

同步合成模板法制备热解炭及其电化学电容性能研究

侯朝辉 李新海* 刘恩辉 何则强 邓凌峰

(中南大学冶金科学与工程学院冶金物理化学研究所, 长沙 410083)

研究制备新型炭材料是提高电化学电容器性能的有效途径。本文以二氧化硅干凝胶为模板, 以合成间苯二酚-甲醛(RF)干凝胶为炭前驱体, 采用同步合成模板法制得了比表面积达 $1100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分布集中, 平均孔径为 4.5nm 的炭材料。循环伏安研究表明, 与比表面积为 $1720\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭相比, 本研究制得的炭材料具有更优异的电化学电容性能, $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时比容量达 $195\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 同步合成模板法 混合二氧化硅-酚醛干凝胶 热解炭 电化学电容器
分类号: O642 TQ127.1

0 引言

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, 是一种储能性能介于传统电容器和二次电池之间的新型储能装置^[1-3]。随着 20 世纪 90 年代电动汽车和混合动力汽车概念的提出, 电化学电容器越来越受到人们的重视^[3,4]。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, 一直都是电化学电容器电极材料的首选^[5]。制备适合于电化学电容器的炭材料, 要求其既具有较大的比表面积, 又有合适的孔径分布, 以利于电解质离子在电极中快速、有效地传输^[6-8]。在控制炭材料的孔隙结构方面, 人们进行了许多尝试, 提出了催化活化、模板炭化、聚合物混合等多种方法。

模板炭化法是利用作为模板的无机物(如蒙脱石、带云母、阳极氧化铝膜、硅胶、多孔玻璃、沸石等)具有的纳米孔隙结构, 采用有机物浸泡、气相沉积或合成等方法, 将有机物均匀置于无机物质孔隙中, 再对混合物高温炭化, 除去模板后, 即可得到具有模板无机物网络结构特征的炭材料^[9,10]。研究表明采用这种“固有”模板炭化法可制得比表面积 $1000 \sim 2000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具有相当高中孔孔隙率的炭材料, 但制备的炭材料的孔隙结构必然只能具有模板无机物的特征, 不能任意改变, 存在局限性。若能选择合适

的模板物质, 使合成炭前驱体聚合物和模板物质的生成反应同时进行, 选择合适的反应条件, 从控制炭前驱体聚合物和模板物质分子网络结构两方面着手, 可制得更任意、更精确地控制孔隙结构的炭材料。作者称这种方法为“同步合成模板法”(synchronously synthetical template method, SSTM)。Kyotani 等^[11]首先采用这种方法, 以正硅酸乙酯为模板硅源, 在合适的条件下将糠醇与正硅酸乙酯混合, 使两者的聚合反应同时进行, 炭化去模后, 制得了比表面积达 $1060\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔孔隙率在 70% 以上的炭材料。

二氧化硅气凝胶和间苯二酚(R)-甲醛(F)热解炭气凝胶的研究表明, 改变溶胶-凝胶反应的条件, 可以制得孔隙结构特性明显不同的二氧化硅和炭材料^[12-14]。作者首次将制备二氧化硅气凝胶和间苯二酚-甲醛气凝胶的反应结合起来, 采用同步合成模板法, 以正硅酸乙酯为模板硅源, RF 干凝胶为炭前驱体, 制得了比表面积达 $1100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔孔隙率在 80% 以上的炭材料, 并将其孔隙结构特性、电化学电容性能与比表面积为 $1720\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 T82 型活性炭(由东莞一晶碳素有限公司提供)及不加硅模板制备的 RF 干凝胶热解炭进行了对比研究, 讨论了炭材料的孔隙结构与其电化学电容性能的关系。

收稿日期: 2003-02-10。收修改稿日期: 2003-04-26。

* 通讯联系人。E-mail: zhqh96@163.com

第一作者: 侯朝辉, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 能源材料化学。

1 实验部分

1.1 炭材料的制备

将正硅酸乙酯 (TEOS)、蒸馏水和无水乙醇 (浓度 > 99.5%) 按一定比例混合, 10% HCl 调 pH 值至 3.5, 搅匀后转到密闭容器中, 放入 65℃ 恒温水浴 6h。间苯二酚和甲醛按物质的量比 1:2 溶于适量蒸馏水中, 和经过恒温处理冷却后的 TEOS 混合溶液混匀, 用 25% 氨水调 pH 值至 7.5。控制 TEOS 和间苯二酚物质的量比为 2:1 配制混合溶液。混合溶液转入密闭容器, 置于 85℃ 恒温水浴 7 × 24h, 得到暗红色不透明胶体。胶体在空气中 80℃ 干燥后, N₂ 保护 1000℃ 热解 2h, 40% HF 溶硅去模, 得到颗粒表面均匀的细炭粉 (SSTM 炭)。为证明同步合成的硅模板对 RF 干凝胶热解炭孔隙形成的贡献, 作者按照上述步骤制备了不加 TEOS 的 RF 干凝胶热解炭 (RF 炭) 以作对比。所用试剂均为分析纯。

1.2 炭材料的物理性质测试

采用 JSM-5600LV 型扫描电镜对制得的炭材料进行形貌分析。采用 NOVA-1000 气体吸附分析仪, 77K 温度下, N₂ 等温吸脱附对炭材料进行比表面积和孔结构分析, 总比表面积由 BET 方程得出, 用 BJH 法计算总的孔体积和中孔孔径分布, t-plot 法计算微孔体积和中孔比表面积, 中孔体积等于总的孔体积减去微孔体积。

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 85:5:10 混合均匀, 在 0.8MPa 的压力下压制直径 14mm 的薄片, 薄片在 30% H₂SO₄ 中浸泡 24h。以玻璃纤维布为隔膜, 30% H₂SO₄ 为电解液, 两片质量相等的炭片相对组装成模拟电容器。每一薄碳片载炭 30mg。

采用 CHI660 电化学工作站对模拟电容器进行循环伏安测试, 循环伏安测试的电位范围为 -0.8 ~ 0.8V, 扫描速率为 2 ~ 50mV · s⁻¹, 根据循环伏安曲线可计算出电极材料的比容量 (本文所指的均为单电极比容量):

$$C = (2 \times I_a) / (V_s \times M)$$

式中 C 为炭材料的比容量 (F · g⁻¹), I_a 为循环伏安曲线 0V 处的电流 (A), V_s 为电压扫描速率 (mV · s⁻¹), M 为单电极载炭质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 SSTM 炭的形貌分析

小倍率下的扫描电镜分析表明, 采用同步合成模板法制备的 SSTM 炭的粒径分布非常均匀, 平均粒径约在 5 ~ 10μm 之间, 颗粒呈不规则的多边形, 表面较粗糙。图 1 为 SSTM 炭颗粒表面放大 40000 倍时的形貌图像。由图可知, 颗粒表面的结构比较疏松, 许多直径约为 80nm 左右的小颗粒或团聚或均匀分布于大颗粒表面, 小颗粒之间形成许多空隙, 这些空隙构成炭材料的外孔。颗粒表面的多孔疏松结构有利于电解液的充分浸润, 从而提高其电化学电容性能。

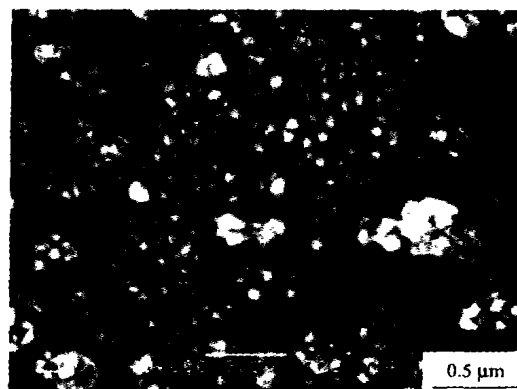


图 1 SSTM 炭的扫描电镜形貌分析

Fig. 1 SEM image of SSTM carbon (× 40000)

2.2 炭材料的 BET 及孔径分布分析

表 1 和图 2、3 分别示出了由 N₂ 等温吸附法测得的 SSTM 炭、RF 炭和 T82 炭三种炭材料的孔隙结构参数、等温吸附和孔径分布曲线。等温吸附曲线可以提供炭材料的孔隙结构信息。根据 IUPAC 的分类^[15], T82 炭和 RF 炭的等温吸附曲线属于 I 类, 是明显的微孔材料。SSTM 炭脱附时出现了滞后环, 等温曲线属于 IV 类, 可见其中孔发达; 滞后环为 H1 型, 说明其孔隙多为圆柱形孔。孔径分布曲线表明, T82 炭只在孔径约 4nm 处出现一个小峰, 少有中孔存在, 其表面积几乎全由微孔贡献; SSTM 炭的孔径分布非常集中 (约 5nm), 可见其孔隙主要由中孔构成; 而 RF 炭体相中根本没有出现中孔。

间苯二酚与甲醛在碱性催化剂作用下, 经 85℃ 恒温处理数十小时, 可得到富含孔隙的疏松 RF 凝胶。但如果干燥时不采用特殊工艺 (如超临界或冷冻干燥) 保护其网络结构, 由于毛细管现象的破坏, 只

表1 SSTM炭、RF炭和T82炭的孔隙结构参数

Table 1 Textural Parameters of SSTM Carbon, T82 Carbon and RF Carbon Derived from N₂ sorption*

sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{me}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{m}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{tot}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{me}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm	$v_{\text{me}} / v_{\text{tot}} / \%$
SSTM carbon	1100	457	0.222	1.122	0.901	4.5	80.3
RFcarbon	185	35	0.16	—	—	—	—
T82 carbon	1720	75	0.57	0.67	0.10	0.95	14.9

* S_{BET} : BET surface area; S_{me} : mesopore surface area; v_{m} : micropore volume; v_{tot} : total pore volume; v_{me} : mesopore volume;

d: average pore diameter; —: not determined.

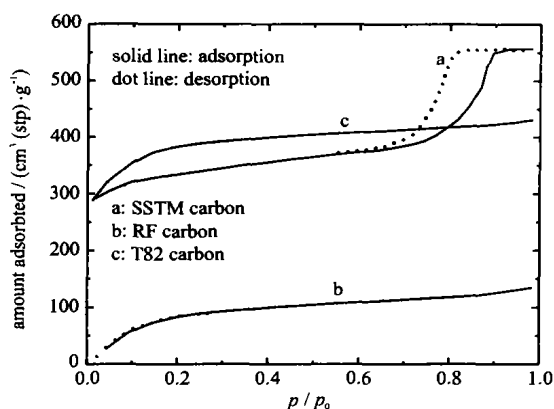
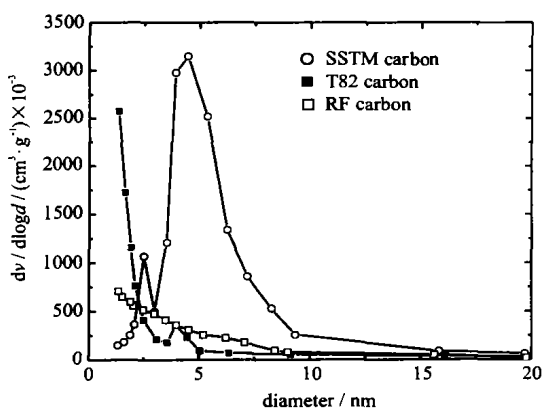
图2 SSTM炭、T82炭和RF炭的N₂等温吸附曲线Fig. 2 N₂ isothermal curves (77K) of SSTM carbon, T82 carbon and RF carbon

图3 SSTM炭、T82炭和RF炭的孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution curves of SSTM carbon, T82 carbon and RF carbon

能得到孔隙率很低的干凝胶, 热解处理后的RF炭不仅表面积很低, 而且只含微孔。TEOS是制备二氧化硅气凝胶的常用硅源。研究表明H⁺有利于TEOS的水解, 但会导致缩聚反应速度降低, 酸性条件下最后可制得多分支弱交联的聚合物状凝胶; OH⁻有利于TEOS的缩聚, 硅酸单体的迅速缩聚, 使得到的凝胶颗粒很大甚至不能得到凝胶。采用两步法, 即先

在酸性条件下使TEOS发生部分水解, 再调整pH值至弱碱性, 一方面可以缩短胶凝时间, 另一方面可以更好地控制凝胶的颗粒大小和网络结构^[16]。作者将这两个溶胶-凝胶反应有机地结合起来, 控制适当的反应条件, 制得了均匀的TEOS-RF混合凝胶。对比SSTM炭和RF炭的孔隙结构特性, 可直观地看到同步合成的二氧化硅模板对SSTM炭孔隙结构形成所起的作用。另外, SSTM炭的孔径分布非常集中, 一方面说明控制适当的反应条件, 可以使两个胶凝反应同步发生, 另一方面也说明两个反应形成的凝胶混合很均匀, 并且形成的二氧化硅凝胶颗粒粒径分布很集中。

2.3 炭材料的电化学电容性能研究

炭作为电化学电容器的电极材料, 利用其很大的表面积, 电解质离子在其孔隙内壁与电解液界面形成双电层, 达到储存能量的目的。但是由于炭材料体相中存在大量电解质离子不能到达或不能快速到达的微孔, 并且很多炭材料的表面积主要由微孔贡献, 因此其比容量与其比表面积并不能成正比^[15-8]。继续对SSTM炭的电化学电容性能进行对比研究, 一方面可以进一步证明其孔隙结构特性, 另一方面也可了解其在电化学电容器中的应用前景。

将SSTM炭、RF炭和T82炭分别按1.3节所示组装成电容器, 其在2mV·s⁻¹、50mV·s⁻¹时的循环伏安曲线如图4所示。由于RF炭的表面积很小, 其容量只有SSTM炭的1/10左右。图4A中SSTM炭和T82炭0V附近出现的小而宽的氧化还原峰可能是由炭材料表面的含氧官能团引起的, ±0.8V处的尖峰可能源于电解液中质子的氧化还原。两者的循环伏安曲线形状近乎一致, 可近似认为两者的表面官能团对其电化学电容性能的影响是一致的。

对于理想电极而言, 双电层能在电极/电解液界面迅速形成, 改变电压扫描方向瞬间电流即能迅速达到稳态, 因此其循环伏安曲线表现为矩形。对一

般的多孔电极, 改变电压扫描方向后, 由于分散电容和孔隙内电解液电阻的存在, 需要一定的时间才能达到稳态, 导致其循环伏安曲线偏离矩形。扫描速率增加, 偏离随之增大。同样的扫描速率下, 偏离越大, 说明电解质离子越难扩散迁移至孔隙内表面, 多孔电极中电解质离子难以扩散运动的微孔所占的比例越大, 电化学电容性能也就越差。对于孔径分布较大的多孔电极, 由于分散电容效应和孔隙内电解液电阻的降低, 其循环伏安曲线形状受扫描速率变化的影响自然减小, 从而相对具有较好的双电层电容性能。

比较图 4 可知, $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, SSTM 炭和 T82 炭的循环伏安曲线均具有较好的矩形特征, 各自的比容量分别为 $195\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $150\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 循环伏安曲线发生偏离, 显然 T82 炭偏离矩形特征的幅度比 SSTM 炭要大, 各自的比容量也分别降至 $159\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $103\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。一般认为炭材料表面形成双

电层的单位面积容量约为 $20\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 水溶剂化的 SO_4^{2-} 的平均直径约为 $1\text{nm}^{[17]}$ 。SSTM 炭的孔隙主要由大于 2nm 的中孔构成, H_2SO_4 溶液中的电解质离子可以在这样的孔隙中较自由地迁移运动, 因此电压扫描速率低至 $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 几乎可以达到其理论比容量, 扫描速率增至 $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 比容量下降也不大, 说明其具有较好的大电流放电能力。T82 炭平均孔径为 0.95nm , 有很大部分孔隙的直径小于 0.95nm , 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, 并且随电流增大, 这种效应更加显著。不考虑炭材料表面含氧官能团的影响, 两种炭材料的循环伏安曲线和比容量随电压扫描速率的不同变化及各自的孔隙结构特征说明, 本研究制备的 SSTM 炭的比表面积虽然远小于 T82 型活性炭, 但却具有更优异的电化学电容性能。SSTM 炭具有的特殊中孔孔隙结构特征导致了其优异的电化学电容性能的形成。

3 结 论

采用新型同步合成模板法, 制备了比表面积达 $1100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均孔径为 4.5nm 、孔径分布集中的中孔炭材料。循环伏安研究表明, 这种炭材料特殊的孔隙结构特征, 使其具有优异的电化学电容性能, 可能成为一种理想的电化学电容器电极材料。

参 考 文 献

- [1] Conway B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**, 1539.
- [2] Sarangapani S., Tilak B. V., Chen C. P. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**, 3791.
- [3] Burke A. *J. Power Sources*, **2000**, **91**, 37.
- [4] Kötzt R., Carlen M. *Electrochimica Acta*, **2000**, **45**, 2483.
- [5] Frackowiak E., Béguin F. *Carbon*, **2001**, **39**, 937.
- [6] Shi H. *Electrochimica Acta*, **1996**, **41**, 1633.
- [7] Qu D. Y., Shi H. *J. Power Sources*, **1998**, **74**, 99.
- [8] Gamby J., Taberna P. L., Simon P. et al *J. Power Sources*, **2001**, **101**, 109.
- [9] Kyotani T., Sonobe N., Tomita A. *Nature*, **1988**, **331**, 331.
- [10] Kamegawa K., Yoshida H. *Carbon*, **1997**, **35**, 631.
- [11] Kyotani T. *Carbon*, **2000**, **38**, 269.
- [12] Deng Z. S., Wang J., Wei J. D. et al *J. of Sel-Gel Sci. Tech.*, **2000**, **19**, 677.
- [13] Tamon H., Ishizaka H., Araki T. et al *Carbon*, **1998**, **9**, 1257.

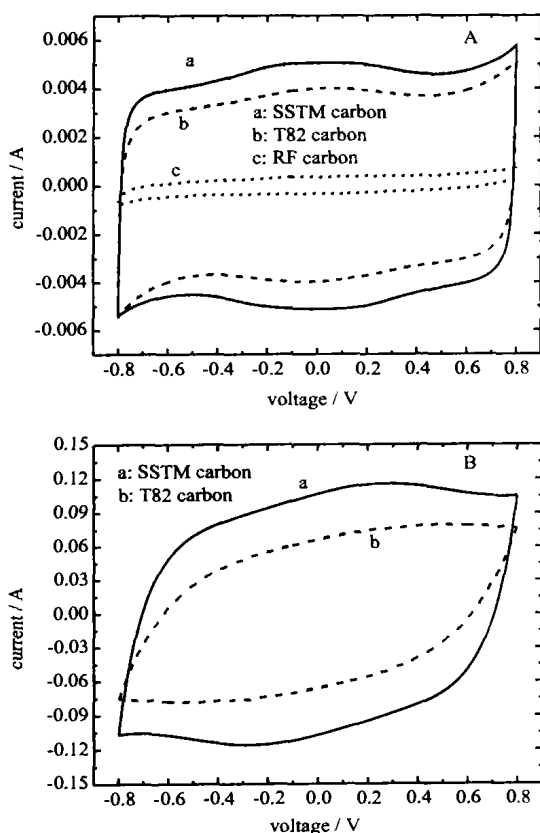


图 4 SSTM 炭、RF 炭和 T82 炭的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of SSTM carbon, RF carbon and T82 carbon

A: $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B: $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

- [14] Bock V., Emmerling A., Fricke J. *J. of Non-Crystalline Solid*, **1998**, **225**, 69.
- [15] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. et al *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, **57**(4), 603.
- [16] WANG Jue(王珏), LI Qing(黎青), SHEN Jun(沈军) et al *Yuanzineng Kexue Yu Jishu(Atomic Energy Science and Technology)*, **1996**, **30**(1), 41.
- [17] Endo M., Kim Y. J., Takeda T. et al *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**, A1135.

Study of Preparation and Electrochemical Capacitance Performance of Pyrolytic Carbon through Synchronously Synthetical Template Method

HOU Zhao-Hui LI Xin-Hai* LIU En-Hui HE Ze-Qiang DENG Ling-Feng

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

A new synchronously synthetical template method (SSTM) was brought forward to prepare carbon materials possessing controllable pore structure by mixing two sol-gel reactions, TEOS and resorcinol-formaldehyde in this paper. To testify the function of silica template to the formation of the pore structure of SSTM carbon, RF carbon by the pyrolysis of resorcinol-formaldehyde xerogel was also produced. N_2 sorption at 77K investigation showed that specific surface and average pore size of SSTM carbon were $1100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 4.5nm respectively, and its pore size distribution was very concentrative. The special structure of SSTM carbon was attributed to the simultaneous formation of template material (silica aquagel) and carbon precursor(resorcinol-formaldehyde aquagel). Voltage sweep cyclic voltametry was applied to investigate the electrochemical capacitance performance of SSTM carbon and T82 active carbon($1720\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) parallel. SSTM carbon exhibited more excellent electrochemical capacitance performance, $195\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ at $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, than that of T82 carbon, $150\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the same scan rate, although the specific surface of T82 carbon was much larger than that of SSTM carbon. Furthermore, the former exhibited better high current charge/discharge performance than the latter. Different characteristics of pore structures of the two carbons resulted in the difference of their electrochemical capacitance performance.

Keywords: synchronously synthetical template method mixing xerogel of silica and resorcinol-formaldehyde
pyrolytic carbon electrochemical capacitor