **350(6267)**: 1508–1513.
- [8] SCHUSTER J, HE G, MANDLMEIER B, *et al.* Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51(15)**: 3591–3595.
- [9] WU M B, AI P P, TAN M H, *et al.* Synthesis of starch-derived mesoporous carbon for electric double layer capacitor. *Chem. Eng. J.*, 2014, **245**: 166–172.
- [10] ZHI J, ZHAO W, LIU X Y, *et al.* Highly conductive ordered mesoporous carbon based electrodes decorated by 3D graphene and 1D silver nanowire for flexible supercapacitor. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24(14)**: 2013–2019.
- [11] HADOUN H, SADAOUI Z, SOUAMI N, *et al.* Characterization of

- mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **280**: 1–7.
- [12] ZHU H W, JING Y K, PAL M, *et al.* Mesoporous TiO_2 @N-doped carbon composite nanospheres synthesized by the direct carbonization of surfactants after Sol-Gel process for superior lithium storage. *Nanoscale*, 2017, **9**(4): 1539–1546.
- [13] HEROU S, RIBADENEYRA M C, MADHU R, *et al.* Ordered mesoporous carbons from lignin: a new class of biobased electrodes for supercapacitors. *Green Chem.*, 2019, **21**(3): 550–559.
- [14] BRANDIELE R, PICELLI L, PILOT R, *et al.* Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbons, prepared from templating silica, as interesting material for supercapacitors. *ChemistrySelect*, 2017, **2**(24): 7082–7090.
- [15] XU B, PENG L, WANG G Q, *et al.* Easy synthesis of mesoporous carbon using nano- CaCO_3 as template. *Carbon*, 2010, **48**(8): 2377–2380.
- [16] BENZIGAR M R, TALAPANENI S N, JOSEPH S, *et al.* Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(8): 2680–2721.
- [17] EFTEKHARI A, FAN Z Y. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**(6): 1001–1027.
- [18] HONG Z Q, LI J X, ZHANG F. Synthesis of magnetically graphitic mesoporous carbon from hard templates and its application in the adsorption treatment of traditional Chinese medicine wastewater. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2013, **29**(3): 590–596.
- [19] MA T Y, LIU L, YUAN Z Y. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(9): 3977–4003.
- [20] CAO L, KRUK M. A family of ordered mesoporous carbons derived from mesophase pitch using ordered mesoporous silicas as templates. *Adsorption*, 2010, **16**(4): 465–472.
- [21] ZHANG X L, ZHONG C H, LIN Q L, *et al.* Facile fabrication of graphitic mesoporous carbon with ultrathin walls from petroleum asphalt. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2017, **126**: 154–157.
- [22] ENTERRIA M, FIGUEIREDO J L. Nanostructured mesoporous carbons: tuning texture and surface chemistry. *Carbon*, 2016, **108**: 79–102.
- [23] GAO Q, QU F Y, ZHENG W T, *et al.* A simple method to synthesize graphitic mesoporous carbon materials with different structures. *J. Porous Mat.*, 2013, **20**(4): 983–988.
- [24] PENG X M, HU F P, DAI H L, *et al.* Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered meso-porous carbons. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2016, **65**: 472–481.
- [25] XIE R L, ZONG Z M, LIU F J, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon foams prepared from mesophase pitch through graphitic carbon nitride nanosheet templates. *RSC Adv.*, 2015, **5**(57): 45718–45724.
- [26] GE C Z. Synthesis, Structure and Properties of High Performance Synthetic Pitch and Mesophase Pitch. Shanghai: PhD dissertation of East China University of Science and Technology, 2016.
- [27] SUN F G, WHANG J T, LONG D H, *et al.* A high-rate lithium-sulfur battery assisted by nitrogen-enriched mesoporous carbons decorated with ultrafine La_2O_3 nanoparticles. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(42): 13283–13289.
- [28] HSIEH P Y, WIDEGREN J A, SLIFKA A J, *et al.* Direct measurement of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel fuel with ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy: effect of PAH content on fuel lubricity. *Energ. Fuel*, 2015, **29**(7): 4289–4297.
- [29] GE C, YANG H, MIYAWAKI J, *et al.* Synthesis and characterization of high-softening-point methylene-bridged pitches by visible light irradiation assisted free-radical bromination. *Carbon*, 2015, **95**: 780–788.
- [30] CHEN S R, ZHAI Y P, XU G L, *et al.* Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium-sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(26): 9549–9555.
- [31] LI Z, JIANG Y, YUAN L X, *et al.* A highly ordered meso@microporous carbon-supported sulfur@smaller sulfur core-shell structured cathode for Li-S batteries. *ACS Nano*, 2014, **8**(9): 9295–9303.
- [32] LI D, HAN F, WANG S, *et al.* High sulfur loading cathodes fabricated using peapodlike, large pore volume mesoporous carbon for lithium-sulfur battery. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2013, **5**(6): 2208–2213.
- [33] NIU S Z, WU S D, LU W, *et al.* A one-step hard-templating method for the preparation of a hierarchical microporous-mesoporous carbon for lithium-sulfur batteries. *New Carbon Mater.*, 2017, **32**(4): 289–296.
- [34] JAYAPRAKASH N, SHEN J, MOGANTY S S, *et al.* Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(26): 5904–5908.

补充材料:

甲基萘沥青基有序中孔炭的制备及电化学性能

汤嘉伟¹, 王永邦^{1,2}, 马成¹, 杨海潇¹, 王际童¹, 乔文明¹, 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 中国石化炼油销售公司, 上海 200050)

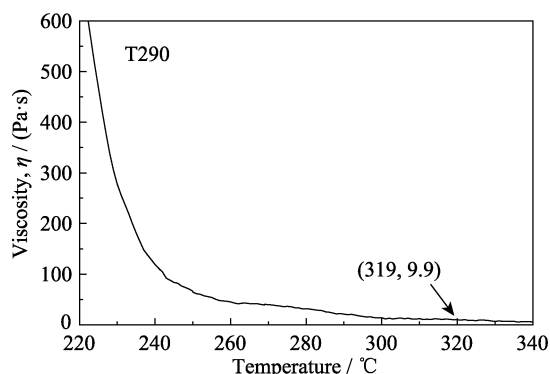


图 S1 甲基萘沥青 T290 的表观粘度-温度曲线

Fig. S1 Apparent viscosity vs. temperature correlation curves of methylnaphthalene pitch T290

甲基萘沥青 T290 的制备

参照文献^[26]的合成方法, 反应过程如图 S2 所示。将 250 g 的 1-甲基萘与适量正庚烷配成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 水浴加热至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$; 在强可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$)照射, 通入氮气保护(流速 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)的条件下,

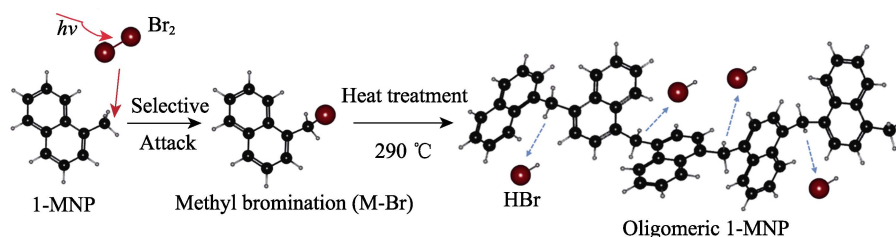


图 S2 甲基萘沥青的合成过程

Fig. S2 Synthesis of methylnaphthalene pitch

表 S1 甲基萘沥青 T290 的一般物性参数

Table S1 General physical properties of methylnaphthalene pitch T290

Elemental analysis/wt%				SP ^a /°C	CY ^b /wt%	Solubility/wt%			
C	H	Br(diff.)	H/C			TS	TI-THFS	THFI-QS	QI
93.65	4.63	1.72	0.59	278	56.3	89.8	6.9	3.3	0

a: softening point; b: carbon yield at $800 \text{ }^\circ\text{C}$; TS: toluene soluble components; TI-THFS: toluene insoluble-tetrahydrofuran soluble components; THFI-QS: tetrahydrofuran insoluble-quinoline soluble components; QI: quinolone insoluble components

以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率向体系中滴加与甲基萘等摩尔的液溴, 待反应完成后对反应产物进行旋转蒸发以分离溴化产物和正庚烷; 然后对溴化产物减压蒸馏(0.025 mmHg), 收集沸点为 $115 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 1-溴甲基萘馏分; 在 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 4.5 h 进行热脱溴聚合处理。所合成的甲基萘沥青 T290 的组成和物性参数见表 S1, 其在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下可获得 $56.3\text{wt}\%$ 的残炭率且软化点高达 $278 \text{ }^\circ\text{C}$, 同时具有优异的溶剂可溶性, 几乎可全溶于 THF。

中孔炭的分析表征

采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜(工作电压为 15 kV)观察沥青基中孔炭的表面形貌; 采用高分辨率透射电镜 JEOL 2100F(工作电压为 200 kV)观察微观结构。采用 Quadrasorb SI 型吸附仪测定中孔炭的氮气吸脱附等温线。采用 Bruker D8 Advance 衍射仪测得样品的 X 射线衍射(XRD)图谱, 测定条件: Cu 靶, 工作电流 450 mA , 扫描范围为 $2\theta = 0.7^\circ \sim 6^\circ$, 扫描速率为 $0.95 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

多硫化锂吸附实验

将摩尔比为 5:1 的升华硫和 Li_2S 溶解在体积比为 1:1 的 DME/DOL 混合液中, 在 55°C 下搅拌 12 h 后配置成 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li_2S_6 均匀溶液, 然后向装有

10 mg 中孔炭样品的玻璃瓶中滴加约 2 mL 的 Li_2S_6 溶液, 此过程在充满 Ar 的手套箱中进行。静置 2 h 后拍照记录溶液颜色变化, 并使用紫外-可见分光光度计测定加入中孔炭样品前后 Li_2S_6 溶液的紫外-可见吸收光谱图。

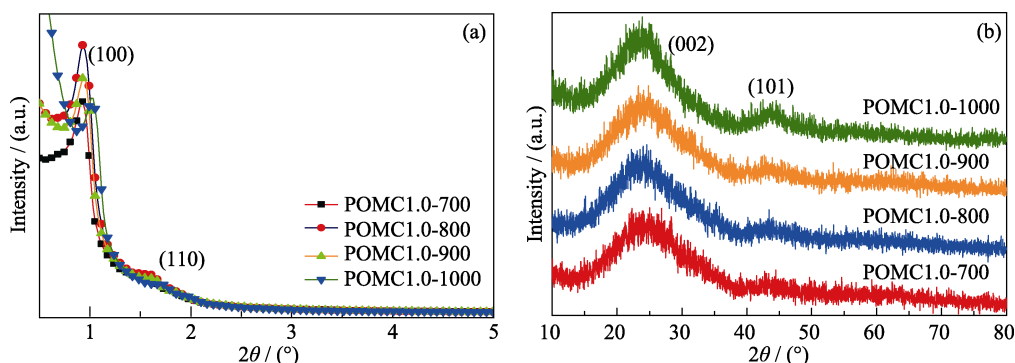


图 S3 不同碳化温度所制中孔炭的(a)小角和(b)广角 XRD 谱图

Fig. S3 XRD patterns of mesoporous carbon prepared under various carbonization temperatures in the (a) low-angle and (b) wide-angle regions

表 S2 甲基萘沥青 T290 的脂肪碳和芳香碳的分布

Table S2 Distributions of aliphatic and aromatic carbons in methylnaphthalene pitch T290

Pitch	Aliphatic carbons/%			Aromatic carbons/%		f_a
	CH_3^a	CH_2^b	$\text{C}_{\text{chain}}^c$	Car_1^d	Car_2^e	
T290	2.31	3.09	7.83	59.49	27.28	0.87

a: Methyl carbons; b: All rest of methylene carbons (CH_2 different from C_{chain}); c: Bridge structures (methylene carbons in α position to two aromatic rings); d: Protonated aromatic carbons; e: quaternary aromatic carbons

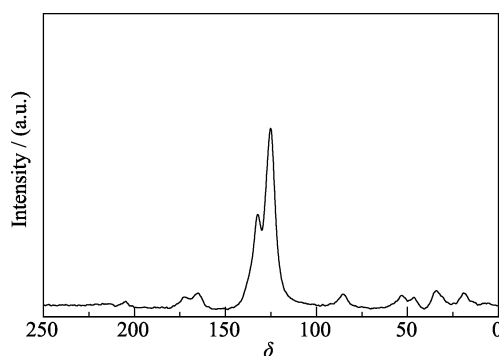


图 S4 甲基萘沥青 T290 的固态核磁共振谱

Fig. S4 Solid-state ^{13}C -NMR spectra of methylnaphthalene pitch T290

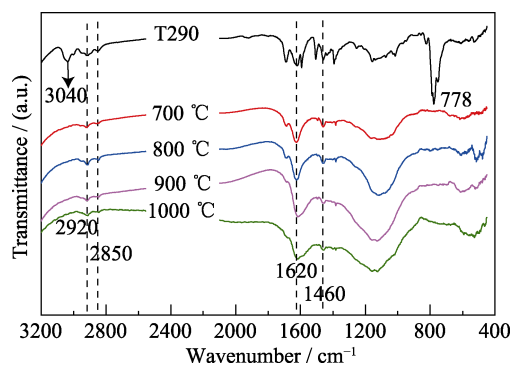


图 S5 甲基萘沥青 T290 在不同温度碳化前后的红外光谱图

Fig. S5 FT-IR spectra of T290 and derived carbon prepared under various carbonization temperatures

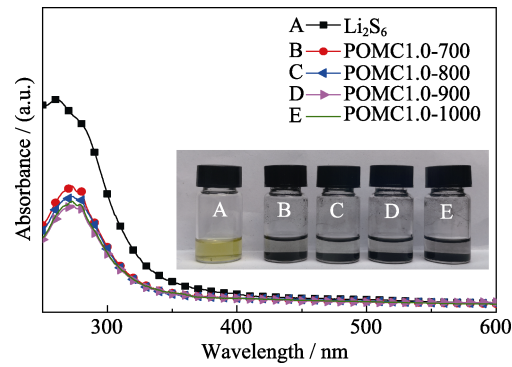


图 S6 加入不同碳化温度所制中孔炭前后 Li_2S_6 溶液的紫外-可见吸收光谱图(插图为加入中孔炭 2 h 后的照片)

Fig. S6 UV-Vis absorption spectra of the Li_2S_6 solution before and after adding POMC prepared under various carbonization temperatures (inset: digital image of pure Li_2S_6 solution and Li_2S_6 solutions after adding POMC for 2 h)

表 S3 甲基萘沥青基中孔炭与同类用于锂硫电池的碳基载体材料的电化学性能对比

Table S3 Comparison of electrochemical performance of POMC with similar carbon hosts for Li-S batteries

Carbon-based sulfur host	Precursor	Sulfur content /wt%	Initial capacity /($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Retention	Rate performance /($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
Hierarchical structure ordered mesoporous carbon	Phenolic resin	60	1138 at 0.1C	~70% after 80 cycles	761 at 2.7C	[30]
Core-shell structure ordered meso@microporous carbon	Sucrose	60	1037 at 0.5C	~81% after 200 cycles	605 at 2C	[31]
Hierarchical microporous-mesoporous carbon	Phenolic resin	60	939 at 0.3C	~78% after 150 cycles	561 at 2C	[33]
Mesoporous hollow carbon	Petroleum pitch	70	1071 at 0.5C	~91% after 100 cycles	450 at 3C	[34]
Ordered mesoporous carbon	Methylnaphthalene pitch	60	1095 at 0.2C	~78% after 100 cycles	651 at 2C, 556 at 3C	This work