

Study on Electrochemical Energy Storage of Triazine-based Porous Polymer Prepared by Mechanical Grinding and Its Carbon

Huimin Li Yaozu Liao*

State Key Laboratory of Fiber Material Modification, School of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai, 200000, China

Abstract

Porous aromatic frames are widely used in supercapacitors, gas adsorption and separation due to their high nitrogen content and excellent chemical stability. In this paper, the authors use melamine and 2,5-diaminopyridine dihydrochloride as building units to synthesize the triazine-based porous polymer TPOP, and prepared nitrogen-doped carbon materials with different structures, explored the application of three-electrode and symmetrical electrode supercapacitors. The three-electrode supercapacitor test showed that the three-electrode supercapacitor constructed from the carbon product obtained at a carbonization temperature of 700 ° C reached a specific capacitance of 195 F / g at 0.5 A / g, which is much higher than the capacitance of the polymer precursor. Symmetric supercapacitor tests show that the specific capacitance of the corresponding carbon product is 46.9 F / g and the energy density is 16.7 Wh / g, indicating that the material has good application potential in supercapacitors.

Keywords

mechanical grinding method; triazine-based porous polymer; supercapacitor

机械研磨法制备三嗪基多孔聚合物及其炭的电化学储能研究

李慧敏 廖耀祖*

东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 中国·上海 200000

摘要

多孔芳香框架由于其含氮量高, 优异的化学稳定性等优点广泛应用于超级电容器、气体的吸附与分离等方面。在论文中, 笔者使用以三聚氰氨和 2,5-二氨基吡啶二盐酸盐为构筑单元, 合成了三嗪基多孔聚合物 TPOP, 并制备了不同结构的氮掺杂炭材料, 探究了三电极和对称电极超级电容器方面的应用。三电极超级电容器测试表明, 炭化温度为 700℃ 得到的炭产物构建的三电极超级电容器在 0.5 A/g 时比电容达到 195 F/g, 远高于聚合物前驱体的电容量。对称超级电容器测试表明, 相应炭产物的比电容为 46.9 F/g, 能量密度为 16.7 Wh/g, 表明该材料在超级电容器中具有良好的应用潜力。

关键词

机械研磨法; 三嗪基多孔聚合物; 超级电容器

1 引言

良好的能量存储性能使得超级电容器成为能源材料领域的研究热点。与传统二次电池和电容器相比, 超级电容器具有功率密度高, 使用寿命长, 充放电速度快, 质量轻等优点^[1]。另外, 碳电极材料是超级电容器中电极材料的合适选择, 但性能优异的富氮炭材料前驱体的制备往往需要严苛的制备环境和足量的溶剂参与实验, 且操作繁杂, 这无疑增加了成本, 安全隐患较多, 不利于产品的大规模制备生产。机械研磨法作为一种操作简便、绿色且可持续的替代制备方法重新引起

了科学家们的兴趣, 由于研磨过程中无需较多溶剂参与, 在常温下即可进行, 产率较高等特点减少了生产成本与溶剂消耗, 降低了环境压力, 使得该技术的应用范围从合成材料, 有机化学, 高分子材料, 扩展到药品生产, 因此在各个合成领域的发展很有希望。

三聚氰氨是一种用途广泛的廉价工业化学品, 具有高含氮量, 二维平面, 刚性和高度对称性的结构等优点, 并且不同的亲核试剂容易对其结构中氮原子进行化学和热选择性取代。笔者利用三聚氰氨为三嗪环构筑单元, 同时以 2,5-二氨基吡啶二盐酸盐作为线性链接分子, 在 K_2CO_3 提供的碱性体

系中,使用少量的1,4-二氧六环作为溶剂,通过亲核取代反应,利用机械研磨条件构建出富氮三嗪基多孔有机材料,通过红外光谱,核磁共振等技术证明了三嗪基多孔聚合物的成功合成。该材料相比于其他纯聚合物具有较高的电化学性能。同时,为了提高该材料在电化学存储的性能,笔者将三嗪基多孔聚合物作为前驱体,在不同的温度下进行高温热解,得到了一系列炭化产物,并对比了纯聚合物与炭化物,不同炭化温度下的炭化物的电化学性能差异,并在此基础上制备了对称型超级电容器器件,探究其在超级电容器中潜在的应用。

2 试剂与设备

2,5-二氨基吡啶二盐酸盐(分析纯),由梯希爱化成工业发展有限公司生产;1,4-二氧六环(分析纯),无水碳酸钾由国药集团化学试剂有限公司生产。

电动玛瑙研磨机(MSK-SFM-8)由合肥科晶技术有限公司制造,电化学工作站(Interface1000E)由美国Gamry电化学仪器公司制造,电循环测试系统(5V 20mA)由美国Gamry电化学仪器公司制造。

3 三嗪基多孔聚合物的合成

论文使用三聚氯氰,2,5-二氨基吡啶二盐酸盐为反应单体,在碳酸钾提供的碱性体系中,利用机械研磨条件发生了亲核取代反应,制得三嗪基多孔聚合物炭前驱体。具体操作为:将称量好的碳酸钾(1105 mg, 8 mmol)和2,5-二氨基吡啶二盐酸盐(273 mg, 1.5 mmol)加入电动玛瑙研磨机研磨30min,使碳酸钾与2,5-二氨基吡啶二盐酸盐中的盐酸充分反应,中和单体中的盐酸分子,暴露活性位点。之后加入三聚氯氰(185 mg, 1 mmol)充分混合,在研磨的过程中滴加1,4-二氧六环0.4mL,混合的单体有原来的浅红色立刻变成黄绿色,滴加结束至研磨1.5 h,产物变成浅绿色。将获得的产物用水和1,4-二氧六环抽滤。在60℃的水浴中洗涤12 h除去2,5-二氨基吡啶二盐酸盐单体和无水碳酸钾,之后在1,4-二氧六环中保持80℃洗涤6 h,洗涤结束后用甲醇冲掉表面的1,4-二氧六环溶剂,最后在70℃下真空烘干24 h,该产物命名为TPOP。

4 三嗪基多孔聚合物衍生炭材料的制备

将得到的TPOP在600℃,700℃,800℃,900℃温度下

进行高温炭化,加热速率为5℃/min,分别得到TPOP-600, TPOP-700, TPOP-800, TPOP-900炭材料。

5 三嗪基多孔聚合物的合成与表征

本章中,笔者采用亲核取代的方法,在碳酸钾提供的碱性体系中,氨基中的盐酸分子首先被碳酸钾中和,暴露活性位点,其次,高活性的氯原子与带有活泼氢的氨基基团参与反应,并脱去三个HCl,生成具有三嗪基基团的多孔聚合物。

通过FT-IR, ¹³C NMR, TG和XRD分析网络结构的成功合成。图1a的红外光谱证明,2,5-二氨基吡啶二盐酸盐在3200-3500cm⁻¹之间有多个微弱且尖锐的特征性N-H峰^[2],三聚氯氰在851cm⁻¹处有特征性C-Cl键^[1]存在。同时,TPOP中N-H键,C-Cl键消失,生成了新的C-H键宽峰,这与之前的报道类似,聚合物中保留了三聚氯氰的三嗪环特征峰(C=N峰和C-N峰),证明了三嗪基聚合物多孔网络的形成。另外,在¹³C NMR(图1b)图谱中,可将~136.1ppm,~122.7ppm,~110.8ppm,~149.6,~135.3ppm归属于构筑单元中的吡啶环,~173ppm归属于三聚氯氰中的三嗪环单元。

通过N₂解吸附曲线(图1c)与孔径分布图(图1d)可得,N₂吸附线接近II型,在较高压力时出现曲线上升现象,这表明聚合物中多为大孔存在,测得比表面积为22.6 m²/g。

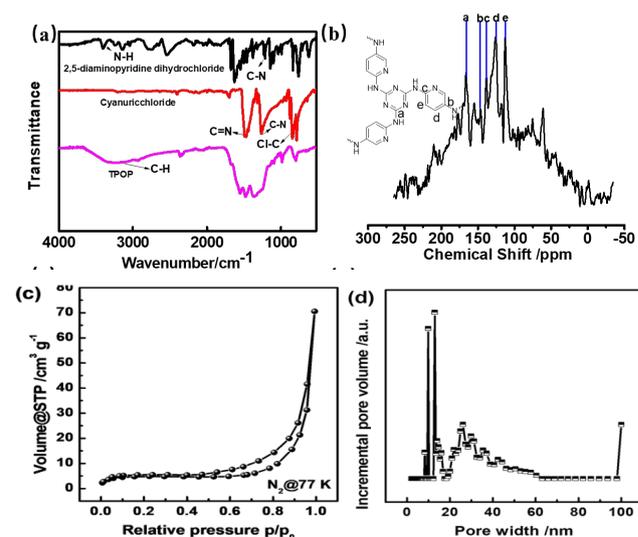


图1 (a) 反应物与生成的TPOP的FT-IR图谱;(b) TPOP的¹³C NMR图谱;(c) N₂解吸附图;(d) 孔径分布图

6 三电极电化学测试

笔者进一步探索了TPOP聚合物及其四种炭化产物作为

电极材料的潜在用途。如图 2a 所示, CV 图中有明显的氧化还原峰存在, 证明聚合物材料的比表面主要由赝电容和双电层电容共同提供。由于三聚氯氰提供了较高的含氮量, 聚合物的比电容在电流密度为 0.5 A/g 时达到 125 F/g (如图 2b 所示)。但增大电流密度后, 聚合物的比电容迅速下降, 这可能是因为该比电容主要由赝电容提供, 活性物质被消耗。

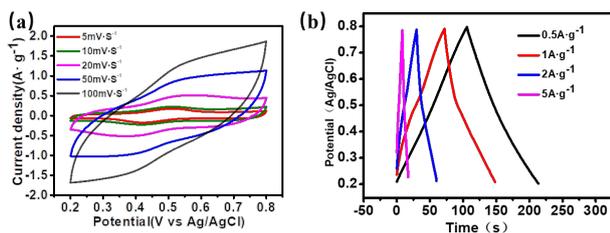


图 2 聚合物 TPOP 的 (a) CV 图谱; (b) GCD 图谱

之后对比了四种炭化产物的奈奎斯特图 (图 3a), 表明四种炭材料电阻大小排列顺序为: TPOP-800 > TPOP-900 > TPOP-600 > TPOP-700。图 4.5b 验证了 TPOP-700 的比电容高于 TPOP 聚合物前驱体, 在 0.5 A/g 时可达 195.2 F/g, 是相同条件下聚合物前驱体的 1.56 倍, 这表明通过高温炭化的方法热解聚合物是增加其比电容的有效方法之一。与此同时, TPOP-800, TPOP-900 和 TPOP-600 的比电容分别为 166 F/g, 157.5 F/g 和 60.5 F/g, 电容量随炭化度升高呈现先增加后减少的趋势 (图 3b)。

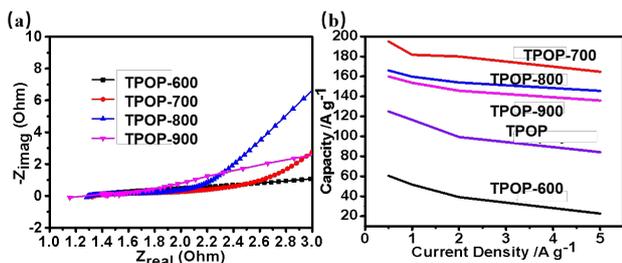


图 3 炭化物的 (a) EIS, (b) 比电容对比

7 对称型超级电容器测试

通过对三电极超级电容器的研究, 可以看出, TPOP-700 在电化学储能方面有潜在的应用价值。为了进一步评估炭化产物的电化学储能应用, 笔者使用商业活性炭 (AC) 和具有最高比电容的 TPOP-700 电极材料组装对称超级电容器器件。图 4a 展示了材料在 10 mV/s 的扫描速率下不同电压范围内的 CV 曲线。当电压增加到 1.6V, 阳极电流没有出现失真现象, 说明在 TPOP-700 组成的对称超级电容器器件上存储的新生

氢的热力学电势低于水分解的电势, 电解质不会分解现象。然而, 当电压增加到 1.8 V 时, 由于电解质随着氧的释放而分解^[4], 失真现象严重, 电流急剧增加, 该测试期间电解质溶液中伴随着气泡的产生。电压范围从 0-1 V 增加到 0-1.6 V 的过程中, 比电容从 40-46.9 F/g 增加, 电压范围增加到 1.8 V 时, 比电容并未有明显增加。图 4b 中 GCD 曲线在 0-1.6 V 时比 0-1.8 V 具有更对称三角形形状, 这意味着材料具有快速电流响应和小电阻。所以, 0-1.6V 的电位窗口是对称超级电容器器件最佳的电压范围。另外, 通过计算测得该材料在电流密度为 0.5 A/g 时的能量密度为 16.7 Wh/kg, 功率密度为 2958.89 W/kg。

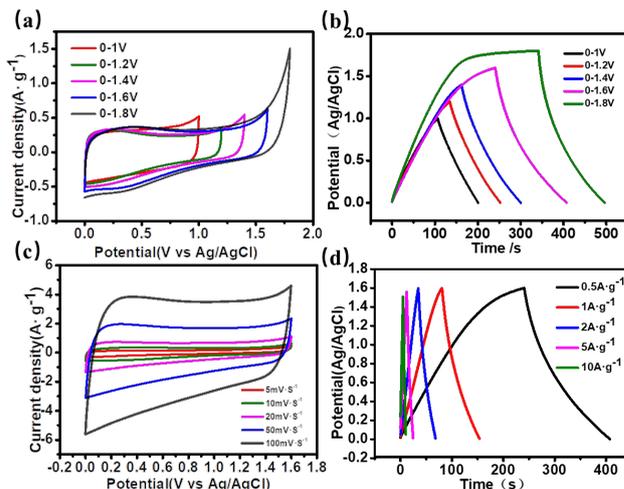


图 4 对称电极在不同电压下的 (a) CV 图; (b) GCD 图; 电压范围在 0-1.6V 的 (c) CV 图; (d) GCD 图

8 结论

综上所述, 笔者采用简单的机械研磨方法合成了富氮三嗪基多孔聚合物, 并通过高温热解的方法制备了四种炭化产物。主要结论如下:

- (1) 合成了具有三嗪基的多孔有机聚合物。通过 FT-IR, ¹³C NMR 谱图确定了三嗪基聚合物的合成。
- (2) 将炭化温度不同的含氮多孔炭化物和炭前体用作三电极体系的工作电极。在 0.5M H₂SO₄ 水溶液中, TPOP-700 的电极材料在 0.5 A/g 下显示出高达 195 F/g 的电化学比容量, 是聚合物的 1.56 倍。然而, TPOP-600 材料的电化学性能比炭前体差, 这说明电容量大小不仅与炭材料提供的双电层电容有关, 还与活性材料的赝电容有关, 两者共同作用提高材料的电化学性能。在经历充电/放电循环 5000 次后, 该材料

仍保留高于原始容量 50% 的比电容。

(3) 为了进一步探索炭化产物的电化学储能, 笔者制备了一种带有活性炭的对称超级电容器器件。在电流密度为 0.5A/g 时, 具有 46.9 F/g 的比电容, 且能量密度可达 16.7 Wh/kg, 功率密度为 2958.89 W/kg, 说明该材料在超级电容器中有潜在的应用。

参考文献

- [1] Choudhary, N., Li, C., Moore, J., Nagaiah, N., Zhai, L., Jung, Y., & Thomas, J. (2017). Asymmetric supercapacitor electrodes and devices. *Advanced Materials*, 29(21), 1605336.
- [2] Peng, R., Chen, G., Zhou, F., Man, R., & Huang, J. Catalyst-free synthesis of triazine-based porous organic polymers for Hg²⁺ adsorptive removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2019,371, 260–266.
- [3] Kundu, S. K., & Bhaumik, A. A triazine-based porous organic polymer, a novel heterogeneous basic organocatalyst for facile one-pot synthesis of 2-amino-4 H-chromenes. *RSC Advances*,2015, 5(41), 32730–32.
- [4] Yu, P.; Zhang, Z.; Zheng, L.; Teng, F.; Hu, L.; Fang, X., A novel sustainable flour derived hierarchical nitrogen-doped porous carbon/polyaniline electrode for advanced asymmetric supercapacitors. *Advanced Energy Materials*,2016, 6, 1601111.