

文章编号: 1004 - 0609(2005)09 - 1421 - 05

模板法制备超级电容器中孔炭电极材料^①

赵家昌^{1, 2}, 赖春艳^{1, 2}, 戴 扬^{1, 2}, 解晶莹¹

(1. 中国科学院 上海微系统与信息技术研究所 能源科学与技术研究室, 上海 200050;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以硅溶胶为模板剂、以葡萄糖为炭源, 采用模板法制备了超级电容器中孔炭电极材料(SMC)。采用液氮吸附等温线对其孔结构进行了表征, 考察了其在有机非水 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 电解液中的电容特性和倍率性能, 采用交流阻抗法测试了其频率响应特性, 并与商品化微孔活性炭进行了比较。结果表明: 模板法制得的中孔炭的最可几孔径分布集中在 6.3 和 19.0 nm, 呈双峰分布, 与商品化微孔活性炭相比, 由于 SMC 孔径更大而具有更优异的频率响应特性和倍率性能。

关键词: 超级电容器; 中孔炭; 模板法; 孔径分布; 倍率特性

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

Mesoporous carbon as supercapacitor material prepared by template method

ZHAO Jia-chang^{1, 2}, LAI Chun-yan^{1, 2}, DAI Yang^{1, 2}, XIE Jing-ying¹

(1. Energy Science and Technology Laboratory,

Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Mesoporous carbon (SMC) used as electrode material for supercapacitor was prepared by template method using silica sol as template and glucose as carbon source. The pore structure of SMC was characterized by N_2 adsorption/desorption isotherms. The capacitive characteristics and rate capability of the mesoporous carbon was investigated in non-aqueous $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ electrolyte. The frequency behavior was characterized by electrochemical impedance spectroscopy. And the properties of the mesoporous carbon were compared with that of commercially available microporous activated carbon. The results show that the predominant pore size of SMC centers at 6.3 and 19.0 nm and SMC delivers better frequency behavior and rate capability due to larger pore size compared with that of commercially available microporous activated carbon.

Key words: supercapacitor; mesoporous carbon; template method; pore size distribution; rate capability

近年来活性炭、活性炭纤维、炭气凝胶以及纳米炭管作为超级电容器电极材料受到国内外研究者的广泛关注^[1-4]。活性炭的优势在于价格低廉、易于制备^[5, 6]。超级电容器的能量贮存于电极/电解

液界面形成的双电层中, 双电层的性质取决于炭电极的比表面积和孔径分布。采用物理活化或化学活化法制备的商品化活性炭以微孔(孔径 < 2 nm)为主, 电解液离子在其中的输运比较慢。据文献[7 -

① 基金项目: 上海市纳米专项资助项目(0152nm036); 上海市科委资助项目(01JC14054)

收稿日期: 2005 - 05 - 12; 修订日期: 2005 - 06 - 20

作者简介: 赵家昌(1979 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 赵家昌, 博士研究生; 电话: 021-62131647; 传真: 021-62131647; E-mail: zjc@mail.sim.ac.cn

12]报道,采用商品化硅溶胶作为模板剂能制得具有大中孔(2~50 nm)和高孔容积的中孔炭。Moriguchi 等^[13]报道了用该方法制备的中孔炭在水性 H₂SO₄ 电解液中的电容行为。本文作者研究了该方法制备的中孔炭在有机非水 Et₄NBF₄/PC 电解液中的电容特性,并与微孔发达的商品化活性炭进行了对比。

1 实验

1.1 SMC 的制备

所用模板剂硅溶胶(平均粒径 8~15 nm, SiO₂ 的质量分数为 25%)由上海德邦硅溶胶厂提供,炭源葡萄糖由国药集团上海化学试剂公司提供。制备过程如下:将 20 g 葡萄糖溶解于 80 g 25% 的硅溶胶中得到均相反应混和物,所得混和物在 100 °C 的烘箱中保温约 4 h 至水蒸发完毕。反应混和物在氮气气氛中以 5 °C/min 的升温速率加热到 900 °C,保温 3 h。所得二氧化硅-炭复合物在 48% 的 HF 溶液中室温刻蚀 3 h 后经去离子水洗到中性得到中孔炭,记为 SMC。商品化活性炭记为 CAC。

1.2 孔结构表征

样品的孔结构表征在 ASAP2010 型全自动吸附解吸仪上进行,氮气为吸附质,在液氮温度 77 K 下进行吸附。中孔孔径分布和比表面积(SBET)由 BJH 法计算而得。样品的微孔容积(V_{mic})和总孔容积(V_t)分别以相对压力(p/p_0)为 0.1 和 0.95 时的吸附量换算成液氮体积计算而得,中孔容积来自总孔容积和微孔容积之差^[14]。中孔率定义为中孔容积与总孔容积之比。

1.3 电化学性能测试

样品的电化学性能测试在 Arbin 充放电测试仪上进行。先将活性炭、导电剂乙炔黑均匀分散在 PVdF/NMP 溶液中得到电极浆料,三者的质量比为 72.5:20:7.5。再将浆料涂布在铝箔上得到电极片。将电极片在充满氩气的 MBRAUN 手套箱中组装成扣式超级电容器待测。采用多孔聚丙烯纸为隔膜,1 mol/L Et₄NBF₄/PC 为电解液。

1.4 交流阻抗测试

交流阻抗测试在 Solartron 1255B 频率响应分析仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 孔结构分析

SMC 和 CAC 的吸附等温线和孔径分布如图 1 所示。两者的孔结构参数列于表 1 中。SMC 和 CAC 的吸附等温线存在较大差异:后者的吸附等温线按 IUPAC 的规定属于 I 型等温线,拐点出现在 p/p_0 约 0.2 处,在低于拐点的低压区域,吸附量随相对压力的增大快速增加,在高压区吸附曲线出现一平台,吸附量变化很小接近饱和,这表明样品中含有大量微孔。前者的吸附等温线属于 IV 型等温线,表明所制备的炭以中孔为主,吸附等温线中滞后环的存在表明在高压下中孔达到吸附极限后发生了毛细凝聚现象。

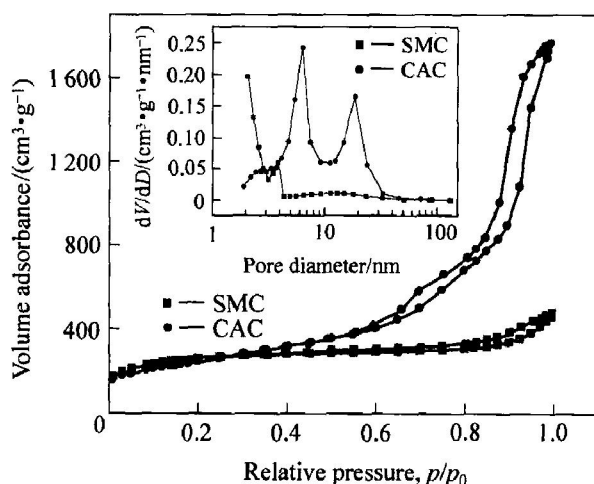


图 1 SMC 和 CAC 的吸附脱附等温线和孔径分布图

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of SMC and CAC

基于 BJH 法的孔径分布曲线表明 SMC 的孔径呈双峰分布,其最可几孔径分布集中在 6.3 和 19.0 nm 处,这是由于在制备过程中硅溶胶颗粒发生团聚所致。而商品化活性炭在中孔范围的分布极少,是以微孔为主的活性炭。

孔结构参数表明 SMC 和 CAC 的比表面积相当。SMC 由于中孔率和平均孔径均高于 CAC 而具有较高的总孔容积,但是其微孔容积较低。

2.2 炭材料的电性能

恒流充放电是精确测定炭材料比电容的方法。活性炭比电容可计算为

表 1 SMC 及 CAC 的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of SMC and CAC						
Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Mean pore diameter/ nm	Mesoporosity/ %
SMC	883	0.33	1.99	2.32	12.34	86
CAC	886	0.36	0.24	0.60	3.35	40

$C = 2 It / (\Delta V \cdot m)$

式中 I 为充放电电流; t 为充放电时间; ΔV 为电压的变化值; m 为活性物质的质量。图 2 所示为 SMC 和 CAC 以 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的充放电电流密度在 $0 \sim 3 \text{ V}$ 电压区间恒流充放电时典型的充放电曲线。放电曲线中电压和时间的良好线性关系表明两种炭材料均具有优异的电容特性, CAC 由于微孔较多在低电流密度充放电下的比电容比 SMC 稍大。

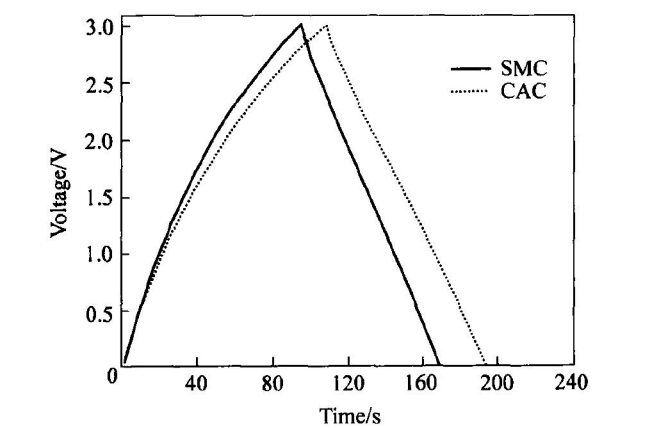


图 2 SMC 和 CAC 在 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度时的充放电曲线

Fig. 2 Charge and discharge curves of MC and CAC at current density of $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$

图 3 所示为两种材料的放电比电容随电流密度的变化图。考察炭材料的倍率特性时设置了两种模式: 先小电流充电后大电流放电和先大电流充电后大电流放电。其中小电流充电的电流密度为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。结果表明在大电流放电尤其是在大电流充电和大电流放电时 CAC 的比电容下降得比 SMC 快。表明 SMC 中发达的中孔有利于电解液离子在炭材料的孔隙中的插入和脱出, 具备良好的双电层形成和破坏的动力学特性和良好的倍率特性。

为了分析倍率特性的差异, 图 4 给出了 SMC 和 CAC 的充放电曲线。其中图 4(a) 所示为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 充电、 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度放电的放电曲线(为了清晰起见略去充电曲线), 图 4(b) 所示为 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 充电、 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度放电的充放电曲线。从图 4(a) 可以看出在相同的放电

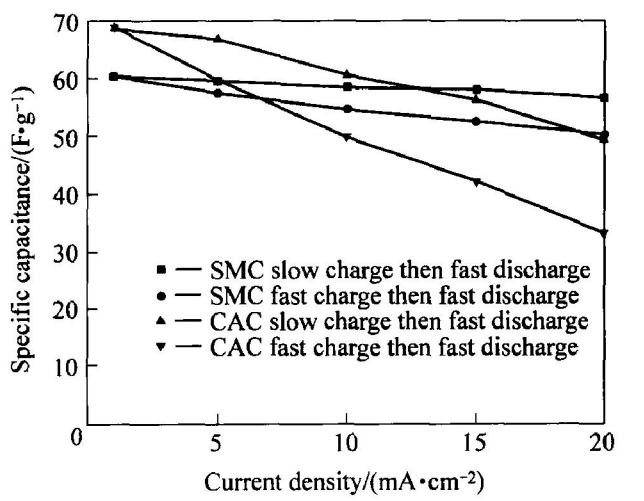


图 3 SMC 和 CAC 的倍率特性

Fig. 3 Rate capability of SMC and CAC

电流密度下放电初期 CAC 的电压降高于 SMC 的。图 4(b) 表明在大电流充电和大电流放电下, CAC 充电初期电压比 SMC 升得更高而更早地达到充电截止电压(3 V), 放电时由于电压降得更快更早地达到放电截止电压(0 V), 从而导致充电和放电容量的下降。先大电流充电后大电流放电模式下由于充电不足因此电容下降得更快些。

2.3 交流阻抗分析

交流阻抗的 Nyquist 图如图 5 所示, 插图为 Nyquist 图在高频下的放大图。两种炭材料的 Nyquist 图的特征均为: 高频下的半圆和低频下的虚部的急剧升高而形成的直线, 这和文献的结果相吻合。高频实轴截距对应电解液电阻, 半圆直径对应炭材料颗粒之间的接触电阻以及炭材料与集流体之间的接触电阻。图 5 表明由于两种材料用了相同的电解液, 因此其电解液电阻相一致, 高频实轴截距相等。但是 CAC 半圆的直径明显大于 SMC 的, 表明本文作者自制的 SMC 材料具有比商品化活性炭更低的电阻特性。Nyquist 图表明 CAC 的低频电阻(R_{LF})高于 SMC 的(R_{LF} 代表电容器总的电阻), CAC 较高的 R_{LF} 与其较差的倍率特性相吻合。

交流阻抗测试结果能将炭电极的孔结构和其频

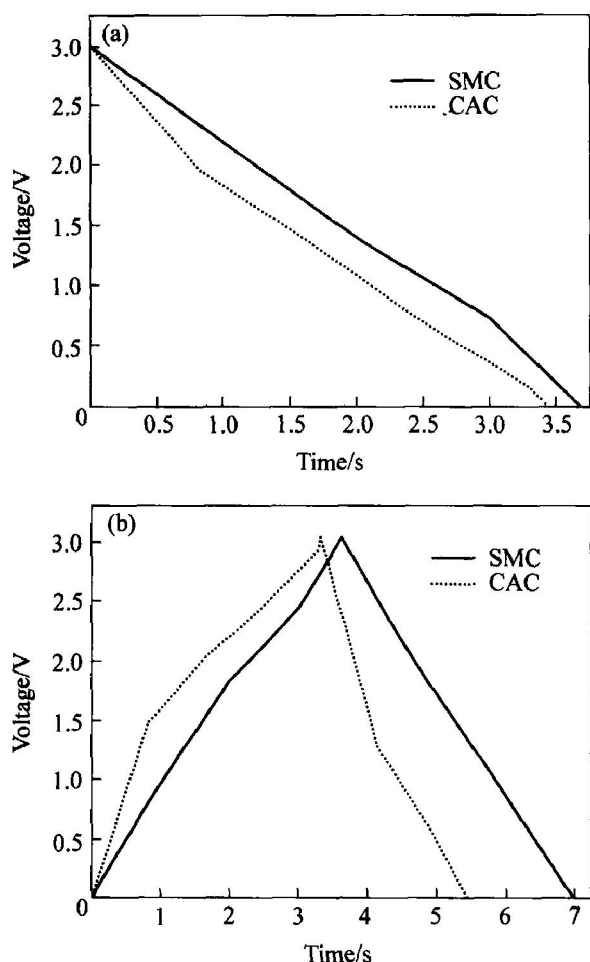


图 4 SMC 和 CAC 的充放电曲线

Fig. 4 Charge and discharge curve of SMC and CAC

- (a) —Current density of charge 1 mA/cm^2 , current density of discharge 20 mA/cm^2 ;
 (b) —Current density of charge 1 mA/cm^2 , current density of discharge 20 mA/cm^2

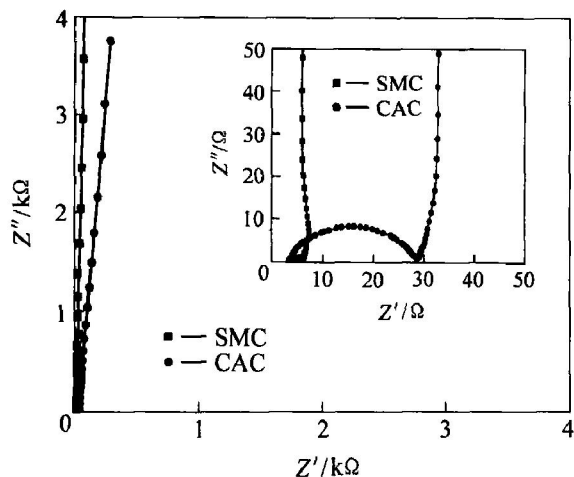


图 5 SMC 和 CAC 的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist plots of SMC and CAC

率响应特性关联起来。据文献[15]提出的用交流阻抗表征电容器倍率特性的方法: 通过 Bode 图上特定频率 f_0 (在该点下对应的相角为 -45° , 阻抗的实部和虚部相等) 的倒数来计算反应时间 t_0 。图 6 示出了 SMC 和 CAC 的阻抗图, 采用该方法计算得 SMC 和 CAC 的反应时间 t_0 分别为 0.70 和 5.75 s。表明 SMC 的倍率特性优于 CAC。这和前面的充放电测试结果的变化趋势相吻合。

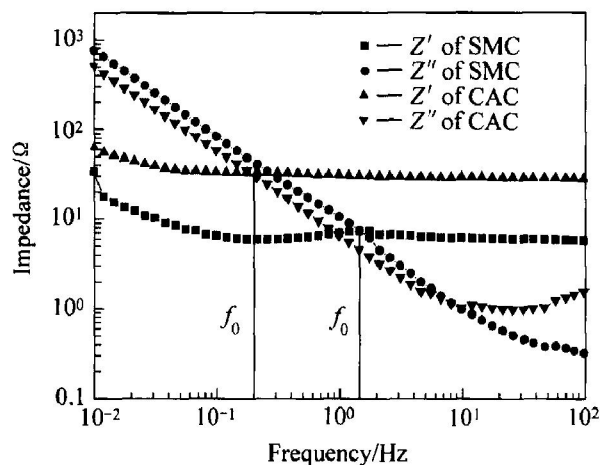


图 6 SMC 和 CAC 的阻抗图

Fig. 6 Impedance plots of SMC and CAC

3 结论

以硅溶胶为模板剂, 以葡萄糖为原料, 采用模板法制备了超级电容器中孔炭电极材料 (SMC)。SMC 的最可几孔径分布集中在 6.3 和 19.0 nm, 呈双峰分布。与商品化微孔活性炭 (CAC) 相比, 其比面积相当, 但是孔径更大。因此, SMC 具有比 CAC 更好的频率响应特性和倍率特性。

REFERENCES

- [1] Barbieri O, Hahn M, Herzog A, et al. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors[J]. Carbon, 2005, 43(6): 1303 - 1310.
- [2] Okajima K, Ohta K, Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen plasma treatment[J]. Electrochim Acta, 2005, 50(11): 2227 - 2231.
- [3] Pröbstle H, Schmitt C, Fricke J. Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels[J]. J Power Sources, 2002, 105(2): 189 - 194.
- [4] Chen J H, Li W Z, Wang D Z, et al. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in

- electrochemical double-layer capacitors [J]. Carbon, 2002, 40(8): 1193 - 1197.
- [5] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. Carbon, 2001, 39(6): 937 - 950.
- [6] Gamby J, Taberna PL, Simon P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/ carbon supercapacitors [J]. J Power Sources, 2001, 101(1): 109 - 116.
- [7] Han S, Hyeon T. Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons [J]. Chem Commun, 1999, 19: 1955 - 1956.
- [8] Han S, Hyeon T. Novel silica-sol mediated synthesis of high surface area porous carbons [J]. Carbon, 1999, 37(10): 1645 - 1647.
- [9] Moriguchi I, Nakahara F, Furukawa H, et al. Colloidal crystal-templated porous carbon as a high performance electrical double-layer capacitor material [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(8): A221 - A223.
- [10] Han S, Lee K T, Oh S M, et al. The effect of silica template structure on the pore structure of mesoporous carbon [J]. Carbon, 2003, 41(5): 1049 - 1056.
- [11] Yu J S, Yoon S B, Chai G S. Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars [J]. Carbon, 2001, 39(9): 1442 - 1446.
- [12] Han S, Sohn K, Hyeon T. Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes [J]. Chem Mater, 2000, 12: 3337 - 3341.
- [13] Moriguchi I, Nakahara F, Furukawa H, et al. Colloidal crystal-templated porous carbon as a high performance electrical double-layer capacitor material [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(8): A221 - A223.
- [14] Rodriguez-Reinoso F, Lopez-Gonzalez J D, Berenguer C. Activated carbons from almond shells (I): preparation and characterization by nitrogen adsorption [J]. Carbon, 1982, 20: 513 - 518.
- [15] Lufrano F, Staiti P, Minutoli M. Evaluation of Nafion based double layer capacitors by electrochemical impedance spectroscopy [J]. J Power Sources, 2003, 124(1): 314 - 320.

(编辑 龙怀中)