NOVEL ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS FROM POLYBENZOXAZINE-DERIVED CARBON AEROGEL

Nuntiya Mahingsupan

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2010

530042

Thesis Title:	Novel Electrodes for Supercapacitors from Polybenzoxazine-Derived Carbon Aerogel
By:	Nuntiya Mahingsupan
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Dr. Thanyalak Chaisuwan
	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Dr. Darunee Aussawasathien

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

..... (Dr. Thanyalak Chaisuwan)

..... (Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

..... (Dr. Darunee Aussawasathien)

..... (Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

..... (Assoc. Prof. Atchana Wongchaisuwat)

ABSTRACT

5172021063: Polymer Science Program
Nuntiya Mahingsupan: Novel Electrodes for Supercapacitors from Polybenzoxazine-derived Carbon Aerogel
Thesis Advisors: Dr. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Darunee Aussawasathien 45 pp.
Keywords: Carbon Aerogel/ Polybenzoxazine/ Supercapacitor

Polybenzoxazine, a high-performance phenolic resin, was used as a precursor for carbon aerogel electrode of supercapacitors. A cost-effective ambient drying was used for benzoxazine aerogel preparation. After the pyrolysis of benzoxazine aerogel under nitrogen atmosphere, carbon aerogel was obtained. The BET surface area of the carbon aerogel was approximately 360 m^2/g. The activation of the carbon aerogels was also investigated in order to compare the physical and electrochemical properties. The BET surface area of the activated carbon aerogels increased more than twice in comparison with the unactivated one. The electrochemical behaviors were studied by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge, and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the polybenzoxazine-derived-carbon aerogel exhibited good electrochemical performance. A specific capacitance of the carbon aerogel electrode was 30 F/g obtained at current density 5 mA/cm^2. The specific capacitance increased to 78 F/g at the same current density after carbon dioxide activation. Moreover, the best electrochemical behaviors with the specific capacitance of 109 F/g were obtained from the electrode prepared from carbon aerogel which underwent heat treatment at 300 °C in air. The electrochemical impedance spectroscopy as well as cyclic voltammetry was also confirmed those electrochemical behaviors.

บทคัดย่อ

นันทิยา มหิงสุพรรณ : การใช้คาร์บอนแอโรเจลที่ผลิตจากพอลิเบนซอกซาซีนเป็นขั้วเก็บประจุไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง (Novel Electrodes for Supercapacitors from Polybenzoxazine-derived-Carbon Aerogel) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ดร.ดรุณี อัศวเสถียร 45 หน้า

พอลิเบนซอกซาซีนซึ่งเป็นเรซินที่มีประสิทธิภาพสูงถูกนำมาใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนแอโรเจลของขั้วเก็บประจุไฟฟ้า พอลิเบนซอกซาซีนถูกทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิห้องภายใต้ระบบสุญญากาศซึ่งเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายและเหมาะแก่การใช้งานเชิงพาณิชย์ ได้คาร์บอนแอโรเจลหลังจากเผาภายใต้ไนโตรเจน พื้นที่ผิวของคาร์บอนแอโรเจลมีค่าประมาณ 360 ตารางเมตรต่อกรัม ในการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีไฟฟ้า ได้มีการศึกษาคาร์บอนแอโรเจลที่มีการกระตุ้นพื้นที่ผิว ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นมากกว่าสองเท่าของคาร์บอนแอโรเจลที่ไม่ได้มีการกระตุ้นพื้นที่ผิว จากการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยไซคลิกโวลแทมเมททรี, ชาร์จ/ดิสชาร์จ และอิเล็กโตรเคมิคอลอิมพีแดนซ์ ผลปรากฏว่าคาร์บอนแอโรเจลที่สังเคราะห์จากพอลิเบนซอกซาซีนมีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพที่ดี คาร์บอนแอโรเจลมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ 30 ฟารัดต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 มิลลิแอมต่อตารางเซนติเมตร คาร์บอนแอโรเจลที่มีการกระตุ้นพื้นที่ผิวมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 78 ฟารัดต่อกรัมที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเดียวกัน นอกจากนี้ ยังพบว่าคาร์บอนแอโรเจลที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสให้คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุด โดยให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 109 ฟารัดต่อกรัม พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้านี้ถูกยืนยันด้วยไซคลิกโวลแทมเมททรีและอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกพี

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Dr. Thanyalak Chaisuwan and Associate Professor Sujitra Wongkasemjit, her advisors, who not only originated this work, but also gave her continuous support, good suggestion, intensive recommendation and for the help, patience, encouragement they have shown during her one year in their research group.

She also would like to thank Dr. Darunee Aussawasathien, the other thesis advisor from National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for her suggestions and invaluable guidance.

She would like to express her appreciation to Associate Professor Atchana Wongchaisuwat, her commitee, for the wonderful comments, worth advices, her kindness and helps.

She wishes to thank other thesis committee; Assistance Professor Hathaikarn Manuspiya for her sugguestions.

A deep appreciation is expressed to Associate Professor Suwabun Chirachanchai for electrochemical measurement.

She appreciates Ms. Porawee Katanyoota, her senior, for her useful suggestions, helps, and friendship.

She is grateful for the funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Thailand.

She would like to thanks T.F.G. Enterprise Co., Ltd. for kindly support materials used in this research.

Her thanks are also to all Sujitra's and Thanyalak's group members both her seniors and her friends for their helps, good suggestions, friendship, and all the good memories.

Last, but not least, she thanks her family for giving her life, for educating her and giving the unconditional support to pursue her interests, and also for their love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Schemes		viii
List of Tables		ix
List of Figures		x
Abbreviations		xi
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Measurements	12
	3.3 Methodology	13
	3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Aerogels	13
	3.3.2 Preparation of Carbon Aerogel Electrodes	14
	3.3.3 Characterization of Polybenzoxazine Precursor and Carbon Aerogel Electrodes	14
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	16
	4.1 Abstract	16
	4.2 Introduction	17
	4.3 Experimental	18
	4.3.1 Materials	18
	4.3.2 Measurements	18

CHAPTER **PAGE**

4.3.3 Methodology 19

4.4 Results and Discussion 21

4.4.1 Thermal Behaviors of Polybenzoxazine Precursors 21

4.4.2 The Chemical Structure of Polybenzoxazine Precursors 23

4.4.3 Surface Characterization of Polybenzoxazine-Derived Carbon Aerogel 24

4.4.4 Morphology of Carbon- and Activated Carbon Aerogels 25

4.4.5 Electrochemical Characterization 26

4.4.5.1 Cyclic Voltammetry Behaviors 26

4.4.5.2 Charge-Discharge Behaviors 29

4.4.5.3 Electrochemical Impedance Characteristics 31

4.5 Conclusions 34

4.6 Acknowledgements 34

4.7 References 34

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 38

REFERENCES 39

CURRICULUM VITAE 44

LIST OF SCHEMES

SCHEME		PAGE
3.1	Preparation of polybenzoxazine precursor	14
4.1	Preparation of polybenzoxazine precursor	20

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Surface area, pore volume and pore diameter of carbon aerogel prepared from benzoxazine precursor the specific	24
4.2	Capacitance of carbon aerogel electrodes calculated from discharge curves	30

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic diagram of the reaction of resorcinol with formaldehyde.	3
2.2	Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines	7
2.3	Chemical structure of benzoxazine (B-m) monomer	8
2.4	Preparation of AB-*p*-aminophenol (AB-PAP) as a benzoxazine prepolymer	9
4.1	DSC thermograms of polybenzoxazine precursor.	22
4.2	TGA thermogram of polybenzoxazine precursor.	22
4.3	FTIR spectra of polybenzoxazine precursors.	23
4.4	SEM micrographs of synthesized carbon aerogel: (a) no heat-treated, (b) heat treated at 300 °C in air, and (c) the activation.	25
4.5	Cyclic voltammograms of carbon aerogel electrodes at scan rates of 1 and 5 mV/s: (a) no heat treated, (b) heat-treated at 300 °C in air, and (c) the activation.	26
4.6	Cyclic voltammograms of carbon aerogel electrodes at scan rates of 1, 2, 5, 8, and 10 mV/s: (a) no heat treated, (b) heat-treated at 300 °C in air, and (c) the activation.	28
4.7	Charge/discharge curves of carbon aerogel electrodes measured at 5 mA/cm^2.	30
4.8	Nyquist plots of carbon aerogel electrodes: (a) no heat-treated, (b) heat-treated at 300 °C in air, and (c) the activation.	32
4.9	The equivalent circuit of carbon aerogel electrodes	34

ABBREVIATIONS

CA	Carbon aerogel
Heat-treated CA	Heat-treated carbon aerogel
Activated CA	Activated carbon aerogel