

文章编号: 1000-324X(2006)02-0441-07

纳米孔玻态炭的成孔机理与“壳芯”结构

文越华, 曹高萍, 程 杰, 杨裕生

(北京防化研究院, 北京 100083)

摘 要: 研制的纳米孔玻态炭电极, 整体呈纳米开孔结构, 电容特性优良, 全面超过了中孔碳气凝胶. 其成孔机理研究表明: 通过添加适量的固化剂 — 六次甲基四胺, 经球磨固混后, 调节固化温度, 造成固化树脂颗粒内芯与外壳的交联度不同, 形成“壳芯”结构; 粉碎压制时, 内芯作为外壳的粘合剂使材料成型, 炭化时壳层不融化而阻挡内芯熔并成玻态炭. 于是, 碳粒内外形成丰富的开放孔隙, 活化剂气体能够扩散渗入体相进行活化而得纳米孔玻态炭.

关 键 词: 纳米孔玻态炭; “壳芯”结构; 成孔机理

中图分类号: O 646, O635 **文献标识码:** A

1 引言

超级电容器又叫电化学电容器, 是一类高功率密度的储能器件^[1,2], 用途日广, 其功率密度的提高首先要改善电极材料的性能. 炭是超级电容器电极的首选材料. 目前, 超级电容器大多用活性炭粉和活性炭纤维作电极材料^[3,4], 然而, 活性炭粉或活性炭纤维的填充密度低, 导电性差, 接触电阻大, 难以满足高功率密度的要求. 因此, 迫切希望开发高比表面积、高密度、导电性良好的整体炭电极.

玻态炭(GC)具有机械强度高、化学性能稳定和导电性良好等突出特性^[5], 但其超微闭孔不透气, 活化时只能在很薄的表层形成多孔结构, 无法达到整体活化^[6,8], 因此不能作为电化学电容器的电极. 况且, 经典玻态炭的制备过程中, 树脂体材的固化、炭化的升温速率极慢, 因而制备周期长、成本高. 制备玻态炭的“Swansea”法, 采用“粉碎-压制”的工序来消除热塑性酚醛树脂(不加固化剂)炭化中产生的应力, 避免了开裂和变形, 故可快速升温^[9], 但炭化中发生“烧结-熔并”, 所得玻态炭的密度接近于经典方法的玻态炭, 同样不能整体活化, 故也不适宜作电化学电容器的电极.

我们设计了一个制备整体活化成多孔的玻态炭的方法: 从制备玻态炭的原料出发, 将热塑性酚醛树脂与固化剂(六次甲基四胺)研磨固混, 经空气中热固相反应后, 造成固化树脂颗粒内芯与外壳的交联度不同, 形成“壳芯”结构, 从而既可粉碎压制成型, 又在炭化时壳层阻挡内芯熔并, 形成开放孔隙, 活化剂气体能够扩散渗入体相, 实现整体活化制得整体呈开放多孔结构的纳米孔玻态炭新型电极材料; 新方法的目标是此新型多孔炭将由整个块体比表面大而得到大比容量, 由于块体电导率较高和孔结构合适, 可得到大比功率.

收稿日期: 2005-01-12, 收到修改稿日期: 2005-03-22

基金项目: 国家 863 计划纳米专项(2000AA¹302405)

作者简介: 文越华(1967-), 女, 博士, 工程师. E-mail: wenyuehua@126.com

本文通过实验说明固化树脂颗粒“壳芯”结构的形成, 确定此多孔玻态炭的成孔机理, 验证新方法的设计思路.

2 实验

2.1 样品的制备

以苯酚和六次甲基四胺摩尔比为 12:1 自制热塑性酚醛树脂, 由于 1 分子六次甲基四胺热分解得到 6 分子的甲醛, 其酚 / 醛比相当于 2:1. 天津树脂厂购置的热塑性酚醛树脂合成所用的酚 / 醛比为 1.2:1.0. 在购置的热塑性酚醛树脂中加入固化剂 — 六次甲基四胺, 球磨固混 1h, 与上述同理, 1 分子六次甲基四胺相当于 6 分子甲醛, 则酚醛树脂与六次甲基四胺的质量比可换算成酚 / 醛摩尔比. 然后将自制和购置酚醛树脂及其固混物在不同温度下固化, 固化物经 48h 球磨后细化至平均粒径 $2\mu\text{m}$ 左右, 然后压制成型, 采用如下炭化制度进行 1000°C 炭化处理: 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 300°C ; 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率再加热到 800°C ; 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率再加热到 1000°C , 恒温 30min, 自然降温得炭化样 (见表 2). 氮气的流量为 $100\text{mL}/\text{min}$.

炭化样以 CO_2 活化成整体呈开放多孔结构的纳米孔玻态炭.

2.2 试样的表征

采用德国 Bruker 公司的 Vector22 傅立叶变换红外光谱仪对酚醛树脂固化物进行 IR 分析, 以表征交联度, 样品制备采用 1 : 300KBr 压片法. 用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型气体吸附仪, 测试样品的 N_2 吸附等温线以表征孔结构. 采用日本 JSM-5800 型扫描电镜观察固化树脂及其炭化物的表面形貌. 用国产 L2003A 型正置显微镜, 观察固化树脂粒打磨和加热后结构形貌的变化. 以 $7\text{mol}/\text{L}$ 的 KOH 为电解液, Hg/HgO 作参比电极, 纳米孔玻态炭为对电极建立三电极体系. 在英国 Solartron 公司的 1280Z 电化学工作站上以循环伏安法测试样品的双电层电容, 工作温度 25°C , 扫速 $1\text{mV}/\text{s}$.

3 结果和讨论

3.1 纳米孔玻态炭的制备与结果

通过添加适量的固化剂—六次甲基四胺, 以改变酚醛树脂原料中的酚 / 醛比, 球磨

表 1 纳米孔玻态炭与碳气凝胶性能比较

Table 1 Comparison between the properties of nanoporous glassy carbon and carbon aerogel

Items	Nanoporous glassy carbon	Carbon aerogel(USA)
Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	800~1900	400~1000
Conductivity/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	7~60	5~40
Electrode density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.73	0.70
Optimal capacitance/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	230	170
Preparation conditions	Routine method, simple and convenient	Supercritical dry, long cycle, high price

固混后, 采用均匀设计法调节固化、炭化和 CO_2 活化等诸多因素, 进行多因素、多水平研究, 得出最优化的工艺, 所得多孔玻态炭^[10](见表 1) 的性能超过了制作成本高、但因性能

优越而被竞相研究的碳气凝胶^[11].

根据 N₂ 吸附等温线处理结果, 得知此最优化的多孔玻态炭在 1nm 左右有较集中的孔分布, 且在 4nm 处也有一定的分布. 为了与前人将 μm 级大孔玻态炭称作的“多孔玻态炭”和将玻态炭进行表层氧化所得的“活性玻态炭”相区别, 我们特将本文具有上述孔结构特征的新型整体多孔玻态炭称为“纳米孔玻态炭”.

3.2 固化温度和酚 / 醛比对炭化产物结构与性能的影响

固化温度高于 300°C 时, 酚 / 醛比 >1 制得的热塑性酚醛树脂方可在炭化中不熔化. 因此, 我们首先在固化温度为 300°C 的条件下, 探讨酚 / 醛比对 1000°C 炭化物结构和物化性能的影响. 随后通过添加固化剂, 将酚 / 醛比降至 1 以下, 研究 1000°C 炭化物的结构与物化性能变化, 结果见表 2.

表 2 用“Swansea 法”制得玻态炭与本文制得的炭化样品物化性能的比较

Table 2 Comparison of properties between GC prepared by “Swansea” process and carbonized samples

Carbonized samples	Phenol/formaldehyde ratio	Components	Curing temperature / °C	Yield / %	Volume shrinkage / %	Density / g·cm ⁻³	Conductivity / S·cm ⁻¹
SGC	2:1	Similar to “Swansea”	300°C	60.13	49.25	1.42	165
FGC	1.2:1	Novolac resin	300°C	58.98	47.03	1.38	156
PGC	about 1:1.35	Curing agent added	300°C	56.54	39.54	1.07	72
PGC-1	about 1:1.35	to enhance the degree	150°C	60.66	45.41	1.29	115
PGC-2	about 1:1.35	of linkage	267°C	55.62	41.49	1.18	81
PGC-3	about 1: 2.3		267°C	55.01	42.16	1.14	48

由表 2 可以看出, 固化温度为 300°C 时, 酚 / 醛比 >1 的 SGC 和 FGC, 体密度属于“Swansea 法”制玻态炭的范畴, 电导率与经典玻态炭 (约 200 S/cm) 相近. 降低酚 / 醛比,

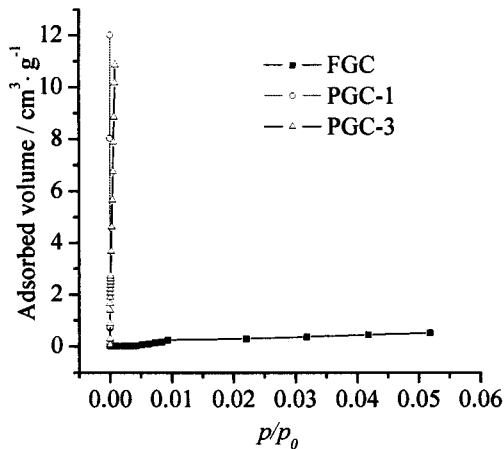


图 1 “Swansea 法”制玻态炭和开孔玻态炭的 N₂ 吸附等温线

Fig. 1 N₂ adsorption isotherms at 77K of GC prepared by “Swansea” process and open porous GCs

炭化收率和体积收缩下降, 炭化物体密度逐渐减小. 酚 / 醛比 <1, PGC 的体密度降至 1g/cm³ 左右, 电导率降至 70S/cm 左右. PGC-1 的固化温度降至 150°C, 炭化收率与 SGC 相近, 但

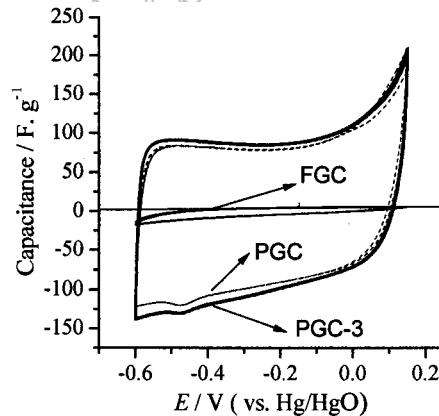


图 2 “Swansea 法”制玻态炭和开孔玻态炭在 7mol/L KOH 中所测的 CV 电容曲线

Fig. 2 CV curves of GC prepared by “Swansea” process and open porous GCs in 7mol/L KOH within -0.6~0.15V vs Hg/HgO

体积收缩小, 体密度介于 SGC 和 PGC 之间, 电导率略高于 $100\text{S}/\text{cm}$. 固化温度升至 267°C , PGC-2 的炭化收率和体积收缩降低, 体密度降至 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$, 电导率与 PGC 相近. 进一步减小酚/醛比, PGC-3 的电导率降低, 其他物理性能已变化不大.

N_2 吸附法只能测试材料中的开孔部分, 可明显地区分超微闭孔结构和开孔结构的炭材料. 如图 1 所示, 用“Swansea 法”制得的样品 FGC 经过长时间的气体吸附, N_2 吸附量极低且难以达到平衡, 表明它是“致密”的超微闭孔结构的玻态炭. PGC 和 PGC-3 在微孔发生吸附的低压部分, 吸附量迅速上升, 虽然达到 N_2 吸附平衡也较困难, 但说明样品是致密开孔结构的玻态炭.

为进一步比较 Swansea 法玻态炭和开孔玻态炭可渗透性的差异, 采用循环伏安法进行了电容测试, 如图 2 所示. 可以看出, 玻态炭 FGC 电容极低 (仅 $5\text{F}/\text{g}$ 左右), 且在 $1\text{mV}/\text{s}$ 低扫速下, 呈倾斜的超微孔炭循环伏安特征^[12], 表明孔内不易被电解液浸润形成双电层. 而开孔玻态炭样品 PGC 和 PGC-3, 已形成开放的微孔, 电解液离子渗入孔内形成双电层, 微分电容增至约 $80\text{F}/\text{g}$.

3.3 “壳芯”结构的形成和作用

为研究固化树脂压制体炭化过程开孔结构的形成, 对两个固化温度均为 300°C 的样品

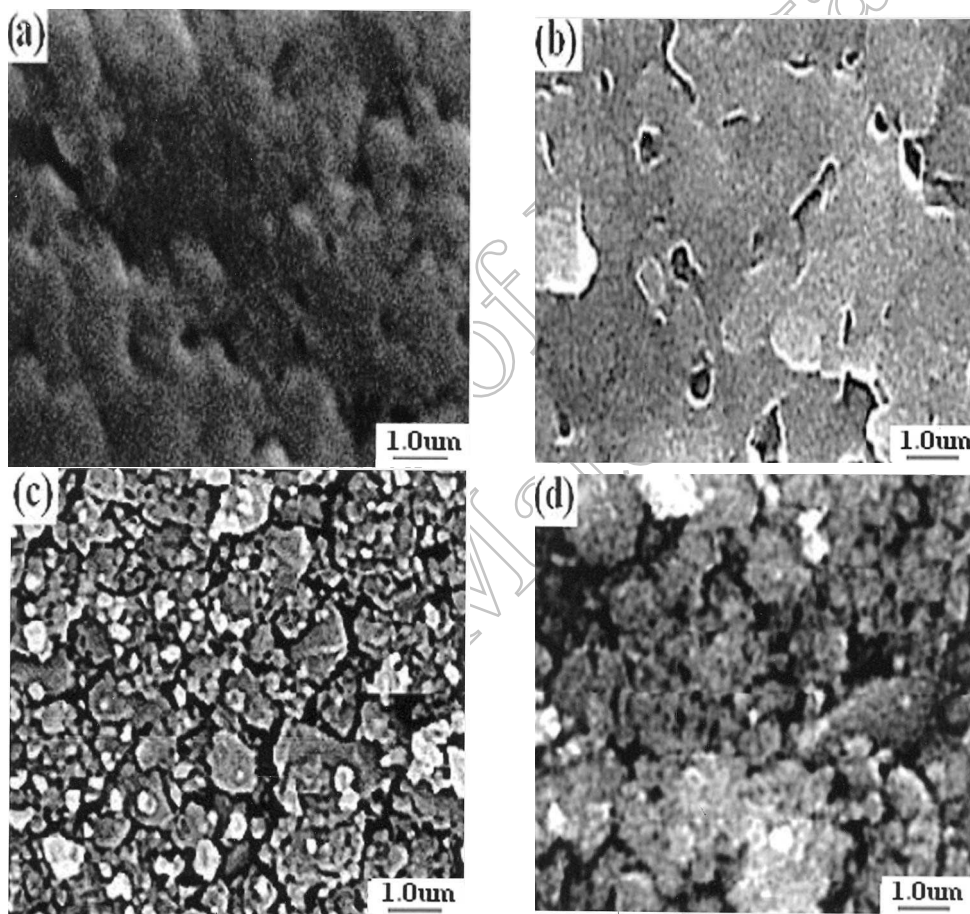


图 3 玻态炭 SGC 和开孔玻态炭 PGC 的压制体炭化前、后的 SEM 表面形貌

Fig. 3 SEM micrographs of sample SGC and open porous PGC after and before carbonization

(a) Compacted resin of SGC; (b) Carbonized SGC; (c) Compacted resin of PGC; (d) Carbonized PGC

SGC 和 PGC 树脂压制体炭化前、后的 SEM 图像进行了对比, 见图 3. 可以看出, 样品 SGC 的固化树脂交联度最低, 压制体颗粒之间几乎完全粘结; 1000°C 炭化后, 碳粒间出现了显著的烧结、熔并, 孔隙大为减少. 样品 PGC 加有固化剂, 固化树脂粉碎后的压制体颗粒间孔隙丰富; 1000°C 炭化后, 碳粒间看不到熔并现象, 而可见到碳粒间的接合.

由于酚醛树脂与固化剂是 μm 级颗粒间的固相混合, 尚存在着界面, 因此, 为说明醛加入量较高的样品粉碎后能压片, 而炭化时不熔并的原因, 在单个热塑性酚醛树脂颗粒周围撒上固化剂粉末, 加热至 250°C 固化, 观测固化树脂颗粒经打磨和加热后的形貌变化 (见图 4). 可以看出, 原料树脂经热融固化后呈球状颗粒 (如图 4(a) 所示); 表面打磨后, 显露出其“壳芯”结构 (b); 再经 200°C 以上加热处理后, 交联度低的“芯”部保留有线性成分, 发生了热熔胀而变形 (c). 由此确证固化树脂颗粒的“壳芯”结构. 其形成推测如下: 在加热过程中, 过量的六次甲基四胺热分解生成氨气和甲醛, 甲醛分子首先在颗粒表面发生交联聚合, 然后逐渐向颗粒内部扩散、交联, 于是就形成了内部交联度低、外部交联度高的“壳芯”结构.

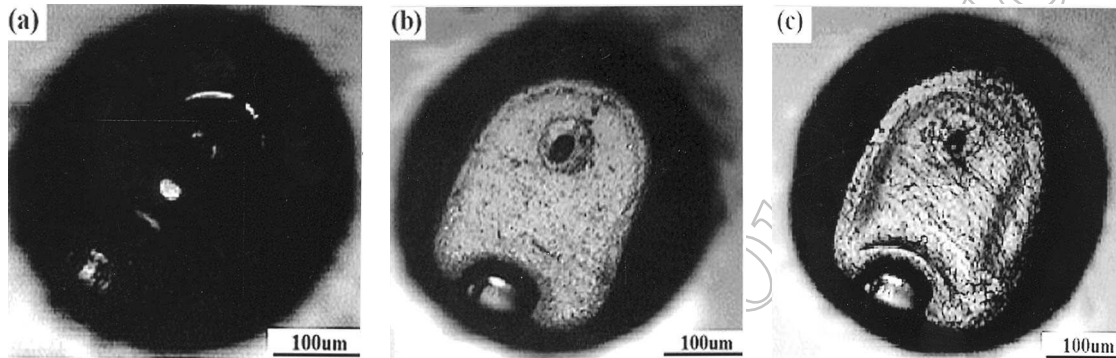


图 4 单个固化树脂颗粒经打磨和加热后形貌变化的显微照片

Fig. 4 Micrographs of a cured resin particle and that after polished and heated

(a) Cured resin particle; (b) After polished; (c) Heated

为证实上述推测, 用 IR 对表 1 中各样品固化酚醛树脂的交联度进行了分析表征. 结果见图 5 和表 3. 可以看出, 酚 / 醛比 >1 时, 样品 SGC 和 FGC 苯环上 1, 2- 和 1, 4- 取代有强吸收, 说明交联度低^[11,12], 且由于树脂中甲醛含量低, 固化树脂粒“芯”结构所占比例大. 当酚 / 醛比 <1 时, PGC 苯环上 1, 2- 取代的吸收减弱, 1, 4- 取代的吸收突降至 0, 表明交联度迅速提高; 但 PGC-1 在 150°C 低温固化, 苯环上 1, 2- 和 1, 4- 取代的吸收强度增加, 交联度介于 SGC 和 PGC 之间, 这是由于温度低交联反应程度减小所致; 固化温度又升至 267°C , PGC-2 苯环上 1, 2- 和 1, 4- 取代吸收强度减小, 说明交联度增大; PGC-3 的酚 / 醛比降至 $1/2.3$, 苯环上的 1, 4 取代峰消失, 交联度进一步提高. 在醇溶液中反应, 苯酚和甲醛交联固化的最佳酚 / 醛比约 $1/1.5$ 左右, 而酚 / 醛比 $<1/2$ 时, 交联度开始降低. 但 PGC-3 的

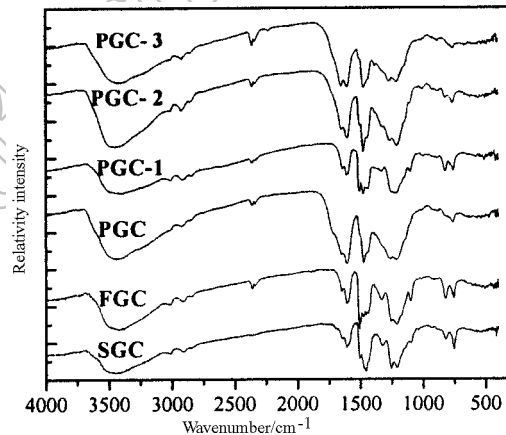


图 5 不同酚 / 醛比和固化温度下制得固化树脂的 IR 谱图

Fig. 5 IR spectra of cured resins at different phenol/formaldehyde ratio and curing temperature

交联度没有下降反而增加,说明在固混条件下,样品 PGC-3 有更多的甲醛分子扩散至树脂颗粒内部发生交联,固化树脂粒“壳”结构所占比例增大,交联度提高.

因此,我们可用“壳芯”结构来描述开孔玻态炭的形成机理:原料树脂与固化剂球磨固混,在空气中加热固化,颗粒内外交联度不同,产生“壳芯”结构.再经球磨粉碎,外“壳”破裂,内“芯”露出,内“芯”与外“壳”皆成碎块而均匀混合,压制时内“芯”碎块作为外“壳”碎块的粘合剂使材料压制成型,炭化时壳层碎块不融化,阻挡内“芯”的碎块熔并成闭孔的玻态炭,碳粒间接合形成的孔隙可能缩小但得以保留,形成开放的孔隙,使下一步活化时气体得以扩散进出,经活化则制得纳米孔玻态炭.

表 3 不同酚 / 醛比和固化温度下所得的固化树脂 IR 特征吸收波长强度比

Table 3 Ratio of characteristic absorbed wavelength for cured resins at different phenol/formaldehyde ratio and curing temperature

Sample	$-\text{CH}_2-$ 1465cm^{-1}	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ $1060\sim 1275\text{cm}^{-1}$	1, 2 substitution $735\sim 770\text{cm}^{-1}$	1, 4 substitution $810\sim 833\text{cm}^{-1}$
SGC	0.75	0.73	0.64	0.59
FGC	0.66	0.70	0.56	0.56
PGC	0.77	0.75	0.55	0.00
PGC-1	0.74	0.74	0.61	0.60
PGC-2	0.77	0.74	0.50	0.48
PGC-3	0.72	0.70	0.51	0.00

4 结论

玻态炭的“Swansea”制法中有“粉碎-压制”步骤,目的是减低炭化时酚醛树脂的内应力,提高炭化升温速率,其线性酚醛树脂压制体在炭化过程发生烧结、熔并,孔隙强烈收缩、消失,从而制得超微闭孔型玻态炭.本法中线性酚醛树脂与固化剂六次甲基四胺球磨固混,在空气中进行热固化反应,热分解生成的交联剂-甲醛由树脂颗粒表面逐渐向内部扩散、交联,形成内部交联度低、外部交联度高的“壳芯”结构.进一步粉碎后,内芯与外壳皆成碎块而均匀混合,压制时内芯的碎块作为外壳的粘合剂使材料成型,炭化时壳层的碎块不融化而阻挡内芯的碎块熔并,碳粒内外形成丰富的开放孔隙,使活化剂气体能够扩散渗入体相,经活化而形成纳米孔玻态炭.

参考文献

- [1] Nishino A. *J Power Sources*, 1996, **60**: 137-138.
- [2] Louis P J, Terrill B A, Peter J C. *Journal of Power Sources*, 1999, **79**: 60-63.
- [3] Hiroyuki N, Atsushi S, Kouichi M. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (1): 38-42.
- [4] Stanislaw B, Bozena D, Janusz S. *Carbon*, 1995, **33** (9): 1255-1263.
- [5] Fitzer E, Schaefer W, Yamada S. *Carbon*, 1969, **7**: 643-648.
- [6] Braun A, Bartsch M. *Materials. Research Society Symposium Proceedings*, Warrendale, 2000, **575**: 369-380.
- [7] Braun A, Bartsch M. *J of Non-crystalline Solids*, 1999, **260**: 1-14.
- [8] 文越华, 程 杰, 曹高萍, 等. 电源技术, 2003, **27** (5): 455-459.
- [9] Jenkins G M, Kawamura K. *Polymer Carbon-Carbon Fiber, Glass and Char*. England: Cambridge University Press, 1976. 37-75.

- [10] 文越华. 北京防化研究院博士论文, 2004. 55–58.
[11] 文越华, 曹高萍. 碳素, 2002, **2**: 32–36.
[12] Koresh J, Soffer A. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124** (9): 1379–1384.

Pore Formation Mechanism of Nanoporous Glassy Carbon and “ Shell-core ” Structure

WEN Yue-Hua, CAO Gao-Ping, CHENG Jie, YANG Yu-Sheng
(Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China)

Abstract: As the first-selected electrode material for supercapacitors, activated carbon should possess high specific surface area, high conductivity and density which are difficult to be provided by the same kind of carbon material. A nanoporous glassy carbon (NPGC) electrode slice with monolithic nano-open porous structure and excellent capacitance properties was made. The properties of NPGCs completely exceeded that of carbon aerogels, and pore-forming mechanism of NPGCs was investigated. Results show that a “ shell and core ” structure is formed in cured resin particles due to different cross-linkage degrees in inside and outside layers of cured resins by adding an amount of curing agent—hexamine, mill-mixing and adjusting the curing temperature. When crushed and compacted, cured resin can be compacted into a slice due to the adhesive effect of “ core ” and “ core ” is prevented from fusion to become GC due to non-fusion of “ shell ” in carbonization. Then, an abundant of open pores is formed inside and outside carbon particles through which activation agent gases can diffuse into the internal parts of the matrix and the nanoporous glassy carbon is obtained.

Key words nanoporous glassy carbon; “ shell and core ” structure; pore-forming mechanism