



引用格式:孙淑敏,周超,吴琼,等.三嗪基共价有机骨架/石墨烯复合材料的合成及其电化学性能研究[J].轻工学报,2018,33(1):43-48.

中图分类号:O631.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.01.006

文章编号:2096-1553(2018)01-0043-06

# 三嗪基共价有机骨架/石墨烯复合材料的合成及其电化学性能研究

## Study on synthesis and electrochemical performance of triazine-linked covalent organic framework/graphene composite

孙淑敏,周超,吴琼,王培远

SUN Shumin, ZHOU Chao, WU Qiong, WANG Peiyuan

### 关键词:

三嗪基共价有机骨架;石墨烯;超级电容器;电化学性能

郑州轻工业学院材料与化学工程学院,河南郑州450001  
College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,  
Zhengzhou 450001, China

### Key words:

triazine-linked covalent organic framework;  
graphene;  
supercapacitor;  
electrochemical performance

**摘要:**以对苯二腈、氧化石墨烯(GO)为原料,通过简单离子热的方法合成三嗪基共价有机骨架/石墨烯(CTFs/G)复合材料,并将其用作超级电容器电极材料,通过电化学工作站对其电化学性能进行了分析.结果表明:CTFs/G复合材料具有较好的倍率特性,表现出优良的电化学性能,在0.2 A/g的电流密度下,其比电容可以达到372 F/g,高于CTFs材料的166 F/g,经1000次循环后其比电容仍维持在168 F/g,循环稳定性较好.

收稿日期:2017-09-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21301159);河南省教育厅重点项目(15A150083)

作者简介:孙淑敏(1980—),女,河南省封丘县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能材料.

通信作者:王培远(1979—),男,河南省南乐县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为电化学电极材料.

**Abstract:** With phthalonitrile, graphene oxide (GO) as raw material, triazine-linked covalent organic framework/graphene composite was synthesized by a simple ion thermal method. As supercapacitor electrode material, the electrochemical performance of the CTFs/G composites was analyzed by electrochemical workstation. The results showed that the CTFs/G composites had good rate capability and excellent electrochemical performance. The composites displayed specific capacitance of 372 F/g at current density of 0.2 A/g, which is much higher than that of pure CTFs (166 F/g). It could be remained at 168 F/g after 1000 cycles, and the cycle stability was good.

## 0 引言

共价有机骨架 COFs (covalent organic frameworks) 材料是一类通过可逆反应合成的由共价键结合的有机多孔材料,这类材料具有独特的优异性能,且合成方法多样,在气体吸附与分离<sup>[1-2]</sup>、光电<sup>[3-5]</sup>、催化<sup>[6]</sup>、生物分子吸附<sup>[7]</sup>等方面有广泛的应用价值。但是,由热力学可逆反应形成 COFs,化学稳定性欠佳,限制了此类物质在某些领域特别是其作为电化学电极材料方面的应用。

最近,一类新型的三嗪基共价有机骨架 (CTFs) 材料引起了人们的关注<sup>[8-10]</sup>,原因是其本身含有的三嗪骨架赋予了材料较好的热稳定性和耐酸碱性能,具有比传统 COFs 材料更广泛的应用前景。但 CTFs 材料的导电性较低,限制了其作为电化学电极材料的应用。石墨烯因其具有极强的导电性、超大的比表面积等优点在传感器<sup>[11-12]</sup>、电池材料<sup>[13-15]</sup>和超级电容器电极材料<sup>[15-17]</sup>等领域都受到重视。因此,将石墨烯及其衍生物添加到 CTFs 材料中势必会改善其电化学性能。

本文拟以对苯二腈和氧化石墨烯 (GO) 为原料,通过简单离子热的方法合成 CTFs/G 复合材料,并研究其用作超级电容器电极材料的电化学性能,以期合成性能优异的超级电容器电极材料提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:对苯二腈、无水氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ),

均为分析纯,百灵威科技有限公司产;鳞片石墨 (1000 目),南京先丰纳米材料科技有限公司产;无水乙醇(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司产;四氢呋喃 (THF) (分析纯),天津市光复科技发展有限公司产;泡沫镍(工业品),太原力源锂电科技中心产;聚四氟乙烯 PTFE(工业品),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产;科琴黑(工业品),上海翠科化工有限公司产。

主要仪器:D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD),Bruker Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR),德国 Bruker 产;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司产;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 三嗪基共价有机骨架/石墨烯复合材料的合成** 于氩气保护的手套箱内称取 2.72 g  $\text{ZnCl}_2$ , 0.256 g 对苯二腈和 0.0512 g GO,研磨均匀后,将其转入一端封闭的玻璃管抽真空,用酒精喷灯熔封,于马弗炉中 400 °C 加热反应 40 h 得到黑色固体,研磨成粉末后于 200 mL 稀盐酸(质量分数 5%)中搅拌洗涤 24 h,过滤,再先后用水和 THF 洗两三次,过滤并于 100 °C 下真空干燥,得到三嗪基共价有机骨架/石墨烯复合材料 CTFs/G。在相同的条件下,不加入 GO 可以得到纯三嗪基 CTFs 材料。

**1.2.2 材料的表征** 所得产物采用 XRD 和 FT-IR 进行结构表征;采用 SEM 观察样品形貌;使用电化学工作站对材料进行电化学性能测试。

## 2 结果与讨论

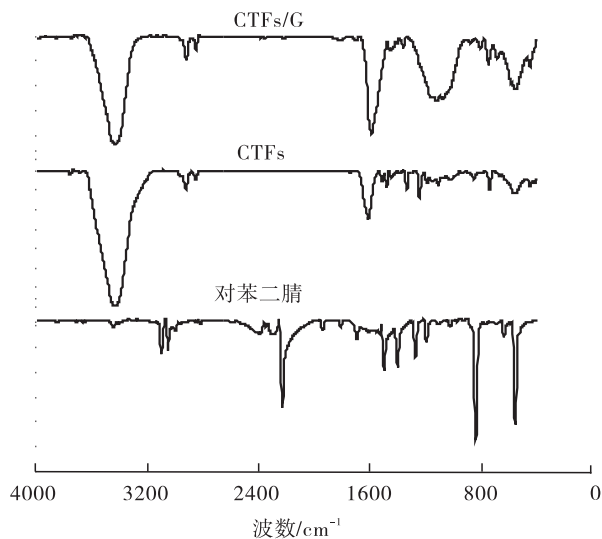
### 2.1 CTFs/G 复合材料的结构分析

图 1 为材料的 FT-IR 谱图和 XRD 谱图. 由图 1a) 可以看出, 对苯二腈中位于  $2226\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{C}\equiv\text{N}$  键吸收峰在 CTFs 材料和 CTFs/G 复合材料中都彻底消失, 证明原料聚合完全. CTFs/G 复合材料中  $2924\text{ cm}^{-1}$  处的峰为石墨烯和 CTFs 苯环中的  $\text{C}-\text{H}$  特征峰,  $1513\text{ cm}^{-1}$  和  $1344\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰证明了 CTFs 复合材料中三嗪环结构的生成. CTFs/G 复合材料在  $1625\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰相对于纯 CTFs 材料明显增强, 这应归功于石墨烯中  $\text{C}=\text{C}$  键的贡献, 并且在  $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  处出现一个宽峰, 这应归功于石墨烯中苯环的  $\text{C}-\text{H}$  键、少量的  $\text{C}-\text{O}$  键和  $\text{C}=\text{O}$  键的贡献. 以上数据表明石墨烯与 CTFs 成功复合.

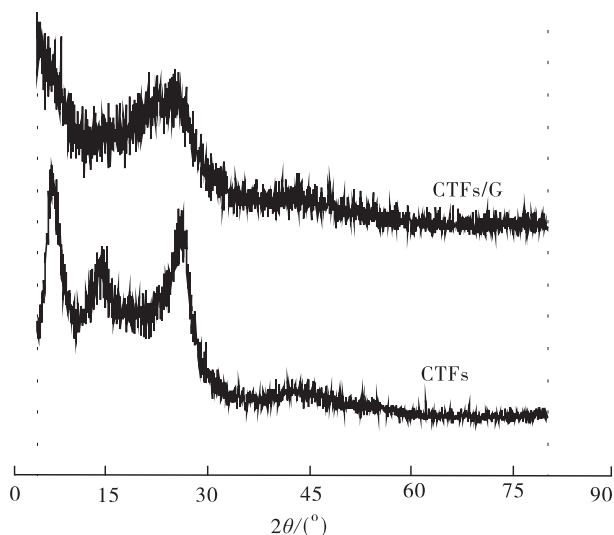
由图 1b) 可以看出, CTFs 材料在  $7.1^\circ$ ,  $14.4^\circ$  和  $26.2^\circ$  出现了 (100), (110) 和 (001) 晶面衍射峰<sup>[10]</sup>, 这表明该材料为有序的多孔二维结构, 且存在由三嗪环连接而成的六边形芳香单元. 由于石墨烯也是层状堆积结构, 其在  $2\theta = 26^\circ$  左右也有一个特征峰, 因而得到的 CTFs/G 复合材料在此处的衍射峰加强, 其他衍射峰相对减弱, 这也证明了 CTFs 材料与石墨烯已成功复合.

### 2.2 CTFs/G 复合材料的形貌分析

图 2 为 CTFs 材料和 CTFs/G 复合材料的 SEM 图. 由图 2 可以看出, 合成的 CTFs 材料表现出  $100\text{ }\mu\text{m}$  左右的不规则块状形貌, 表面较为平整, CTFs/G 复合材料较纯 CTFs 材料更蓬松, 结构由  $100\text{ }\mu\text{m}$  左右的大块状变为较小的碎块状, 这是由石墨烯片层和 CTFs 材料的片层结构相互叠加或者边缘处卷曲造成的, 较小的颗粒和边缘处的卷曲结构将有助于 CTFs/G 复合材料电化学性能的提高.



a) FT-IR谱图



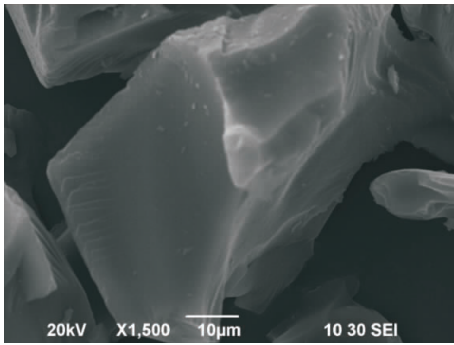
b) XRD谱图

图 1 材料的 FT-IR 谱图和 XRD 谱图

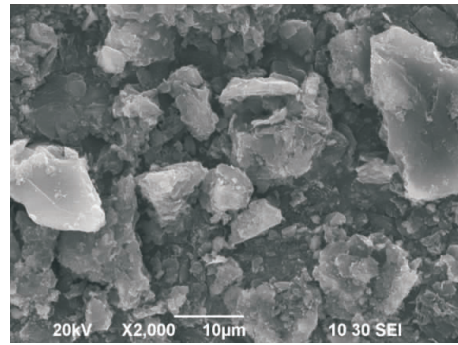
Fig. 1 FT-IR spectra and XRD pattern of the materials

### 2.3 CTFs/G 复合材料电化学性能考察

图 3 为 CTFs 材料和 CTFs/G 复合材料在  $20\text{ mV/s}$  扫描速度下的循环伏安曲线和 CTFs/G 复合材料在不同扫描速度下的循环伏安曲线. 由图 3a) 可以看出, CTFs 材料和 CTFs/G 复合材料的循环伏安曲线都近似矩形, 这表明两种材料都具有较好的电容性质; 且 CTFs/G 复合材料的循环伏安曲线面积是 CTFs 材料的 2 倍左右, 这说明 CTFs/G 复合材料具有较大的



a) CTFs材料



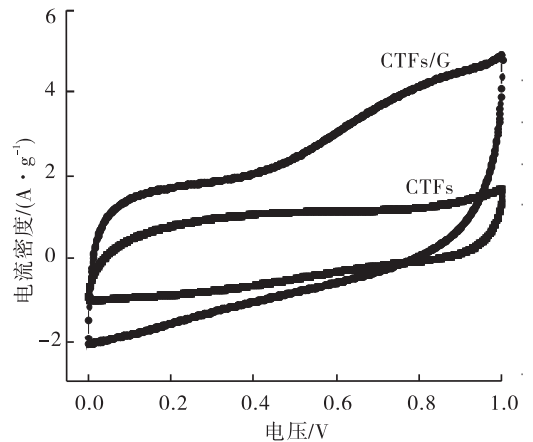
b) CTFs/G复合材料

图2 CTFs材料和CTFs/G复合材料的SEM图

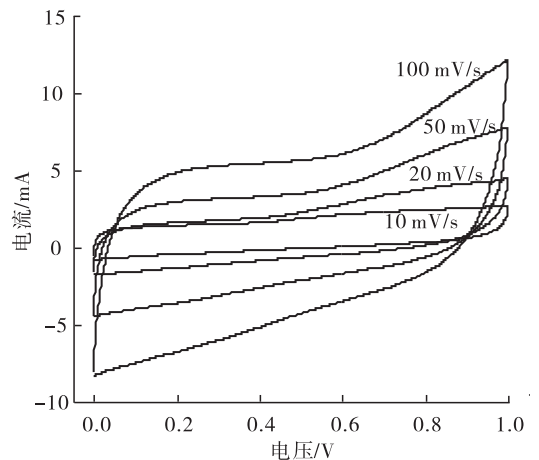
Fig.2 SEM images of CTFs and CTFs/G

比电容. 由图 3b)可以看出,在不同的扫描速率下,CTFs/G 复合材料的循环伏安曲线几乎保持了相同的形状,且在每次电压逆转时电流都能快速地响应,说明该材料具有优异的电化学电容性质;随着循环伏安扫描速率增加,CTFs/G 复合材料循环伏安曲线面积依次增加,这表明该材料具有较好的倍率特性.

为了更好地了解 CTFs 材料和 CTFs/G 复合材料作为电极材料的电容性能,笔者对其进行了恒流充放电测试. 图 4a) 为合成材料在 0.2 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线,从图中显示的数据可以计算出在 0.2 A/g 电流密度下 CTFs 材料的比电容为 166 F/g,而相同电流密度下 CTFs/G 复合材料的比电容达 372 F/g. 图 4b) 为 CTFs/G 复合材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线,从中显示的数据可以计算出在 0.2 A/g, 0.5 A/g, 1.0 A/g 和 2.0 A/g 的电流密度下,CTFs/G 复合材料的比电容分别为 372 F/g, 185 F/g, 180 F/g 和 174 F/g,显而易见,其优异的倍率特性来源于其本身的结构和其中石墨烯优良的导电性. 图 4c) 为合成材料在 0.2 A/g 电流密度下的循环稳定性曲线,从中可以看出,CTFs/G 复合材料在前 20 次循环比电容明显下降,20 次以后至 1000 次比电容基本没有下降,一直维持在 168 F/g 左右. 相同



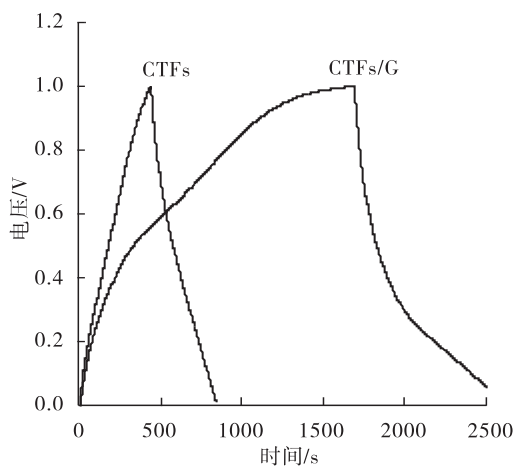
a) CTFs材料和CTFs/G复合材料在20 mV/s扫描速度下的循环伏安曲线



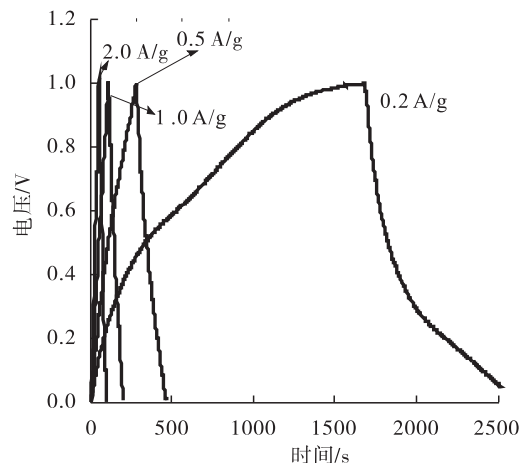
b) CTFs/G复合材料在不同扫描速度下的循环伏安曲线

图3 CTFs材料和CTFs/G复合材料的循环伏安曲线

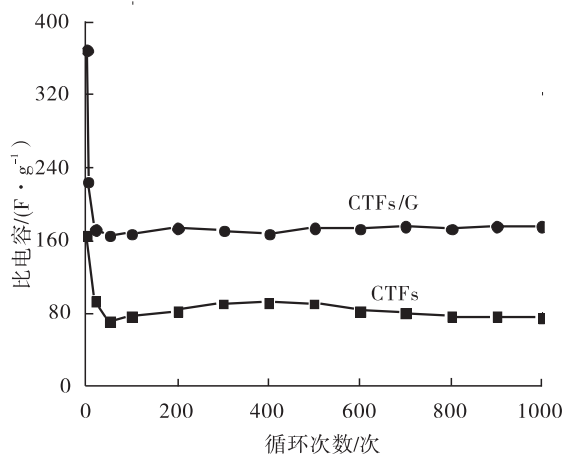
Fig.3 CV curves of CTFs and CTFs/G material



a) CTFs材料和CTFs/G复合材料在0.2 A/g电流密度下的恒流充放电曲线



b) CTFs/G复合材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线



c) CTFs材料和CTFs/G复合材料在0.2 A/g电流密度下的循环稳定性曲线

图4 合成材料的恒流充放电曲线和循环稳定性曲线

Fig.4 Galvanostatic charge/discharge curves of synthesised materials

条件下 CTFs 材料表现了相似的性质,其最终比电容维持在 78 F/g 左右. 这些结果表明,所合成的 CTFs/G 复合材料具有较好的电化学性能,这正是石墨烯对 CTFs 表现出来的良好的电化学性能起到了促进作用.

### 3 结论

本文通过简单离子热的方法合成 CTFs/G 复合材料,并将其用作超级电容器电极材料. 通过电化学工作站对其电化学性能进行分析发现,在 0.2 A/g 的电流密度下,CTFs/G 复合材料的比电容可达到 372 F/g,高于纯 CTFs 材料的 166 F/g,经 1000 次循环后其比电容仍维持在 168 F/g,表现出较好的倍率特性和循环稳定性. 该研究扩展了 COFs 在电极材料方面的应用,其方法为电极材料的研制提供了成功的范例和很好的参考.

### 参考文献:

- [1] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8875.
- [2] LIU Y, WU S, WANG G, et al. Control of porosity of novel carbazole-modified polytriazine frameworks for highly selective separation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7795.
- [3] PATWARDHAN S, KOCHERZHENKO A A, GROZEMA F C, et al. Delocalization and mobility of charge carriers in covalent organic frameworks[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23): 11768.
- [4] WAN S, GÁNDARA F, ASANO A, et al. Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23

- (18): 4094.
- [5] HUANG N, DING X, KIM J, et al. A photore sponsive smart covalent organic framework [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(30): 8828.
- [6] DING S Y, GAO J, WANG Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19816.
- [7] WANG P, KANG M, SUN S, et al. Imine-linked covalent organic framework on surface for biosensor [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2014, 32(9): 838.
- [8] BHUNIA A, DEY S, BOUS M, et al. High adsorptive properties of covalent triazine-based frameworks (CTFs) for surfactants from aqueous solution [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(3): 484.
- [9] 孙淑敏, 王培远, 吴琼. 共价有机骨架材料应用研究进展 [J]. *轻工学报*, 2016, 31(3): 21.
- [10] CHAN THAW C E, VILLA A, PRATI L, et al. Triazine-based polymers as nanostructured supports for the liquid-phase oxidation of alcohols [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17(3): 1052.
- [11] NOVOSELOV K, GEIM A K, MOROZOV S, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197.
- [12] CAMPOS B B, CONTRERAS-CÁCERES R, BANDOSZ T J, et al. Carbon dots as fluorescent sensor for detection of explosive nitrocompounds [J]. *Carbon*, 2016, 106: 171.
- [13] 李健, 官亦标, 傅凯, 等. 碳纳米管与石墨烯在储能电池中的应用 [J]. *化学进展*, 2014, 26(7): 1233.
- [14] FANG H, ZHAO L, YUE W, et al. Facile and large-scale preparation of sandwich-structured graphene-metal oxide composites as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 397.
- [15] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic and biomedical applications [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(9): 5464.
- [16] SHAO Y L, EI-KADY M F, WANG L J, et al. Graphene-based materials for flexible supercapacitors [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(11): 3639.
- [17] 徐驰, 朱和国. 石墨烯的制备及其在能源方面的应用研究进展 [J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(2): 326.