

氯化锌活化对炭气凝胶微球的结构与电化学性能的影响

刘 宁

(广东药学院医药化工学院, 中山 528458)

摘要: 对炭气凝胶微球在高温下进行氯化锌活化改性, 并用于制作超级电容器的电极。采用扫描电镜、 N_2 物理吸附-脱附等对炭气凝胶微球的形貌结构进行表征, 采用循环伏安、恒流充放电等测定了材料的电化学性能。结果表明, 氯化锌活化有效地改善了炭气凝胶微球的孔结构, 通过增加炭气凝胶微球的微孔面积和体积, 提高了材料的比表面积和孔隙率。经过氯化锌活化, 炭气凝胶微球的电化学性能也随之得到提高, 电阻明显减小, 比电容提高了 2 倍以上。

关键词: 炭气凝胶微球; 氯化锌活化; 结构; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0551-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.123

Influence of $ZnCl_2$ Activation on Structure and Electrochemical Performance of Carbon Aerogel Spheres

LIU Ning

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan, Guangdong 528458, China)

Abstract: Carbon aerogel spheres were activated by zinc chloride ($ZnCl_2$), and the activated products were made into the electrodes of supercapacitor. The pore structure of carbon aerogel spheres was investigated by SEM and N_2 adsorption. The electrochemical properties were tested by cyclic voltammetry (CV), AC impedance and constant current charge/discharge methods. The experimental results showed that the pore structure of carbon aerogel spheres was improved after $ZnCl_2$ activation, then the surface area and porosity were increased through the increasing of micropore surface area and volume. Consequently the capacitance properties of the prepared electrodes were enhanced, the resistance decreased and the capacitance were increased twice.

Key words: carbon aerogel sphere; $ZnCl_2$ activation; structure; electrochemical performance; supercapacitor

0 引 言

超级电容器^[1-2]是一种介于蓄电池和常规电容器之间的新型储能设备及器件, 它具有比常规电容器更大的比能量, 比蓄电池更大的比功率和循环使用寿命, 近年来受到广泛的关注, 有希望应用于数字通讯设备、电动汽车等领域。目前超级电容器的电极主要由多孔炭材料制得, 使用较多的是活性炭粉^[3]、炭纳米管^[4]、有序介孔炭^[5]、炭气凝胶^[6-9]等。

炭气凝胶微球(CA spheres)^[10-11]是近年来开发的新型炭气凝胶产品, 采用乳液或悬浮聚合的方法制备, 所得产品呈规则圆球状。其内部结构与传统方法合成的炭气凝胶结构基本一致, 具有较高的比表面积与孔隙率, 并表现出较好的导电性, 使其成为超级电容器可能的电极材料。

活化是丰富材料内部空隙结构的有效方法^[6-9], 主要分为物理活化和化学活化。物理活化是用水蒸气^[12-13]、二氧化碳^[14-15]等为氧化介质使材料中的无序

收稿日期: 2012-10-31。收修改稿日期: 2012-12-07。

新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室课题(No.0110106), 广东省中医药局科研项目(No.2010416)资助项目。

E-mail: gyliuning@163.com

碳部分被氧化刻蚀成孔,化学活化是采用化学物质如金属氯化物^[16-18]、酸^[18-19]、碱^[20-21]等浸泡材料,然后在高温下同时炭化活化造孔。与物理活化相比,化学活化更有利于丰富材料的微孔从而提高材料的比表面积。最近, Wang 等^[22]和 Chmiola 等^[23]的工作表明微孔对于提高电极材料的比电容值非常重要,即对提高电容器的能量密度非常重要,这一结论提醒我们在改善电极材料的结构时需要有意地引入微孔。在化学活化中,氯化锌是一种常见的活化剂。与其他方法相比,氯化锌的优点^[15-16]是表面张力较小,有利于改善炭气凝胶微球与活化剂之间的浸润程度,同时在活化过程中所生成的碳的基本微晶较小,产率较高。

就目前我们所掌握的文献来看,针对炭气凝胶微球的活化改性的研究还没有开展起来。为提高炭气凝胶微球在电极材料方面的应用前景,改善炭气凝胶微球的微观孔结构尤其是微孔面积与孔容,本文拟将氯化锌活化技术引入炭气凝胶微球的制备过程,探讨氯化锌活化对炭气凝胶微球孔结构的影响。并将活化前后的产品制作为超级电容器的电极材料,研究活化对材料电化学性能的影响,探讨将炭气凝胶微球应用于电极材料的可能性与优越性。

1 实验部分

1.1 气凝胶微球的活化

将自制的气凝胶微球(气凝胶微球的合成方法请见文献^[10-11])按 50 mL·g⁻¹ 的比例浸泡于浓度为 35% 的 ZnCl₂ 溶液中,30 °C 下振荡 24 h。过滤,100 °C 下干燥 12 h。干燥后的样品在氮气保护下,900 °C 下分别活化 1 h 和 3 h。

1.2 活化后的炭气凝胶微球的结构表征

将活化前后的炭气凝胶微球贴于样品台上镀铂金,采用 JSM-6330F 型扫描电镜观察微球的微观孔结构。采用 VHX-1000c 超景深三维显微系统观察活化后的炭气凝胶微球的表面形貌。

采用 ASAP2010 吸附仪测定样品的比表面积并分析孔径结构。利用 BET 方法计算比表面积 S_{BET} , 用 t -plot 法计算微孔表面积 S_{mic} 和微孔体积 V_{mic} , 由 BJH 理论计算中孔的孔容 V_{BH} 和中孔表面积 S_{BH} 。按照 DFT 理论分析样品的孔径分布。

1.3 炭气凝胶微球电极的制备

将活化前后的炭气凝胶微球粉末与聚四氟乙烯按 93:7 的质量比混合,加入少量电解液搅拌成膏

状,均匀涂抹在泡沫镍上,制成药 2 cm×1 cm 的长方形电极,每片电极上的炭气凝胶的质量约为 15mg。电解液为 30% KOH 溶液。

1.4 电化学测量与比电容的计算

循环伏安(CV)、恒流充放与交流阻抗(EIS)均由 IM6E 型电化学工作站测定。循环伏安与交流阻抗采用三电极体系,以 Ag/AgCl 电极为参比电极、光滑的 Pt 片为辅助电极,30% 的 KOH 水溶液为电解液。CV 法的扫描速度为 50 mV·s⁻¹,EIS 法的测试频率范围为 10 kHz~100 mHz,电位控制±5 mV。

恒流充放法采用双电极体系制备模拟电容,电流控制为 1 mA·cm⁻²。

对电容器电容量的计算采用公式:

$$C=Q/V$$

$$C=\int (i/V_c)dt$$

式中: i 为充电电流; V_c 为电容器两端的电压; t 为电容器两端电压由 0→ V_c 时所用的时间。以上数据的 V_c 均约为 1 V。

比电容 $C(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 按右边公式计算:

$$C=\frac{4it}{V_c m}$$

式中比电容是在 2 mA 的充电电流下测量并计算得到; m 为炭气凝胶微球的质量。

2 结果与讨论

2.1 活化对炭气凝胶微球的结构的影响

为了表征炭气凝胶微球在氯化锌活化前后的形貌变化,本文分别采用超景深三维显微镜与扫描电镜观察材料的外观形貌与微观结构。如图 1 的三维图片所示,经氯化锌活化后,炭气凝胶微球仍能保持规则的球状外观,球径分布在 50~200 μm 之间,与活化前基本一致。氯化锌活化也未破坏炭气凝胶微球的纳米孔隙形貌,如图 2 的扫描电镜图显示,活化前后纳米粒子均呈葡萄状堆叠。然而从电镜照片(图 2b)也可发现,与活化前相比(图 2a),氯化锌活化后纳米粒子堆积得更为紧密,表明其微观孔隙更多以小型孔洞如微孔为主。

为了进一步探讨氯化锌活化对炭气凝胶微球孔结构的影响,我们用氮吸附法分别表征了活化前后的炭气凝胶微球的孔结构参数。氯化锌活化 1 h 的样品标记为 ZnCl₂-1 h,氯化锌活化 3 h 的样品为 ZnCl₂-3 h,未被活化的原始样品标记为 Original。从

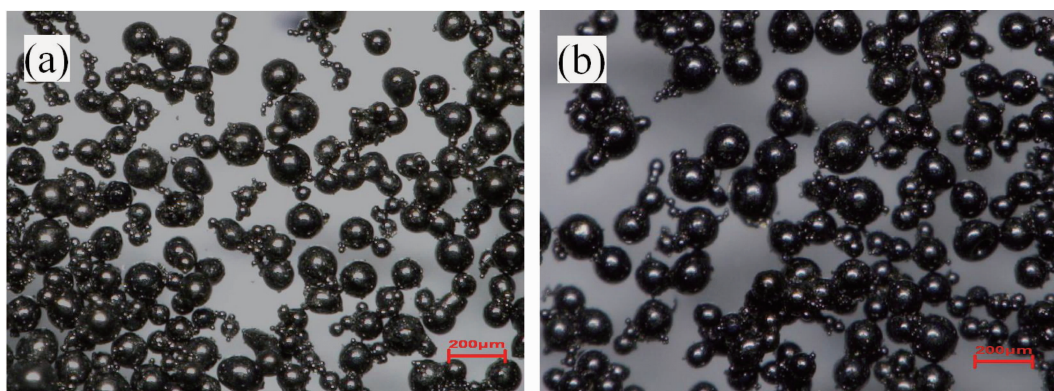
(a) Unactivated sample; (b) ZnCl_2 activated sample

图1 活化前后炭气凝胶微球的外观形貌

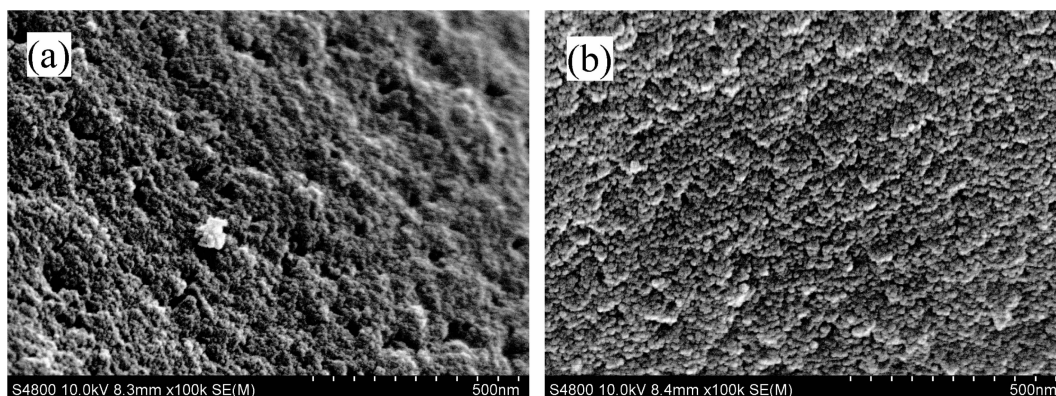
Fig.1 Surface morphology of the CA spheres before and after ZnCl_2 activation(a) Unactivated sample; (b) ZnCl_2 activated sample

图2 活化前后炭气凝胶微球的电镜照片

Fig.2 SEM images of the CA spheres before and after ZnCl_2 activation

图3的氮吸附等温线可以看出,随着氯化锌活化时间的延长,低压区域的曲线有升高趋势,而高压区域的滞后回线形状没有太大变化。反映出氯化锌活化提高了炭气凝胶微球的微孔含量,但是对其中孔的破坏作用不大。

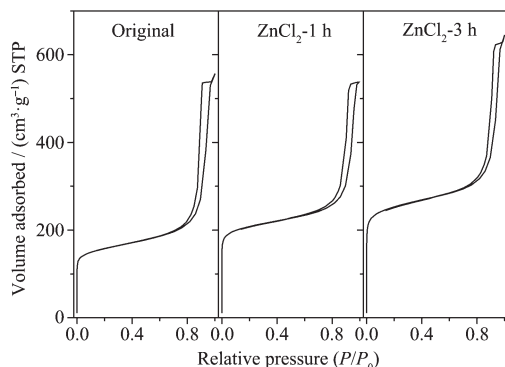


图3 氯化锌活化前后炭气凝胶微球的氮吸附等温线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of the CA spheres before and after ZnCl_2 activation

表1所列的详细孔结构参数进一步说明了这个问题。如表1所示,氯化锌活化明显提高了炭气凝胶微球的BET比表面积(S_{BET}),而且随着活化时间的延长, S_{BET} 也有增大的趋势。BET比表面积的变化主要源于微孔面积(S_{micro})与体积(V_{micro})的变化。随着活化时间的延长,炭气凝胶微球的微孔面积和体积均有明显增加。这与电镜照片(图2)所反映的情况一致。然而,材料中孔面积(S_{BjH})和体积(V_{BjH})的变化则与上述情况有所不同。随着活化时间的延长,中孔面积和体积的变化不大。样品的孔径分布情况也证明了上述变化。如图4所示,随着活化时间的延长,材料的微孔体积与孔径分布变宽,大微孔(大于1 nm)不断增多,然而材料中孔孔径和孔体积变化不大。

按照Lewis酸碱理论,氯化锌属于酸,酸在活化过程中通过与含氧官能团相互作用促进脱水和脱氢作用,导致碳残链的进一步芳构化从而形成孔结

表 1 氯化锌活化前后炭气凝胶微球孔结构的变化

Table 1 Pore structure changes of the CA spheres before and after ZnCl_2 activation

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BHI}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{BHI}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Original	534	348	199	0.16	0.69
ZnCl_2 -1 h	700	506	194	0.24	0.60
ZnCl_2 -3 h	852	605	242	0.28	0.72

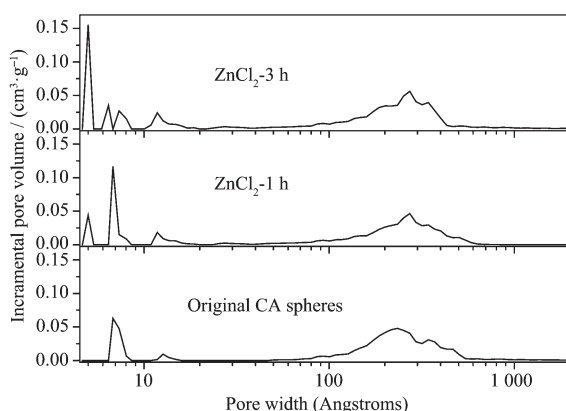


图 4 氯化锌活化前后炭气凝胶微球的孔径分布

Fig.4 Pore size distribution of the CA spheres before and after ZnCl_2 activation

构^[24-25]。炭气凝胶微球是由多孔酚醛树脂炭化而来的,其骨架中含有大量的含氧官能团(酚羟基)。这些含氧官能团在活化过程中,与氯化锌相遇而相互作用,并在氯化锌的催化下,脱氢和脱水,使得原料中的氢和氧以水蒸气的形式放出,从而在材料内部刻蚀出多孔性结构。同时氯化锌表面张力小,在活化前能够更充分地进入材料内部,相应也能够提供更多的刻蚀点,从而产生更多的多孔性结构。经氯化锌活化后,炭气凝胶微球的微孔增多,导致比表面积的提高。随着活化时间的延长,微孔与比表面积也表现出增长的趋势。然而氯化锌对炭气凝胶微球的活化比较温和,刻蚀程度较轻,对中孔的破坏不大。随着活化时间的延长,小孔不断被刻蚀成更大的孔,因此活化 3 h 后的中孔孔容与面积也比活化 1 h 的样品有所增加。

2.2 活化对炭气凝胶微球的电化学性能的影响

氯化锌活化改善了炭气凝胶微球的孔结构,随着孔结构的改变,材料的性能也将随之变化。为了阐述活化对炭气凝胶微球的性能的影响,我们将经氯化锌活化后的炭气凝胶微球制成超级电容器的电极材料,利用循环伏安法、恒流充放电法和交流阻抗法对其电化学性能进行了研究。

图 5 是活化前后炭气凝胶微球电极的恒流充

放电曲线。由图可知,与活化前相比,不论是氯化锌 1 h 活化还是 3 h 活化,活化样品的充放电曲线均更近似直线,更趋于理想电容器的充放电曲线,电压降也比活化前有所减小。而且 1 h 活化和 3 h 活化的恒流充放特性基本一致。

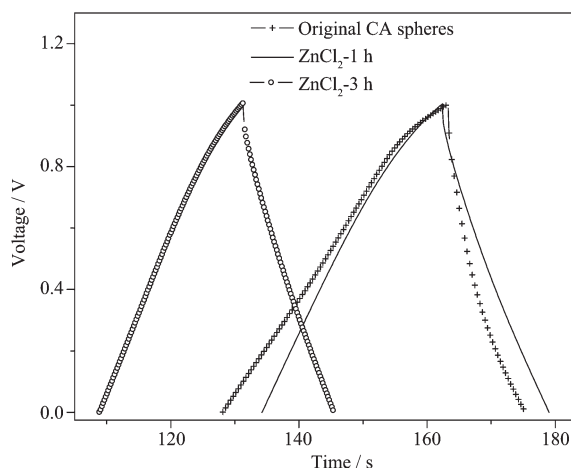


图 5 氯化锌活化前后炭气凝胶微球电极的恒流充放电特性图

Fig.5 Galvanostatic charge/discharge of the electrodes made from the CA spheres before and after ZnCl_2 activation

利用恒流充放电法和交流阻抗法,计算不同的炭气凝胶微球电极在 2 mA 下的比电容和 48 Hz 下的电阻,如图 6 所示。经过氯化锌活化后,炭气凝胶微球的比电容(C)明显提高,经过 3 h 的氯化锌活化后,比电容最高可达 $217 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 6 的数据还表明,氯化锌活化还有利于降低材料的电阻(ESR)。结合图 5 与图 6 可以发现,活化不仅可以改善炭气凝胶微球的孔结构,更有利于提高材料的电化学性能。随着活化时间的延长,氯化锌活化产生更多的微孔,也更利于比电容的提高。

电极的循环伏安特性图直观地反映了上述变化。如图 7 所示,经氯化锌活化后,电极的循环伏安曲线所包围的面积比活化前显著增大,反映出材料的电容量的提高。随着活化时间的延长,电容量有增大的趋势。说明随着活化程度的提高,氯化锌对炭气凝胶微球的刻蚀率越高,更容易产生微观空

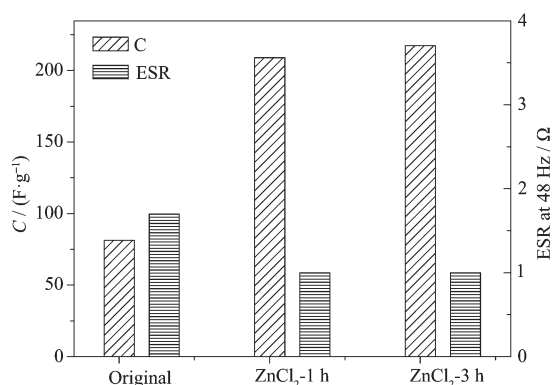


图6 氯化锌活化时间对电化学性能的影响

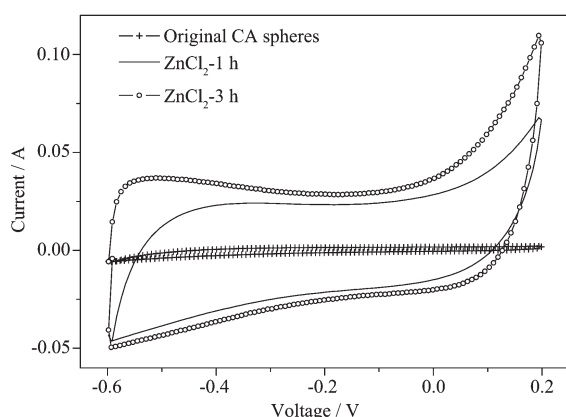
Fig.6 Influence of ZnCl₂ activation time on the electrochemical performance of the electrodes made from CA spheres

图7 氯化锌活化前后炭气凝胶微球电极的循环伏安特性

Fig.7 Voltammetry characteristics of the electrodes made from the CA spheres before and after ZnCl₂ activation

隙,更利于能量的储存。同时还可以观察到经氯化锌活化后,循环伏安曲线在垂直方向的部分近乎竖直,说明此时的电阻比活化前减小,与图6反映的情况一致。

交流阻抗特性图(见图8)进一步证实了活化前后电阻的变化。在低频率下,未活化的炭气凝胶微球电极的阻抗曲线斜率较小,不符合理想电容的特征,反映此时电荷不是完全进入电极的孔,电解液对电极的浸润性差,很难进入材料中较小的孔内,表现为电极的内阻较大。活化后,材料阻抗曲线的低频部分斜率很大,近似竖直线,接近理想电容行为,说明材料经活化,电解液对电极浸润性好,产生了很多微孔,同时可能使很多原来的封闭的孔隙与外界相通,从而使得电子传输速度增加,宏观表现为电阻的减小。随着活化时间的增加,有更多的中

孔产生,从而为电子的进出提供更快捷的通道,因此3 h活化的低频部分斜率更大,更趋向于理想电容行为。

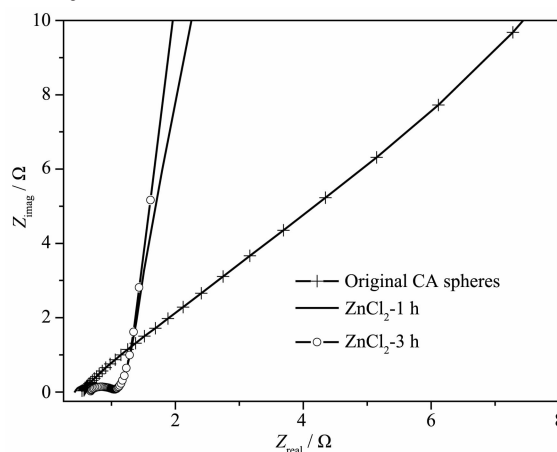


图8 氯化锌活化前后炭气凝胶微球电极的阻抗曲线

Fig.8 Nyquist diagrams of the electrodes made from the CA spheres before and after ZnCl₂ activation

结合炭气凝胶微球的结构与电化学性能在活化前后的变化,反映出氯化锌活化通过化学刻蚀成孔,增加了炭气凝胶微球的微孔面积与体积,从而增加了能量储存的空间,提高了材料的电容量;同时氯化锌活化的浸润效果优异,加强了孔隙与外界空间的连通,加快了电子传输的速度,降低了电阻。随着活化时间的增加,氯化锌活化产生更多的微孔,导致3 h活化的炭气凝胶微球的比电容比1 h活化的更高。同时活化时间的延长也导致更多的中孔产生,从而为电子的进出提供更快捷的通道,材料的电阻也更趋向于理想电容行为。

3 结 论

氯化锌活化有效地改善了炭气凝胶微球的孔结构,提高了材料的比表面积和孔隙率。其主要作用是通过化学刻蚀和良好的浸润效果,增加炭气凝胶微球的微孔面积和体积,但对材料的中孔面积与体积影响不大。随着孔结构的改善,炭气凝胶微球的电化学性能也进一步提高。经过氯化锌活化,不仅炭气凝胶微球电极的电阻明显减小,电容量还提高了2倍以上,最高可达217 F·g⁻¹。经氯化锌活化而增加的微孔面积和体积,为电化学能量的储存提供了大量空间,从而促使了电容量的提高。氯化锌活化没有破坏炭气凝胶微球的中孔,同时还通过良好的浸润效果加强了微观孔隙与外界空间的连通,加快了电子传输的速度,降低了电阻。随着活化时间的增加,炭

气凝胶微球的电化学性能也进一步改善。

参考文献:

- [1] Jurewicz K, Vix-Guterl C, Frackowiak E, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, **65**(2/3):287-293
- [2] Raymundo-Pinero E, Leroux F, Beguin F. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**(14):1877-1882
- [3] Obreja V V N. *Physica E*, **2008**, **40**(7):2596-2605
- [4] Dong B, He B L, Xu C L, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, **143**(1-3):7-13
- [5] SI Wei-Jiang(司维江), SUN Feng-Jiang(孙丰江), YUAN Xun(袁勋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(2):219-225
- [6] Hanzawa Y, Kaneko K, Pekala R W, et al. *Langmuir*, **1996**, **12**(26):6167-6169
- [7] Wu D C, Fu R W, Dresselhaus M S, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(4):675-681
- [8] Zhu Y D, Hu H Q, Li W C, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **162**(1):738-742
- [9] Wu D C, Sun Z Q, Fu R W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, **99**(5):2263-2267
- [10] Liu N, Zhang S T, Fu R W, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(12):2430-2436
- [11] Liu N, Zhang S T, Fu R W, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, **104**(5):2849-2855
- [12] ZHANG Wen-Feng(张文峰), CAO Gao-Ping(曹高萍), DING Yu-Zhen(丁玉珍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):698-702
- [13] LIU Chun-Ling(刘春玲), WEN Yue-Hua(文越华), CHENG Jie(程杰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(7):786-791
- [14] Maciá-Agulló J A, Moore B C, Cazorla-Amorós D, et al. *Carbon*, **2004**, **42**(7):1367-1370
- [15] XU Bing(徐斌), WU Feng(吴峰), CAO Gao-Ping(曹高萍), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2006**, **21**(1):14-18
- [16] ZHOU De-Feng(周德凤), ZHAO Yan-Ling(赵艳玲), MA Yue(马越), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(14):1333-1338
- [17] Yue Z R, Christian L M, James E. *Carbon*, **2002**, **40**(8):1181-1191
- [18] Liou T H. *Chem. Eng. J.*, **2010**, **158**(2):129-142
- [19] Jagtoyen M, Derbyshire F. *Carbon*, **1998**, **36**(7-8):1085-1097
- [20] XIE Chun-Lin(谢春林), LIU Ying-Liang(刘应亮), SUN Li-Xian(孙立贤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(12):2395-2400
- [21] FU Xiao-Ting(付晓亭), JIA Fan(贾凡), LI Wen-Bin(李文斌), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(8):1906-1912
- [22] Wang D W, Li F, Chen Z G, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(22):7195-7200
- [23] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi, Y, et al. *Science*, **2006**, **313**(5794):1760-1763
- [24] Caturla F, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. *Carbon*, **1991**, **29**(7):999-1007
- [25] Ibarra J V, Molinera R, Palacios J M. *Fuel*, **1991**, **70**(6):727-732