

明胶基多孔碳球电极材料的制备及电化学性能研究

慈颖^{1,2} 葛军^{1,2} 王小峰¹ 陈文浩¹ 郭燕川¹ 陈丽娟^{*,1}

(¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词: 明胶基多孔碳球; 活化温度; 超级电容器; 性能

中图分类号: O613.72; O646.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0365-04

Gelatin-based Porous Carbon Beads: Preparation and Application as Electrodes in Super-capacitors

CI Ying^{1,2} GE Jun^{1,2} WANG Xiao-Feng¹ CHEN Wen-Hao¹ GUO Yan-Chuan¹ CHEN Li-Juan^{*,1}

(¹ Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Gelatin-based porous carbon beads have been fabricated from gelatin micro-spheres by means of solidification, carbonization and chemical activation with KOH. The physical properties of gelatin-based porous carbon beads were studied by a *t*-plot method based on N₂ adsorption isotherms. The gelatin-based porous carbon beads activated at 800 °C exhibited the largest specific surface area and resulted in the highest capacitance. Carbon/carbon super-capacitors cells assembled with the electrode materials in 1.0 mol·L⁻¹ NEt₄BF₄/acetonitrile electrolyte have also been studied. The electrochemical properties of gelatin-based porous carbon beads electrode were studied by using constant-current discharge tests. The results indicate that the gelatin-based porous carbon beads electrode is with good cycling stability and specific capacitance of 119.8 F·g⁻¹.

Key words: gelatin-based carbon beads; activation temperature; super-capacitor; properties

超级电容器是一种新型的储能器件,它既能与二次电池、燃料电池组成混合动力系统,也可以单独作为储能器件,其应用范围正在不断的扩大^[1]。碳材料因其低廉的价格、高比表面积和实用性而成为最热门的电极材料。碳材料电极电容器的电容主要来源于界面的双电层。从某种程度上说,碳材料的比表面积、孔径大小、孔密度等物化性质直接影响着电容器的比容量。而碳材料的这些物化性质受到很多制备因素的影响^[2,3]。虽然容量密度的大小主要取决于碳基电极材料的比表面积,但是材料比表面积的大小并不与其容量密度成正比关系,这主要是由于碳

基材料中小于 2 nm 的微孔的存在,使得电解液不能够有效浸入而形成微电容,导致该部分微孔和比表面积不能形成有效电容。因而,如何改善孔径分布及活化材料表面,成为提高碳基材料容量密度的主要途径^[4,5]。

明胶基碳材料是一种新型碳材料,尺寸在 1 到几十微米,是由明胶凝胶化微球碳化得到的产物。由于明胶本身具有大量氨基和羰基,低温碳化使这些元素保留在基体内部,高温处理造成这些元素脱离,得到具有大量凹坑和内部通道的碳球。与活性碳相比,明胶基碳材料结构稳定,而且具有高的中孔比表

收稿日期:2006-10-16。收修改稿日期:2006-12-05。

*通讯联系人。E-mail: chenlijuan@mail.ipc.ac.cn

第一作者: 慈颖,女,29岁,博士研究生;研究方向:超级电容器的研制。

面积(约在 $1\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上)和更合理分布的孔隙率。比表面积高和可利用的孔分布将大大增加固体电极与电解液的接触面,增加电解质离子的吸附与脱附能力,提高电容量。

本文以明胶微球作为原料,经过固化、炭化,采用 KOH 活化法制备了明胶基多孔碳球,比较了制备过程中活化温度对比表面积及其孔径分布的影响。将明胶基多孔碳球作为电极材料在有机电解液中组装成纽扣式超级电容器并对其进行了电化学性能研究。

1 实验部分

1.1 明胶基多孔碳球的制备

将明胶微球在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化,接着升温炭化,得到光滑明胶基碳球。将明胶基碳球、KOH 和水按 1:2:1 (质量比) 的比例混合均匀,在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中放置 24 h。然后将混合物转移到陶瓷炉中,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的速度分别升温至 $750, 800, 850, 900\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h。在升温的过程中, N_2 始终以 $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度通过陶瓷炉。关闭电源,让样品自然冷却,再用蒸馏水反复洗涤。而后将样品放在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 中搅拌 30 min。接着,用温的去离子水洗涤至 pH 值为 6~7^[6]。最后在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥 24 h。分别得到样品 GBC-4, GBC-1, GBC-2, GBC-3。

样品的形貌通过 Philips XL-30 scanning electron microscopy (SEM) XL30-S-FEG emission source 观测。

1.2 电极制备及电容器组装

将明胶基多孔碳球、导电碳黑和聚四氟乙烯按质量比为 80:15:5 的比例混合,压成 $\Phi 14\text{ mm}\times 0.3\text{ mm}$ 的电极片,使用抛光 Cu 箔为集流体,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NEt_4BF_4 /乙腈。将电极片、多孔聚合物隔膜、集流体在电解液中真空浸泡 24 h。在纽扣式电池模具中依次压入 Cu 集流体、电极片、隔膜、电极片、Cu 集流体,制成纽扣式超级电容器。在测试时,连接两条引线。

1.3 明胶基多孔碳球电容器的电化学性能测试

超级电容器的充放电测试在 CT2001A, LAND 电池测试系统上进行,测定温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测试条件为:充放电电流密度 $26.0\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$,充放电电压范围为 $0.0\sim 2.7\text{ V}$ 。电极材料的比电容(C_m)按公式(1)进行计算^[7]。

$$C_m = 2(i \times \Delta t) / (m \times \Delta V) \quad (1)$$

等效串联电阻按公式(2)计算:

$$R = \Delta V / i \quad (2)$$

i 为恒流放电电流, $\Delta V(\text{V})$ 为电压降, $\Delta t(\text{s})$ 为所取时间段, m 为单个电极质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 明胶基多孔碳球形貌

图 1 是明胶微球直接炭化所得到的 SEM 图片,从图片上可以看出球的表面非常光滑,它的比表面积相对来说比较低,只有 $82\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。经 KOH 活化处理后,在球的表面和内部都充满了孔洞,如图 2、3,比表面积有很大幅度的提高。出现这样的结果主要是由于明胶自身是由大分子结构的物质所组成,本身具有大量氨基和羰基,低温炭化时,这些元素保留在基体内部;高温处理时,这些元素因高温而随即脱离,在球的内外空间能留下的是由蛋白烧结后得到的硬碳,而坚硬的碳周围具有大量凹坑和还没有被贯通的孔道。加之 KOH 的活化作用,得到具有大量凹坑和内部通道的多孔碳球明胶基多孔碳球。不同

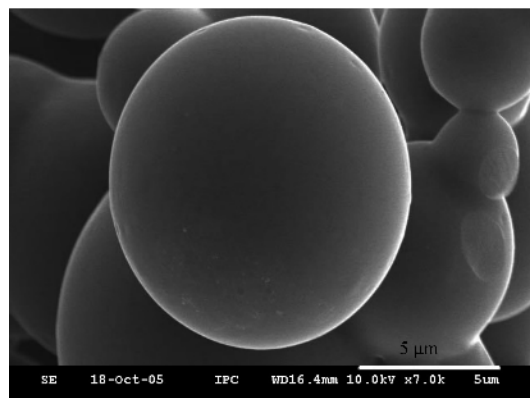


图 1 明胶微球经炭化后的明胶基碳球

Fig.1 SEM micrograph of the carbon beads prepared by direct carbonization of the gelatin spheres.

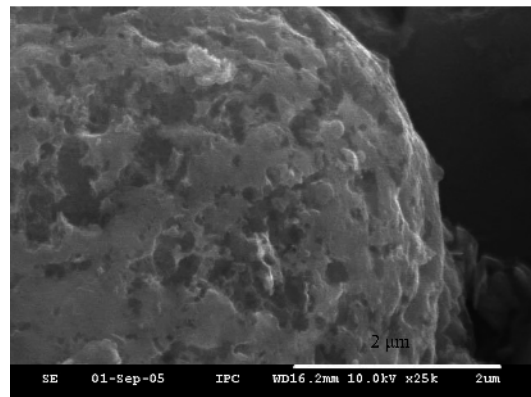


图 2 明胶基多孔碳球表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the porous carbon beads prepared by KOH activation of the carbon beads

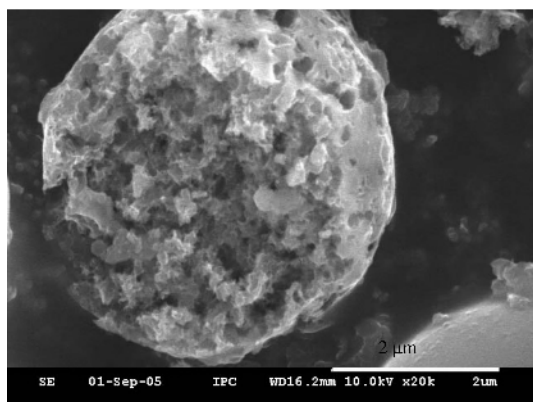


图 3 明胶基多孔碳球内部形貌

Fig.3 Internal morphology of the porous carbon beads prepared by KOH activation of the carbon beads

的活化温度对比表面积和孔径分布的影响也很大。

图 4 是明胶基多孔碳球比表面积随活化温度的变化曲线。曲线的变化趋势显示,温度对样品的比表面积影响是很大的。活化温度为 800 °C 时,得到样品的比表面积最大,达到 $1041 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;在 750 °C 的温度下活化,得到样品的比表面积最小,只有 $758 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;从趋势看,当温度超过 850 °C 升至 900 °C 时,比表面积降至 $905 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可以推论,即使活化的温度再提高,而得到的比表面积也不可能超过 $1041 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

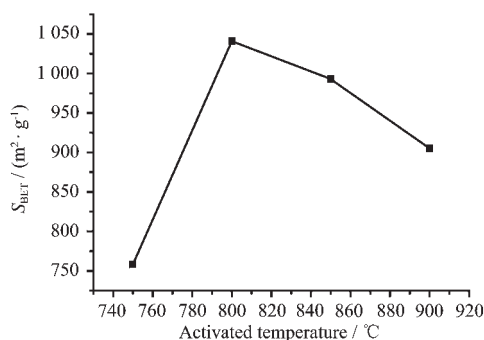


图 4 明胶基多孔碳球比表面积随活化温度变化曲线

Fig.4 S_{BET} of Gelatin based carbon bead with different activation temperature

(具体的数值可以参看 2.2)。因此活化的最佳温度是 800 °C, 活化温度的控制对于材料的比表面积的大小至关重要。

2.2 明胶基多孔碳球物理性质

碳材料作为超级电容器的电极材料,其孔径及内部结构至关重要。碳材料孔径分布对于碳基双电层电容器双电层的建立起到重要的影响^[8-10]。根据 IUPAC 规定,孔径主要分为 3 组:微孔(<2 nm),中孔(2~50 nm)以及大于 50 nm 的大孔径。在本研究中,样品 BET 比表面积在 77.4 K (AS-6B)通过 N_2 吸附等温线来测定,利用 BJH 方法得到总孔容(V_{total})和孔大小分布,利用 t -plot 方法得到微孔体积(V_{micro})和比表面积。表 1 列举了 4 个样品 GBC-1, GBC-2, GBC-3, GBC-4 物性的详细内容。从表中数据我们可以看出 GBC-1, GBC-2 样品的中孔占有很大的优势,并且它们的比表面积比较高,尤其 GBC-1 的中孔体积占总体积的 88%。而 GBC-3, GBC-4 样品的微孔体积占相当大的比例。图 5 是 GBC-1, GBC-2, GBC-3, GBC-4 孔径分布情况。

我们对每种电极材料进行了比电容测试,测试结果列于表 1 中,根据表 1 中的一系列数据,优选了 GBC-1 电极材料,认为其是最佳的电极材料。以下的研究将围绕 GBC-1 展开。

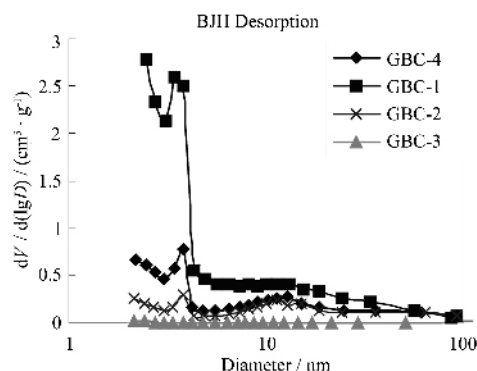


图 5 GBC-1, GBC-2, GBC-3, GBC-4 孔径分布

Fig.5 Pore size distribution of GBC-1, GBC-2, GBC-3, GBC-4.

表 1 样品物理性质

Table 1 Properties of samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)			$V_{\text{micro}} / V_{\text{meso}}$	D / nm	Capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
		V_{total}	V_{micro}	V_{meso}			
GBC-1	1041	0.814	0.095	0.741 9	0.132	2.8	119.8
GBC-2	1006	0.716	0.144	0.527	0.252	3.8	112
GBC-3	905	0.104	0.095	0.009	—	4.98	105
GBC-4	758	0.528	0.306	0.222	1.378	7.6	96

GBC-1: activation at 800 °C for 1 h, GBC-2: activation at 850 °C for 1 h, GBC-3: activation at 900 °C for 1 h, GBC-4: activation at 750 °C for 1 h.

2.3 恒流充放电测试

图 6 为明胶基多孔碳球电容器在电流密度为 $2.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的恒流充放电曲线。充放电曲线中电压与时间的线形关系说明明胶基多孔碳球电容器具有典型的电容器特性。根据(1)式计算得到明胶基多孔碳球电容器的单电极比电容为 $119.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在充放电过程中, 充电和放电开始瞬间出现的电压突升和突降是由电容器内阻所引起的。我们由(2)式可得

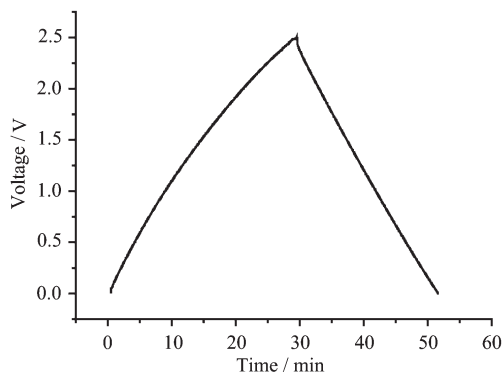


图 6 明胶基碳球超级电容器的单个循环充放电曲线

Fig.6 Single-cycle galvanostatic charge/discharge of gelatin-based carbon beads super-capacitor

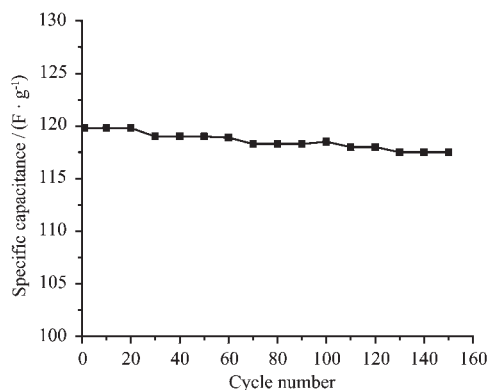


图 7 比电容随循环次数的变化曲线

Fig.7 Cycle-life of gelatin-based carbon beads super-capacitor

到电容器的等效串连电阻约为 2Ω , 考虑到电极的面积为 1.54 cm^2 , 该内阻可以说是小的。图 7 是明胶基多孔碳球电容器单电极比电容随循环次数的变化曲线, 表明此电容器在循环 150 次的时候, 比电容仍保持着相对稳定的状态, 效率可达 99%。

对于明胶基多孔碳球作为电极材料的性能研究, 我们还在进行中。

3 结 论

以明胶微球为原料, 经过固化、炭化、KOH 活化制备了一种新型的电极材料明胶基多孔碳球。研究了活化温度对明胶基多孔碳球比表面和孔径分布的影响, 确定了活化的最佳温度: $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下得到比表面积为 $1041 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均孔径为 3.8 nm 的多孔碳球。以此材料作为电容器的电极材料在有机电解液中的比电容达到 $119.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且有着较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Mastragostino M, Arbizzani C, Paraventi R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(2):407~412
- [2] Alonso A, Ruiz V, Blanco C, et al. *Carbon*, **2006**, **44**:441~446
- [3] Wu Feng-Chin, Tseng Ru-Ling, Hu Chi-Chang, et al. *Power Sources*, **2005**, **144**:302~309
- [4] Ktz R, Carlen M. *J. Electrochimica Acta*, **2000**, **45**:2483~2498
- [5] Nomoto S, Nakata H, Yoshioka K, et al. *Power Sources*, **2001**, **97~98**:807~811
- [6] Hu Z, Srinivasan M P. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, **27**:11~18
- [7] Qu Deyang, Shi Hang. *J. Power Sources*, **1998**, **74**:99~107
- [8] Burke A. *J. Power Sources*, **2000**, **91**:37~50
- [9] Chan Kim. *Power Sources*, **2005**, **142**:382~388
- [10] WANG Gui-Xin(王贵欣), ZHAI Mei-Zhen(翟美臻), ZHOU Gu-Min(周固民). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(4):369~372