

**HIGHLY CONDUCTIVE CARBON FOR APPLICATIONS IN  
SUPERCAPACITORS OR BATTERIES**

Areeya Ninlerd

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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,  
Case Western Reserve University

2015

I2836935x

**Thesis Title:** Highly Conductive Carbon for Applications in Supercapacitors or Batteries  
**By:** Areeya Ninlerd  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan  
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr

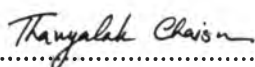
---

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

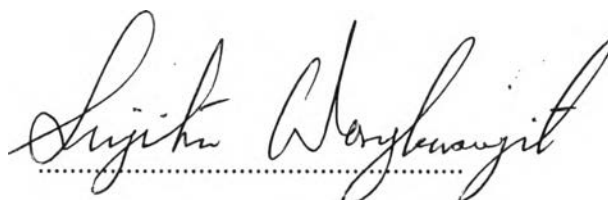


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**




.....  
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



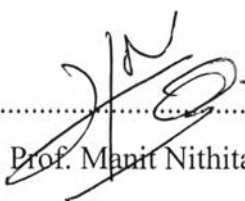
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)



.....  
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)



.....  
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)



.....  
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

## ABSTRACT

5672003063: Polymer Science Program

Areeya Ninlerd: Highly Conductive Carbon for Applications in Supercapacitors or Batteries.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof.

Sujitra Wongkasemjit, and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr 74 pp.

Keywords: Polybenzoxazine/ Sol-gel/ Conductivity/ Carbon

Supercapacitors are new kind of energy storage devices which have high efficiency and outstanding properties such as high power density and long life cycle. In order to reach high capacitance, choosing the electrode material is very important. Carbon material is a great choice due to suitable properties for using as supercapacitor electrodes such as high electrical conductivity, flexible on morphology design, and low cost. Generally for high conductive carbon, graphene is a powerful candidate, but it has some drawbacks which are high cost due to limited availability and difficult to process. Synthesis of graphene-like carbon is therefore interested, in order to use as an alternative conductive material. In this study, sol-gel process was used to synthesize polybenzoxazine precursor, in which Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) was used as a soft template to produce amorphous carbon with high electrical conductivity. The chemical structure of polybenzoxazine was examined by FT-IR and TGA was used to investigate the thermal properties. In addition, the effect of pyrolysis temperature was investigated. The results showed that pyrolysis at 1000 °C provided the highest conductivity around 9800 S/cm because the structure of the resulting carbon changed to more ordered which observed from XRD pattern and Raman spectra. The electrical property of carbon xerogels were examined at room temperature by an electrometer with two-point probe.

## บทคัดย่อ

อารีขา นิลเลิศ : การสังเคราะห์คาร์บอนที่มีการนำไฟฟ้าสูงเพื่อใช้ประโยชน์ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดหรือแบตเตอรี่ (Highly Conductive Carbon for Applications in Supercapacitors or Batteries) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธัญญลักษณ์ นายสุวรรณ, รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผศ.ดร. บุศรินทร์ เมฆะปะบุตร 74 หน้า

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นอุปกรณ์ด้านการเก็บพลังงานชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงและมีคุณสมบัติที่โดดเด่น ยกตัวอย่างเช่น มีความจุพลังงานสูงและมีวัฏจักรที่ยาวนาน เพื่อให้ได้ซึ่งตัวเก็บประจุที่มีความสามารถในการเก็บประจุที่สูง การเลือกวัสดุที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าจึงเป็นสิ่งที่สำคัญมาก ซึ่งคาร์บอนเป็นตัวเลือกที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากมีคุณสมบัติที่เหมาะสมที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้า คือความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง มีความยืดหยุ่นในการออกแบบโครงสร้างฐานวิทยา และราคาถูก โดยทั่วไปหากกล่าวถึงคาร์บอนที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง กราฟีนเป็นคาร์บอนที่เป็นตัวเลือกที่โดดเด่นมาก แต่เนื่องจากกราฟีนมีราคาสูงและมีขบวนการผลิตที่ค่อนข้างยาก จึงทำให้สนใจการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายกราฟีนเพื่อที่จะนำมาเป็นวัสดุทางเลือก ในการศึกษาวิธี โพลีเมอร์ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์เบนซอควาซิโนนอเมอร์ ซึ่งมีการใช้เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นแม่แบบอ่อนเพื่อสร้างคาร์บอนอสัณฐานที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูง โครงสร้างทางเคมีของพอลิเบนซอควาซินถูกตรวจสอบโดยเครื่องฟลูออไรด์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ และเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนใช้ในการศึกษาสมบัติทางความร้อน นอกจากนี้ยังพิจารณาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเผาพอลิเบนซอควาซินที่ 1000 องศา ทำให้ได้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ 9800 ซีเมน/เซนติเมตร เนื่องจากโครงสร้างของคาร์บอนมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมากขึ้น ซึ่งสามารถดูได้จากผลของเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และรามานสเปกตรา นอกจากนี้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของคาร์บอนซีโรเจลถูกวัดที่อุณหภูมิห้องโดยเครื่องทูพอยท์โพรบ

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan, Associate Professor Sujitra Wongkasemjit and Assistant Professor Bussarin Ksapabutr, 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 express her appreciation to Associate Professor Manop Panapoy, her committee, for the wonderful comments, worth advices, his kindness and helps.

She wishes to thank other thesis committee; Assistant Professor Manit Nithitanakul for his suggestions.

She appreciates Mr. Pongpol Choeichom, her friend, for his kindness, helps, and friendship.

This thesis work is funded by The Petroleum and Petrochemical College, and by The National of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

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

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
List of Scheme	xiii
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Supercapacitors	3
2.1.1 Electrical Double-layer Capacitors (EDLCs)	4
2.1.2 Pseudocapacitors	4
2.2 Electrode Material Properties	5
2.2.1 Carbon forms	6
2.2.2 Electrical Conductivity of Amorphous Carbons	7
2.3 Graphene	8
2.3.1 Preparation of Graphene	10
2.4 Carbon Gel	12
2.4.1 Soft Template Method	13
2.4.2 Properties and Electrochemical Application of carbon aerogels	15
2.5 Polybenzoxazines	16
2.5.1 Chemical Methodologies for Synthesis of Benzoxazine Monomers	16

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.5.2 Preparation of High Molecular Weight of Benzoxazine Precursors	18
<b>III EXPERIMENTAL</b>	21
3.1 Materials	21
3.2 Equipment	21
3.3 Methodology	22
3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Xerogels	22
3.3.2 Preparation of Carbon xerogels	24
3.3.3 Characterization of Polybenzoxazine and Carbon Xerogels	25
<b>IV HIGHLY CONDUCTIVE CARBON FOR APPLICATIONS IN SUPERCAPACITORS OR BATTERIES</b>	27
4.1 Abstract	27
4.2 Introduction	28
4.3 Experimental	29
4.3.1 Materials	29
4.3.2 Measurements	29
4.3.3 Methodology	31
4.4 Results and discussions	34
4.4.1 Preparation of Carbon Xerogels Derived from Polybenzoxazine	34
4.4.2 Preparation of Carbon Xerogels	38
4.4.3 Effect of Pyrolysis Temperature to Changing Structure of Carbon Xerogels	40
4.4.4 Electrical Conductivity of Carbon Xerogels	50
4.5 Conclusion	53

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.6 Acknowledgements	54
4.7 References	54
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>58</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>59</b>
<b>APPENDIX</b>	
<b>Appendix A</b>	<b>65</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>74</b>



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparison properties of rechargeable batteries and supercapacitors	3
3.1	The pyrolysis temperature of carbon xerogels	25
4.1	The pyrolysis temperature of carbon xerogels	33
4.2	Crystalline parameters of CX and ACX at various pyrolysis temperatures from XRD	44
4.3	XPS data of C1s of CX and ACX at various pyrolysis temperatures	46
4.4	The chemical composition and molar ratio (C/H,C/O) of carbon xerogels at various conditions	48
4.5	The electrical conductivity of carbon xerogels	53
A1	The results of the measurement of currents with various voltages (CX800-1)	65
A2	The results of the measurement of currents with various voltages (CX800-2)	65
A3	The results of the measurement of currents with various voltages (CX800-3)	65
A4	The results of the measurement of currents with various voltages (CX900-1)	66
A5	The results of the measurement of currents with various voltages (CX900-2)	66
A6	The results of the measurement of currents with various voltages (CX900-3)	66
A7	The results of the measurement of currents with various voltages (CX1000-1)	67
A8	The results of the measurement of currents with various voltages (CX1000-2)	67

**TABLE**

A9	The results of the measurement of currents with various voltages (CX1000-3)	67
A10	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX800-1)	68
A11	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX800-2)	68
A12	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX800-3)	68
A13	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX900-1)	69
A14	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX900-2)	69
A15	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX900-3)	69
A16	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX1000-1)	70
A17	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX1000-2)	70
A18	The results of the measurement of currents with various voltages (ACX1000-1)	70

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Mechanism of charge discharge process of EDLC.	4
2.2	Energy storage mechanism for pseudocapacitor.	5
2.3	Graphite intercalation compounds in stage structure.	9
2.4	Comparison the process for preparing of flexible graphite sheet and graphene via intercalation compounds.	11
2.5	Preparation steps of carbon aerogel; resorcinol with formaldehyde.	13
2.6	Preparation of porous carbon by using soft-template method	14
3.1	Preparation of polybenzoxazine precursor.	
3.2	Curing steps of polybenzoxazine.	23
		24
4.1	Synthesis of methylenedianiline-based polybenzoxazine.	32
4.2	Curing step of polybenzoxazine.	32
4.3	Chemical structures of benzoxazine precursors and polybenzoxazine.	34
4.4	FT-IR spectra of (a) benzoxazine precursor and (b) partially cured of polybenzoxazine.	35
4.5	DSC thermogram of (a) benzoxazine precursor and (b) partially cured of polybenzoxazine.	36
4.6	Polybenzoxazine xerogel without surfactant (a), Polybenzoxazine xerogel with surfactant (b) (up) low magnification, (down) high magnification.	38
4.7	TGA thermogram of (a) polybenzoxazine and (b) CTAB.	39
4.8	SEM micrograph of carbon xerogel.	40
4.9	X-ray diffractograms of carbon xerogels (CX) at different pyrolysis temperatures (a) 800, (b) 900, and (c) 1000 °C.	41

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.10	X-ray diffractograms of activated carbon xerogels (ACX) at different pyrolysis temperatures (a) 800, (b) 900, and (c) 1000 °C.	42
4.11	High-resolution C 1s XPS spectra carbon xerogels at different pyrolysis temperature; (a) CX 800, (b) ACX 800, (c) CX 900, (d) ACX 900, (e) CX 1000, (f) ACX 1000.	45
4.12	The position of oxygen substitution to the carbon xerogels surface.	47
4.13	Raman spectra (excitation at 532 nm) of CX (1000) and ACX (1000).	48
4.14	The electrical conductivities of carbon xerogels at various pyrolysis temperatures.	52
4.15	The electrical conductivities of activated carbon xerogels at various pyrolysis temperatures.	52
A1	The slopes (1/resistance) of C-V plots of CX800.	71
A2	The slopes (1/resistance) of C-V plots of CX900.	71
A3	The slopes (1/resistance) of C-V plots of CX1000.	72
A4	The slopes (1/resistance) of C-V plots of ACX800.	72
A5	The slopes (1/resistance) of C-V plots of ACX900.	73
A6	The slopes (1/resistance) of C-V plots of ACX1000.	73

**LIST OF SCHEME**

<b>SCHEME</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines.	17
2.2	Ring opening reaction of monofunctional benzoxazine initiated by a para-substitued phenol.	18
2.3	Preparation of polybenzoxazine precursors.	19
2.4	Preparation of AB-PAP-co-Tyr as a polybenzoxazine prepolymer.	20