

# 新型碳微球制备和电化学性质研究

杨莹<sup>1</sup>, 王萌<sup>1</sup>, 任素贞<sup>\*1</sup>, 郝策<sup>1</sup>, 贾翠英<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学 化学学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 化学实验中心, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**以氨水作为催化剂, 间苯二酚和甲醛为前驱体制备单分散酚醛(resorcinol-formaldehyde, RF)树脂微球和碳微球. 采用循环伏安法、电化学交流阻抗和恒电流充放电等方法对由 RF 树脂得到的碳微球的电化学性能的测试表明, 其可以作为超级电容器电极材料. 在扫描速率为  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 比电容为  $175.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 电阻为  $0.5 \Omega$ , 循环 500 圈后仍保持 94.4% 的电容量, 具有优异循环寿命. 结果表明, 由酚醛树脂制备的单分散碳微球作为超级电容器的电极材料具有降低离子运输阻力和提高超级电容器稳定性的功能.

**关键词:** 酚醛树脂微球; 碳微球; 聚合物; 电极材料; 超级电容器

**中图分类号:** TQ127.11 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201404005

## 0 引言

超级电容器, 或称电化学电容器, 是一种介于电池和传统电容器之间的一种新型储能器件, 具有比传统电容器高的能量密度和比电池大的功率密度<sup>[1]</sup>. 超级电容器因其广泛的应用前景和巨大的商业价值而备受关注. 研究结果表明用作超级电容器的电极材料包括碳材料<sup>[2]</sup>、金属氧化物<sup>[3]</sup>和导电聚合物<sup>[4]</sup>等. 而在所有的超级电容器电极材料中, 研究最早和技术最成熟的是碳材料, 主要有碳球<sup>[5]</sup>、碳纤维<sup>[6]</sup>、碳球凝胶<sup>[7]</sup>、碳纳米管<sup>[8]</sup>等. 其中, 碳球因具有高比表面积、大孔体积、高电化学导电性等优点而被广泛用作超级电容器的电极材料.

报道用模板法<sup>[9]</sup>、表面活性剂<sup>[10]</sup>和有机溶剂(乙醇)<sup>[11]</sup>等方法合成了一些大小不均匀且表面粗糙的酚醛树脂和碳微球. 本文用一种简单的自组装法合成单分散、大小均一、表面光滑的酚醛树脂和碳微球, 并研究其物理性质和电化学性质.

## 1 实验部分

### 1.1 酚醛树脂和碳微球制备

将 1.6 g 间苯二酚加入 30 mL 去离子水中, 磁力搅拌 5 min 得到澄清溶液. 将 0.5 mL 氨水和

3.5 mL 甲醛加入上述混合溶液中, 并磁力搅拌 30 min. 随后将所得的澄清溶液转移到 50 mL 反应釜中, 加热到  $85^\circ\text{C}$ , 老化 48 h, 得到棕红色的产物, 用乙醇和去离子水反复洗涤以除去可能残留的杂质. 最后, 将此产物在真空干燥箱中于  $100^\circ\text{C}$  烘干 12 h, 得到酚醛树脂微球. 将得到的这些酚醛树脂微球在  $350^\circ\text{C}$  下退火 2 h, 然后于  $800^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$  保护下退火 4 h, 得到单分散、大小均一、表面光滑的碳微球. 采用扫描电镜(SEM, QUANTA 450)、能谱仪(EDS, QUANTA 450)和热重分析仪(TGA, TGAQ500)表征样品物理性能.

### 1.2 电极制备

按 80 : 10 : 10 的质量比称取所得碳微球电极材料、活性炭导电剂和聚四氟乙烯( $w=60\%$  的聚四氟乙烯乳液), 加适量乙醇, 混合成膏状, 均匀涂到  $1 \text{ cm}^2$  的泡沫镍上,  $120^\circ\text{C}$  烘 5 h 后用液压机以 5 MPa 的压力压实.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物性表征

图 1 为酚醛树脂和碳微球 SEM 图. 可以看出, 制得的酚醛树脂小球单分散、大小均一、表面

光滑,其直径在 0.98  $\mu\text{m}$  左右. 曾经有文献<sup>[12]</sup>报道,酚醛树脂溶液的 pH 对酚醛树脂微球结构和形貌有巨大的影响. 当强酸作为催化剂时,酚醛树脂微球表面缺乏静电作用,因此生成了黏附在一起、成骨架的微球;而当强碱作为催化剂时,根本没有酚醛树脂微球生成,只有  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  作为催化剂时,才能得到单分散、大小均一、表面光滑的酚醛树脂微球. 图 1(b)是碳微球 SEM 图,所得产物也是单分散、大小均一、表面光滑的,其直径却在 0.83  $\mu\text{m}$  左右. 酚醛树脂微球经过炭化生成的碳微球,在形貌上没发生变化,但其直径减小 15.3% (由于在炭化过程中,水、 $\text{NH}_4^+$  和官能团不断被驱走,这一点与图 2 一致).

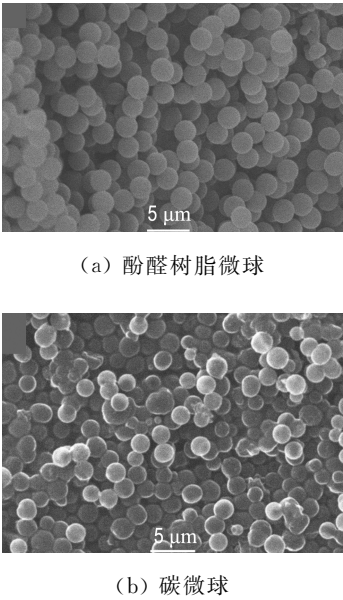


图 1 酚醛树脂和碳微球扫描电镜图  
Fig. 1 SEM images of RF resin and carbon microspheres

由于能够获得高产率碳微球,酚醛树脂微球引起广泛研究. 本文用热重分析仪研究了酚醛树脂炭化的过程. 从图 2 中可清晰看见有两个明显的质量分数突然减小阶段. 第一个阶段发生在 100  $^{\circ}\text{C}$  以下,水分蒸发导致质量分数突然减小. 第二个阶段从 150~700  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NH}_4^+$  和官能团不断被驱走. 直到 800  $^{\circ}\text{C}$  时,其质量仍为原来的 47%. 从图 2 中的插图来看,酚醛树脂微球在炭化过程中,表示出了高的碳残余,其中碳元素为 99.9%,氧元素为 0.1% (可能在测试过程中吸附空气中的氧气,导致少量氧元素被发现).

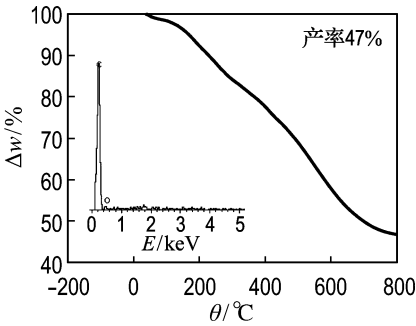


图 2 酚醛树脂微球热重分析(TGA)谱图和相应碳球的能谱图(EDS)  
Fig. 2 TGA curve of RF resin microspheres and EDS pattern of corresponding carbon spheres

从图 3 可以看出,此氮吸附-脱附等温曲线为典型的 I 型曲线,揭示了碳微球孔隙结构为微孔. 同时,氮吸附测定表明,碳微球的比表面积是 473  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,总孔隙体积大约是 0.287  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

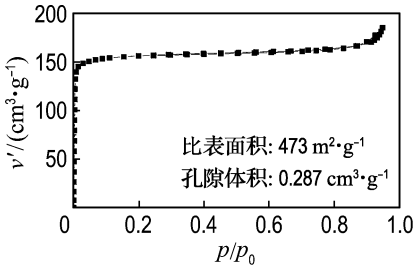


图 3 碳微球氮吸附-脱附等温曲线  
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of carbon microspheres

2.2 碳微球电化学性质表征

循环伏安法用于表征碳微球电极材料电化学性能的手段之一. 图 4 为样品在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 当扫描速率由 1  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  提高至 50  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,响应电流提高二十几倍,表明碳微球电极材料能较快地进行离子传递,具有良好的电容特性. 在高扫描速率下仍具有良好的矩形特性,表明材料能够适用于大电流充放电.

由  $C = \int I dV / 2 \nu m V$  (其中  $C$  为比电容,  $I$  为响应电流,  $\nu$  为扫描速率,  $m$  为活性物质的质量,  $V$  为电压) 可以计算出,当扫描速率为 1  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,比电容达到最大值为 175.9  $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$  (这个值要比曾经报道过大小为 990 nm 碳微球的比电容大)<sup>[11]</sup>; 当扫描速率为 50  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,比电容达

到最小值为  $130.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . 由图 5 知, 随着扫描速率的增大, 比电容慢慢减小. 在低扫描速率下, 离子有足够时间扩散到碳微球电极的微孔中; 而在高扫描速率下, 由于空间局限性, 离子只有部分扩散到碳微球电极的微孔中, 从而导致低比电容.

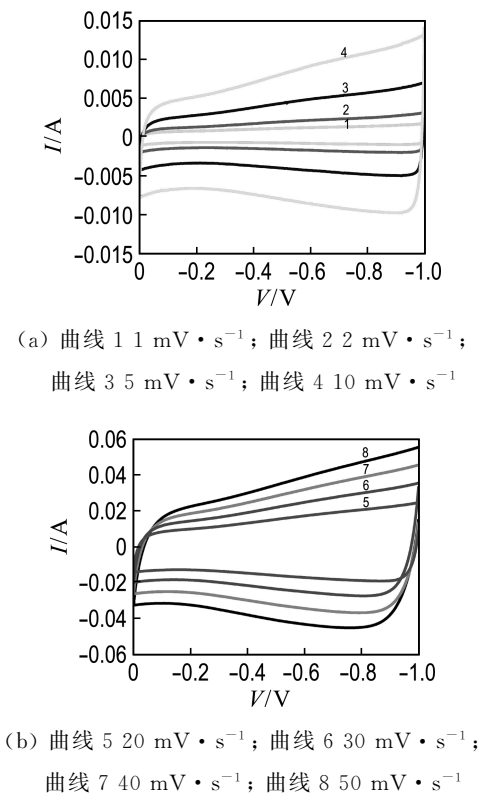


图 4 碳微球电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the carbon microspheres electrode at different scan rates

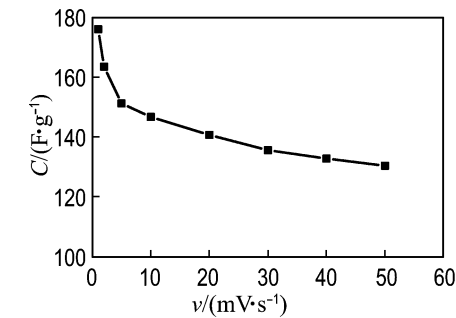


图 5 碳微球电极比电容与扫描速率的关系

Fig. 5 Specific capacitance values of the carbon microspheres electrode as a function of scan rate

图 6 为样品电极的 Nyquist 图, 可以看到 Nyquist 曲线由两部分组成: 高频区的半圆和低频

频区的斜线. 半圆和阻抗实轴的交点就是电解液电阻 ( $R_e$ ) 的大小, 半圆直径表示电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 的大小. 低频区的直线的斜率大表明材料具有良好的电容特性<sup>[13]</sup>. 样品电极  $R_e$  约为  $0.5 \Omega$  (这个值比文献值<sup>[14-15]</sup> 略小),  $R_{ct}$  约为  $0.3 \Omega$ . 同时, 证明了样品比电容大, 由于质子传递过程中阻力小, 扩散速度快.

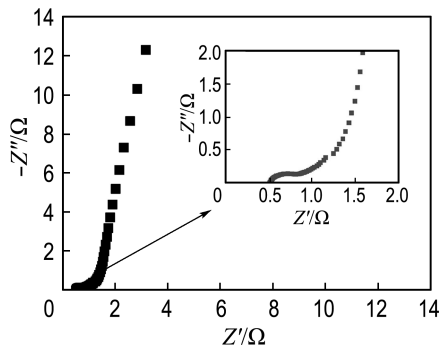


图 6 碳微球电极的电化学阻抗图

Fig. 6 Electrochemical impedance plot of the carbon microspheres electrode

图 7 为样品在不同电流密度 ( $1.0 \sim 3.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 时,  $-1 \sim 0 \text{ V}$  内的充放电曲线. 由图可以看出, 电压随着时间呈线性变化, 循环伏安曲线中无明显的氧化还原峰也可验证这一点. 图中曲线为等腰三角形, 具有良好的对称性, 说明材料具有高充放电效率及良好的可逆性.

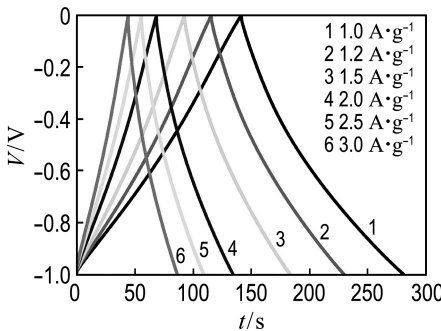


图 7 碳微球电极在不同电流密度下的充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge curves of carbon microspheres electrode at different current densities

由比电容  $C$  计算公式  $C = it/mV$  可以考察碳微球电极放电比电容与电流密度的线性关系. 其中  $i$  为放电电流密度,  $t$  为放电时间,  $V$  为响应的电压变化,  $m$  为活性物质的质量. 从图 8 中得, 在电

流密度为  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,比电容为  $139.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  (这个数值比文献曾经报道过的碳微球比电容大<sup>[16]</sup>).而且,当电流密度为  $3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时,比电容仍为  $126.3\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明材料具有较好的大电流放电能力.

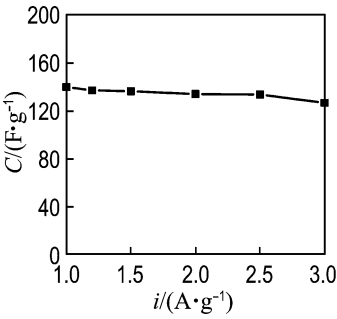


图 8 碳微球电极放电比电容与电流密度的关系曲线

Fig. 8 Specific capacitance values of carbon microspheres electrode discharge as a function of current density

图 9 为样品在扫描速率为  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时的比电容与循环次数的关系曲线.从图可知,测试刚开始时比电容为  $139.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,500 圈以后比电容为  $131.86\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,仅仅有 5.5% 的损失.从图 9 中循环伏安曲线来看,从第 1 圈到第 500 圈,循环伏安曲线仍接近于理想的矩形,这说明样品材料具有良好的循环稳定性.

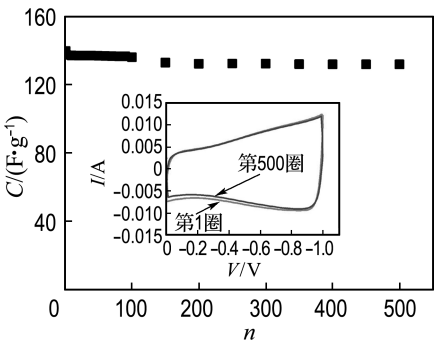


图 9 碳微球电极在扫描速率  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时的比电容与循环次数的关系曲线

Fig. 9 Specific capacitance of carbon microspheres electrode as a function of cycle number at scan rate of  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3 结 论

(1) SEM 测试表明合成的酚醛树脂和碳微

球是单分散、大小均一、表面光滑的小球.

(2) EDS 和 TGA 测试表明酚醛树脂微球具有高的碳含量.

(3) 循环伏安曲线显示的矩形形状,表明碳微球电极材料具有良好的可逆性,适用于超级电容器.

(4) 恒电流充放电和交流阻抗说明碳材料具有高比电容、低阻抗和长循环寿命.结果表明,由酚醛树脂获得的碳微球在超级电容器电极材料方面具有潜在的应用前景.

参考文献:

[1] Jha N, Ramesh P, Bekyarova E, *et al.* High energy density supercapacitor based on a hybrid carbon nanotube — reduced graphite oxide architecture [J]. **Advanced Energy Materials**, 2012, **2**(4):438-444.

[2] YU Ding-shan, DAI Li-ming. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors [J]. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2010, **1**(2):467-470.

[3] Kim H, Popov B N. Synthesis and characterization of  $\text{MnO}_2$ -based mixed oxides as supercapacitors [J]. **Journal of the Electrochemical Society**, 2003, **150**(3):D56-D62.

[4] Bélanger D, Ren X, Davey J, *et al.* Characterization and long-term performance of polyaniline-based electrochemical capacitors [J]. **Journal of the Electrochemical Society**, 2000, **147**(8):2923-2929.

[5] QIAN Hai-sheng, HAN Feng-mei, ZHANG Bing, *et al.* Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size [J]. **Carbon**, 2004, **42**(4):761-766.

[6] SUN Xiao-ming, LI Ya-dong. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2004, **43**(5):597-601.

[7] ZHANG Feng, WANG Kai-xue, LI Guo-dong, *et al.* Hierarchical porous carbon derived from rice straw for lithium ion batteries with high-rate performance [J]. **Electrochemistry Communications**, 2009, **11**(1):130-133.

[8] LIU Jian, QIAO Shi-zhang, LIU Hao, *et al.*

- Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2011, **50**(26):5947-5951.
- [9] You L J, Xu S, Ma W F, *et al.* Ultrafast hydrothermal synthesis of high quality magnetic core phenol-formaldehyde shell composite microspheres using the microwave method [J]. **Langmuir**, 2012, **28**(28):10565-10572.
- [10] Tien B, Xu M, Liu J. Synthesis and electrochemical characterization of carbon spheres as anode material for lithium-ion battery [J]. **Materials Letters**, 2010, **64**(13):1465-1467.
- [11] Tanaka S, Nakao H, Mukai T, *et al.* An experimental investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double-layer capacitor by using monodisperse carbon spheres with microporous structure [J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2012, **116**:26791-26799.
- [12] Al-Muhtaseb S A, Ritter J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels [J]. **Advanced Materials**, 2003, **15**(2):101-114.
- [13] Chen W C, Wen T C. Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors [J]. **Journal of Power Sources**, 2003, **117**(1-2):273-282.
- [14] Wei Y Z, Fang B, Iwasa S, *et al.* A novel electrode material for electric double-layer capacitors [J]. **Journal of Power Sources**, 2005, **141**(2):386-391.
- [15] Pröbstle H, Wiener M, Fricke J. Carbon aerogels for electrochemical double layer capacitors [J]. **Journal of Porous Materials**, 2003, **10**(4):213-222.
- [16] WANG Xing-yan, LIU Li, WANG Xian-you, *et al.* Preparation and performances of carbon aerogel microspheres for the application of supercapacitor [J]. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2011, **15**(4):643-648.

## Research on preparation and electrochemical property of novel carbon microspheres

YANG Ying<sup>1</sup>, WANG Meng<sup>1</sup>, REN Su-zhen<sup>\*1</sup>, HAO Ce<sup>1</sup>, JIA Cui-ying<sup>2</sup>

( 1. School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Experiment Center of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China )

**Abstract:** Monodisperse resorcinol-formaldehyde (RF) resin and carbon microspheres are obtained using ammonia solution ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) as catalyst, resorcinol and formaldehyde as precursor. The carbon microspheres obtained from RF resin are evaluated as the supercapacitor electrode material with several analytical tools, such as cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge measurement. It presents the low resistance value ( $R$ ) of  $0.5 \Omega$ . The maximum specific capacitance of the electrode measured from cyclic voltammetry is up to  $175.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a scan rate of  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . The specific capacitance only decays  $5.6\%$  after 500 cycles, which indicates that the sample possesses excellent cycle durability. Highly monodispersity carbon microspheres from RF resin can serve as supercapacitor electrode materials with the functions of reducing mass transport resistance and improving supercapacitor performance reliability.

**Key words:** RF resin microspheres; carbon microspheres; polymers; electrode material; supercapacitor