

# 碳气凝胶复合材料在超级电容器中应用的研究进展

刘益林<sup>1</sup>, 王介妮<sup>1</sup>, 曹磊昌<sup>2</sup>, 韩生<sup>1\*</sup>

(1. 上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418;

2. 复旦大学环境与科学工程系, 上海 200433)

**摘要:**从碳气凝胶的发展、制备和干燥工艺, 以及掺杂碳气凝胶的改性方面叙述了碳气凝胶在超级电容器材料中的研究进展, 并展望了碳气凝胶未来的发展方向。

**关键词:**碳气凝胶; 超级电容器; 掺杂

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0028-04

## Research progress of carbon aerogels in supercapacitor materials

LIU Yi-lin<sup>1</sup>, WANG Jie-ni<sup>1</sup>, CAO Lei-chang<sup>2</sup>, HAN Sheng<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** The research progress of carbon aerogels in supercapacitor materials is reviewed from the point of development of carbon aerogels, preparation and drying process, as well as modification of mixed carbon aerogels. The development directions of carbon aerogels in the future are prospected.

**Key words:** carbon aerogel; supercapacitors; doping

目前, 多孔材料已成为日常生活中不可缺少的材料, 与沸石、多孔硅、金属有机骨架等其他类型多孔材料相比, 碳材料由于具有密度小, 拥有良好的化学、机械、热稳定性及可调控的电性能, 从而更具有市场竞争力。碳气凝胶是一种新型纳米级多孔性炭材料, 具有形状可变、密度小、比表面积大<sup>[1]</sup> ( $>2\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ )、网状结构可调性以及高水热稳定性等优点, 这些性质大大增加了碳气凝胶的竞争力, 同时, 由于碳气凝胶具有多介孔网状结构, 使其还具有高导电性。碳气凝胶是由在制备过程中加入石墨烯、碳纳米管或纤维, 然后将其连接得到纳米结构<sup>[2]</sup>。

超级电容器可存储巨大的能量, 是一种新型储能元件。同时, 具有良好的循环稳定性, 功率密度高, 使用范围广且对环境无污染等优势。由于碳气凝胶具有良好的电化学性能, 高可逆性和高比电容<sup>[3]</sup>, 可作为电极活性物质。因此, 制备掺杂的碳气凝胶, 并将其作为超级电容器的电极材料具有极大的发展空间<sup>[4]</sup>。

## 1 碳气凝胶的制备过程

碳气凝胶的制备可分为三步: ①制备有机气凝

胶; ②干燥过程; ③碳化过程。

### 1.1 制备有机气凝胶

有机气凝胶的制备方法分为两步。第一, 通过溶胶-凝胶法制备网状结构的凝胶; 第二, 湿凝胶通过干燥转变成气凝胶。有机气凝胶的制备是以金属

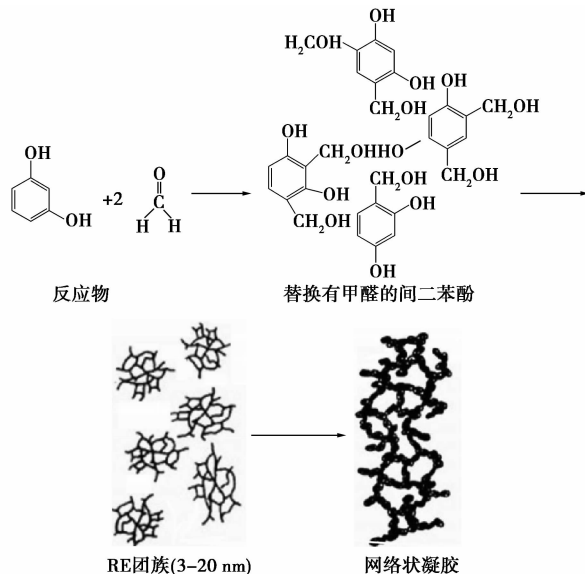


图1 间二苯酚-甲醛气凝胶合成过程

收稿日期: 2014-01-04; 修回日期: 2014-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171250); 上海市教委科技创新重点项目(11ZZ179); 上海市教委重点学科建设(J51503); 上海市教委曙光计划项目(11SG54); 上海科技成果转化促进会联盟计划(LM201221); 上海科技成果转化促进会联盟计划(LM201344); 上海市教委助推计划(12ZT17); 上海市人才发展基金(201335)

作者简介: 刘益林(1991-), 男, 硕士生; 韩生(1973-), 男, 博士, 教授, 通讯联系人, 021-60877221, hansheng654321@sina.com。

有机物为载体的溶胶-凝胶法,在特定的温度和压力下,发生水解、缩聚等反应形成具有空间网络结构的凝胶。

有机气凝胶研究最多的是间二苯酚-甲醛气凝胶(如图1所示),它的反应过程首先通过加成反应,使间二苯酚和甲醛在碱催化剂  $\text{NaCO}_3$  作用下形成中间体单/多元羟甲基间二苯酚;然后通过缩聚反应,得到中间体中的羟甲基和苯环上未被取代的位置之间以及羟甲基之间形成的亚甲基和亚甲基醚键连接成的基元胶体颗粒。在胶体颗粒中,小颗粒有较强的溶解能力,这样能促使大颗粒继续生成间二苯酚-甲醛气凝胶团簇;间二苯酚-甲醛气凝胶团簇进一步缩聚就能形成网状聚合物。

## 1.2 干燥过程

有机气凝胶常用的干燥工艺是超临界干燥、常压干燥、冷冻干燥,其中超临界干燥应用最为普遍。超临界干燥常用的介质有乙醇、甲醇、丙醇、丙酮、 $\text{CO}_2$ 等。Liang等<sup>[5]</sup>用超临界丙酮干燥的间苯二酚-甲醛(RF)气凝胶和超临界 $\text{CO}_2$ 干燥的RF气凝胶之间的基本物理性能进行比较,从超临界丙酮干燥的RF气凝胶的收缩率和密度比那些在超临界 $\text{CO}_2$ 干燥的RF气凝胶的大,由于 $\text{CO}_2$ 的临界温度只有 $31.26^\circ\text{C}$ ,不燃烧,无毒,常用 $\text{CO}_2$ 作为其介质。

常压干燥相比超临界干燥减少了成本,降低了危险性,同时提高了安全性。Pröbstle等<sup>[6]</sup>用溶胶-凝胶法得到的碳气凝胶由室温干燥技术手段制备,结果制备的具有珍珠光泽的网络结构的多孔材料,电极的比电容为 $183.6\text{ F/g}$ ,制备的超级电容器中的碳气凝胶电极具有低电阻以及良好的导电性。常压干燥的缺点是耗时长。

有机气凝胶的冷冻干燥是指将其冷冻成固体,让其中溶剂升华,防止气液界面的产生。Yamamoto等<sup>[7]</sup>用叔丁醇作溶剂置换其中的水,其优势是成本低,操作简单,不需要高温高压,当流体和冷气对流时,使凝胶表面得到了强化。缺点是冷冻干燥可能导致气孔坍塌,变成粉末。

此外,亚临界干燥是相对于超临界干燥而言的,在凝胶进行干燥的过程中,通过调节试验参数和条件,即控制高压釜内的温度、压力,控制干燥介质在超临界点下进行的干燥方法。简化生产的凝胶使用亚临界干燥,产生的碳气凝胶组成大微孔颗粒,微孔表面积占到总表面积的90%以上。

## 1.3 有机气凝胶的碳化过程

有机气凝胶的碳化过程是指在惰性气体氛围内,控制温度在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ ,碳化得到碳气凝胶,通常在 $\text{N}_2$ 氛围内碳化,碳气凝胶微孔会随着碳化的温度升高而减少<sup>[8]</sup>。

## 2 碳气凝胶形态

球形气凝胶主要是通过反相乳液聚合法制备,在制备过程中加入互不相溶的溶剂,搅拌作用下,发现原体系会以小液滴形式存在,小液滴碰撞后即形成大液滴。然后加入活性剂,由于吸附作用使界面处形成界面膜,保护分散液,让液滴内的体系处于凝胶化过程并生成三维网状结构,最终生成一个个分散的湿凝胶微球。Ni等<sup>[9]</sup>用硝酸活化间苯二酚-甲醛制备碳气凝胶材料,发现活化并不影响碳气凝胶的分子结构,而且可以保持它们的纳米多孔结构。活化增加50%的比电容,提升了碳气凝胶的导电性能,可以增强其循环稳定性。Wang等<sup>[10]</sup>用KOH活化,通过控制KOH的量制备出不同空隙的碳气凝胶,适当地增大空隙通道,制备出球形碳气凝胶,使其具有更高的通过率和效率,从而能储存更多的能量。通过反相乳液聚合,制备了碳气凝胶微球。Wang等<sup>[11]</sup>制备的球形碳气凝胶,用循环伏安法测得电极的最大电容为 $187.08\text{ F/g}$ 。由于球形碳气凝胶具有非常好的结构性能,使其在超级电容器方向存在广阔的应用前景。

Sun等<sup>[12]</sup>制备了全碳气凝胶,由于质量较轻,被称之为“碳海绵”。通过无模板冷冻干燥法,将溶解碳纳米管水溶液及石墨烯水溶液同时在低温下冻干,即可得到“碳海绵”,其密度可达 $0.16\text{ mg/cm}^3$ ,比氢气的密度还低。此外,由于全碳气凝胶在制备中可控制其形态,使生产过程更加方便,同时这种超轻全碳气凝胶材料可得到大规模制造和应用。

## 3 掺杂碳气凝胶的制备

掺杂碳气凝胶是为了满足不同的实际用途,改变碳气凝胶的内部结构,提高碳气凝胶的性能。

### 3.1 掺杂有机物

Li等<sup>[13]</sup>通过间苯二酚与甲醛在碱性水溶液( $\text{NaOH}$ )中缩聚合成有机凝胶,用甲酚混合合成碳气凝胶,这些多孔碳气凝胶可用作超级电容器具有高体积比电容的电极材料。Pröbstle等<sup>[14]</sup>通过碳纤维嵌入气凝胶骨架,制备超薄和机械稳定的气凝胶电极、气凝胶电容后80 000充电和放电的周期表现

出优异的长期稳定性,电容量无显著下降;Qian 等<sup>[15]</sup>用碳纤维嵌入碳气凝胶形成一个连贯的连续网状多孔结构,掺入显著增加了碳纤维织物的表面积,使其电化学性能大大增加,表明碳纤维在改善碳气凝胶的多官能结构、能量存储方面有很多的应用;Jin 等<sup>[16]</sup>通过调整苯胺和碳气凝胶的材料之间的最佳比例;An 等<sup>[17]</sup>通过调节聚吡咯和碳气凝胶的比例,使碳气凝胶的比表面积增大,提高了超级电容器的比电容;Katanyoota 等<sup>[18]</sup>通过调节有机物和碳气凝胶的比例,更好地调控碳气凝胶的孔隙分布,继而提高超级电容器的比电容。

### 3.2 掺杂过渡金属

将过渡金属引入碳气凝胶中,不但能使其微观结构和表面形态发生变化,而且还能带来高导电率等优异性能,使其更好地应用于电容器。常用掺杂的过渡金属有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等,目前常用 4 种掺杂过渡金属的方法有:将过渡金属掺杂于碳气凝胶的前驱体中、浸渍法、离子交换法和沉积法。

#### 3.2.1 前驱体中掺杂过渡金属

在溶胶-凝胶过程中,将可溶性金属盐加入到碳气凝胶的前驱体中凝胶,金属盐附在凝胶的内部结构中。可溶性的金属盐在凝胶中可以改变凝胶的聚合度、凝胶过程、碳化过程,因此需选择性加入金属盐的量和种类。此外,金属盐还可用作酸性或者碱性催化剂,Zapata-Benabithé 等<sup>[19]</sup>分别用铜和银的乙酸盐取代常用的碳酸钠作催化剂,将铜和银掺杂的 RF 碳气凝胶分别在 900℃ 下碳化。

#### 3.2.2 浸渍法

Hwang 等<sup>[20]</sup>用四氯化锡溶液浸渍碳气凝胶,分别用四氯化锡溶液和氧化锡溶胶浸渍间苯二酚-甲醛的湿凝胶,活化电极表面和完成的锡前体中的气凝胶的网状结构中的氧化电极被加热处理至 450℃,浸渍的四氯化锡溶液合成碳气凝胶合成电极相比比电容高,具有较好的循环稳定性;Lee 等<sup>[21]</sup>用浸渍法分别制备了质量分数为 7% 的铜、铁、锰、锌掺杂碳气凝胶也被用作超级电容器,其中所述金属掺杂碳气凝胶,铜和铁掺杂碳气凝胶表现出最稳定的循环性能。Lee 等<sup>[22-23]</sup>用碳气凝胶浸渍在不同浓度氧化锰溶液中,发现质量分数为 7% 的氧化锰掺杂碳气凝胶具有较高的比电容,其中用 Mn 掺杂整体碳气凝胶时,质量分数 18.8% 的 Mn 具有最高的比电容。浸渍法缺点是掺杂碳气凝胶需要控制金属的含量、浸渍时间及碳化温度。

#### 3.2.3 离子交换法

Baumann 等<sup>[24]</sup>通过甲醛和 2,4-二羟基苯甲酸钾盐掺杂铜,随后加入  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  通过离子交换引入  $\text{Cu}^{2+}$ 。铜纳米颗粒具有立方晶体结构,铜掺杂的碳气凝胶保留了无金属的碳气凝胶整体开孔结构,电导率得到很大的提高。Chien 等<sup>[25]</sup>用镍钴矿 ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) 制备出高比表面积和高导电率的中孔主模板,这种钴镍/碳气复合凝胶显示出高比电容、高循环稳定性,并且扫描率在 2 000 次循环只有 2.4% 的衰减。此方法缺点是制备时间过长,原料受到一定的限制,不过由于在溶液中进行,能控制金属掺杂碳气凝胶的量和均匀性。

#### 3.2.4 沉积法

在多孔的碳气凝胶中,将金属的前驱体在超临界流体二氧化碳中溶解,然后将前驱体掺杂到碳气凝胶中<sup>[26]</sup>。Lee 等<sup>[27-28]</sup>将不同含量镍掺杂 (RF) 碳气凝胶,研究发现掺杂镍的质量分数为 35% 的碳气凝胶表现出最高的比电容,相当稳定的循环性能,后来又用沉淀法制备了钴、铜、铁、锰等掺杂碳气凝胶,研究发现在锰的质量分数为 35% 时,锰掺杂碳气凝胶表现出最高的电容,使复合材料具有良好的氧化还原可逆性、循环效率及循环稳定性(循环效率高达 98%)。Li 等<sup>[29]</sup>用二氧化锰掺杂碳气凝胶,得到的复合材料具有孔径分布均匀以及高的比表面积和高的比电容等良好的稳定性性能。此方法操作起来复杂,粒子之间不容易团聚,只适合少数金属掺杂碳气凝胶<sup>[30]</sup>。

## 4 展望

碳气凝胶具有良好的电化学性、高可逆性和高比电容等优势。优化碳气凝胶结构,提高碳气凝胶性能,掺杂碳气凝胶在超级电容器方面具有极大的发展空间。主要体现在以下几方面:

(1) 在掺杂碳气凝胶的过程中,可选用合理的化学设计和合成技术开发多孔碳。

(2) 通过物理-化学联合法可以更好地调控碳气凝胶的孔隙分布和比表面积,继而提高超级电容器的比电容。

(3) 开发低成本、无污染的超级电容材料(如全碳气凝胶),可简化碳气凝胶的工艺,降低成本,更好地实现超级电容器的小型化及实用化。

### 参考文献

[1] Antonietti M, Fechner N, Feller T P. Carbon aerogels and mono-

- liths; Control of porosity and nanoarchitecture via sol-gel routes [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, DOI. org/10. 1021/cm402239e.
- [2] Lin Y H, Wei T Y, Chien H C, *et al.* Manganese oxide/carbon aerogel composite: An outstanding supercapacitor electrode material [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 901–907.
- [3] Li J, Wang X, Huang Q, *et al.* Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 784–788.
- [4] Lachawiec A J, Qi G, Yang R T. Hydrogen storage in nanostructured carbons by spillover; Bridge-building enhancement [J]. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11418–11424.
- [5] Liang C, Sha G, Guo S. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying [J]. *Journal of non-crystalline Solids*, 2000, 271(1): 167–170.
- [6] Pröbstle H, Wiener M, Fricke J. Carbon aerogels for electrochemical double layer capacitors [J]. *Journal of Porous Materials*, 2003, 10(4): 213–222.
- [7] Yamamoto T, Nishimura T, Suzuki T, *et al.* Effect of drying conditions on mesoporosity of carbon precursors prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying [J]. *Carbon*, 2001, 39(15): 2374–2376.
- [8] Kim S J, Hwang S W, Hyun S H. Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(3): 725–731.
- [9] Ni X Y, Li Y J, Shen J, *et al.* Nitric acid activated carbon aerogels for supercapacitors [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 302: 158–164.
- [10] Wang J, Yang X, Wu D, *et al.* The porous structures of activated carbon aerogels and their effects on electrochemical performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 589–594.
- [11] Wang X, Liu L, Wang X, *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.
- [12] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013.
- [13] Li W, Reichenauer G, Fricke J. Carbon aerogels derived from cresol-resorcinol-formaldehyde for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2002, 40(15): 2955–2959.
- [14] Pröbstle H, Schmitt C, Fricke J. Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(2): 189–194.
- [15] Qian H, Kucernak A R J, Greenhalgh E S, *et al.* Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified high performance carbon fibre fabric [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013.
- [16] Jin Z, Zhao D Y, Li B H, *et al.* Hybrid supercapacitors based on polyaniline and carbon aerogels composite electrode materials [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 391: 18–22.
- [17] An H, Wang Y, Wang X, *et al.* Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6964–6969.
- [18] Katanyoota P, Chaisuwan T, Wongchaisuwat A, *et al.* Novel polybenzoxazine-based carbon aerogel electrode for supercapacitors [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 167(1): 36–42.
- [19] Zapata-Benabithé Z, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. Electrochemical performance of Cu- and Ag-doped carbon aerogels [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 138(2): 870–876.
- [20] Hwang S W, Hyun S H. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 451–459.
- [21] Lee Y J, Jung J C, Park S, *et al.* Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): 947–951.
- [22] Lee Y J, Park H W, Park S, *et al.* Electrochemical properties of Mn-doped activated carbon aerogel as electrode material for supercapacitor [J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(1): 233–237.
- [23] Lee Y J, Jung J C, Park S, *et al.* Effect of preparation method on electrochemical property of Mn-doped carbon aerogel for supercapacitor [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(1): 1–5.
- [24] Baumann T F, Fox G A, Satcher J H, *et al.* Synthesis and characterization of copper-doped carbon aerogels [J]. *Langmuir*, 2002, 18(18): 7073–7076.
- [25] Chien H C, Cheng W Y, Wang Y H, *et al.* Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(23): 5038–5043.
- [26] Lachawiec A J, Qi G, Yang R T. Hydrogen storage in nanostructured carbons by spillover; Bridge-building enhancement [J]. *Langmuir*, 2005, 21(24): 11418–11424.
- [27] Lee Y J, Jung J C, Park S, *et al.* Nano-Sized Ni-doped carbon aerogel for supercapacitor [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(7): 6528–6532.
- [28] Lee Y J, Park S, Seo J G, *et al.* Nano-sized metal-doped carbon aerogel for pseudo-capacitive supercapacitor [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(3): 631–635.
- [29] Li G R, Feng Z P, Ou Y N, *et al.* Mesoporous MnO<sub>2</sub>/carbon aerogel composites as promising electrode materials for high-performance supercapacitors [J]. *Langmuir*, 2010, 26(4): 2209–2213.
- [30] Nie C, Liu D, Pan L, *et al.* Enhanced capacitive behavior of carbon aerogels/reduced graphene oxide composite film for supercapacitors [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 247: 66–70. ■