

炭凝胶的制备及其电化学电容性能

侯朝辉^{1,2}, 李新海¹, 何则强¹, 刘恩辉¹, 邓凌峰¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;

2. 湖南理工学院 化学化工系, 湖南 岳阳, 414006)

摘要: 采用新型聚合物混合法, 在合成炭前驱体聚合物的单体溶液中混入热不稳定的聚乙二醇, 制得了比表面积达 $710 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 2.8 nm 的新型中孔炭干凝胶 PEG-RF 炭。X 射线衍射、热重分析及 N_2 等温吸脱附测试结果表明, 炭前驱体的微相分离结构和热稳定性较差的聚乙二醇的存在导致了炭干凝胶中孔特征孔隙结构的形成。在 $30\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 对 PEG-RF 炭和比表面积达 $1720 \text{ m}^2/\text{g}$ 的微孔 T82 型活性炭的电化学电容性能进行了对比研究。研究表明: 当放电比电流为 0.2 A/g 时, PEG-RF 炭和 T82 型活性炭的比容量分别为 36 F/g 和 48 F/g ; 当放电比电流增至 1 A/g 时, PEG-RF 炭和 T82 型的比容量分别为 105 F/g 和 94 F/g ; PEG-RF 炭具有比 T82 型活性炭更优异的电化学电容性能, 两者孔隙结构的差异导致了炭凝胶电化学电容性能的差异。

关键词: 炭凝胶; 聚合物混合法; 相分离结构; 炭干凝胶; 电化学电容

中图分类号: TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2004)04-0581-06

Preparation and electrochemical capacitance of carbon xerogel

HOU Zhao-hui^{1,2}, LI Xin-hai¹, HE Ze-qiang¹, LIU En-hui¹, DENG Ling-feng¹

(1. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China)

Abstract: With the monomers of resorcinol and formaldehyde as precursor, mixing polyethylene glycol in the precursor, PEG-RF carbon with $710 \text{ m}^2/\text{g}$ in specific surface and 2.8 nm in average pore diameter was synthesized by polymer blend method. The results of thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and N_2 sorption isotherms indicate that the structure of pyrolytic carbon xerogel together is formed due to the phase separation structure of mixing organic xerogel and the thermal unstability of PEG. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge were used to study the electrochemical capacitance performance of PEG-RF carbon and T82 carbon with specific surface $1720 \text{ m}^2/\text{g}$ and average pore diameter 0.95 nm . The result shows that the specific capacitance of PEG-RF carbon and T82 carbon is 36 F/g and 48 F/g , respectively, when the discharge current is 0.2 A/g in $30\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution; and 105 F/g and 94 F/g , respectively, when the discharge current increases to 1 A/g . Due to differences of the pore structure, PEG-RF carbon has better electrochemical capacitance than T82 carbon.

Key words: carbon xerogel; polymer blend method; phase separation structure; carbon xerogel; electrochemical capacitance

收稿日期: 2003-07-03

作者简介: 侯朝辉(1974-), 男, 湖南株洲人, 博士研究生, 从事电化学电容器电极材料的研究

论文联系人: 侯朝辉, 男, 博士研究生; 电话: 0731-8836633(O); E-mail: zhqh96@163.com

电化学电容器具有循环寿命长、比能量高、能快速充、放电等优点,是一种新型储能装置^[1-4]。由于其可以与二次电池匹配组成电动汽车的能量系统,也可以用于别的高脉冲放电装置如电子通讯系统等,近年来受到了人们的广泛关注^[3,4]。多孔炭材料由于具有成本低,比表面积大,制备电极的工艺简单等优点,一直是制备电化学电容器电极的首选材料^[5]。对于电化学电容器电极炭材料,要求其具有较大的比表面积和合适的孔径分布,以利于电解质离子在电极中快速、有效地传输^[6-8]。为了控制炭材料的孔隙结构,人们提出了催化活化、模板炭化、聚合物混合等多种方法。

聚合物混合法利用 2 种热稳定性不同的聚合物混合均匀后形成的微相分离结构,能在纳米水平上有效地控制炭材料的孔隙结构,并且不需要活化,是一种制备可控制孔径分布炭材料的方法。由于该方法直接将 2 种聚合物混匀炭化^[9,10],因而无法对炭前驱体聚合物的网络结构进行有效控制,无法控制炭材料的孔隙结构。通过研究酚醛有机气凝胶发现,控制不同的反应物配比,制得的气凝胶颗粒及其孔隙结构特征明显不同^[11,12]。在此,作者在合成酚醛凝胶的有机单体溶液中加入相对热不稳定的聚乙二醇,制备新型热解炭干凝胶材料,研究炭材料的孔隙结构形成过程,并将其孔隙结构特性和电化学电容性能与比表面积为 1 720 m²/g 的 T82 型活性炭进行对比研究。

1 实验

1.1 酚醛凝胶热解炭的制备

间苯二酚(R)和甲醛(F)按量比为 1:2 溶于少量蒸馏水(W)中,以 Na₂CO₃(C)为催化剂,控制 R 与 W 的质量比为 0.1:1, R 与 C 的量比为 100:1,相对分子质量为 4 000 的聚乙二醇(PEG)与 RF 干凝胶的理论质量比为 2。将聚乙二醇溶于蒸馏水中。将 2 种溶液混合均匀,注入密封瓶中,在 55 °C 水浴中放置 72 h,再转入 85 °C 水浴中放置 96 h,得到暗红色透明胶体。胶体充分干燥后,在 Ar₂ 保护下,在管式炉中 1 000 °C 炭化 2 h 得到块状热解炭。经研磨、过筛,备用。同时按上述步骤制备不添加 PEG 的 RF 炭干凝胶。所用试剂均为分析纯。

1.2 材料的物性测试

采用 Mettler Toledo TGA/SDTA851e 型热分析仪,Ar₂ 保护,升温速度为 20 °C/min,分别对混合和

没有混合热不稳定聚合物的炭前驱体有机凝胶 PEG-RF 和 RF 及热不稳定聚合物 PEG 进行热分析。采用日本 Rigaku 公司 X 射线自动衍射仪对上述 3 种物质进行物相分析,辐射源为 CuK_α,工作电压为 40 kV,电流为 20 mA,2θ 为 3°~60°,扫描速度为 2°/min。采用 NOVA-1000 气体吸附分析仪,在 77 K 时,以 N₂ 等温吸脱附对炭材料比表面积和孔结构进行分析,总比表面积由 BET 方程得出,用 BJH 法计算总的孔体积和孔径分布,用 *t* 曲线法计算微孔体积和中孔比表面积。

1.3 炭材料的电化学电容性能测试

将炭粉、乙炔黑和聚四氟乙烯粘结剂按质量比为 85:5:10 混合均匀,压制直径为 14 mm 的薄片,每片载炭约 30 mg。炭片在 30% (质量分数,下同)的 H₂SO₄ 溶液中浸泡 24 h,以玻璃纤维布为隔膜,30% H₂SO₄ 为电解液,将 2 片质量相等的炭片相对组装成模拟电容器。

采用 CHI660 电化学工作站对模拟电容器进行循环伏安和恒流充、放电测试,循环伏安测试的电位为 -0.8~0.8 V,扫描速率为 2~50 mV/s,恒流充、放电的电位为 0~0.8 V。所有电化学测试均在室温下进行。根据循环伏安曲线可计算电极材料的电化学电容比容量:

$$C = 2I / (sm) \quad (1)$$

其中: *C* 为电容比容量, F/g; *s* 为电压扫描速率, mV/s; *I* 为体系响应电流, mA; *m* 为单电极活性物质质量, g。根据恒流充放电曲线计算电极材料比容量的公式如下:

$$C = 2j / (km) \quad (2)$$

其中: *j* 为充放电电流密度, A/g; *k* 为充电或放电曲线直线段的斜率, V/s。库仑效率由下式得出:

$$\eta = (t_d / t_c) \times 100\% \quad (3)$$

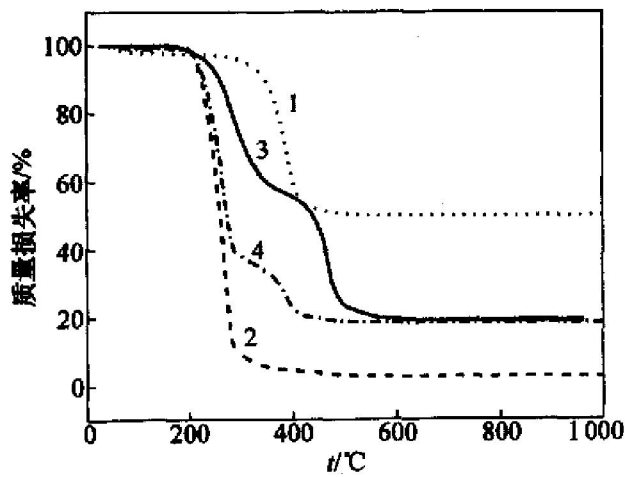
其中: *t_c* 为充电时间; *t_d* 为放电时间。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的物性分析

RF, PEG 和 PEG-RF 3 种不同聚合物的 TG 曲线如图 1 所示。假设 PEG-RF 混合聚合物中的 PEG 和 RF 在热解过程中没有相互作用,热解炭化过程相互独立,根据 PEG 和 RF 的混合质量比,将曲线 1 和 2 叠加,计算得到 PEG-RF 的 TG 曲线如图 1 中的曲线 4 所示。由图 1 可知,PEG 和 RF 热解温度分别约为 230 °C 和 400 °C,并且当温度超过 700 °C 后,

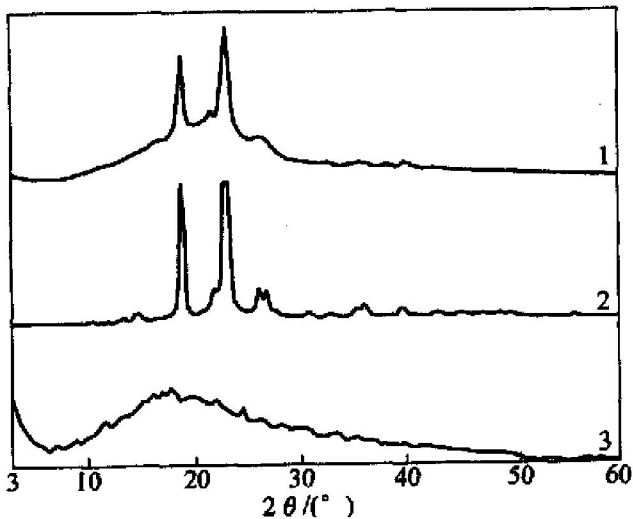
PEG 几乎没有残留炭; PEG-RF 的热解则分步进行, 先是 PEG 分解气化, 随后 RF 热解炭化。比较曲线 3 和曲线 4 发现, 实验和理论计算得到的 PEG-RF 的 TG 曲线存在差异, 实验测得的 PEG-RF 的热解过程滞后于其理论热解过程。其原因是缩聚合成酚醛凝胶的有机单体溶液中添加的 PEG 可能参与了酚醛凝胶网络结构的形成, 强化了凝胶的网络结构, 从而使 PEG-RF 的热解过程相应延迟^[13]。PEG-RF, PEG 和 RF 3 种聚合物的 XRD 图谱如图 2 所示。XRD 分析结果表明, 合成的酚醛凝胶具有无定形结构, PEG 表现为晶体特征, PEG-RF 混合凝胶的 XRD 图谱仍然保持 PEG 的晶体衍射峰, 说明混合物体相中仍然存在 PEG 相。



1—RF; 2—PEG; 3—PEG-RF(实测); 4—PEG-RF(理论)

图 1 RF, PEG 和 PEG-RF 3 种聚合物的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of three polymers RF, PEG and PEG-RF



1—PEG-RF; 2—PEG; 3—RF

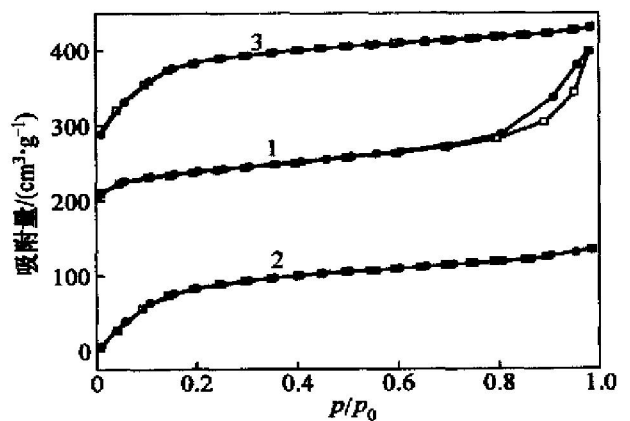
图 2 RF, PEG 和 PEG-RF 3 种聚合物的 X 衍射图

Fig. 2 XRD profiles of three polymers RF, PEG and PEG-RF

以上研究表明, 在缩聚形成酚醛凝胶的过程中, PEG 与有机单体存在相互作用; 在 PEG-RF 混合凝胶本体相中, PEG 和 RF 凝胶之间具有很好的相容性, 形成了微相分离结构^[9, 10]。当 PEG-RF 热解炭化时, 随着温度升高, PEG 先熔融气化, 在 RF 凝胶体相中留下孔隙, 使制备具有可控孔隙结构的炭材料成为可能。并且通过改变 PEG 和 RF 的配比以及 RF 凝胶的制备条件, 可以从控制炭前驱体树脂的分子网络结构及炭化孔隙形成过程两方面, 改变炭材料的孔隙结构。

2.2 炭材料的物性分析

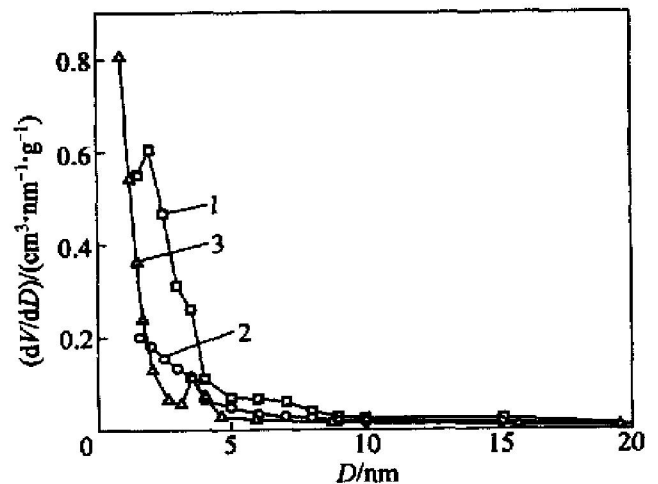
XRD 分析结果表明, 采用新型聚合物混合法制备的炭材料具有无定形结构。由 NOVA-1000 气体吸附仪得到的 PEG-RF, RF 和 T82 型活性炭的孔隙结构参数如表 1 所示, 3 种炭材料的 N₂ 等温吸脱附和孔径分布曲线分别如图 3 和图 4 所示。可见: T82



1—PEG-RF; 2—RF; 3—T82

图 3 PEG-RF, RF 和 T82 的 N₂ 等温吸脱附曲线

Fig. 3 N₂ isothermal sorption curves of PEG-RF, RF and T82



1—PEG-RF; 2—RF; 3—T82

图 4 PEG-RF, RF 和 T82 的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution curves of PEG-RF, RF and T82

表 1 PEG-RF、RF 和 T82 型活性炭的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of PEG-RF, RF and T82

	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{me}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{mi}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{tot}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{me}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_0/nm	$V_{me}/V_{tot}/\%$
PEG-RF	710	508	0.14	0.65	0.51	2.8	78.5
RF	185	35	0.16	-	-	-	-
T82	1 720	75	0.57	0.72	0.10	0.95	14.9

注: S_{BET} 为 BET 比表面积; S_{me} 为中孔比表面积; V_{mi} 为微孔比孔体积; V_{tot} 为总比孔体积; V_{me} 为中孔比孔体积; D_0 为平均孔径; “-”表示未测。

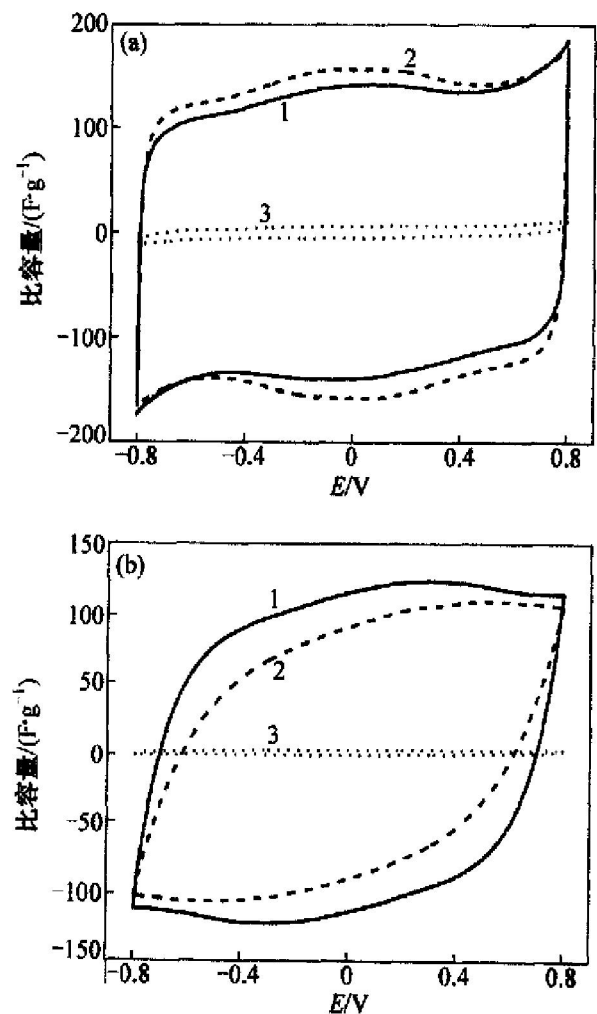
型活性炭的等温曲线表现为 I 型特征^[14], 是典型的微孔材料, 其平均孔径为 0.95 nm, 其总比表面积达 1 720 m^2/g , 但其中孔比表面积仅为 75 m^2/g ; PEG-RF 炭的等温曲线出现脱附滞后, 表现为 IV 型特征, 说明有中孔形成, 滞后环则表现为 H3 型, 可认为其孔隙主要为缝隙型孔^[14]; 当不添加 PEG 时, 得到的 RF 炭的比表面积仅为 185 m^2/g , 仅出现少量中孔。由混合 PEG 制得的 PEG-RF 炭的比表面积达 710 m^2/g , 平均孔径为 2.8 nm, 且孔隙主要由中孔构成, 孔径分布非常集中, 中孔比表面积占总比表面积的比例高达 78.5%。可见, 在有机单体中添加热稳定性相对较弱的 PEG, 制得的具有相分离结构的混合有机干凝胶在热解时, PEG 先气化分解, 在炭前驱体相中留下孔隙, 导致大量孔隙形成, 并且由于相分离结构具有均匀性, 使炭化过程形成的孔结构具有集中的孔径分布。这种集中且具有中孔特性的孔径分布, 对于孔隙内壁双电层的快速形成和提高炭材料表面积的利用率非常有利。

2.3 炭材料的电化学电容性能

以 2 mV/s 和 50 mV/s 的扫描速率, 分别对由 PEG-RF 炭、RF 炭和 T82 炭组装的模拟电容器进行循环伏安测试, 然后按照式(1)将循环伏安测试的响应电流换算成电容器单电极的比容量, 所得到的 50 次循环后的电压-比电容曲线如图 5 所示。可见: 3 种炭材料组装的电容器的电压-比电容曲线为近似矩形, 说明电容器是通过双电层来储存能量的; 随着扫描速率增快, 电压-比电容曲线偏离矩形的幅度不同程度地增大。

对于理想多孔电极, 双电层能够在电极/溶液界面快速均匀地形成, 改变电压扫描方向的瞬间, 电流即能达到平台, 其循环伏安曲线表现为矩形, 并且循环伏安曲线的矩形特征不会随扫描速率的改变而改变。对于一般多孔电极, 电荷在其内部的分布是分散的^[15, 16]。一方面, 电极内部微孔的上部与底部

之间的电解液电阻存在差别, 电解质离子在孔隙上部的运动速度比底部的快; 另一方面, 孔隙内部电解液存在电阻, 不可避免地导致欧姆电压降的产生, 两者共同作用导致了分散电容效应。分散电容效应使电压扫描方向改变后电流达到平台值的速度减慢, 对于循环伏安曲线偏离理想状况下的矩形, 分散电容



(a) —2 mV/s; (b) —50 mV/s

1—PEG-RF; 2—T82; 3—RF

图 5 对应于循环伏安曲线的 PEG-RF、RF 和 T82 电压-比电容曲线

Fig. 5 Voltage vs specific capacitance curves of PEG-RF, RF and T82 derived from cyclic voltammograms

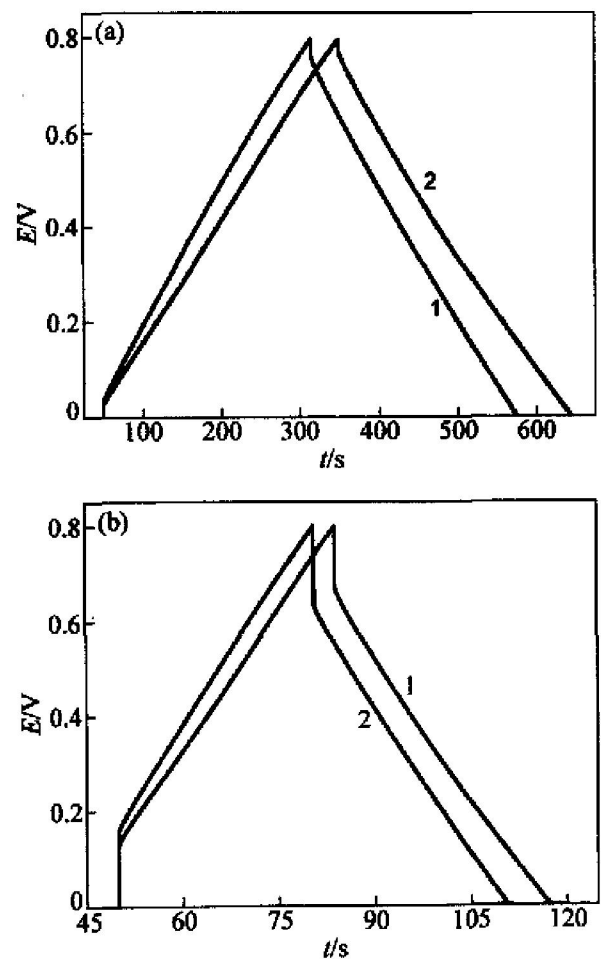
效应越大, 偏离的程度越大。分散电容效应与电压扫描速率及电极孔隙结构有关。电压扫描速率加快, 分散电容效应随之增大; 电极孔隙的孔径越大, 电极的分散电容效应越弱。

比较图 5(a) 和图 5(b) 可知, RF 炭由于比表面积很小, 故比容量很小; T82 炭的比表面积是 PEG-RF 炭比表面积的 2 倍多, 当扫描速率为 2 mV/s 时, 其比容量比 PEG-RF 炭的比容量大, 偏离矩形的幅度没有明显的差别, 两者比容量的差别与比表面积的差别不成比例, 显然 PEG-RF 炭的比表面积利用率要比 T82 炭的比表面积利用率高; 当扫描速率升至 50 mV/s 时, PEG-RF 炭的比容量超过了 T82 炭的比容量, 其循环伏安曲线偏离矩形的程度也比 T82 炭循环伏安曲线偏离矩形的程度小, 说明 PEG-RF 炭具有较强的大电流充、放电能力。产生这种现象的原因是: PEG-RF 炭是典型的中孔炭材料, 平均孔径为 2.8 nm, H_2SO_4 溶液中的电解质离子可以在孔隙中较自由地迁移运动, 双电层可以在构成电极炭材料的孔隙内壁较快形成, 电极分散电容效应较弱, 比电容受电容器工作电流的影响较小。而 T82 炭的平均孔径为 0.95 nm, 大部分孔隙的直径小于 0.95 nm, 电解质离子难以全部覆盖微孔孔隙内壁, 致使其比容量降低; 电极分散电容效应较强, 比电容随电容器工作电流增大而快速下降。

图 6(a) 和图 6(b) 所示为 PEG-RF 炭和 T82 炭模拟电容器在电流密度分别为 0.2 A/g 和 1.0 A/g 时的恒流充、放电曲线。可见: 当用 2 种炭材料组装的模拟电容器在恒流充、放电时, 电压随时间都呈线性变化, 这是双电层电容的固有特征; 库仑效率大于 98%, 说明其具有很好的可逆性。根据式 (2), 比较图 6(a) 和图 6(b) 可知, 当以 0.2 A/g 电流充、放电时, T82 炭和 PEG-RF 炭的放电比容量分别为 148 F/g 和 136 F/g, T82 炭的比容量比 PEG-RF 炭的比容量略大; 当充、放电电流升至 1 A/g 时, T82 炭和 PEG-RF 炭的放电比容量分别降至 94 F/g 和 105 F/g, 其结果与循环伏安的研究结果相吻合。由于电容器存在内阻, 在电容器充、放电的起始阶段都存在突变电压降。比较图 6(a) 和图 6(b) 可知, 用 PEG-RF 炭组装的电容器其突变电压降小于用 T82

炭组装的电容器突变电压降, 说明用 PEG-RF 炭组装的电容器的内阻要比用 T82 炭组装的电容器的内阻小。当采用相同电极及电容器制备工艺时, 电容器内阻的差别主要是电解质离子在电极孔隙内的扩散电阻, 即电解液在电极孔隙内的电阻。T82 炭的孔隙较小, 导致扩散电阻增大; 而 PEG-RF 炭则由于具有较大且较为集中的孔径分布, 降低了扩散电阻, 提高了在大电流充、放电时的比容量和快速充放电能力。PEG-RF 炭具有比 T82 炭更优异的电化学电容性能, 可成为电化学电容器的一种理想电极材料。

PEG-RF 炭的比电容及库仑效率随循环次数的变化如图 7 所示。可见, PEG-RF 炭组装的电容器经过约 5 次循环后充、放电性能即达到稳定, 库仑效率超过 99%, 经过 100 次循环后, 电容器的容量损失低于 3%, 说明组装的电容器循环性能良好。

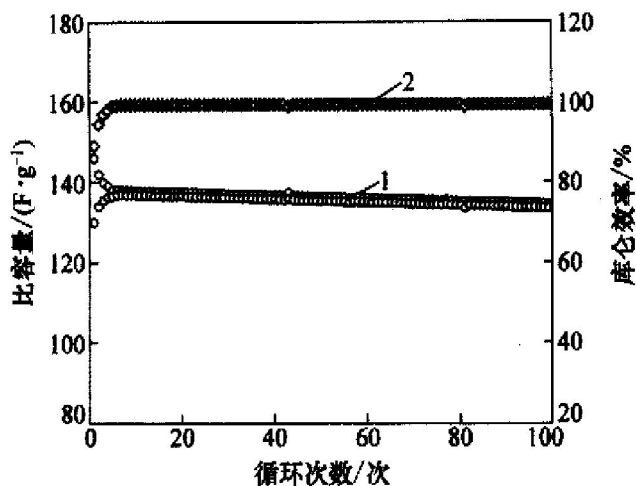


$j/(A \cdot g^{-1})$: (a) —0.2; (b) —1.0

1—PEG-RF 炭; 2—T82 炭

图 6 PEG-RF 和 T82 的恒流充、放电曲线

Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge curves of PEG-RF and T82



1—比容量与循环次数的关系曲线;
2—库仑效率与循环次数的关系曲线

图 7 循环次数对 PEG-RF 炭电容器的比容量及库仑效率的影响

Fig. 7 Variation of capacitance stability and coulombic efficiency with cycle number for PEG-RF capacitor

3 结 论

a. 采用新型聚合物混合法制得了比表面积达 $710 \text{ m}^2/\text{g}$, 具有中孔特性的 PEG-RF 热解炭干凝胶材料。

b. 炭前驱体有机干凝胶体相的微相分离结构及热不稳定聚合物 PEG 的存在是 PEG-RF 炭干凝胶孔隙结构形成的主要原因。

c. PEG-RF 炭和 T82 炭孔隙结构的差别, 导致了它们电化学电容性能的差异。由于 PEG-RF 炭具有比 T82 炭更大且更集中的孔径分布, 因而其具有比 T82 炭更强的大电流充、放电能力。

参考文献:

[1] CONWAY B E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage [J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138 (6): 1 539 - 1 548.

[2] SARANGAPANI S, TILAK B V, CHEN C P. Materials for electrochemical capacitors — theoretical and experimental constraints [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(11): 3 791 - 3 799.

[3] BURKE A. Ultracapacitors : why, how, and where is the technology [J]. *J Power Sources*, 2000, 91: 37 - 50.

[4] K T Z R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15): 2 483 - 2 498.

[5] FRACKOWIAK E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. *Carbon*, 2001, 39 (6): 937 - 950.

[6] SHI H. Active carbons and double layer capacitance [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41 (10): 1 633 - 1 639.

[7] QU D Y, SHI H. Studies of activated carbons used in double layer capacitors [J]. *J Power Sources*, 1998, 74: 99 - 107.

[8] GAMBY J, TABERNA P L, SIMON P J, *et al.* Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors [J]. *J Power Sources*, 2001, 101: 109 - 116.

[9] OZAKI J, ENDO N, OHIZUMI W, *et al.* Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend [J]. *Carbon*, 1997, 35(7): 1 031 - 1 033.

[10] HATORI H, KOBAYASHI T, HANZAWA Y, *et al.* Mesoporous carbon membranes form polyimide blended with poly(ethylene glycol) [J]. *J Appl Poly Sci*, 2001, 79(4): 836 - 841.

[11] TAMON H, ISHIZAKA H, ARAKI T, *et al.* Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels [J]. *Carbon*, 1998, 36(9): 1 257 - 1 262.

[12] 蒋伟阳, 张 波, 周 斌, 等. 间苯二酚- 甲醛有机气凝胶的结构控制研究 [J]. *材料科学与工艺*, 1996, 4 (2): 70 - 75. JIANG Weiyang, ZHANG Bo, ZHOU Bin, *et al.* Study on structure controlling of RF aerogels [J]. *Material Science & Technology*, 1996, 4(2): 70 - 75.

[13] HORIKAWA T, OGAWA K, MIZUNO K, *et al.* Preparation and characterization of the carbonized material of phenol formaldehyde resin with addition of various organic substances [J]. *Carbon*, 2003, 41(3): 465 - 472.

[14] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/ solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure & Appl Chem*, 1985, 57(4): 603 - 619.

[15] de LEVIE R. On porous electrodes in electrolyte solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 1963, 8(2): 751 - 780.

[16] AUSTIN L G, GAGNON E G. The triangular voltage sweep method for determining double layer capacity of porous electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1973, 120(2): 251 - 254.