

中孔炭的制备及其在超级电容器中的应用

李娜, 王先友, 魏建良, 安红芳, 郑丽萍

(湘潭大学 化学化工学院, 湖南 湘潭, 411105)

摘要: 以中孔硅分子筛 SBA-15 为模板, 蔗糖为炭源, 炭化温度为 700 °C 制备中孔炭材料, 利用透射电镜(TEM)和 N₂ 吸脱附等温线表征该材料的结构与形貌。以中孔炭材料为超级电容器的电极材料, 组装成扣式电容器进行循环伏安、恒流充放电、交流阻抗、漏电流、自放电、循环寿命等电化学测试。结果表明: 样品孔结构呈二维六角有序分布; 该样品的孔体积为 1.88 cm³/g, 比表面积为 1 394 m²/g, 具有典型的中孔结构和集中的中孔分布, 它的最可几孔径为 3.4 nm; 制备的中孔炭作电极材料组装的超级电容器有良好的电化学性能, 在 500 mA/g 的充放电电流密度下, 循环 10 000 次的平均比电容高达 95 F/g, 比容量波动范围仅为-4%~4%。

关键词: 中孔炭; 电极材料; 超级电容器; 比电容

中图分类号: TB383; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)03-0601-07

Template synthesis of mesoporous carbon and its application in supercapacitors

LI Na, WANG Xian-you, WEI Jian-liang, AN Hong-fang, ZHENG Li-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The templated mesoporous carbon(TMC) was prepared using SBA-15 as a template and sucrose as a carbon source at 700 °C carbonized temperature. The structure and morphology of mesoporous carbon were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and N₂ adsorption-desorption isotherm. The electrochemical properties of mesoporous carbon which was used as the active material of coin supercapacitor were studied by cyclic voltammetry, constant current charge-discharge, electrochemical impedance spectroscopy, leakage current, self-discharge, and cycle life measurements. The results show that the sample possesses two-dimensional (2-D) hexagonally ordered mesoporous structure, and the pore volume of the sample is 1.88 cm³/g, the specific surface area is 1 394 m²/g; it possesses mesoporous structure and narrow pore size distribution, the average pore size is 3.4 nm. The supercapacitor has good electrochemical performance, the specific capacitance is 95 F/g at a charge/discharge current density of 500 mA/g after 10 000 cycles, and specific capacitance fluctuates between -4% and 4%.

Key words: mesoporous carbon; active material; supercapacitor; specific capacitance

超级电容器是 20 世纪 80 年代以来新能源领域研究和开发的热点, 它具有充放电时间短、循环寿命长、能量密度相对高、功率密度高等优点^[1-4], 在启动电源、脉冲电源等方面有诸多应用, 与其他电池连用, 具备

满足未来电动汽车动力要求的潜力^[5]。影响超级电容器性能的关键在于电极材料^[6], 炭材料因导电导热性好, 抗化学腐蚀性能优良, 热膨胀系数小等特点作为电化学双电层电容器(EDLCs)的电极材料最早引起人

收稿日期: 2008-04-17; 修回日期: 2008-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20475080, 20673092); “十一五”国防基础研究项目(A3720061186)

通信作者: 王先友(1962-), 男, 湖南湘乡人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事超级电容器用中孔炭材料研究; 电话: 0732-8293043; E-mail: wxianyou@yahoo.com

们的重视,并得到广泛应用。而在各种炭材料中,中孔炭材料具有孔道排列规则有序、孔径分布范围窄、比表面积大^[7]等特点而被广泛应用于气体分离、催化剂载体、吸附、色谱分析、超级电容器以及燃料电池等很多方面^[8-12]。特别是由于中孔炭材料孔径在 2~50 nm 之间,相对于微孔和大孔炭材料,形成的双电层电容器比电容最大而备受关注。目前,制备中孔炭材料的方法主要有:催化活化法、共聚混合物炭化法、有机凝胶炭化法和模板法。采用前 3 种方法制备的中孔炭材料孔径分布不均匀且尺寸难以控制,而采用模板法则克服了这一不足,为各种中孔炭材料的孔径可控和定向合成开辟了一条新的途径^[13]。到目前为止,采用的模板主要有 SBA-15, MCM-41, MCM-48, HMS 和 MSU-H, 其中 SBA-15 由于合成相对容易,且以此为模板合成的中孔炭能很好地保持原有的结构形态,成为制备中孔炭的最佳模板材料^[14-15]。本文作者以自制的 SBA-15 为模板,价格低廉的蔗糖为炭源,炭化温度为 700 °C 制备了中孔炭材料,并以此为超级电容器的电极材料,组装成扣式电容器进行循环伏安、恒流充放电、交流阻抗、漏电流、自放电、循环寿命等电化学测试。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 SBA-15 硅分子筛的制备

将三嵌段共聚物 P123 聚(1, 2-亚乙基二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚-(1, 2-亚乙基二醇)(平均相对分子质量为 5 800)溶解于去离子水和浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中,在磁力搅拌器中于 35 °C 搅拌均匀,然后以 0.2 mL/s 的速度加入正硅酸乙酯(TEOS),形成均相溶液,再加入醋酸,此混合溶液在 40 °C 搅拌 24 h,然后,在聚四氟乙烯容器中 100 °C 搅拌 24 h,将得到的产物过滤,用去离子水洗涤,在 100 °C 干燥,最后在 550 °C 煅烧 24 h,即得 SBA-15 硅分子筛白色粉末。

1.1.2 中孔炭材料的制备

取烘干后的 SBA-15 浸入去离子水、蔗糖和浓硫酸的混合物中,将混合物转入干燥箱内,于 100 °C 保温 6 h,再升温至 160 °C 保温 6 h。为了使蔗糖在介孔硅内得到较好的聚合和炭化效果,加入蔗糖、浓硫酸和去离子水重复上述步骤得聚合物。将聚合物转入石英管式炉中高纯氮气气氛下加热到 700 °C 保温 6 h,使蔗糖完全炭化。将得到的二氧化硅/炭复合材料在

5%的 HF 溶液中除去二氧化硅,洗涤过滤后,在 100 °C 左右干燥即得模板法中孔炭材料 TMC。

1.1.3 电极的制备及模拟电容器的组装

准确称取一定量的中孔炭材料,按质量比为 8:1 的比例与导电石墨混合均匀,再加入适量的粘接剂 PTFE(质量分数为 60%),用无水乙醇调拌成糊状后在超声波仪中震荡 10 min 使其分散均匀,涂敷在直径为 1.5 cm 泡沫镍集流体上制成 TMC 极片。极片在 80 °C 真空干燥 12 h 后,用油压机在压力为 16 MPa 时压制即得扣式电容器用 TMC 电极。将电极、聚丙烯隔膜按电极/隔膜/电极的方式装入到扣式容器内,以 6 mol/L KOH 为电解液封口组装成扣式电容器。本研究中电化学测试均是以扣式电容器进行测试。

1.2 样品的物理及电化学性能测试

a. 用 FEI 公司 Tecnai G2 透射电镜(TEM)观察样品的形貌和微观结构,加速电压为 200 kV。

b. 用美国康塔 Quantachrome 公司 NOVA-e1000 型物理吸附仪,在液氮温度(77.3 K)下,采用氮气静态吸附法进行,测试前样品在 473 K 下脱气 12 h。比表面积 S_{BET} 由 Barrett-Emmett-Teller(BET)法得出;总孔容 V 由相对压力 $p/p_0=0.95$ 时的吸附量转换成液氮体积得出;中孔孔径分布由 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法得出。

c. 用 CHI660A 电化学工作站测试扣式电容器的循环伏安和交流阻抗性能,用新威电池测试系统测试扣式电容器的充放电、漏电流、自放电、循环寿命等电化学性能。

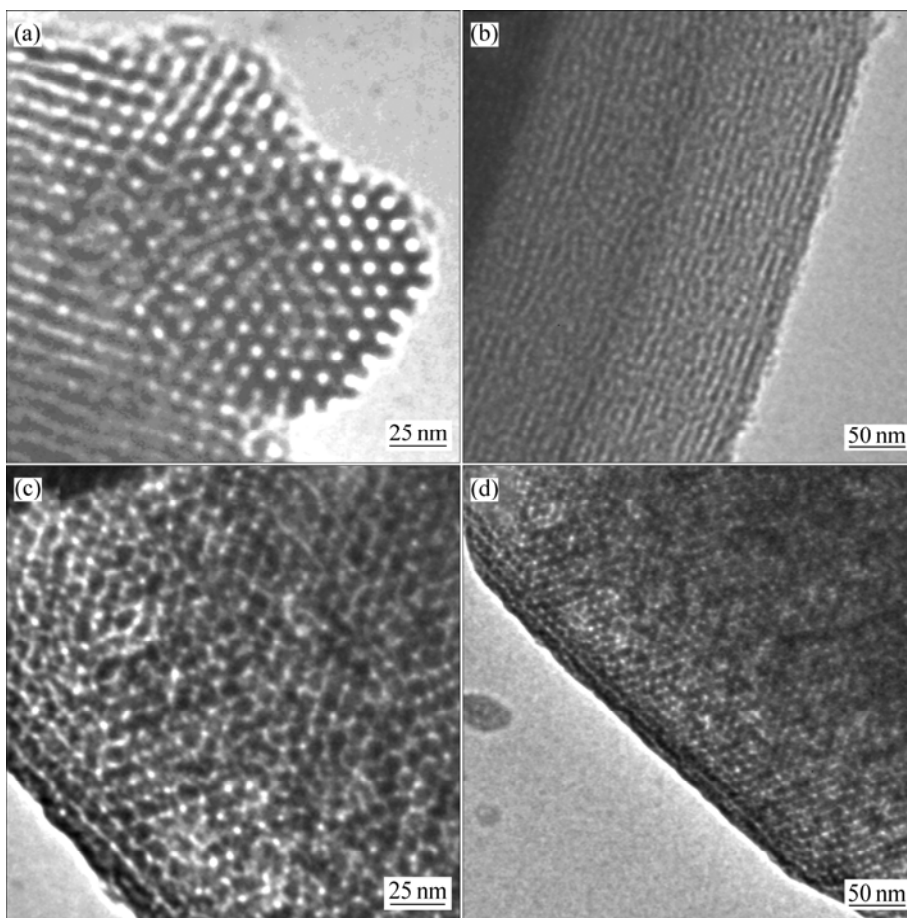
2 结果与讨论

2.1 模板法中孔炭的 TEM 分析

图 1 所示为 SBA-15 和中孔炭材料的 TEM 像。从图 1(a)和 1(b)可以看出, SBA-15 为规则有序的二维六方结构,且孔径分布均匀,孔径大约在 6 nm。由图 1(c)和 1(d)可以看出,以 SBA-15 为模板制备的中孔炭保持了 SBA-15 二维六方孔道的基本形貌,材料的孔结构为空间有序排列,孔洞大小较均匀、规则,呈沟壑状,且沟壑相互连通,有利于电解液的浸润和电解质离子的传输。

2.2 模板法中孔炭的孔结构分析

多孔材料的孔结构和孔径分布直接影响其性能。通常用 BET 方程确定多孔材料的比表面积, BET 方程^[16]为:



(a), (b) SBA-15; (c), (d) TMC

图 1 SBA-15 和 TMC 的 TEM 像

Fig.1 TEM images of SBA-15 and templated mesoporous carbon

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cp}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0)]} \quad (1)$$

式中: n 为吸附量; n_m 为饱和吸附量; p^0 为饱和蒸汽压; p 为吸附压力; C 为常数。

此外, 对于多孔材料的孔径分布, 可由 Barrett, Joyner 和 Halenda 建立的 BJH 方程确定^[17]:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad (2)$$

式中: V_{pn} 为第 n 组孔的孔体积; r_{pn} 为第 n 组孔的孔半径; r_{kn} 为第 n 组孔的 Kelvin 半径; $\Delta t_n / 2$ 为第 n 组孔吸附层厚度的减少量; ΔV_n 为第 n 组孔毛细凝聚物的脱去量; $\Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j$ 为半径大于 r_{pn} 的前面各组孔因吸附层厚度减小导致的吸附质脱去量。该 BJH 方法将相对压力分为 $p_1/p_0, p_2/p_0, \dots$, 相应地将孔分为 1 组, 2 组, \dots 。

图 2(a)所示为用 BET 方法测定的 SBA-15 和中孔

炭材料的吸脱附等温线, 样品均表现为 IV 型等温线特征, 在中孔填充区域的 H2 型滞后环清晰可见, 这说明 SBA-15 和 TMC 均为典型的中孔材料。由式(1)计算 SBA-15 和 TMC 的比表面积为 $823 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1\ 394 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容分别为 $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $1.88 \text{ cm}^3/\text{g}$, 而且 TMC 的孔容明显比 SBA-15 的大。图 2(b)所示为用 BJH 法以等温线的脱附分支为依据计算的样品孔径分布。由图 2(b)可见, SBA-15 和 TMC 的孔径分布比较集中, 其孔隙主要由中孔组成, 最可几孔径分别为 6.6 nm 和 3.4 nm 。

2.3 TMC 电容器的电化学性能测试

2.3.1 TMC 电容器的循环伏安测试

图 3 所示为中孔炭电容器在不同扫描速度的循环伏安曲线。可见, 当扫描速度分别为 $2, 5$ 和 10 mV/s 时, 曲线都显示良好的矩形特征, 呈镜相对称, 表现出典型的双电层电容行为, 无氧化还原峰, 在实验电位范围内具有较好的可逆性; 当扫描速度增加到 50 mV/s 时, 循环伏安曲线偏离矩形形状。这是由于在较小的扫描速度下离子运动速率较慢, 而且电极材料中

活性物质的利用率较高,使得充放电比较完全,因而电容性能较好。随着扫描速度的增加,电极上电流密度增大,电极/电解液界面上的电解液离子浓度急速下降,而电解液中离子扩散传质的速度相对较慢,界面

上的电解液离子数目不能满足电极充电所需的离子数,这样,造成电极上由液相扩散引起的极化增大,并逐渐成为控制步骤。因此,外加电位虽然不断上升,但是,电极上存储电荷没有以相应的速度增加。

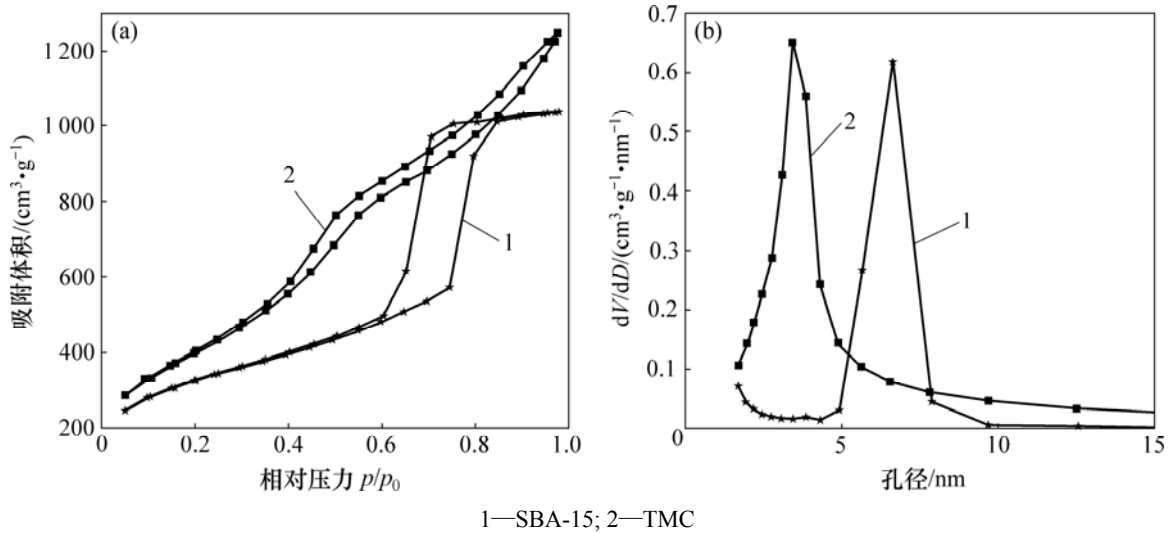
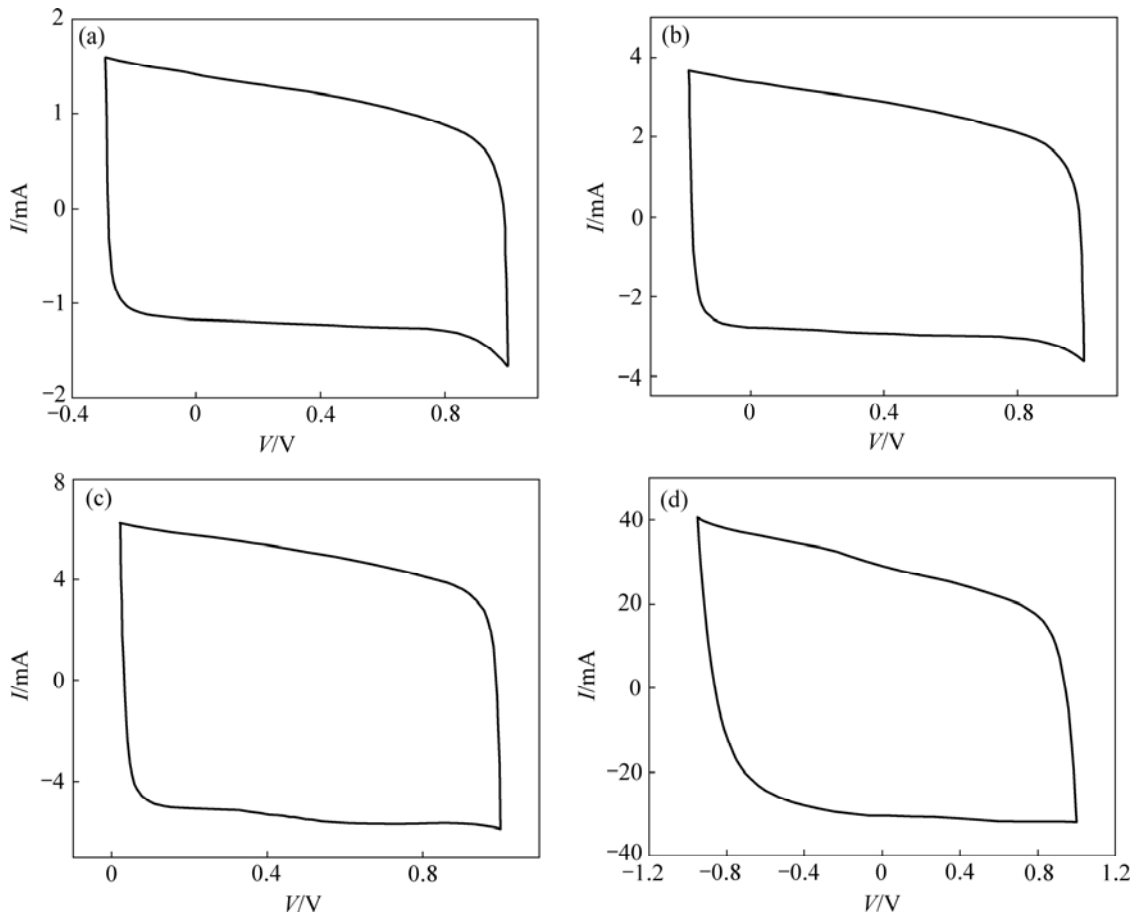


图 2 SBA-15 和 TMC 的氮气吸脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distributions(b) of SBA-15 and TMC



扫描速度/($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): (a) 2; (b) 5; (c) 10; (d) 50

图 3 TMC 电容器不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of TMC supercapacitor at various scanning rates

2.3.2 TMC 电容器的恒流充放电测试

在一定电压区间对扣式电容器进行恒流充放电,通过充放电曲线可知电容的充放电可逆性及电容。图4所示为TMC电容器在6 mol/L KOH中,采用不同电流密度进行充放电所得的充放电曲线。由图4可知,随着电流密度由100 mA/g增大到1 A/g,电容器电压与时间都呈现出典型的三角形对称分布,表现出理想的电化学电容特性,这说明中孔炭材料的电化学性能比较稳定,大电流充放电性能优良。电容器的比容量可根据放电曲线按下式^[18-19]计算:

$$c = \frac{I \times t}{m \times \Delta E} \quad (3)$$

其中: I 为放电电流, A; t 为放电时间, s; m 为单电极活性物质的质量, g; ΔE 为放电电压降, V。

由式(3)可知,当电流密度为100 mA/g时,电容器的比电容最大,达到104 F/g,且充放电曲线更接近对称的三角形。

2.3.3 TMC 电容器的交流阻抗测试

以TMC作活性物质的扣式电容器在6 mol/L

KOH 电解液中的交流阻抗谱如图5所示。其中: Z' 为阻抗实部; Z'' 为阻抗虚部。通常地,对于理想电容器,由于不存在频率效应,相应的Nyquist曲线是1条垂直线;非理想电容器则在高频区存在一段半圆弧,低频区逐渐过渡为1条直线,直线的斜率取决于电极材料的性质。斜率越大,越接近90°,表明材料的电容特征越好。由图5可见,高频区是一段很小的半圆弧,在低频区是1条几乎垂直于实轴的直线,表明TMC作活性物质的扣式电容器具有理想的双电层电容特征。

2.3.4 TMC 电容器的漏电流测试

在理想的电容器加上直流电压时,充电电流随着时间的延长而逐渐下降到零。但是,对于实际的电容器,最后的电流不会降到零,而是降到一恒定电流,这个电流称为电容器的漏电流。漏电流的产生是由于电解液的分解、电解液与TMC的表面官能团发生反应、内阻等共同作用的结果。通常说来,漏电流是衡量超级电容器性能的1个重要指标。图6所示为将TMC作活性物质的扣式电容器的漏电流曲线。可见,当电

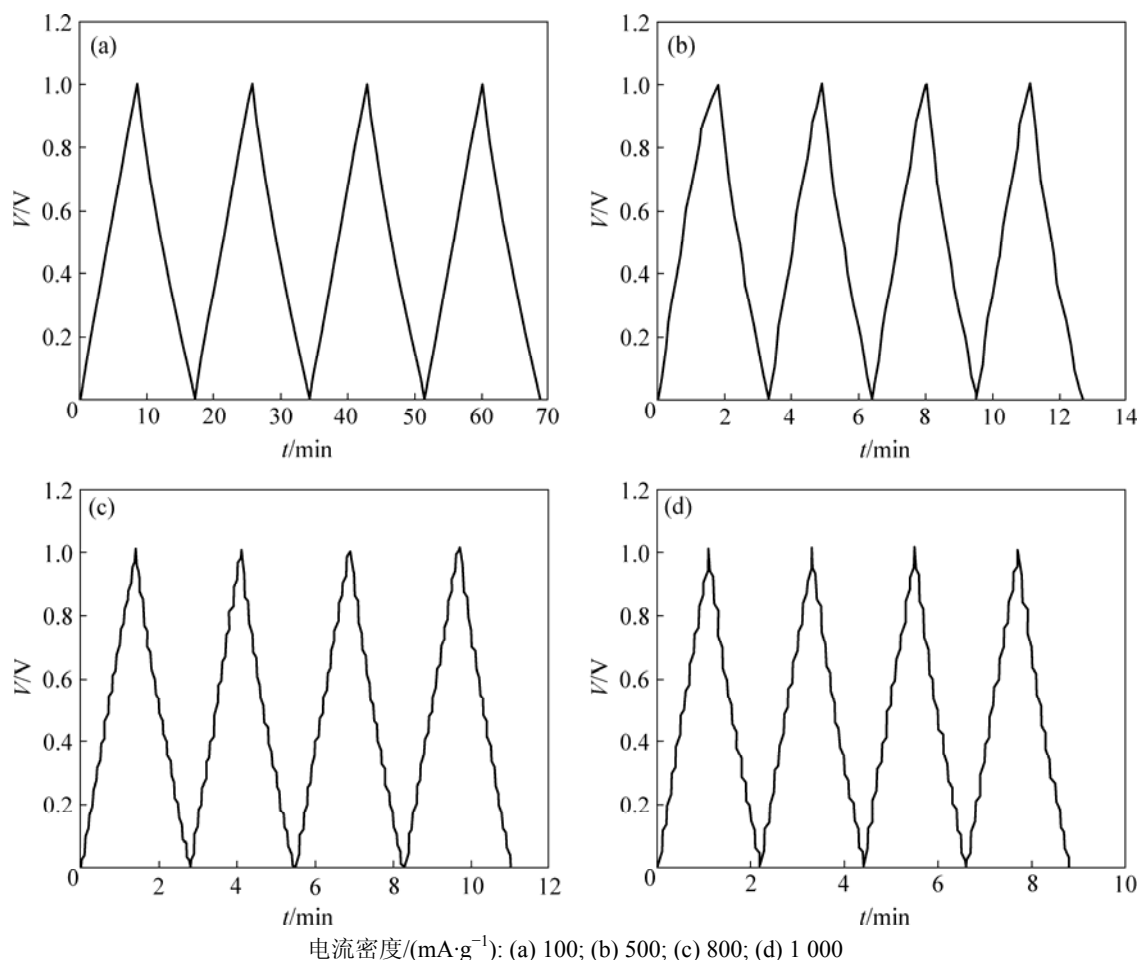


图4 TMC 电容器在不同电流密度下的恒流充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of TMC supercapacitor at different current densities

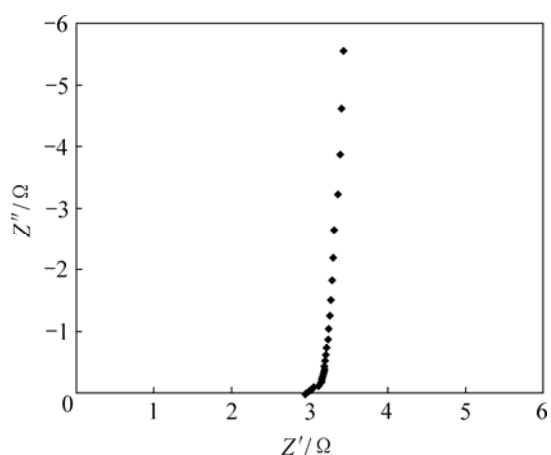


图 5 TMC 电容器的交流阻抗图谱

Fig.5 Nyquist plot of TMC supercapacitor

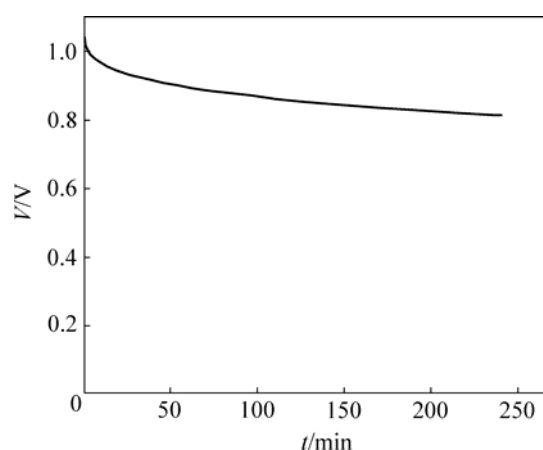


图 7 TMC 电容器的自放电曲线

Fig.7 Self-discharge curve of TMC supercapacitor

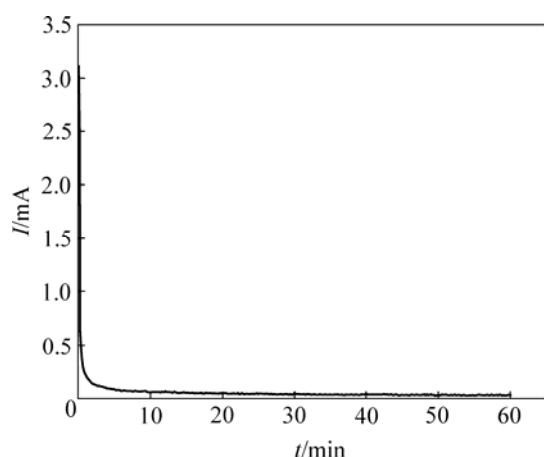


图 6 TMC 电容器的漏电流曲线

Fig.6 Leakage current curve of TMC supercapacitor

容器充电到工作电压 1 V 后, 在恒压状态下, 电流在很短的时间内急剧下降, 随后, 电流随时间缓慢下降并趋于稳定, 60 min 后, 测得漏电流为 0.032 mA, 该结果比 Kierzek 等^[20]报道的用 KOH 处理的多孔活性炭制备的超级电容器漏电流小得多。

2.3.5 TMC 电容器的自放电测试

自放电性质是研究超级电容荷电保持能力的重要指标。自放电行为与该体系的化学和电化学性质、试剂和电解质的纯度以及温度有关。从图 7 可以看出, TMC 电容器初始阶段的电压下降较快, 大约经过 1 h 后, 下降趋势在较长时间内处于平稳状态, 4 h 后电压下降到 0.81 V。Kuo 等^[21]发现, 以 MnFe_2O_4 /活性炭混合物为电极材料制备超级电容器, 在 1 mol/L NaCl 溶液中测试自放电行为, 50 min 后电压下降到 0.42 V 左右, 下降 58%。而本研究的 TMC 电容器在 50 min 后的电压为 0.9 V, 仅下降 18%。因此, 以本研究的 TMC 作活性物质的扣式电容器对电压和能量有更好的保持

能力。

2.3.6 TMC 电容器的循环寿命测试

TMC 作活性物质的扣式电容器的循环寿命测试在新威二次电池测试系统上进行。在工作电压窗口为 0~1 V, 充放电电流密度为 500 mA/g 下将电容器循环 10 000 次, 结果见图 8。由图 8 可知, 扣式电容器的比电容没有明显的改变, 随着循环次数的增加, 有轻微的波动。电容器循环 10 000 次时平均比容量为 95 F/g, 比容量波动范围为-4%~4%, 可以看出, 模板法中孔炭电容器具有较好的循环性能。

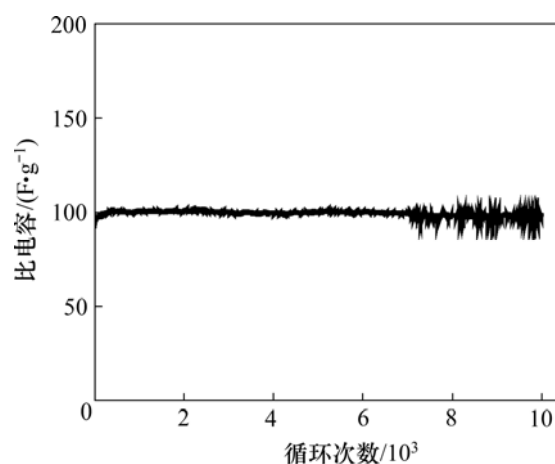


图 8 TMC 电容器在 500 mA/g 电流密度下的循环寿命

Fig.8 Cycle life of TMC supercapacitor at current density of 500 mA/g

3 结 论

a. 采用模板法制备的中孔炭材料, 孔结构呈二维六角有序分布, 样品具有典型的中孔结构和集中的中

孔分布,比表面积为 $1\ 394\ \text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $3.4\ \text{nm}$ 。

b. 以上述中孔炭为电极材料, $6\ \text{mol/L}\ \text{KOH}$ 溶液为电解液组装的扣式电容器具有理想的双电层电容特征,电极具有良好的可逆性。

c. 该电容器充放电循环 $10\ 000$ 次后电容量基本保持不变,且漏电流小($0.032\ \text{mA}$),自放电率低,是优良的超级电容器电极材料。

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): 1539–1548.
- [2] Zheng J P, Jow T R. A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(1): L6–L8.
- [3] Venkat S, John W W. Mathematical modeling of electrochemical capacitors[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1650–1658.
- [4] 李俊, 王先友, 黄庆华. 炭气凝胶的制备及其在超级电容器中的应用[J]. *电源技术*, 2006, 30(7): 555–559.
LI Jun, WANG Xian-you, HUANG Qing-hua. Studies on preparation of carbon aerogels for the application of supercapacitor[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2006, 30(7): 555–559.
- [5] 马军, 郑明森, 董全峰. 超级电容器用纳米二氧化锰的合成及其电化学性能[J]. *电化学*, 2007, 13(3): 233–237.
MA Jun, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng. The synthesis and electrochemical performance of nano- MnO_2 for supercapacitor[J]. *Electrochemistry*, 2007, 13(3): 233–237.
- [6] 赖延清, 卢海, 张治安, 等. 聚苯胺纳米纤维的界面聚合合成及电化学电容行为[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2007, 38(6): 1110–1114.
LAI Yan-qing, LU Hai, ZHANG Zhi-an, et al. Preparation and capacitive performance of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2007, 38(6): 1110–1114.
- [7] 杜丽, 刘军民, 杨旭, 等. 中孔分子筛材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(6): 779–781.
DU Li, LIU Jun-min, YANG Xu, et al. Advances in mesoporous molecular sieves[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(6): 779–781.
- [8] Joo S H, Choi S J, Oh I, et al. Simplified novel synthesis of ordered mesoporous carbon with a bimodal pore system[J]. *Nature*, 2001, 412: 169–172.
- [9] Lee J, Kim J, Lee Y, et al. Simple synthesis of uniform mesoporous carbons with diverse structures from mesostructured polymer/silica nanocomposites[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(17): 3323–3330.
- [10] Yan X X, Deng H X, Huang X H, et al. Mesoporous bioactive glasses: I. Synthesis and structural characterization[J]. *J NonCryst Solids*, 2005, 351(40): 3209–3217.
- [11] Armandi M, Bonelli B, Bottero I. Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media[J]. *Microporous And Mesoporous Materials*, 2007, 103(7): 150–157.
- [12] 李燕峰, 徐慧, 马松山, 等. 单壁碳管直径对电子结构的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2005, 36(1): 44–48.
LI Yan-feng, XU Hui, MA Song-shan, et al. Effect of diameter on electronic structure of openended single wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2005, 36(1): 44–48.
- [13] 邢宝林, 张传祥, 段玉玲, 等. 聚合物共混炭化法制备多孔炭材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 5(S1): 417–420.
XING Bao-lin, ZHANG Chuan-xiang, DUAN Yu-ling, et al. Research progress in porous carbon materials prepared by polymer blend carbonization[J]. *Materials Review*, 2007, 5(S1): 417–420.
- [14] Fuertes A B. Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials[J]. *Micropor and Mesopor Mater*, 2004, 67(2/3): 273–281.
- [15] 宋怀河, 李丽霞, 陈晓红, 等. 有序介孔炭的模板合成进展[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(4): 374–383.
SONG Huai-he, LI Li-xia, CHEN Xiao-hong, et al. The synthesis of ordered mesoporous carbons via a template method[J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(4): 374–383.
- [16] Gregg S, Sing K S W. 吸附、比表面积与孔隙率[M]. 1版. 高径琮. 北京: 化学工业出版社, 1986: 42–47.
Gregg S, Sing K S W. Adsorption, specific surface area and porosity[M]. 1st ed. GAO Jing-cong. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 42–47.
- [17] Banett E P, Joyner L G, Halenda P P, et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substance: I. Computations from nitrogen isotherms[J]. *J Amer Chem Soc*, 1951, 73(1): 373–380.
- [18] 邓梅根, 杨邦朝, 胡永达, 等. 活化和 MnO_2 沉积提高碳纳米管超级电容器的性能[J]. *功能材料*, 2005, 36(3): 408–410.
DENG Mei-gen, YANG Bang-chao, HU Yong-da, et al. Enhanced performance of carbon nanotubes supercapacitors by activation and MnO_2 deposition[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(3): 408–410.
- [19] 孟庆函, 刘玲, 宋怀河, 等. 特定孔径分布活性炭的制备及电容性能研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 228–230.
MENG Qing-han, LIU Ling, SONG Huai-he, et al. Study on preparation and energy storage of activated carbon electrode with special pore size distribution[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(2): 228–230.
- [20] Kierzek K, Frackowiak E, Lota G, et al. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(4): 515–523.
- [21] Kuo S L, Wu N L. Electrochemical characterization on MnFe_2O_4 /carbon black composite aqueous supercapacitors [J]. *Journal of power sources*, 2006, 162(2): 1437–1443.