

CO₂活化温度对碳气凝胶超级电容器性能的影响

王芳¹, 姚兰芳¹, 开至诚², 关大勇³

(1. 上海理工大学理学院, 上海 200093; 2. 复旦大学附属中学, 上海 200433;

3. 同济大学电子与信息工程学院, 上海 200092)

摘要: 通过改变间苯二酚、甲醛和碳酸钠的配比, 实现对碳气凝胶材料孔结构的控制. 通过改变CO₂活化的温度, 研究活化温度对碳气凝胶孔结构和电化学性能的影响. 利用氮气吸脱附实验(BET)和扫描电子显微镜(SEM)对材料的孔结构和表面形貌进行表征分析, 运用循环伏安法(CV)、恒流充放电等技术对材料的电化学性能进行测定. 结果表明: 提高CO₂活化温度有利于改善材料的结构和性能, 当CO₂活化的最高温度为1 000 ℃时, 碳气凝胶具有最高比表面积(2 201 m²/g); 在6 mol/L的KOH溶液中, 当电流密度为1 A/g时, 相应的比电容可达190 F/g.

关键词: 碳气凝胶; 活化温度; 孔结构; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: O 646 **文献标志码:** A

CO₂ Activation Temperature of Carbon Aerogel and Its Effects on Electrochemical Supercapacitor Performance

WANG Fang¹, YAO Lanfang¹, KAI Zhicheng², GUAN Dayong³

(1. College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. The High School Affiliated to Fudan University, Shanghai 200433, China;

3. School of Electronic and Electrical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: By changing the mass ratio of resorcinol, formaldehyde and sodium carbonate, the pore structure of carbon aerogel was controlled and by changing the highest temperature of CO₂ activation, the effects of activation temperature on the pore structure and electrochemical performance were studied. The pore structures and morphologies of carbon aerogel were investigated by using N₂ adsorption isotherms (BET) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical performances of carbon aerogel were characterized by virtue of the cyclic voltammetry (CV), and galvanostatic charge-discharge test. The results show that the increase of activation temperature is helpful to improve the materials' structure and performance. When the highest temperature of CO₂ activation reaches 1 000 ℃, carbon aerogel will have the highest specific surface area (2 201 m²/g), and the specific capacitance of the corresponding electrode in 6 mol/L KOH electrolyte will be about 190 F/g with a current density of 1 A/g.

收稿日期: 2014-12-17

第一作者: 王芳(1990-), 女, 硕士研究生. 研究方向: 纳米功能材料. E-mail: w_f_1990@163.com

通信作者: 姚兰芳(1959-), 副教授. 研究方向: 凝聚态物理、纳米功能材料. E-mail: yao_lanfang@126.com

Keywords: carbon aerogel; activation temperature; pore structure; supercapacitor; electrochemical performance

1989年,美国Pekala等^[1]用间苯二酚和甲醛合成有机气凝胶(RF),经过高温碳化得到具有高孔洞率(大于80%)和高比表面积(400~900 m²/g)的碳气凝胶材料(CRF),科学家们认为这种碳气凝胶在吸附剂、双电层电容器及色层分离材料中具有很高的应用价值^[2].

有机气凝胶RF被认为是一种介孔材料,具有很少量的微孔,Murillo等^[3]研究发现有机RF气凝胶的比表面积主要由反应前驱体间苯二酚和催化剂Na₂CO₃的物质的量比(R/C)决定,而介孔体积主要由间苯二酚和溶剂水的物质的量比(R/W)决定, R/C 比有助于气凝胶分散,而 R/W 比不利于气凝胶分散;高温碳化过程会使材料比表面积增大,因为,碳化过程会引入大量微孔,同时 R/C 比的高低会决定碳化后碳气凝胶介孔体积的增大或减小.

近年来,全球气候变暖是人类迄今面临的最重大环境问题,温室气体的排放是全球变暖的主要原因,而化石燃料的燃烧是温室气体的主要来源,世界各国纷纷将科技力量和资金转向可再生能源的利用,而超级电容器以其能量密度高、比功率高、使用寿命长、充放电速度快及循环效率高等众多优点受到社会各界的高度重视^[4-5].目前商用的碳基电极材料一般都是活性炭,但其电阻率高、孔径结构难调等先天缺陷制约了其作为电极材料的进一步发展^[6].碳气凝胶作为一种新型的碳基材料,具有高孔洞率(大于80%)、高比表面积(400~1100 m²/g)、低电阻率(约为0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$)及孔径可调等优点,被认为是一种优良的超级电容器电极材料^[7].

本文从制备角度出发,通过控制材料配比、改变CO₂活化的温度,探讨了活化温度对材料孔结构和电化学性能的影响.

1 实验

1.1 碳气凝胶的制备

间苯二酚与甲醛按1:2的物质的量比混合,适量碳酸钠为催化剂,通过溶胶-凝胶、常压干燥和高温碳化(1 050 $^{\circ}\text{C}$)得到碳气凝胶(CRF).图1为标准碳化温度-时间($T-t$)曲线.在200 $^{\circ}\text{C}$ 下保持60 min用以蒸发掉RF气凝胶中残留的溶剂.间苯

二酚与催化剂的物质的量比为 R/C ,实验中分别取 $R/C=500,1\ 000,1\ 500$;间苯二酚和甲醛占总溶液的质量分数为 M ,实验中取 $M=30$.本文所用CRF-1530代表的是 $R/C=1\ 500, M=30$ 的碳气凝胶样品,其他同理.

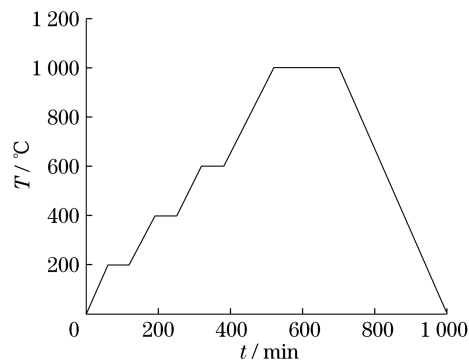


图1 高温碳化时间-温度曲线

Fig.1 Time-temperature curve of the high temperature carbonization

1.2 CO₂活化碳气凝胶的制备

将碳气凝胶材料放入管式炉内,在CO₂(通气速率为50 mL/min)气氛下,以2.8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,并在最高活化温度(800,900,1 000 $^{\circ}\text{C}$)中保持3 h,待降到室温后取出样品,得到活化碳气凝胶(ACRF).为了方便记录,采用ACRF-xx简写,例如,ACRF-800表示 $R/C=1530, M=30$,最高活化温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 、活化时间3 h制得的活化碳气凝胶.

1.3 超级电容器电极的制备

将活化碳气凝胶、导电炭黑、聚四氟乙烯(PTFE)以质量比8:1:1混合,加入适量乙醇调成糊状,将上述物质均匀涂在泡沫镍集流体上,在105 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥10 h,将干燥的电极片浸泡在6 mol/L的KOH溶液中2 d,进行电化学测试.

1.4 测试与表征

采用Philips XL30 FEG扫描电子显微镜(SEM)观察材料的表面形貌,用Quantachrome Autosorb-1MP型全自动物理吸附比表面分析仪测试N₂吸附-脱附等温线,用多点BET方法计算样品比表面积.电化学特性方面,采用经典的三电极测试体系,使用上海华辰CHI660A电化学工作站对电极进行循环伏安、恒流充放电测试,循环伏安测试的扫描速率为10~

100 mV/s,恒流充放电的电流密度为 1 A/g.

2 结果与讨论

2.1 CO₂活化温度对碳气凝胶表面形貌和孔结构的影响

图2为CRF-1530与ACRF-xx样品的SEM图.对比图2(a)和图2(b),2(c),2(d)可以发现,活化前后的碳气凝胶材料都是由纳米颗粒堆积而成的多孔结构,CO₂活化后,颗粒尺寸没有明显变化(约为100 nm),但堆积状态以及颗粒间的孔道发生了变化.具体表现为:随着CO₂活化温度的升高,纳米颗粒的堆积越来越疏松,大孔的尺寸和数量都在增加.这表明CO₂活化具有扩孔作用,该作用随着活化温度的升高而增大.

图3(a)为活化碳气凝胶的N₂吸脱附曲线,通过对比可以看到,CO₂活化温度的提高显著增加了碳气凝胶的N₂吸附量,表明材料的孔隙率随着活化温度的升高而增大.图3(b)为活化碳气凝胶的孔径分布图,从中可以发现,随着温度的增加,5 nm以下的孔容随着温度的提高而增加,说明提高CO₂活化温

度可以增加微孔和介孔的数量.如前所述,这两种孔的增加会增大碳气凝胶的比表面积.表1(见下页)为制备不同配比的碳气凝胶和不同CO₂活化温度的活化碳气凝胶的比表面积和孔结构参数,可以看到:
a.随着R/C的增加,样品的比表面积逐渐增加,样品的比表面积与R/C成正向关系.材料的微孔体积基本不变,孔尺寸随着R/C的增大而减小.
b.CO₂活化能明显增大材料的比表面积,活化后的比表面积为活化前的2倍左右;随着活化温度的提高,碳气凝胶的比表面和微孔比表面积都明显增大,当CO₂活化最高温度为1 000 ℃时,ACRF比表面积高达2 201 m²/g,相对于800 ℃活化时的提高了64.5%.

CO₂活化的主要机制是利用CO₂在高温条件下与碳气凝胶上的一些活性点(活跃的碳原子)发生氧化还原反应($C + CO_2 \rightarrow CO + C(O)$),C的消耗过程可以分为开孔和扩孔.
a.开孔,CO₂与堵塞孔隙的活性碳粒子发生反应,使闭孔打开,孔洞增多.
b.扩孔,CO₂与孔隙内表面部分碳反应生成CO,气体排出使原有孔隙直径增大,同时孔壁烧灼使孔径联通形成裂隙孔(气体通道),更有利于CO₂向内部扩散,CO₂

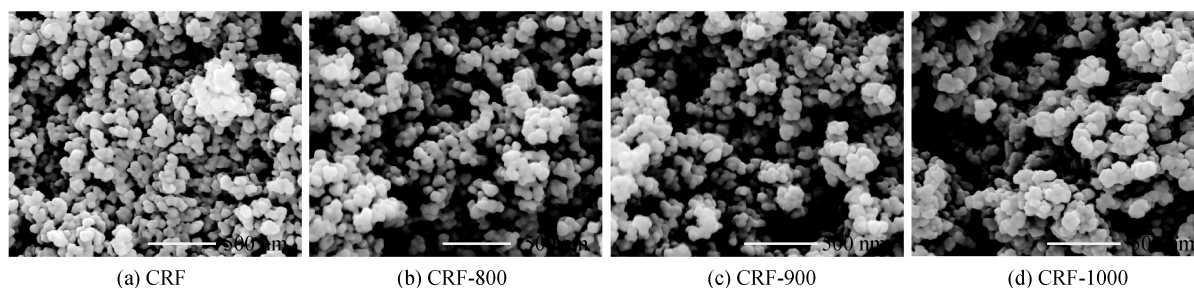


图2 扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of samples

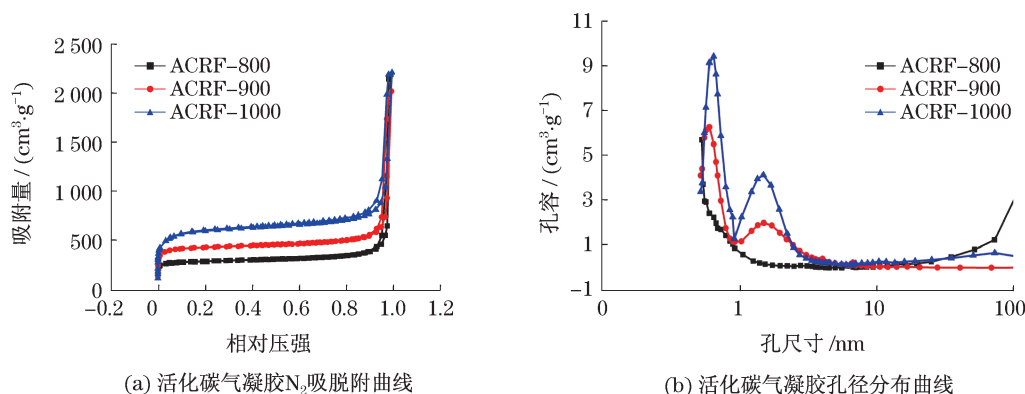


图3 不同CO₂活化温度下碳气凝胶样品的N₂吸脱附曲线和孔径分布图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution of samples under different activation temperatures

表 1 碳气凝胶和不同 CO₂活化温度活化的碳气凝胶的比表面积和孔结构参数

Tab.1 Specific surface area and the pore structural parameters of the CRF and ACRF

样 品	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	微孔孔容/(cm ³ · g ⁻¹)	孔容/(cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/nm
CRF - 530	662	0.28	1.43	11.3
CRF - 1030	632	0.38	1.05	8.34
CRF - 1530	820	0.21	1.11	7.00
ACRF - 800	1 338	0.34	1.69	5.00
ACRF - 900	1 692	0.54	3.13	7.41
ACRF - 1000	2 201	0.72	3.43	6.54

与碳气凝胶骨架的碳不断反应,从而不断增大材料的孔洞.本实验的结果表明,升高温度将促进这一过程,换言之,升高温度促进了 C 与 CO₂间的化学反应.然而,并非温度越高越好,一方面,温度升高到1 000 ℃以上将快速增加成本;另一方面,过高温度的活化会导致部分微孔和介孔被腐蚀掉,导致碳骨架结构坍塌,损害材料的有效结构和性能.

2.2 不同活化温度碳气凝胶的电化学分析

2.2.1 循环伏安特性

图 4(a)为 ACRF - 1000 样品在不同扫描速率下的循环伏安图,从中可以得到:a.在10 mV/s的扫描速率下,循环伏安扫描曲线接近镜像对称,说明反应是可逆的,而且具有典型的电容特性.b.无论低扫描速率 10 mV/s,还是高扫描速率 100 mV/s,都没有明显的峰出现,说明没有氧化 - 还原反应.c.在高

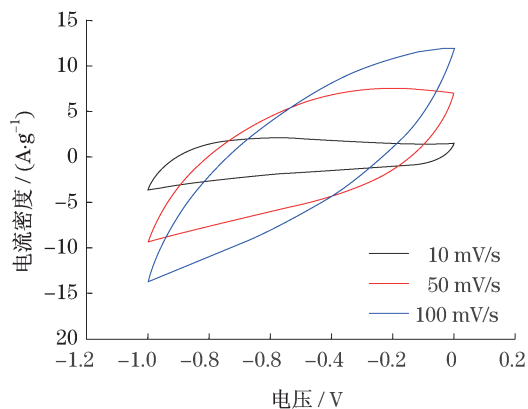
扫描速率下,循环伏安曲线向电压轴方向倾斜,说明电容响应减弱.出现这一现象的原因可能是:虽然 CO₂活化可以大量增加材料的微孔,但是,在高扫描速率下,电解液离子在微孔中的迁移速度并没有相应地增大,从而曲线向电压轴方向倾斜^[6].

图 4(b)为 ACRF - xx 样品在扫描速率为 10 mV/s下的循环伏安图.通过计算可以得到比电容量,如表 2 所示.从表 2 中可以看到,随着 CO₂活化温度的升高,碳气凝胶材料的比电容显著增加,相对于 800 ℃活化、1 000 ℃活化的碳气凝胶电极的比电容提高了 171%.

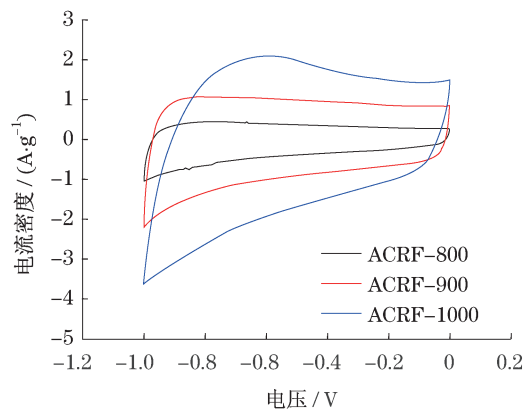
表 2 不同 CO₂活化温度碳气凝胶电极的比电容

Tab.2 Specific capacitance of the ACRF - xx

样 品	ACRF - 800	ACRF - 900	ACRF - 1000
比电容/(F · g ⁻¹)	70	135	190



(a) ACRF-1000在不同扫描速率下的循环伏安图



(b) ACRF-xx在扫描速率为10 mV/s下的循环伏安图

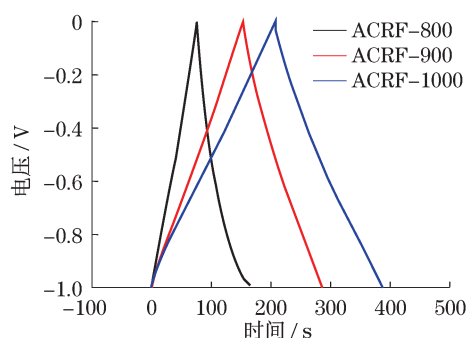
图 4 循环伏安曲线图

Fig.4 Cyclic voltammetry

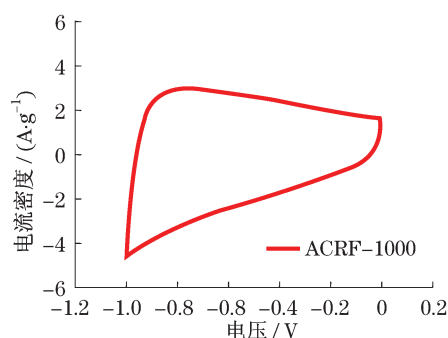
2.2.2 恒流充放电测试与循环性能测试

图 5(a)为不同 CO₂活化温度碳气凝胶材料在电流密度为 1 A/g 时的恒流充放电曲线,从中可以看出,曲线都近似成对称三角形,说明活化碳气凝胶的

充电效率很高,很适合用于超级电容器.图 5(b)为 ACRF - 1000 样品在 10 mV/s 扫描速率下多次测试的循环特性曲线,可以看到 ACRF - 1000 的循环伏安曲线基本没有变化,说明样品具有良好的循环性



(a) ACRF-xx在电流密度为1 A/g下的恒流充放电曲线



(b) ACRF-1000在10 mV/s的扫描速率下多次循环伏安图

图5 恒流充放电曲线和多次循环伏安曲线图

Fig.5 Charge-discharge curves and multi-time cyclic voltammetry of the ACRF-xx

能,具有广阔的应用前景.

3 结 论

以间苯二酚和甲醛为原料,采用溶胶-凝胶工艺,结合高温碳化、CO₂活化,制备了活化碳气凝胶.研究了不同配比和CO₂活化温度(800, 900, 1 000 ℃)对材料结构和电化学性能的影响.结果表明,在实验温度范围内,碳气凝胶中的微孔和介孔随着活化温度的提高而大量增加,材料的比表面积和比电容也相应大幅度增加.当最高活化温度为1 000 ℃时,比表面积高达2 201 m²/g,相对于800 ℃活化时提高了64.5%,在1 A/g的扫描速率下比电容达到190 F/g,相对于800 ℃活化,比容量提高了171%.

参考文献:

- [1] Pekala R W, Alviso C T, Lu X, et al. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 188 (1/2): 34-40.
- [2] Moreno-Castilla C, Dawidziuk M B, Carrasco-Marin F,

et al. Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from resorcinol and pyrocatechol using boric and oxalic acids as polymerization catalysts[J]. Carbon, 2011, 49 (12): 3808-3819.

- [3] Murillo J R, Bachlechnerb M E, Campo F A, et al. Structure and mechanical properties of silica aerogels and xerogels modeled by molecular dynamics simulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(25/26/27): 1325-1331.
- [4] 曹昶,樊重俊.上海市碳排放影响因素的灰色关联分析与预测[J].上海理工大学学报, 2013, 35(5): 484-488.
- [5] 刘冬,沈军,李亚捷,等.碳气凝胶的孔结构及其对电化学超级电容器性能的影响[J].物理化学学报, 2012, 28(4): 843-849.
- [6] 孟庆函,刘玲,宋怀河,等.炭气凝胶为电极的超级电容器电化学性能的研究[J].无机材料学报, 2004, 19(3): 593-598.
- [7] 刘念平,沈军,关大勇,等.碳气凝胶活化对于电极嵌锂性能的影响[J].物理化学学报, 2013, 29(5): 966-972.

(编辑:石 瑛)