

文章编号: 1007-8827(2016)06-0600-09

# 反相乳液法无乳化剂制备炭微米球及其电化学性能

冯 翀<sup>1,2</sup>, 赵江红<sup>1</sup>, 韩佰欣<sup>1</sup>, 孙亚慧<sup>1,2</sup>, 王建龙<sup>1</sup>, 李开喜<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 炭材料重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以酚醛树脂的乙醇溶液为原料, 导热油和硅油混合油为油相, 在不添加任何乳化剂的情况下, 采用反相乳液法制得酚醛树脂微米球。重点考察了合成条件对树脂成球的影响, 并探讨了体系的成球机制。结果表明, 引入黏度低、导热性能好、可与酚醛树脂形成强  $\pi$ - $\pi$  相互作用的导热油对合成树脂微球起关键作用。混合油质量比、酚醛和乙醇配比及搅拌速度在较宽范围内变化时, 制得的酚醛树脂微球经 800 °C 炭化均能获得球形度良好的炭微米球。优化条件下(导热油和硅油质量比为 4:1, 乙醇和酚醛质量比为 4:1, 搅拌速度为 2 000 r/min), 可获得球形度好、尺寸分布较窄的炭微米球(5 ~ 20  $\mu$ m)。该球经 KOH 活化后, 当电流密度为 1 A/g 时, 比电容可达 206 F/g, 电流密度为 20 A/g 时, 比电容仍然保持在 134 F/g。这些优异的电化学性质归因于炭球高的比表面积和合适的孔道结构。

**关键词:** 酚醛树脂; 反相乳液法; 炭微米球; 电容性能

**中图分类号:** TQ127.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

收稿日期: 2016-10-06; 修回日期: 2016-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51002166, 51172251, 51061130536); 山西省国际合作项目(2013081016); 山西省煤基科学技术项目(MD2014-09); 国家自然科学基金-山西省联合基金(U1510204)。

通讯作者: 李开喜, 博士, 研究员. E-mail: likx@sxicc.ac.cn; 赵江红, 博士, 副研究员. E-mail: zjh\_sx@sxicc.ac.cn

作者简介: 冯 翀, 硕士研究生. E-mail: 903843176@qq.com

## Preparation of carbon microspheres by inverse emulsion polymerization and their electrochemical performance as electrode materials of supercapacitors

FENG Chong<sup>1,2</sup>, ZHAO Jiang-hong<sup>1</sup>, HAN Bai-xin<sup>1</sup>,  
SUN Ya-hui<sup>1,2</sup>, WANG Jian-long<sup>1</sup>, LI Kai-xi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Porous phenolic resin-based carbon microspheres were prepared by inverse emulsion polymerization, followed by carbonization at 800 °C for 1 h and KOH activation at 800 °C for 1 h with a KOH/coke mass ratio of 4. Thermal setting phenolic resin in ethanol was used as one phase and a mixture oil of silicone oil and heat transfer oil as the other phase in the inverse emulsion polymerization. The performance of the porous spheres as electrode materials in supercapacitors was investigated. Results indicate that the size and morphology of the spheres are mainly determined by the mass ratio of silicone oil to heat conduction oil, the mass ratio of alcohol to phenolic resin and the stirring speed. The heat transfer oil with alkyl benzene size chains interacts with phenolic resin by a  $\pi$ - $\pi$  interaction, which is beneficial for the formation of microspheres. The porous spheres prepared under the optimum conditions have a high specific capacitance of 206 and 134 F/g at current densities of 1 A/g and 20 A/g, respectively in a 6 M KOH electrolyte. The good capacitive and rate performance can be ascribed to the high specific surface area and the pore structures.

**Keywords:** Phenolic resin; Inverse emulsion polymerization; Carbon microsphere; Capacitive performance

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (51002166, 51172251, 51061130536); International Cooperation Project of the Shanxi Province (2013081016); Shanxi Province Coal-based Key Scientific and Technological Project (MD2014-09); National Natural Science Foundation of China-mutual Funds of Shanxi Province (U1510204).

**Corresponding author:** LI Kai-xi, Ph. D. Professor. E-mail: likx@sxicc.ac.cn; ZHAO Jiang-hong, Ph. D. Associate Professor. E-mail: zjh\_sx@sxicc.ac.cn

**Author introduction:** FENG Chong, Master Student. E-mail: 903843176@qq.com

## 1 前言

活性炭球除具备常规活性炭比表面积高、热稳定性和化学稳定性良好、易表面官能化等优点外,还具有尺寸可控、力学强度高、堆密度高、压降低等独特优势,已被广泛用于吸附<sup>[1]</sup>、催化<sup>[2]</sup>、超级电容器<sup>[3]</sup>等领域,特别是球形炭之间相互堆叠形成的间隙能够提供较大的电解液存储空间,且流动阻力小,可降低电解液的扩散阻力,便于电解液和电极材料充分接触,适合作为超级电容器的电极材料<sup>[4]</sup>。

酚醛树脂来源广泛且价格便宜,成炭率高,是制备球形活性炭的常用前驱体之一。目前酚醛树脂成球的方法很多,有水热法、悬浮法、模板法以及反相乳液法等。水热法简单,效率高,对环境无污染,但需要高压设备,成本高,此外该法主要用于制备纳米球(200 nm~5 μm),且球径不易控制;悬浮法工艺简单,能形成球形度良好的毫米球,但需要分散剂;模板法可通过调节模板的尺寸来控制球径,除去模板后得到中空球,但是刻蚀或烧蚀模板,对环境有害且成本较高,不利于规模化生产<sup>[5-9]</sup>。

反相乳液法方法简单,反应时间短,无需高压设备,是一种易于规模化生产的成球技术。通常反相乳液法需要使用乳化剂。乳化剂是一类能使互不相溶的液体形成稳定乳状液的有机化合物,可降低液体间的界面张力,使互不相溶的液体易于乳化。乳化时,分散相以很小的液滴形式(直径为0.1至几十微米之间)均匀地分布在连续相中,乳化剂在这些液滴的表面上形成薄膜,以阻止它们相互凝聚,保持乳状液珠的稳定,因此乳化剂是成球的关键因素。沈秋惠等<sup>[10]</sup>用热固性酚醛树脂为原料,在含有span80乳化剂的硅油中搅拌获得毫米球。Ling等<sup>[11]</sup>以酚醛树脂和氧化石墨烯为原料,含有span80乳化剂的环己烷中制备出5~10 μm的球。

目前关于反相乳液法无乳化剂制备酚醛树脂基炭微米球的报道较少。Menéndez 等<sup>[5]</sup>采用微波辅助的方式直接在硅油中合成酚醛树脂球,但球的直径为0.5~2 mm,炭球球径过大不适合作为超级电容器的电极材料。笔者以硅油和导热油的混合油为连续相,以热固性酚醛树脂的乙醇溶液为分散相,在不添加任何乳化剂的条件下合成酚醛树脂微米球。通过调节工艺参数,即可获得球径范围在5~200 μm内可控的炭微米球,活化后的炭微球在电流密度为1 A/g时,比电容可达206 F/g。

## 2 实验

### 2.1 原料

实验用热固性酚醛树脂(天津静南树脂有限公司)、硅油(天津福辰化学厂)、导热油(山西卯晟汽车配件有限公司)、乙醇(分析纯)和F127(sigma)均未经进一步处理。

### 2.2 酚醛树脂微球及炭微球的制备

炭微球的制备:将导热油和硅油按照一定质量比混合,倒入烧杯中,115 °C预热搅拌1 h。称取一定量的酚醛树脂与乙醇混合搅拌均匀,将混合液慢慢倒入已预热的混合油中,恒温搅拌2 h,过滤,分离,洗涤,干燥,得到酚醛树脂微米球。将得到树脂微米球在800 °C氮气气氛中炭化1 h。炭化后的样品按C:KOH=1:4,800 °C活化1 h。

介孔炭微球的制备:在酚醛树脂和乙醇比为1:4的溶液中加入不同质量的F127,使 $m_F:m_P=0:1, 1:1, 1:1.5, 1:2$ ,上述方法加入混合油( $m_T:m_S=4:1$ )中,并炭化、活化,得到含介孔的炭微米球。

### 2.3 分析测试

#### 2.3.1 表面张力的测定

采用德国Kruss公司K-12表面张力仪,在室温常压下测得物质的表面张力。

#### 2.3.2 比表面积和孔结构分析

比表面积和孔结构采用美国Micromeritics公司生产的ASAP 2020型全自动物理吸附分析仪测得。进行氮气吸/脱附测试前,样品需在350 °C下脱气处理6 h,以脱除孔道内吸附的气体和杂质。采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)多分子层吸附方程,选取相对压力在 $0.05 < p/p_0 < 0.3$ 之间的测量点来计算样品BET比表面积( $S_{BET}$ )。总孔容积( $V_{total}$ )依据相对压力 $p/p_0$ 为0.98下氮气的吸附容量计算得到,微孔容积( $V_{micro}$ )由 $t$ -plot法计算得到。全孔孔径分布(Pore size distribution, PSD)采用多孔炭样品的狭缝型孔结构模型由密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算得到。

#### 2.3.3 炭微球的球径分布及形貌分析

采用JEOL JSM-700型场发射扫描电子显微镜(SEM)对微球形貌和球径进行表征分析。测试条件:加速电压为5.0~20.0 kV,真空度为 $10^{-5}$  Pa。

#### 2.3.4 电化学性能测试

将炭材料、乙炔黑和聚四氟乙烯三者按照质量比80:10:10称取,滴加几滴乙醇混为浆状物,均匀涂覆在泡沫镍网上,在110 °C干燥24 h,然后压制成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$

的电极片。电化学测试在三电极体系中, Hg/HgO 电极作为参比电极, 铂电极作为对电极, 电解液为 6 M KOH。常温下, 采用电分析仪 CHI660E 进行循环伏安 (CV) 和恒电流充放电 (CP) 以及交流阻抗 (EIS) 测试。其中, 交流阻抗的测试频率为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反相乳液法无乳化剂合成树脂球

Menéndez 等<sup>[5]</sup>采用微波辅助的方式, 在不添加乳化剂的条件下直接在硅油中合成了酚醛树脂球。基于此, 选择硅油为油相。然而, 在实验条件下, 纯硅油中并不能形成酚醛树脂球, 反应结束后产物为黏稠状液体。已有研究表明在反相乳液法中, 两相的黏度、极性、表面张力等是控制乳液形成和稳定的内在因素。黏度太低不能阻止粒子之间的团聚, 黏度太高粒子则无法在分散液中分散, 只有合适的黏度才能形成稳定的球形粒子<sup>[12]</sup>。而硅油黏度大, 达到  $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ , 磁力搅拌时可能难以形成乳滴<sup>[13]</sup>。同时从分子水平分析反应机制, 发现硅油含有大量硅氧极性基团, 其易与酚醛树脂中的羟甲基形成氢键, 从而使酚醛树脂在硅油中难以固化, 导致合成的

产物仍然是黏稠液体 (图 5a)。因此, 加入一种具有稀释作用 (降低油相黏度) 且能够阻止硅油与酚醛树脂之间产生化学作用 (避免氢键形成)、导热性能良好 (快速固化) 的油相添加成分, 应该能够解决以上纯硅油体系存在的问题, 进而合成出树脂微米球。

导热油是一类主要成分为烷基苯的混合油品, 黏度低 ( $21.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ ), 传热效率高, 热稳定性好。特别是导热油中含有的大量苯环结构可与酚醛树脂中的苯环产生  $\pi-\pi$  相互作用, 可能抑制硅油与酚醛树脂间氢键的形成, 进而有利于树脂成球和交联固化。因此, 选择以硅油和导热油混合油为油相, 采用反相乳液法合成酚醛树脂微球, 系统研究了无乳化剂条件下, 关键工艺参数对树脂成球性能的影响及可能的成球机制。值得注意的是, 混合油体系合成的树脂微球交联度高, 结构稳定,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  高温下分别炭化、活化 1 h, 能得到强度和球形度良好的炭微米球。

##### 3.1.1 硅油和导热油比例的影响

反相乳液法中油相的配比是决定乳滴尺寸、形貌的重要因素。图 1 为在不同比例导热油和硅油混合液中得到的树脂球炭化后的结果。

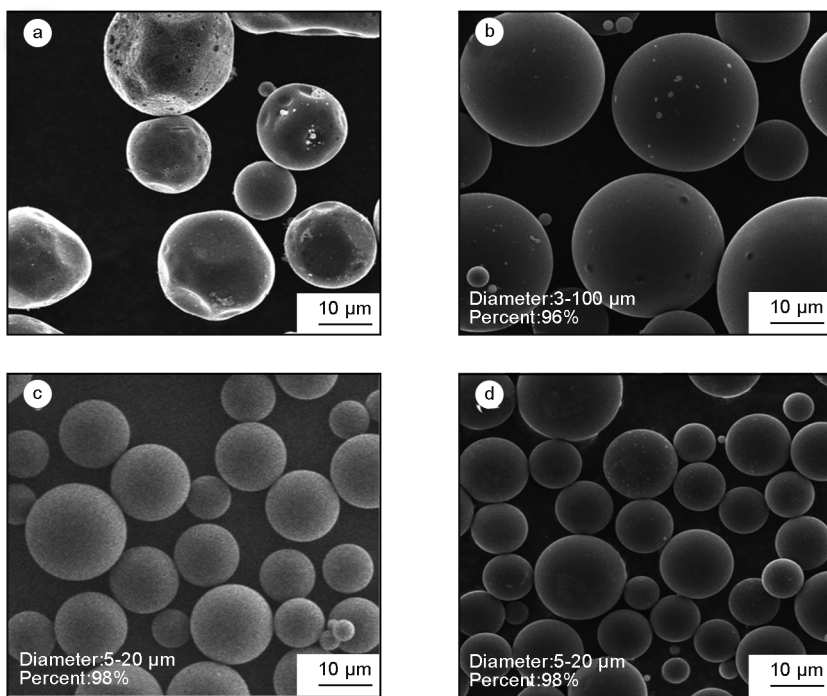


图 1 调变导热油和硅油质量比得到的炭微米球 SEM 照片: (a)  $m_T:m_S=0.25:1$ ; (b)  $m_T:m_S=1:1$ ; (c)  $m_T:m_S=4:1$  与 (d)  $m_T:m_S=8:1$  (合成条件: 温度  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌速度  $2000 \text{ r/min}$ , 乙醇:酚醛质量比为  $4:1$ , 炭化温度  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Fig. 1 SEM images of carbon microspheres with the variation of silicone oil to heat transfer oil mass ratio.

(a)  $m_T:m_S=0.25:1$ ; (b)  $m_T:m_S=1:1$ ; (c)  $m_T:m_S=4:1$  and (d)  $m_T:m_S=8:1$

(Synthesis conditions:  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m_E:m_R=4:1$ , stirring speed  $2000 \text{ r/min}$ , calcined at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )

在硅油中加入导热油后,即有固体颗粒/球状产物形成。当导热油和硅油比例低于 0.25:1 时,得到的产物中 95% 以上的颗粒表面凹凸不平,球形度极差(图 1a)。该比例高于 0.25:1 时,则形成微米球,且随着导热油比例的提高,球径增加幅度显著减小,在 4:1 到 8:1 范围内球径变化趋于稳定。需要指出的是,在导热油和硅油比例为 1:1 到 8:1 的变化范围内均能得到球形度良好的微米球。这些结果表明了混合油相的比例对酚醛树脂成球的重要影响。

### 3.1.2 乙醇与酚醛树脂比例的影响

乙醇与酚醛树脂的混合溶液构成了反相乳液法中的分散相,其比例不仅影响混合液的表面张力,而且影响黏度。图 2 为酚醛树脂和乙醇比例不同时得到的炭微米球的 SEM 照片。在实验考察的比例范围内均能形成球形度良好的炭微米球,但随着混合液中乙醇含量的增加,球径变小。当酚醛树脂和乙

醇的比例在 1:4 到 1:6 范围内时,球径基本不变。由表面张力测试结果可知,随着乙醇含量增加,乙醇树脂混合液的表面张力逐渐减小,这意味着其与混合油的表面张力之差逐渐增大。在反乳液成球过程中,两相之间存在表面张力差促使大液滴容易在剪切力的作用下变为小液滴。两相间的表面张力差越大,极性相越容易在非极性相表面收缩,获得球径就越小的树脂球(图 2a-c)<sup>[14-19]</sup>。当酚醛树脂和乙醇的质量比大于 1:4 时,表面张力基本不变,相应的球径变化不大(图 2c,2d)。此外,随着乙醇含量的增加,酚醛乙醇混合液的黏度降低,在搅拌过程中,黏度低的液体容易在剪切力作用下变为细小的液滴<sup>[12]</sup>。同时在反相乳液过程中,聚合物黏度的降低,液滴的破碎速率增加,聚集速率减小,也有利于得到粒径小的微球<sup>[20,21]</sup>。

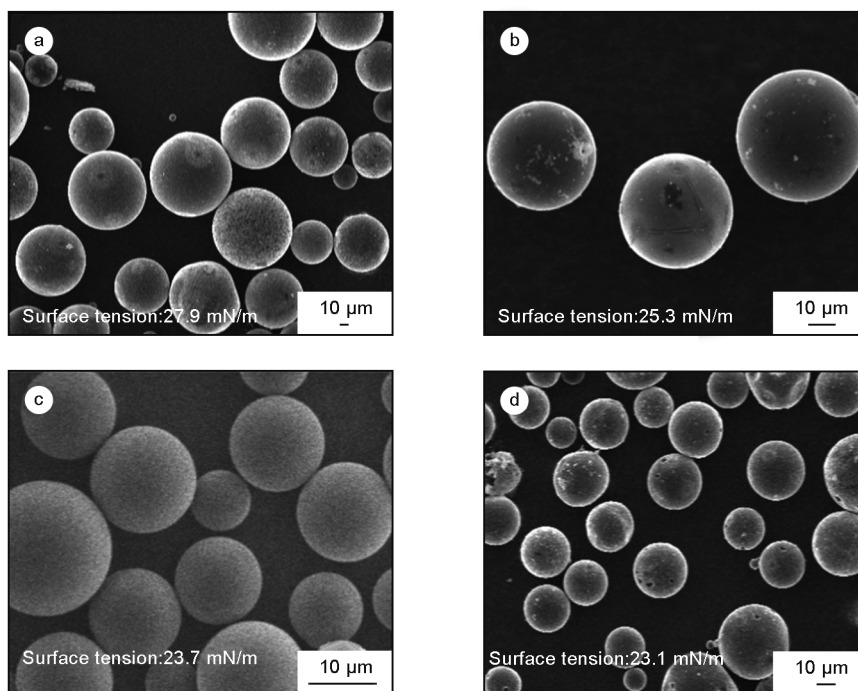


图 2 不同乙醇和酚醛树脂质量比合成的炭微米球 SEM 照片:

(a)  $m_R:m_E = 1:1$ ; (b)  $m_R:m_E = 1:2$ ; (c)  $m_R:m_E = 1:4$  与 (d)  $m_R:m_E = 1:6$

(合成条件:温度 115 °C, 搅拌速度 500 r/min, 导热油:硅油质量比为 4:1, 炭化温度 800 °C)

Fig. 2 SEM images of carbon microspheres with the variation of phenolic resin to ethanol mass ratio.

(a)  $m_R:m_E = 1:1$ ; (b)  $m_R:m_E = 1:2$ ; (c)  $m_R:m_E = 1:4$  and (d)  $m_R:m_E = 1:6$

(Synthesis conditions: 115 °C, stirring speed 500 r/min,  $m_T:m_S = 4:1$ , calcined at 800 °C)

### 3.1.3 搅拌速度的影响

图 3 显示,搅拌速度越快,球径越小。这是因为搅拌速度快,剪切力大,液滴的破碎速率和液滴数目增加,大的酚醛液滴可被撕裂成更多的小液滴。尽管搅拌速度的增加,使液滴与液滴之间的碰撞速率

增加,但是由于接触时间很短,液滴的聚结速率降低<sup>[21]</sup>。因此,在 115 °C 的高温下酚醛树脂可以固化交联形成坚硬的外壁,最终形成小球径的树脂球<sup>[13]</sup>。

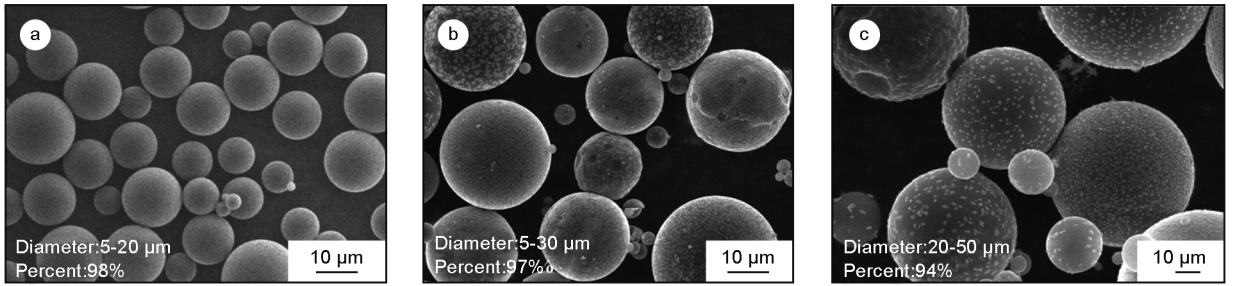


图3 不同搅拌速度下得到的炭微米球 SEM 照片:

(a) 2 000 r/min; (b) 1 000 r/min; (c) 500 r/min

(合成条件: 温度 115 ℃, 乙醇:酚醛质量比 4:1, 导热油:硅油质量比 4:1, 炭化温度 800 ℃)

Fig. 3 SEM images of microspheres obtained at different stirring speeds;

(a) 2 000 r/min; (b) 1 000 r/min and (c) 500 r/min

(Synthesis conditions: 115 ℃,  $m_E:m_R=4:1$ ,  $m_T:m_S=4:1$ , calcined at 800 ℃)

### 3.1.4 介孔炭微米球的制备

孔道对炭球的应用性能至关重要,特别是在超级电容器中,介孔结构有利于传质,是获得较高电容性能和良好倍率性能的重要结构因素<sup>[7]</sup>。三嵌段 PEO-PPO-PEO 线性高分子共聚物 F127 是常用致孔剂之一,其达到临界胶束浓度后,可自组装形成聚集数较小(60~90 nm)的球形胶束。在反相乳液法合

成过程中,由于溶剂挥发诱导自组装后,F127 球形胶束与酚醛树脂相互作用,可在树脂微球表面黏附或者球内裹挟 F127 胶束,高温炭化时 F127 被分解脱除,从而形成介孔。因此,在前述反相乳液合成过程中通过添加 F127 制备了介孔炭微米球,并考察了致孔剂含量对成球的影响。

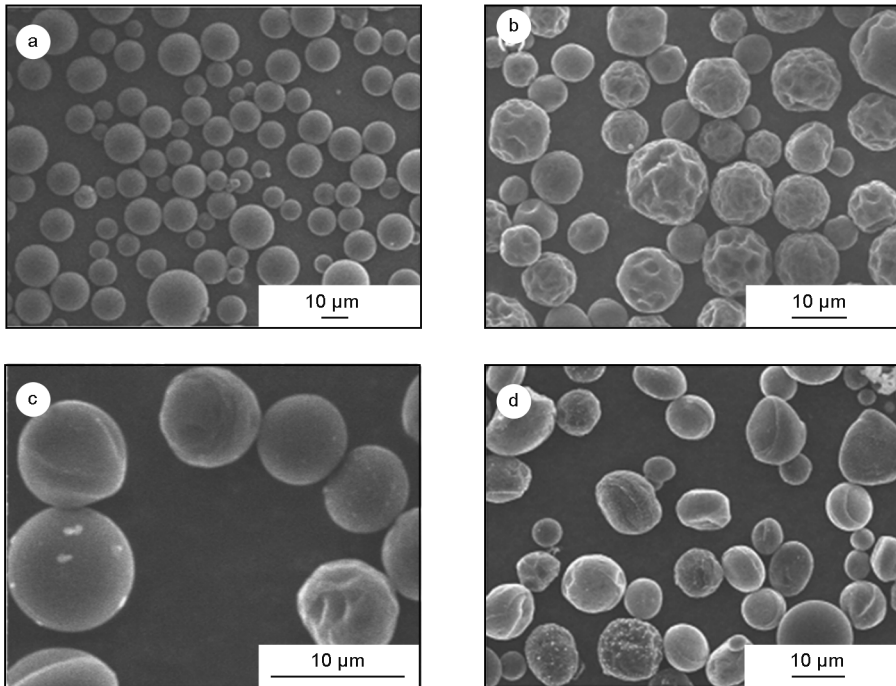


图4 添加不同质量 F127 时得到的炭微米球 SEM 照片:

(a)  $m_F:m_P=0:1$ ; (b)  $m_F:m_P=1:1$ ; (c)  $m_F:m_P=1.5:1$  与 (d)  $m_F:m_P=2:1$

(合成条件:温度 115 ℃, 乙醇和酚醛质量比 4:1, 导热油和硅油质量比 4:1, 搅拌速度 2 000 r/min, 炭化温度 800 ℃)

Fig. 4 SEM images of microspheres obtained with variation of phenolic resin to F127 mass ratio.

(a)  $m_F:m_P=0:1$ ; (b)  $m_F:m_P=1:1$ ; (c)  $m_F:m_P=1.5:1$  and (d)  $m_F:m_P=2:1$

(Synthesis conditions: 115 ℃,  $m_E:m_R=4:1$ ;  $m_T:m_S=4:1$ , stirring speed 2 000 r/min, calcined at 800 ℃)

随着 F127 含量的增加,合成的炭球球形度逐渐变差。当  $m_F:m_p < 2:1$  时,炭微球仍能保持较好的球形度(图 4a-c);当  $m_F:m_p \geq 2:1$  时,炭球球形度显著降低(图 4d)。添加 F127 的另一个更为显著的影响是合成的炭微米球表面变得凹凸不平(图 4b-d)。这可能是由于加入大量 F127 后,酚醛树脂醇溶液黏度变大,进而导致在磁力搅拌条件下难以形成均匀的乳滴。此外,F127 作为一种表面活性剂,其中的亲油性基团 PPO 嵌段和亲水性基团 PEO 嵌段也可能对极性相和非极性相的表面张力等关键物化参数产生重要影响,进而影响成球过程和球的形貌。

3.1.5 成球机理探讨

根据前述研究结果,初步提出如图 5 所示的反相乳液法无乳化剂混合油体系成球机制。

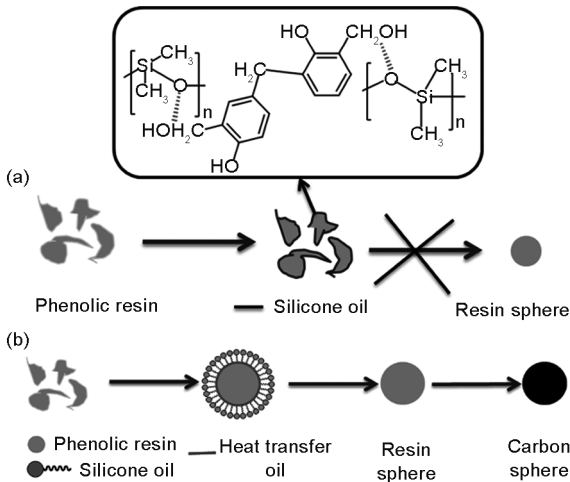


图 5 炭微米球成球示意图:

(a) 硅油体系 (b) 硅油和导热油混合体系

Fig. 5 The schematic diagram of carbon microsphere formation mechanism: (a) silicone oil system and (b) silicone oil and heat transfer oil mixed system.

在纯硅油中(图 5a),由于硅油黏度大( $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ ),磁力搅拌难以形成均匀的乳滴。同时硅油中的硅氧极性基团易与酚醛树脂中羟甲基形成氢键,使酚醛树脂难于固化,最终导致树脂不能成球,产物仍然是黏稠液体。随着导热油的加入,油相体系黏度逐渐降低,搅拌剪切力的作用显现,促使酚醛乙醇溶液易于分散形成小液滴。同时导热油的主要成分为烷基苯,其中的苯环能够和酚醛树脂中的苯环产生强的  $\pi-\pi$  相互作用,从而在酚醛树脂乳滴界面形成一层液膜,隔断树脂分子与硅油中硅氧极性基团的反应,保护已经形成的酚醛树脂乳滴(图 5b),同时其高导热系数有利于传热,可使形成的树

脂球表面快速固化,从而抑制树脂球之间的粘连聚集,最终形成树脂微米球,并使其具有良好的分散性和极好的球形度(图 1b-d)。获得的树脂微球进一步在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下炭化处理,即得到炭微米球。

3.2 炭微米球孔结构分析

比表面积和孔结构是炭材料的关键参数,对其应用性能有重要影响。为此,对系列添加和不添加致孔剂 F127 的炭微球及其活化样品的孔结构进行了详细分析。表 1 为系列样品的孔结构分析统计结果,显示炭微米球的比表面积和总孔容均随着 F127 的添加量先增加后降低,表明 F127 的添加量有一优化值,在酚醛树脂和 F127 质量比为  $1.5:1$  时,比表面积和总孔容达到最大。经过 KOH 活化后,与炭化样相比,PF-0-A 和 PF-1.5-A 的比表面积、总孔容以及微孔孔体积都急剧增加。这主要归因于 KOH 活化过程中微孔的形成以及微孔孔体积的增加。对于样品 PF-1.5-A 来说,KOH 活化导致部分超微孔的消失以及微孔和总孔体积的急剧增加,表明该样品经 KOH 活化导致部分超微孔扩孔转变为较大微孔,同时中孔也发生变化,这与高温炭化后的酚醛树脂后活化中孔增加微孔减少的结论一致<sup>[22]</sup>。另外以上结果与高碱炭比用于增加微孔的结论一致<sup>[23]</sup>。

表 1 炭微球的比表面积及孔结构参数

Table 1 BET surface area and pore parameters of the carbon microspheres.

| Sample   | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_{\text{tot}}$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{mic}}$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{smic}}$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|----------|---|--|--|---|
| PF-0     | 382   | 0.1769   | 0.1638   | 0.0515  |
| PF-1     | 670   | 0.3793   | 0.2046   | 0.1708  |
| PF-1.5   | 788   | 0.4917   | 0.2117   | 0.2110  |
| PF-2     | 629   | 0.3294   | 0.2266   | 0.2106  |
| PF-0-A   | 1374  | 0.6476   | 0.5446   | 0.2563  |
| PF-1.5-A | 1340  | 0.7181   | 0.3617   | 0.1611  |

Note:  $V_{\text{smic}}$  is super-microporous volume ( $d_n < 1 \text{ nm}$ ). According to ethanol adding amount, sample of  $m_F:m_p = 0:1$  is denoted as PF-0, sample of  $m_F:m_p = 1.5:1$  is denoted as PF-1.5 (Synthesis conditions:  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m_E:m_R = 4:1$ ,  $m_T:m_S = 4:1$ , calcined at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . A represents activation at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  and C:KOH=1:4).

由图 6a 可知,未添加 F127 的 PF-0 和 PF-0-A 炭微球为典型的 I 型曲线,表明 PF-0 和 PF-0-A 的孔道为微孔结构。添加 F127 的 PF-1.5 和 PF-1.5-A 炭微球则表现出典型的 I-V 型曲线特征,除了在低相对压力时吸附量激增,还有一个显著的滞后环,表明其结构中既有微孔,也有中孔形成。同时,PF-0-A 和 PF-1.5-A 活化样品在低相对压力下的吸附

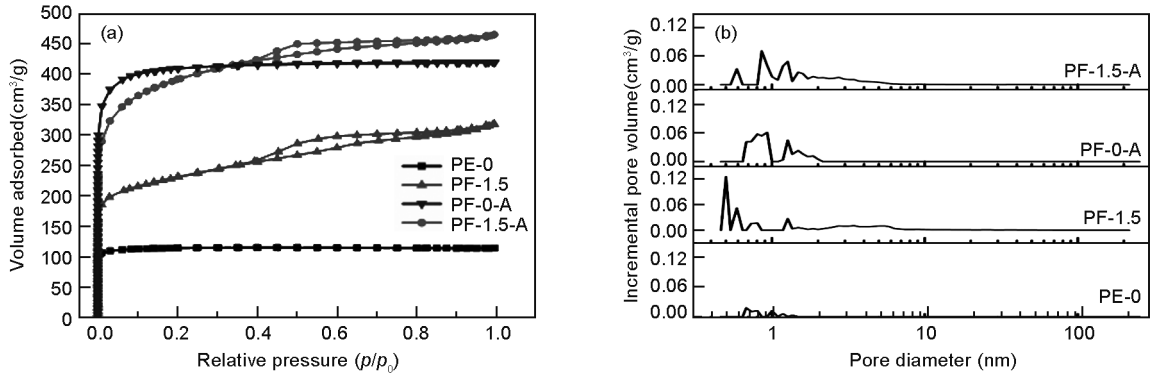


图6 (a) 炭微米球的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线与 (b) 炭微米球的孔径分布

Fig. 6 (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the carbon microspheres and (b) DFT pore size distributions of the carbon microspheres.

量增加幅度均远高于相应的炭化样,表明经 KOH 活化后炭微球内微孔含量增加。

图 6b 显示炭化样 PF-0 的孔径为 0.6 ~ 1.5 nm,主要是高温炭化过程中小分子的脱除而产生的微孔。经 KOH 活化后,样品 PF-0-A 中形成了大量 1 nm 以下的超微孔,分布于 1 ~ 2 nm 之间的微孔含量也显著增加,孔结构整体呈双峰分布。值得注意的是,PF-0 和 PF-0-A 中均未形成中孔。添加 F127 后,炭化样 PF-1.5 在 1 nm 以下有丰富的微孔孔道,并且炭微球中形成了分布于 2 ~ 8 nm 之间的中孔。有趣的是,经 KOH 活化后 PF-1.5-A 中小于 1 nm 的超微孔含量显著减少,1 ~ 2 nm 之间的微孔含量显著增加,但 2 ~ 8 nm 之间的中孔含量变化不大,整体孔结构分布表现出小于 2 nm 的孔结构向孔径增大方向偏移的趋势。

### 3.3 炭微米球的电化学性能

采用三电极体系,在 6 M KOH 中对前述炭微

米球的电容性能进行了评价和分析。由图 7a 可知,在 6 M KOH 中,炭化样 PF-0 和 PF-1.5 的矩形度不饱满,这是由于炭化样的孔体积小和比表面积低。比较之下活化样 PF-0-A 和 PF-1.5-A 有更好的矩形度。值得注意的是,含有大量介孔的 PF-1.5-A 的矩形度优于微孔 PF-0-A,表明中孔结构对炭微米球的电容性能有重要影响。图 7b 的恒电流充放电曲线显示,电流密度为 1 A/g 时活化样 PF-0-A 和 PF-1.5-A 的质量比电容分别为 206 F/g 和 202 F/g,比相应的炭化样 PF-0 (115 F/g) 和 PF-1.5 (167 F/g) 表现出更加优异的电性质。表 1 孔结构分析结果显示 PF-0-A 与 PF-1.5-A 的比表面积和总孔容接近,但二者的微孔体积和超微孔体积相差较大,而质量比电容基本一样,表明炭微米球中微孔是发生电荷存储的主要场所。这与文献报道的结论一致<sup>[24,25]</sup>。

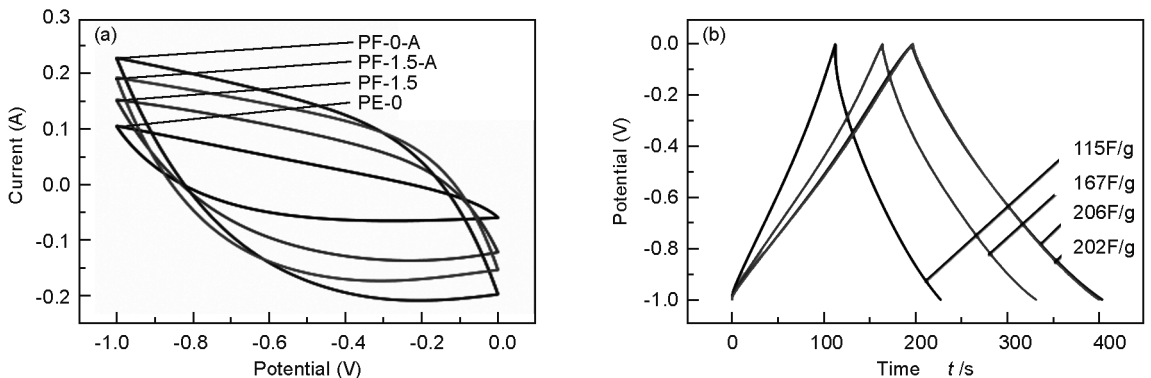


图 7 (a) 炭微米球在扫速为 100 mV/s 时的循环伏安曲线与 (b) 炭微米球在 1 A/g 下的恒电流充放电曲线

Fig. 7 (a) CV curves of the carbon microspheres at 100 mV/s and (b) galvanostatic charge/discharge curves of the carbon microspheres at 1 A/g.

图 8a 显示,含有中孔的 PF-1.5 和 PF-1.5-A 在大电流(20 A/g)下电容保持率均大于 60%,而经过

活化后 PF-0-A 的电容保持率也达到 61%,显著高于相应的炭化样 PF-0。结合 PF-0-A 的孔结构 1 nm

以下和 1~2 nm 微孔双峰分布以及 PF-1.5 和 PF-1.5-A 的孔结构以微孔和介孔并存的特点(图 6b), 可以推断炭微米球中除中孔外, 1~2 nm 的微孔也能够对电解液的传输和扩散产生重要影响。

电化学阻抗谱(图 8b)进一步证实了孔道结构对炭微球电容性能的作用, 其中位于半圆弧右侧中频区的 45°斜线与离子在电极孔内的扩散有关。图中结果显示, PF-0-A、PF-1.5 和 PF-1.5-A 中大于

1 nm 的孔道含量丰富(表 1, 图 6b), 其阻抗谱中频区均有较短的 45°斜线, 表明离子在孔道内的扩散阻力小。而 PF-0 的孔径集中为 0.6~1.5 nm, 且含量远小于前述三个样品, 因此其阻抗谱在中频区的 45°斜线较长且在测量频率范围内没有出现明显的低频垂直线, 表明微孔孔道不利于离子扩散, 增加了离子进入炭电极孔隙的阻力。

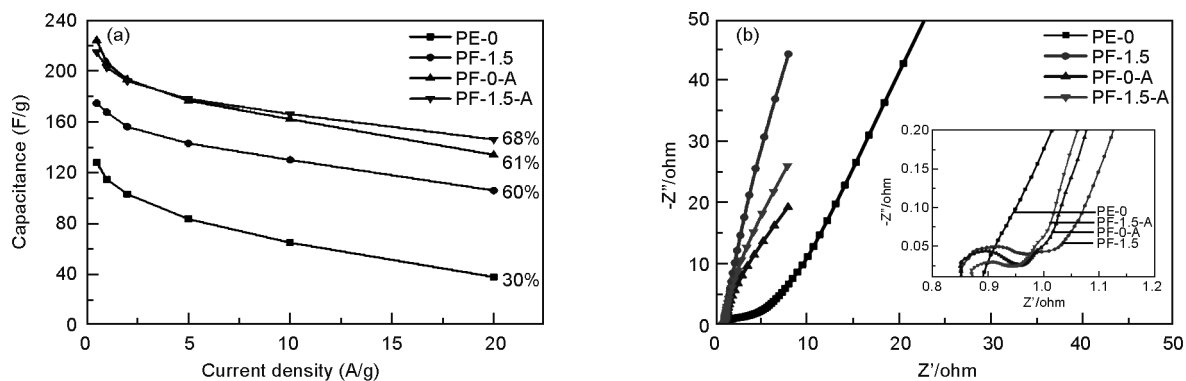


图 8 (a) 炭微球随电流密度增加时的电容保持率与(b) 炭微球的交流阻抗谱图, 内部放大图片为高频率下的 Nyquist 曲线

Fig. 8 (a) Capacitance retention of the carbon microspheres at current densities and

(b) nyquist plots for the carbon microspheres. Inset magnifies the data in the high-frequency range.

## 4 结论

在无乳化剂条件下, 采用硅油和导热油混合油体系为油相, 成功合成酚醛树脂基炭微球。通过调节导热油和硅油的比例, 乙醇和酚醛的配比以及搅拌速度, 可获得球径范围在 5~200  $\mu\text{m}$  之间可调的炭微米球。提出了可能的成球机制, 发现黏度小、导热系数高、分子结构中含有大量苯环的导热油对酚醛树脂微球的形成起了重要的控制作用。此外, 研究发现在一定添加比例范围内 F127 的加入对球形度影响不大, 但可以增加中孔含量并使炭微米球表面凹凸不平, 其添加量存在一优化值。电化学性能研究表明 PF-0-A 和 PF-1.5-A 具有优异的电化学性质, 在 1 A/g 时比电容可达 200 F/g 以上, 且在高电流密度(20 A/g)下, 比电容仍然保持在 130 F/g 以上。这些优异的电化学性质归因于炭微米球高的比表面积及丰富的微孔和中孔结构。

## 参考文献

[1] SONG Tao, LIAO Jing-ming, XIAO Jun, et al. Effect of micro-pore and mesopore structure on  $\text{CO}_2$  adsorption by activated carbons from biomass[J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(2): 156-166.

[2] Han W L, Tang Z C, Zhang P, et al. Fabrication of porous car-

bon spheres and as support for the application of low-temperature CO oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 350: 100-108.

[3] Ren S Z, Wang M, Jia C Y, et al. Fabrication of supercapacitors using carbon microspheres synthesized from resorcinol-formaldehyde resin[J]. *Energy Technology*, 2013, 1: 332-337.

[4] Ma X M, Gan L H, Liu M X, et al. Mesoporous size controllable carbon microspheres and their electrochemical performances for super capacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 8407-8415.

[5] Menéndez J A, Juárez-Pérez E J, Ruisánchez E, et al. A microwave-based method for the synthesis of carbon aerogel spheres[J]. *Carbon*, 2012, 50: 3555-3560.

[6] Wickramaratne N P, Jaroniec M, et al. Activated carbon spheres for  $\text{CO}_2$  adsorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1849-1855.

[7] Wang H, Shi L Y, Yan T T, et al. Design of graphene-coated hollow mesoporous carbon spheres as high performance electrodes for capacitive deionization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 4739-4750.

[8] Qiao Z A, Guo B K, Binder A J, et al. Controlled synthesis of mesoporous carbon nanostructures via a "silica-assisted" strategy[J]. *Nano Letter*, 2013, 13: 207-212.

[9] Liu J, Wickramaratne N P, Qiao S Z, et al. Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres[J]. *Nature Materials*, 2015, 14: 763-774.

[10] 沈秋惠, 闵洁, 孙国瑞等. 热固性酚醛树脂基微球的制备方



- 法的研究[J]. 炭素, 2010, 04: 28-32.  
(Shen Q H, Min J, Sun G R, et al. Study on the preparation method for thermosetting phenolic resin-based microsphere[J]. Carbon (China), 2010, 04: 28-32.)
- [11] Liu L, Liao L H, Meng Q H, et al. High performance graphene composite microsphere electrodes for capacitive deionization[J]. Carbon, 2015, 90: 75-84.
- [12] Tata A, Sokolowska K, Swider J, et al. Study of cellulolytic enzyme immobilization on copolymers of N-vinylformamide [J]. Spectrochim Acta A, 2015, 149: 494-504.
- [13] Horikawa T, Hayashi J, Muroyama K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin[J]. Carbon, 2004, 42(1): 169-175.
- [14] Shi D J, Gao Y, Sun L, et al. Superabsorbent poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel microspheres; Preparation, characterization and absorbency[J]. Polym Sci Ser, 2014, 56(3): 275-282.
- [15] Jiang L P, Liu P, Zhao S B. Magnetic ATP/FA/Poly(AA-co-AM) ternary nanocomposite microgel as selective adsorbent for removal of heavy metals from wastewater[J]. Colloid Surface A, 2015, 470: 31-38.
- [16] Benda D, Snuparek J, Cermak V. Inverse emulsion polymerization of acrylamide and salts of acrylic acid[J]. Eur Polym J, 1997, 33(8): 1345-1352.
- [17] Kiatkamjornwong S, Phunchareon P. Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic acid-co-acrylamide) synthesized by inverse suspension polymerization[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72(10): 1349-1366.
- [18] Buck S, Pennefather P S, Xue H Y, et al. Engineering lipobeads; Properties of the hydrogel core and the lipid bilayer shell[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(6): 2230-2237.
- [19] Jiang L P, Liu P. Design of magnetic attapulgite/fly ash/poly(acrylic acid) ternary nanocomposite hydrogels and performance evaluation as selective adsorbent for Pb<sup>2+</sup> Ion [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2014, 2(7): 1785-1794.
- [20] Jiang L P, Liu P. Covalently cross-linked fly ash/poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite microgels as novel magnetic selective adsorbent for Pb<sup>2+</sup> ion[J]. J Colloid Interf Sci, 2014, 426: 64-71.
- [21] Jahanzad F, Sajjadi S, Brooks B W. Comparative study of particle size in suspension polymerization and corresponding monomer-water dispersion[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(11): 4112-4119.
- [22] Figueroa J D, Fout T, Plasynski S, et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—the US Department of Energy’s Carbon Sequestration Program[J]. International journal of greenhouse gas control, 2008, 2(1): 9-20.
- [23] Wang X Q, Lee J S, Tsouris C, et al. Preparation of activated mesoporous carbons for electrosorption of ions from aqueous solutions[J]. J Mater Chem, 2010, 20(22): 4602-4608.
- [24] Raymundo-Pinero E, Kierzek K, Machnikowski J, et al. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes [J]. Carbon, 2006, 44(12): 2498-2507.
- [25] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. Science, 2006, 313: 1760-1763.