

Stöber 法制备煤焦油酚基碳纳米球

侯豪杰^{1a,b}, 黄瑞^{1a,b}, 杨莹^{1c}, 刘冬^{1a,b,2}, 冯宇^{1a,b}, 王建成^{1a,b}

(1.太原理工大学 a.省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室;b.煤科学与技术教育部重点实验室;
c.材料科学与工程学院,太原 030024;2.山西省丹源碳素股份有限公司,山西 晋中 030900)

摘要:煤焦油的直接排放和粗放利用会造成严重的环境污染,煤焦油利用的关键是绿色高价值.以中低温煤焦油中提取得到的小分子量酚类物质为碳源,利用 Stöber 法合成碳纳米球.考察了煤焦油提取酚添加量、预聚合温度、水热温度和水热时间对碳纳米球形貌的影响,研究发现当煤焦油提取酚添加量为 50%(质量分数)、预聚合温度为 60 °C、水热温度为 160 °C 和水热时长为 24 h 时,可以制备得到形貌规整、粒径均一的单分散碳纳米球.在该条件制备的碳纳米球(CTCNS)平均粒径 667 nm,比表面积可达 596 m² · g⁻¹,氮含量为 2.42%(原子分数),作为潜在的超级电容器电极材料,在 6 mol · L⁻¹ KOH 中,具有较好的电化学性能,比电容为 123 F · g⁻¹.为煤焦油的绿色高值化利用提供了新的思路和实验依据.

关键词:煤焦油;碳纳米球;Stöber 法;超级电容器

中图分类号:TQ320.61

文献标志码:A

煤焦油是煤焦化过程中产生的大宗副产物,煤焦油中化合物组成繁多,主要成分包括芳香族化合物、脂肪族化合物、杂环化合物及沥青,是一种高价值的化工原料^[1-3].然而,煤焦油的粗放利用,如发电、工业锅炉和民用燃料等方式会引发严重的生态和环境污染问题,并且芳香化合物含量高的煤基衍生物有致癌性,危害人体健康^[4].煤焦油中碳含量高、富含酚类和含氮化合物,可塑性强,是制备功能多孔碳材料的良好前驱体^[5-6].目前,煤焦油基碳材料一般是以沥青组分为前驱体,而煤焦油,尤其是以富含酚类和含氮化合物的中低温煤焦油为前驱体,制备碳材料的研究尚罕见报道^[1].

近年来,碳纳米球因具有三维立体空间结构、高比表面积、可导电性、大孔隙率和良好的热稳定性等优点,被广泛应用于超级电容器电极材料^[7]、气体吸附^[8]、催化剂载体^[9]、储氢材料^[10]和阻尼材料^[11]等各个领域.碳纳米球的制备方法有很多种,主要包括模板法^[12]、Stöber 法^[13]、水热碳化法^[14]和微乳聚合法^[15]等. Stöber 法是一种合成单分散二氧化硅颗粒的物理化学方法,LIU 等^[13]根据水解聚合反应机理,发现间苯二酚/甲醛(RF)树脂的有机溶胶-凝胶反应类似于硅酸盐溶胶-凝胶反应,同时 RF 前驱体具有与硅烷相似的结构,可以通过溶胶-凝胶工艺形成三维(3D)网络,提出利用 Stöber 法制备间苯二酚-甲醛树脂基碳球,并且能够通过改变工艺条件来调节产品的粒径.Stöber 法具有操作简单、反应条件温和、产物纯净和可通过改变工艺条件调节产物粒度等优点,近年来已成为制备碳纳米球的主要方法^[16].TIAN 等^[17]以 4-氨基-3-硝基苯酚和甲醛为碳源,用 Stöber 法制备了平均粒径为 390 nm 的单分散氮掺杂碳球.然而,在迄今为止报道的大多数文献中,用 Stöber 方法合成均匀的碳纳米球需要具有低空间位点阻力和低诱导作用的商品酚作为原料,直接使用商品酚导致 Stöber 法的成本提高,阻碍了其大规模工业化应用^[18].

根据上述研究的启发,本文以中低温煤焦油中提取的小分子量酚类物质为碳源,采用 Stöber 法制备碳纳

收稿日期:2022-12-30;修回日期:2023-02-15.

基金项目:国家能源集团 2030 重大项目先导项目(GJNY2030XDXM-19-17);晋中市科技重点研发计划(Y201002).

作者简介:侯豪杰(1996—),男,山东青岛人,太原理工大学硕士研究生,研究方向为煤基碳材料制备,E-mail:hohaojie2020@163.com.

通信作者:王建成(1978—),男,河南开封人,太原理工大学教授,博士生导师,博士,研究方向为煤基污染物控制及固废利用,E-mail:wangjiancheng@tyut.edu.cn.

米球,发现当煤焦油提取酚添加量为50%(质量分数)、预聚合温度为60℃、水热温度为160℃和水热时长为24h时,可以制备具有独立固相、粒径均一的多孔碳纳米球.此外,利用电化学性能测试,探究了所制备的碳纳米球作为超级电容器负极材料的潜质.

1 实验部分

1.1 碳纳米球的制备

1.1.1 酚类化合物的提取

对中低温煤焦油中170~210℃馏分蒸馏收集,对收集的目标馏分首先采用25%(质量分数)的NaOH溶液进行两次碱洗,每次添加50%(体积分数)的NaOH溶液,然后采用20%(质量分数)的H₂SO₄溶液酸洗,在常温下酸洗至pH=2.最后用CH₂Cl₂萃取3次后合并抽提物,脱水蒸发后得到目标酚油.

1.1.2 煤焦油酚制备碳纳米球

将60mL水、24mL乙醇和1500μL氨水加入250mL烧杯中,取0.6g混合酚加入上述溶液中,其中煤焦油提取酚与商品酚(间苯二酚、苯酚、间甲酚、1-萘酚)按不同质量比例添加,30min后加入780μL甲醛水溶液,不同温度下预聚合反应12h.将上述混合液转移到水热釜,在不同水热温度下反应,产物用乙醇水溶液离心,在100℃下干燥12h,研磨呈粉末状.在N₂气氛中350℃热解2h,700℃碳化3h,得到样品标记为C_x-P_y-z-w-t(C:煤焦油提取酚,P:成品混合酚,x,y:不同碳源质量分数,z:预聚合温度,w:水热温度,t:水热时间).样品制备流程示意图如图1.

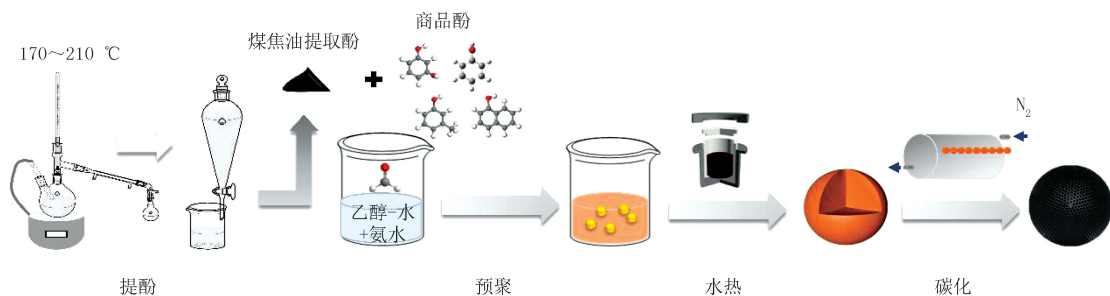


图1 碳纳米球制备流程图
Fig.1 Carbon nanosphere preparation flow chart

1.2 碳纳米球的表征

使用FEI Quanta 200F扫描电子显微镜(SEM,加速电压20kV)和FEI Tecnai G2 F20透射电子显微镜(TEM,加速电压200kV)观察碳纳米球的微观表面形态.酚醛树脂球体的表面官能团用Bruker TENSOR 27的傅里叶变换红外吸收光谱(FT-IR)进行分析.拉曼光谱是用Renishaw RM2000测试的,激发波长为532nm.使用X射线光电子能谱(XPS,Thermo ESCALAB 250XI)确定表面元素组成.使用Rigaku D/Max 2500/PC型X射线衍射仪分析产物的晶体结构,使用Cu K α 靶($\lambda=0.154$ nm),管电压和电流分别为40kV和200mA,扫描速度为5°·min⁻¹.样品的比表面积和孔隙结构参数用Micromeritics ASAP2460多功能吸附器计算.

1.3 电化学性能测试

使用电化学工作站(CHI660E,上海辰华,中国)测试样品的电化学性能,在三电极系统中,电解质是6mol·L⁻¹KOH,对电极是1cm×1cm的铂片电极,参考电极是Hg/HgO电极,单个电极片上活性物质的质量为0.004g.

2 结果与讨论

本实验中,从中低温煤焦油中经过分馏和酸碱洗涤得到的酚类化合物产率为24%,密度约为0.9g·mL⁻¹.表1显示了从煤焦油中提取的酚类化合物的主要成分,从表1可以看出,分子量小、空间位阻小的酚类化合

物占主导地位,从理论上讲,已经具备用 Stöber 法制备碳纳米球的基本条件^[17].

表 1 煤焦油提取酚的 GC-MS 分析

Tab. 1 GC-MS analysis of coal tar-extracted phenols

酚的种类	相对分子质量	占比/%	酚的种类	相对分子质量	占比/%
3-甲基苯酚	108.14	19.26	2,4-二甲基苯酚	122.16	3.02
3-乙基苯酚	122.16	14.23	2-甲基-6-烯丙基苯酚	148.20	2.18
2,4-二甲基苯酚	122.16	11.54	2-乙基苯酚	122.16	2.11
2-甲基苯酚	108.14	11.53	2,3,6-三甲基苯酚	136.19	1.87
苯酚	94.04	7.00	3-苯基呋喃	144.17	1.85
3,4-二甲基苯酚	122.16	4.47	1-甲基-2-萘酚	158.20	0.89
2-乙基-4-甲基苯酚	136.19	3.99	2,4,6-三甲基苯酚	136.19	0.83
2-乙基-6-甲基苯酚	136.19	3.49	2-甲基-6-丙基苯酚	150.22	0.42

煤焦油酚基碳纳米球制备机理:在碱性环境下,使用煤焦油提取酚和商品酚作为碳源.组分之间发生协同耦合时,商品酚与甲醛形成三维网络骨架,并与煤焦油提取酚形成共聚体系.在该体系中首先形成乳化液滴,然后通过氢键交联,形成分子量较低的预聚物,在高温水热下进一步交联熟化,在表面张力的作用下形成具有规则结构的树脂球体,碳化后得到碳纳米球.

2.1 煤焦油提取酚添加量对碳纳米球制备的影响

控制预聚合温度为 60 °C、水热温度为 160 °C 和水热时长为 24 h 的制备条件不变,考察不同煤焦油提取酚添加量对碳纳米球制备的影响,不同制备条件下酚类物质的添加量如表 2 所示.

表 2 不同煤焦油提取酚添加量投料表

Tab. 2 Different coal tar-extracted phenols addition amount preparation feeding table

样品	苯酚体积/ μL	间甲酚体积/ μL	间苯二酚质量/g	萘酚质量/g	煤焦油提取酚体积/ μL
C ₀ -P _{1.0} -60-160-24	96	114	0.120	0.175	0
C _{0.3} -P _{0.7} -60-160-24	67	97	0.084	0.122	200
C _{0.5} -P _{0.5} -60-160-24	48	57	0.060	0.088	330
C _{0.7} -P _{0.3} -60-160-24	29	17	0.036	0.053	460
C _{1.0} -P ₀ -60-160-24	0	0	0	0	660

图 2(a-e)为煤焦油提取酚添加量为 0、30%、50%、70% 和 100% (质量分数) 时制备的碳纳米球的 SEM 图像.可以看出,随着煤焦油提取酚添加量的增加,碳纳米球的平均粒径由 517 nm 增加到 780 nm,交联程度也随之增加.当煤焦油提取酚添加量大于 50% 时,制备的碳纳米球发生聚集.这是因为在氨水和醇水比等条件相同的情况下,苯酚上不同取代基的电子基团对苯环的作用效果不同,因此利用不同酚类为碳源制备的酚醛树脂球的粒径存在差异,而相较于商品酚,煤焦油提取的酚类物质更加复杂,导致碳纳米球粒径增大,同时较大的空间位阻会产生聚集现象^[17].从图 2(f) 中可以看出,随着添加量的增加,产率逐渐下降,这是因为煤焦油中含有一些空间位置大的酚类,难以聚合参与反应,当煤焦油提取酚添加量为 50% 时,酚醛树脂球产率为 51%,虽略低于添加量为 30% 时的产率,但依旧可以保持较为均一的单分散球体形貌.综上,在保持良好形貌前提下,煤焦油提取酚的最大添加量为 50%.

2.2 预聚合温度对碳纳米球制备的影响

控制煤焦油提取酚添加量为 50%、水热温度为 160 °C 和水热时长为 24 h 的制备条件不变,考察不同预聚合温度对碳纳米球制备的影响.图 3(a-d) 显示了在 20、40、60 和 80 °C 预聚合温度下制备的碳纳米球的 SEM,可以看出当预聚合温度为 60 °C 时制备的碳纳米球粒径分布最窄,形貌最好.从图 3(e) 中可以看出,随着温度的升高,酚醛树脂球的产率先增大后减小,当预聚合温度为 60 °C 时,酚醛树脂球产率最高.综上,最佳的预聚合温度为 60 °C.

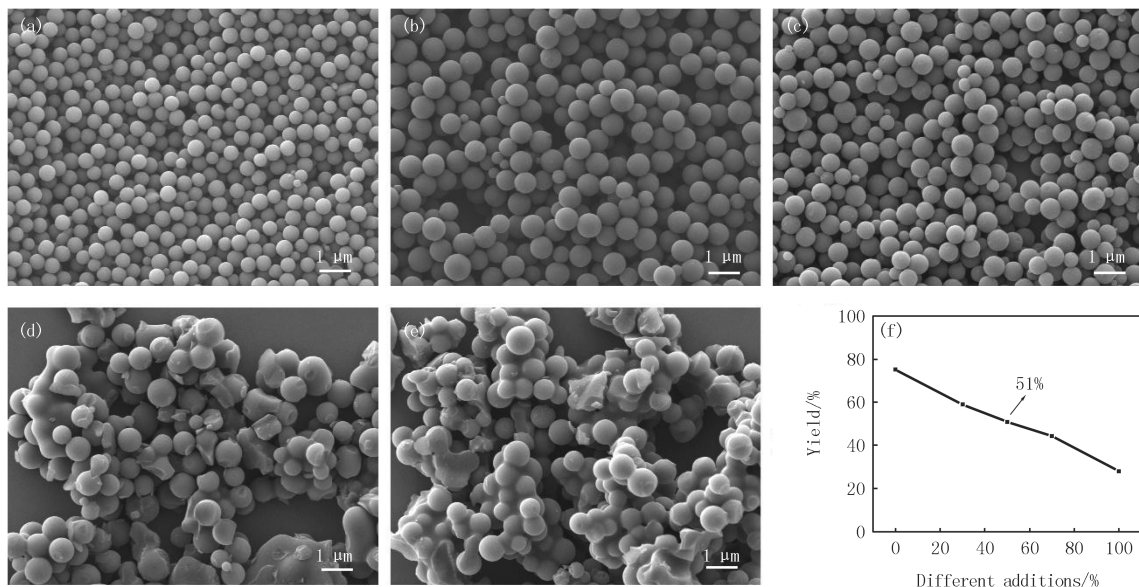


图2 不同煤焦油提取酚添加量(质量分数)0(a),30%(b),50%(c),70%(d),100%(e)制备的碳纳米球的扫描电镜和酚醛树脂球产率(f)
Fig.2 SEM images of carbon nanospheres prepared by different additions(mass fraction) of coal tarextracted phenols 0(a),30%(b),50%(c),70%(d),100%(e) and phenolic resin spheres yield(f)

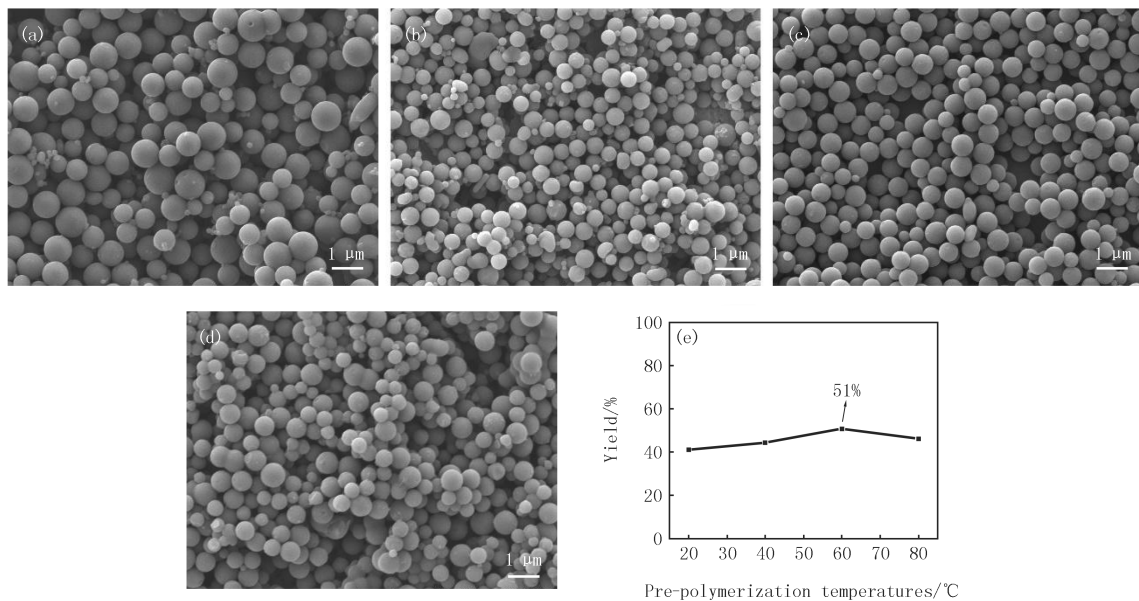


图3 不同预聚合温度20 °C(a),40 °C(b),60 °C(c),80 °C(d)制备的碳纳米球的扫描电镜和酚醛树脂球产率(e)
Fig.3 SEM images of carbon nanospheres prepared by different pre-polymerization temperatures 20 °C(a), 40 °C(b),60 °C(c),80 °C(d) and phenolic resin spheres yield(e)

2.3 水热温度对碳纳米球制备的影响

控制煤焦油提取酚添加量为 50%、预聚合温度为 60 °C 和水热时长为 24 h 的制备条件不变,考察不同水热温度对碳纳米球制备的影响.图 4(a-d)显示了在 100、130、160 和 200 °C 水热温度下制备的碳纳米球的 SEM,可以看出,随着水热温度的升高,碳纳米球的形貌逐渐变差,平均粒径由 416 nm 逐渐增大到 893 nm,当水热温度为 160 °C 时,制备的碳纳米球仍具有规则的形貌,粒径分布均一,但是当水热温度为 200 °C 时,制备的碳纳米球产生聚集交联现象.从图 4(e)中可以看出,酚醛树脂球的产率随着温度的升高,先上升后减小,这主要是因为随着温度的升高,参与反应的煤焦油提取酚的量增多,粒径逐渐增大.但是当温度到达 200 °C

时,高于样品的玻璃化转化温度,是造成聚集交联和产率下降的主要原因.综上,最佳的水热温度为 160 ℃.

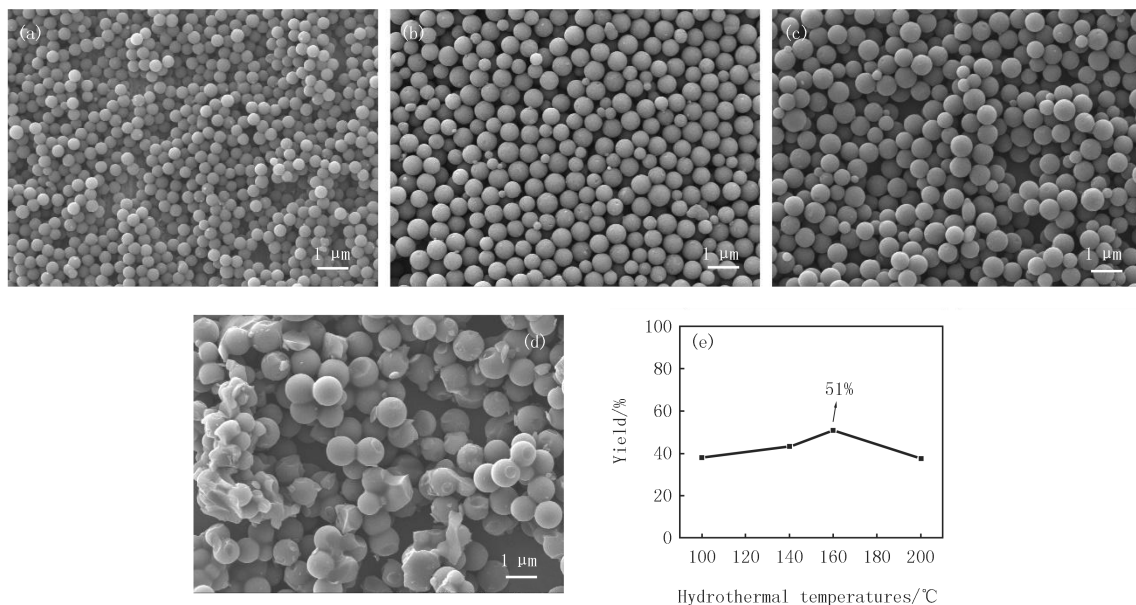


图4 不同水热温度100 ℃(a), 130 ℃(b), 160 ℃(c), 200 ℃(d)制备的碳纳米球的扫描电镜和酚醛树脂球产率(e)

Fig.4 SEM images of carbon nanospheres prepared by different hydrothermal temperatures 100 ℃(a), 130 ℃(b), 160 ℃(c), 200 ℃(d) and phenolic resin spheres yield(e)

2.4 水热时间对碳纳米球制备的影响

控制煤焦油提取酚添加量为 50%、预聚合温度为 60 ℃和水热温度为 160 ℃的制备条件不变,考察不同水热时间对碳纳米球制备的影响.图 5(a-d)为水热反应 12、24、36 和 48 h 条件下制备的碳纳米球的 SEM,可以看出水热反应 12 h 制备的碳纳米球的粒径为 476 nm,小于水热反应 24 h 制备的碳纳米球的粒径,而反应 24、36 和 48 h 制备的碳纳米球的粒径基本保持一致,均为 670 nm 左右.从图 5(e)中可以看出,当水热反应 24 h 制备的酚醛树脂球的产率大于 12 h 的,且不再随时间变化而变化,说明反应物在 24 h 内反应完毕.综上,最佳的水热时间为 24 h.

由以上结果可知利用 Stöber 法制备煤焦油基碳纳米球的最佳条件:煤焦油提取酚添加量为 50%,预聚合温度为 60 ℃,水热温度为 160 ℃,水热反应为 24 h.在此条件下制备的碳纳米球(CTCNS)具有典型的固相结构(图 6),粒径均匀,无明显交联现象,保持单分散的球形,平均粒径为 667 nm,这与用纯商品酚制备的碳纳米球的效果基本一致.

2.5 CTCNS 的结构表征

首先,为验证煤焦油提取酚在合成过程中是否参与反应,以纯商品酚制备的酚醛树脂球为对照组,与煤焦油基酚醛树脂球 FT-IR 分析对比,从图 7 中可以看出,加入煤焦油提取酚制备的树脂球中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰增强, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰衰减,这是由于与商品酚相比,煤焦油提取的酚中有更多的取代基,证明了煤焦油提取酚参与了合成反应.

进一步研究了 CTCNS 样品的石墨化程度.XRD 结果如图 8(a)所示,位于 $2\theta = 23^\circ$ 和 $2\theta = 44^\circ$ 的两个宽峰分别对应于石墨碳的(002)和(100)衍射,它们的强度较弱,说明结晶度较低,此外,低角度区域的高强度表明多孔碳中的微孔密度高^[19].图 8(b)为 CTCNS 的拉曼光谱,在 1342 cm^{-1} (D 峰)和 1592 cm^{-1} (G 峰)有两个明显的峰,分别属于石墨晶格中的缺陷碳和 sp^2 碳,一般来说, I_D (D 波段)和 I_G (G 波段)的强度比代表了碳材料的石墨化程度^[20].CTCNS 的 I_D/I_G 值为 0.9.这表明 CTCNS 的石墨化程度较低,缺陷较多,具有较发达的孔隙结构,这与之前的 XRD 分析结果一致.

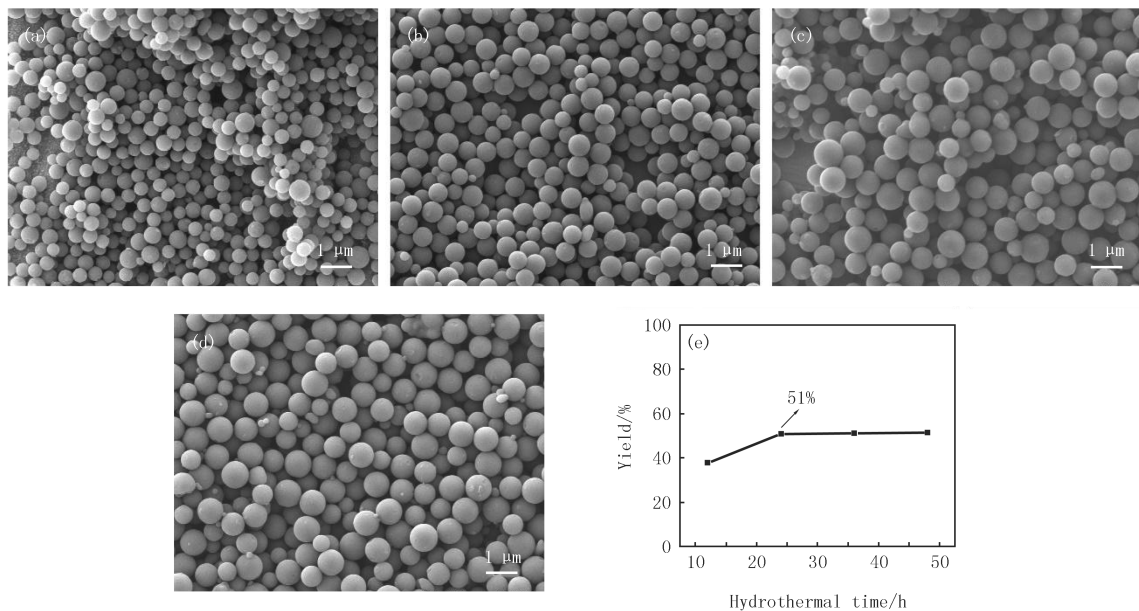


图5 不同水热时长12 h(a), 24 h(b), 36 h(c), 48 h(d)制备的碳纳米球的扫描电镜和酚醛树脂球产率(e)
Fig.5 SEM images of carbon nanospheres prepared with different hydrothermal time durations 12 h(a), 24 h(b), 36 h(c), 48 h(d) and phenolic resin spheres yield(e)

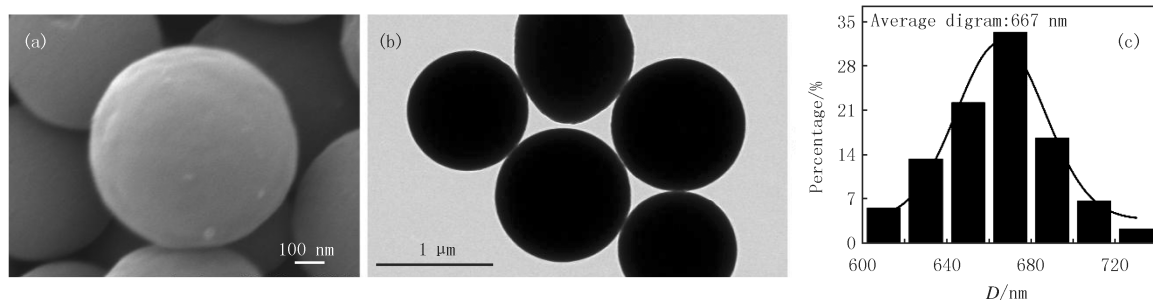


图6 CTCNS的扫描电镜图(a),透射电镜图(b)和粒径分布图(c)
Fig.6 SEM image(a),TEM image(b) and particle size distribution diagram(c) of CTCNS

通过 N_2 吸附-脱附等温线和相应的孔隙率特征进一步研究了样品的比表面积和孔隙结构.图 8(c)中 CTCNS 样品的吸附等温线在 $P/P_0 < 0.01$ 的超低相对压力区域急剧上升,这应该归因于 N_2 在微孔中的吸附,而后出现一个接近水平线的平台,无明显滞后环,体现了 I 型等温线特征,说明 CTCNS 以丰富的微孔结构为主^[21].基于 BJH 模型计算 CTCNS 样品的孔径分布,如图 8(d)显示,在 0.52、0.65 和 1.19 nm 处均有 3 个明显的峰.表 3 为 CTCNS 的比表面积和孔隙体积分布参数,CTCNS 具有较高的比表面积,

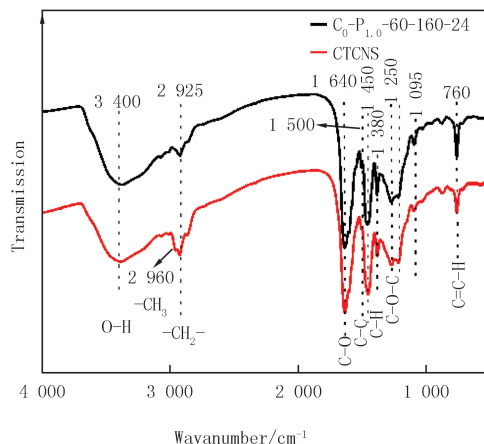


图7 $C_0-P_{1.0}-60-160-24$ 和CTCNS树脂球的红外吸收谱图
Fig. 7 FT-IR spectra of $C_0-P_{1.0}-60-160-24$ and CTCNS resin spheres

高达 $596 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积为 $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 1.62 nm .

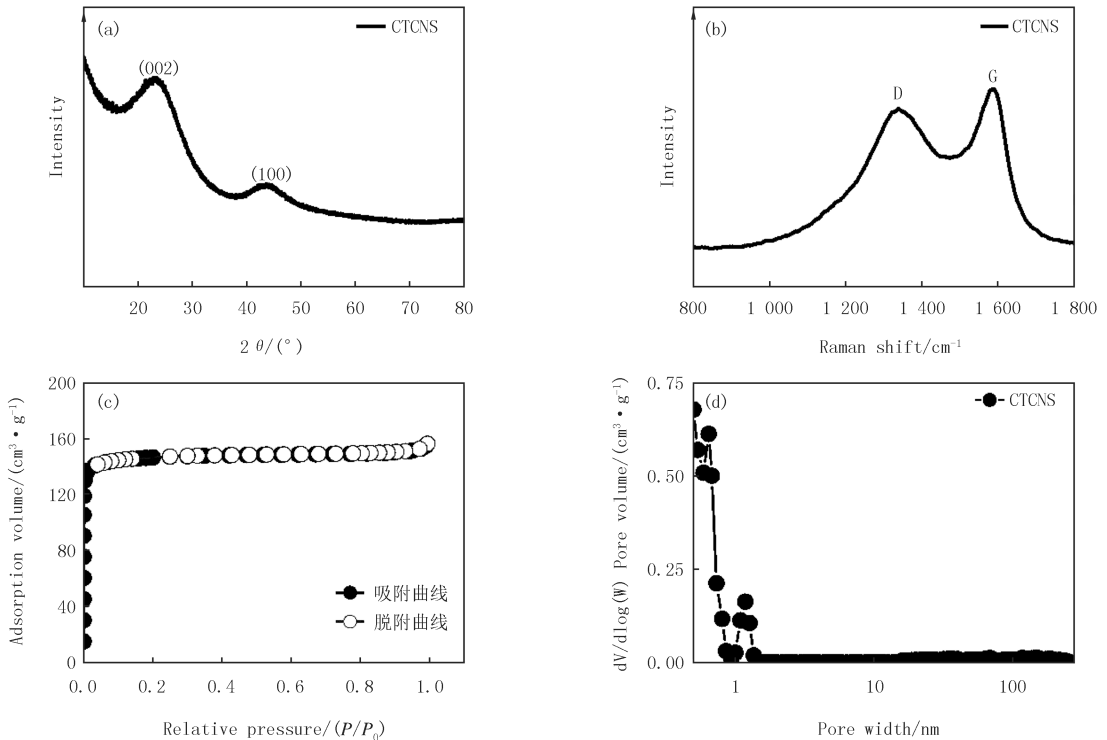


图8 CTCNS的XRD谱图(a), Raman光谱(b), N_2 吸附-脱附曲线(c), 孔径分布图(d)

Fig. 8 XRD spectra(a), Raman spectra(b), N_2 adsorption-desorption isotherms(c), pore size distribution(d) of CTCNS

表3 CTCNS 的比表面积及孔结构参数

Tab. 3 The BET surface area and pore structure parameters of CTCNS

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
CTCNS	596	559	0.24	0.21	1.62

煤焦油中含有丰富的含氮化合物, 取代基上含有氮的酚类化合物可以作为氮源引入到 CTCNS 中. 图 9(a) 为通过 EDS 得到的元素图谱, 在整个碳基体中, C、O 和 N 元素分布均匀. 通过 XPS 测量来进一步分析 CTCNS 的元素组成, 如图 9(b) 所示, CTCNS 表面 C、O 和 N 元素的含量(原子分数)分别为 80.69%、16.89% 和 2.42%. 图 9(c) 中的 $\text{C} 1s$ 高分辨率谱可以在 284.6、285.5、286.4 和 288.5 eV 处被分解为 4 个峰, 分别为 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ ^[22]. 图 9(d) 中 $\text{O} 1s$ 高分辨率谱可以在 531.2、532.5 和 533.7 eV 处被分解为 3 个峰, 分别为 $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{OH}$ ^[23]. 图 9(e) 中的 $\text{N} 1s$ 高分辨率谱可以在 398.1、400.5 和 401.2 eV 处被分解为 3 个峰, 分别为吡啶-N、吡咯-N 和石墨-N^[24].

2.6 CTCNS 应用于超级电容器负极材料

超级电容器是一种近年来发展起来的能源储存与转化装置, 兼具充放电速度快、循环寿命长、功率密度高和便于携带等优点, 已成为新型能源存储设备的选择之一^[25]. 将制备的碳纳米球应用于超级电容器负极材料, 利用电化学工作站考察其电化学性能. 图 10(a) 显示了在三电极测试系统中, CTCNS 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线, 由图可知, 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中, 在不同扫描速率下显示出双电层电容性能, 并且当电压扫描速率为 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时具有较好的倍率性能. 图 10(b) 显示 CTCNS 样品在不同电流密度下的 GCD 曲线, 根据 GCD 曲线的放电时间, 可以计算在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比电容为 $123 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 倍率性能保持率为 62%. 图 10(c) 显示 CTCNS 样品的交流阻抗谱, 可以看出, CTCNS 电极具有较低的离子传输电阻和理想的电容器特性. 图 10(d) 为不同条件制备的部分样品在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的 GCD 曲线, 不同条件制备的碳纳米球的比电容相差不大, CTCNS 略高于其他样品. 图 10(e) 显示了在双电极测试系统中, CTCNS 样品在不同扫描速率下的 GCD 曲线, 所有 GCD 曲线都显示出对称性, 表明了良

好的动力学可逆性和优秀的库伦效率.利用蓝电测试系统测试了 CTCNS 电极的循环稳定性,如图 10(f)所示,循环 2 000 次后比电容保持率为 74.6%.CTCNS 样品表现出较为优秀的电化学性能,这归因于其纳米级 3D 结构有利于电解液快速到达碳材料表面,较大的比表面积为离子提供了大量的活性位点.另外,含氧和含氮官能团的存在不仅能改善碳材料的表面亲水性,还能产生额外的赝电容^[26-27].

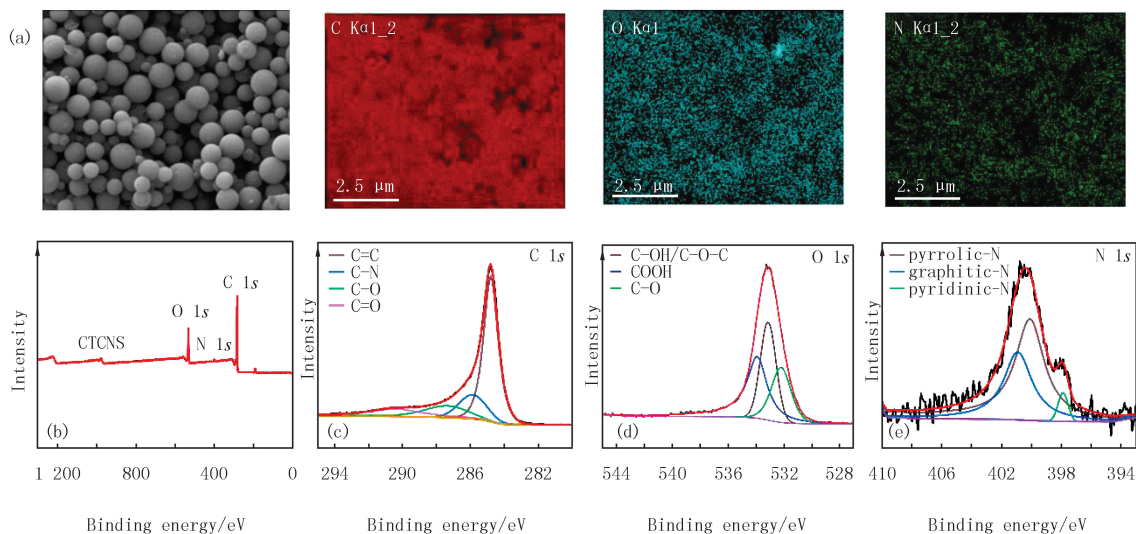


图9 CTCNS的EDS图(a),XPS总谱(b)及高分辨C 1s谱图(c),O 1s谱图(d),N 1s谱图(e)

Fig.9 EDS mapping(a), the survey spectrum(b) and high-resolution C 1s(c), O 1s(d), N 1s(e) XPS spectra of CTCNS

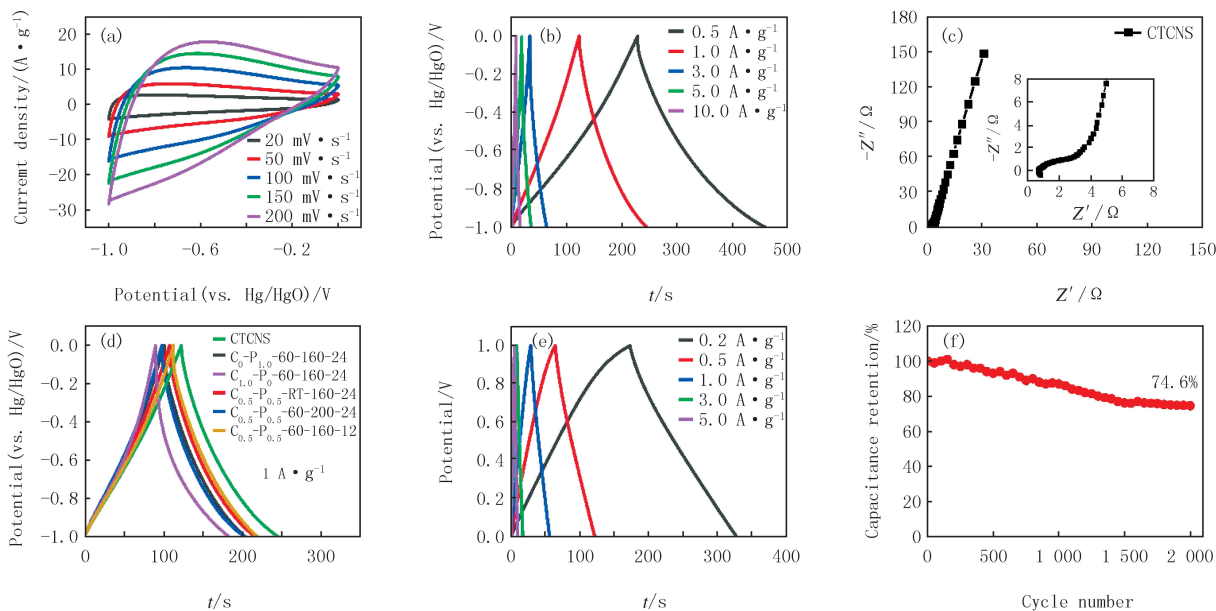


图10 CTCNS在三电极测试系统,在6 mol·L⁻¹ KOH中不同扫描速率的CV曲线(a),不同电流密度的GCD曲线(b),奈奎斯特图(c);不同样品在1.0 A·g⁻¹ 电流密度下的GCD曲线(d);CTCNS在双电极测试系统,在6 mol·L⁻¹ KOH中不同电流密度的GCD曲线(e),在5.0 A·g⁻¹电流密度下循环稳定性图(f)

Fig.10 CV curves for different scan rates(a),GCD curves with different current densities(b),Nyquist plots(c) of CTCNS in 6 mol·L⁻¹ KOH in the three-electrode system;GCD curves of different samples at 1.0 A·g⁻¹ current density(d);GCD curves with different current densities(e),cycle stability at a current density of 5.0 A·g⁻¹ of CTCNS(f) in 6 mol·L⁻¹ KOH in the two-electrode system

3 结 论

从中低温煤焦油中提取小分子量的酚类化合物,与商品酚混合作为共同碳源,利用 Stöber 法制备碳纳米球,并优化了其制备条件.当煤焦油提取酚添加量为 50%(质量分数)、预聚合温度为 60 ℃、水热温度为

160 °C、水热时长为 24 h 时,制备得到的单分散固态碳纳米球(CTCNS)形貌规整、粒径均一,平均粒径为 667 nm,比表面积高达 $596 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,具有丰富的微孔结构,可做到对商品酚的有效替代.将 CTCNS 应用于超级电容器负极材料,以 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 为电解液,在三电极体系中,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,比电容为 $123 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,倍率性能保持率为 62%,在对称双电极体系中,恒电流充放电循环 2 000 次后比电容保持率为 74.6%,具有较好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] HUANG R, YUAN X Z, YAN L J, et al. Carbon precursors in coal tar: extraction and preparation of carbon materials[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 788: 147697.
- [2] 冯新娟, 闵小建, 郑化安, 等. 中低温煤焦油重油正庚烷萃余物的反应(甲醛)分离与分析[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(1): 15-26.
FENG X J, MIN X J, ZHENG H A, et al. Reaction(formaldehyde) separation and analysis of n-heptane extraction residue from heavy oil of medium and low temperature coal tar[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(1): 15-26.
- [3] NIU Z S, WANG Y G, SHEN J, et al. Insight into aromatic structures of a middle-temperature coal tar pitch by direct characterization and ruthenium ion-catalyzed oxidation[J]. *Fuel*, 2019, 241: 1164-1171.
- [4] 马明明, 苏小平, 闵小建, 等. 中低温煤焦油蒸馏过程中金属元素的迁移规律[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3355-3361.
MA M M, SU X P, MIN X J, et al. Migration law of metal elements during distillation of low temperature coal tar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(9): 3355-3361.
- [5] 郑金欣, 田育成, 郝博天, 等. 中低温煤焦油基炭微球的制备[J]. *化工进展*, 2020, 39(2): 649-657.
ZHENG J X, TIAN Y C, HAO B T, et al. Preparation of medium and low temperature coal tar-based mesocarbon microbeads[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(2): 649-657.
- [6] CASTRO-MUÑOZ A, LORENZO-FIERRO S, MARTÍNEZ-ALONSO A, et al. Ordered mesoporous carbons obtained from low-value coal tar products for electrochemical energy storage and water remediation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 196: 106152.
- [7] DU J, ZONG S, ZHANG Y, et al. Co-assembly strategy for uniform and tunable hollow carbon spheres with supercapacitor application[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 245-253.
- [8] LI Y, WANG J, FAN S S, et al. Nitrogen-doped hierarchically porous carbon spheres for low concentration CO₂ capture[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 168-174.
- [9] BANG J H. Hollow graphitic carbon spheres for Pt electrocatalyst support in direct methanol fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8674-8679.
- [10] ZHANG C G, LI J J, LIU E Z, et al. Synthesis of hollow carbon nano-onions and their use for electrochemical hydrogen storage[J]. *Carbon*, 2012, 50(10): 3513-3521.
- [11] ZHAO J N, WANG F L, ZHANG X, et al. Vibration damping of carbon nanotube assembly materials[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(3): 1700647.
- [12] LIU T, ZHANG L Y, YOU W, et al. Core-shell nitrogen-doped carbon hollow spheres/Co₃O₄ nanosheets as advanced electrode for high-performance supercapacitor[J]. *Small*, 2018, 14(12): 1702407.
- [13] LIU J, QIAO S Z, LIU H, et al. Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres[J]. *Angewandte Chemie(International Ed in English)*, 2011, 50(26): 5947-5951.
- [14] MAO H Y, CHEN X W, HUANG R Z, et al. Fast preparation of carbon spheres from enzymatic hydrolysis lignin: effects of hydrothermal carbonization conditions[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 9501.
- [15] MAO D J, DING S S, MENG L J, et al. One-pot microemulsion-mediated synthesis of Bi-rich Bi₄O₅Br₂ with controllable morphologies and excellent visible-light photocatalytic removal of pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 153-165.
- [16] ZHAO H Y, ZHANG F, ZHANG S M, et al. Scalable synthesis of sub-100 nm hollow carbon nanospheres for energy storage applications[J]. *Nano Research*, 2018, 11(4): 1822-1833.
- [17] TIAN H, LIU J, O'DONNELL K, et al. Revisiting the Stöber method: design of nitrogen-doped porous carbon spheres from molecular precursors of different chemical structures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 476: 55-61.
- [18] CHEN J C, XUE Z T, FENG S S, et al. Synthesis of mesoporous silica hollow nanospheres with multiple gold cores and catalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 429: 62-67.
- [19] CHEN M F, YU D, ZHENG X Z, et al. Biomass based N-doped hierarchical porous carbon nanosheets for all-solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 105-112.
- [20] WANG X Y, WANG S F, SHEN K X, et al. Phosphorus-doped porous hollow carbon nanorods for high-performance sodium-based dual-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 4007-4016.
- [21] SHAN D D, YANG J, LIU W, et al. Biomass-derived three-dimensional honeycomb-like hierarchical structured carbon for ultrahigh energy

- density asymmetric supercapacitors[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2016,4(35):13589-13602.
- [22] WANG P,ZHANG G,LI M Y, et al.Porous carbon for high-energy density symmetrical supercapacitor and lithium-ion hybrid electrochemical capacitors[J].*Chemical Engineering Journal*,2019,375:122020.
- [23] ZHANG R,JING X X,CHU Y T, et al.Nitrogen/oxygen co-doped monolithic carbon electrodes derived from melamine foam for high-performance supercapacitors[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2018,6(36):17730-17739.
- [24] SU Y H,JIANG H L,ZHU Y H, et al.Enriched graphitic N-doped carbon-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J].*Journal of Materials Chemistry A*,2014,2(20):7281-7287.
- [25] 汤宏伟,秦亚雷,侯燕,等.沉淀法制备 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 及其水基超级电容器性能测试[J].*河南师范大学学报(自然科学版)*,2017,45(3):102-105.
- TANG H W,QIN Y L,HOU Y, et al. $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ via chemical precipitation synthesis as an electrode material for aqueous Na-ion supercapacitors[J].*Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*,2017,45(3):102-105.
- [26] RAN F T,YANG X B,XU X Q, et al.Green activation of sustainable resources to synthesize nitrogen-doped oxygen-riched porous carbon nanosheets towards high-performance supercapacitor[J].*Chemical Engineering Journal*,2021,412:128673.
- [27] GOMEZ-MARTIN A,MARTINEZ-FERNANDEZ J,RUTTERT M, et al.An electrochemical evaluation of nitrogen-doped carbons as anodes for lithium ion batteries[J].*Carbon*,2020,164:261-271.

Coal tar phenol-based carbon nanosphere prepared by Stöber method

Hou Haojie^{1a,b}, Huang Rui^{1a,b}, Yang Ying^{1c}, Liu Dong^{1a,b,2}, Feng Yu^{1a,b}, Wang Jiancheng^{1a,b}

(1. a. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization; b. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education; c. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Danyuan Carbon Holdings Co., Ltd., Jinzhong 030900, China)

Abstract: The direct discharge and crude utilization of coal tar will cause serious environmental pollution, and green and high-value utilization is the key to coal tar utilization. In this paper, small molecular weight phenolics were extracted from low-medium temperature coal tar and used as carbon source to synthesize carbon nanospheres by Stöber method. The effects of the addition of coal tar-extracted phenols, pre-polymerization temperature, hydrothermal temperature and hydrothermal time on the morphology of carbon nanospheres were investigated. It was found that monodisperse carbon nanospheres with regular morphology and uniform particle size could be prepared when the doping amount of coal tar-extracted phenols was 50% (mass fraction), the pre-polymerization temperature was 60 °C, the hydrothermal temperature was 160 °C, and the hydrothermal time was 24 h. The prepared carbon nanospheres(CTCNS) under these conditions have an average particle size of 667 nm, a specific surface area of up to 596 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a nitrogen content of 2.42% (atomic fraction). The prepared carbon nanospheres were used as potential supercapacitor electrode materials with good electrochemical properties in 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH, with a specific capacitance of 123 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$. This paper provides a new idea and experimental basis for the green and high-value utilization of coal tar.

Keywords: coal tar; carbon nanospheres; Stöber method; supercapacitors

[责任编辑 赵晓华 陈留院]