

活化条件对酚醛基活性炭布结构及其电化学性能的影响

Influence of Activated Condition on the Pore Structure of Phenolic Resin Based Activated Carbon Cloth and the Electrochemical Performance of Supercapacitors

耿煜^{1,2}, 宋燕¹, 田永明^{1,2}, 郭全贵¹, 刘朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室, 太原 030001;

2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

GENG Yu^{1,2}, SONG Yan¹, TIAN Yong-ming^{1,2}, GUO Quan-gui¹, LIU Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

摘要: 以实验室自制的酚醛基纤维布为原料, 通过水蒸气活化制备了系列酚醛基活性炭布(ACCs), 利用低温 N_2 (77K) 吸附法测定了所制活性炭布的孔结构, 将所制备的活性炭布用做超级电容器电极材料, 用恒流充放电法和交流阻抗技术考察了所制模拟电容器的电化学性能(电解液: $1M(CH_2CH_3)_3CH_3NBF_4/PC$)。结果表明: 随着活化温度的升高或活化时间的延长, 所制活性炭布的比表面积和平均孔径增大, 中孔比表面积也得到明显提高。活性炭布的比电容随着比表面积的增加而增大, 其中 $950^\circ C$ 活化 90min 的样品在 $50mA \cdot g^{-1}$ 电流密度下的比电容达到 $158F \cdot g^{-1}$ 。电容保持率 (C_{500}/C_{50}) 随着样品中孔比表面积的增加而增大, $900^\circ C$ 活化 120min 的样品的电容保持率达到 91.1%; 随着平均孔径的增大, 表征电极导电性的参数 IR 降减小。

关键词: 活性炭布; 水蒸气活化; 孔结构; 电化学性能

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)11-0014-06

Abstract: Phenolic resin based activated carbon cloths(ACCs) were prepared by steam activation treatment, and were used as electrodes of supercapacitors. The pore structure and the electrochemical properties of the resultant ACCs were investigated by means of N_2 adsorption, AC impedance and constant current discharge techniques. The relationship of pore structure and the activated conditions, as well as the relationship between the pore structure and electrochemical performance in $1M(CH_2CH_3)_3CH_3NBF_4/PC$ were discussed in details. Results showed that the BET surface area, average pore width and mesoporous surface area dramatically increased with the increase of activation temperature and/ or activation time. It was also found that the specific capacitance of ACCs increased with the increase of BET surface area, especially the specific capacitance of the sample activated under $950^\circ C$ for 90min reached $158F \cdot g^{-1}$ at current density of $50mA \cdot g^{-1}$. Besides, the capacitance retention of ACCs at high current density increased with the increase of mesoporous surface area, of which the capacitance retention (C_{500}/C_{50}) of the sample with the largest mesoporous specific surface area reached 91.1%. IR drop reduced sharply in the pores less than 2nm with the increase of average pore width.

Key words: phenolic resin based activated carbon cloth; steam activation; pore structure; electrochemical performance

超级电容器是一种能量密度和功率密度介于传统电容器与二次电池之间的新型储能器件, 它既具有比

传统电容器高的能量密度, 又具有远高于二次电池的功率密度, 且使用寿命长。因此, 其在军事领域、不间断

断电源、电动汽车等方面具有十分广阔的应用前景和商业价值^[1-3]。

在超级电容器组成中,电极是超级电容器的主要组成部分,电极材料的结构就成为影响超级电容器性能的关键因素。较大的比表面积、适宜电解液离子进入的孔径及较大的中孔比表面积有利于提高超级电容器的电化学性能。J. Gamby 考察了颗粒状活性炭的结构与电化学性能之间的相关性,在有机电解液中,其比电容达到 $125\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[4];刘春玲用水蒸气活化制备酚醛基活性炭纤维,并将其作为双电层电容器的电极材料研究了其电化学性能,得到的比电容为 $109.6\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[5]。

目前,国内外在活化处理对颗粒状及纤维状活性炭的孔结构及其电化学性能方面进行了大量研究,但就活性炭布的孔结构调控与电化学性能的相关性研究较少。而活性炭布成型性好,可直接裁剪成电极片,避免了颗粒状、纤维状活性炭作为电极时黏结剂的加入带来的孔堵塞及导电性下降的不良影响^[6,11]。因此本工作就活化条件对活性炭布的孔结构的影响及孔结构与其电化学性能的相关性进行研究。

1 实验

1.1 活性炭布的制备

以本实验室自制的酚醛纤维布为原料,在氮气保护下置于卧式高温炉中,以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后恒温 1 h 进行炭化,随后在不同温度下或者不同时间下通入水蒸气进行活化处理,得到不同烧失率的活性炭布,标记为 $\text{ACCT-}M$ (T 代表活化温度, $^{\circ}\text{C}$, M 代表活化时间, min)。

1.2 表征

1.2.1 活性炭孔结构测试

活性炭布的比表面积及孔结构采用 Micromeritics 公司的 ASAP-2020 体积吸附系统进行表征。利用低温 (77 K) N_2 吸附法测定活性炭布的吸脱附等温线,由 BET 法测定比表面积并由等温线的脱附分支采用 DFT 模型得到孔径分布图, t -plot 法测得微孔比表面积及微孔孔容,平均孔径由以下公式计算得到: $L_0 = 4V_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$ 。

1.2.2 电极制备及模拟电容器的组装

直接将活性炭布压片裁剪为电极应用,电极厚约 0.3 mm ,直径约为 12.0 mm 。采用玻璃纤维纸隔膜,以 1 M 的 $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4/\text{PC}$ 作为电解液。电极在组装成模拟电容器前,均在电解液中进行真空浸泡 12 h 。

1.2.3 电化学性能测试

使用蓝电系列高精度电池测试系统对电容器进行恒电流循环充放电测试。充放电电压范围为 $2.9\sim 0\text{ V}$,循环充放电次数为 10 次。当模拟电容器正负极活性炭布质量相同时,其单电极质量比电容由式(1)计算^[7]

$$C = 2(I \times \Delta t/m \times \Delta V)$$
 (1)

其中 I : 放电电流, A ; m : 单电极炭布的质量, g ; ΔV : 放电时 Δt 时间间隔内电压的变化;式(1)中 $\Delta t/\Delta V$ 由恒流放电曲线斜率的倒数求得^[8]。

使用电化学工作站 CHI660C 进行循环伏安及交流阻抗测试。其中循环伏安测试的电压扫描范围为 $0\sim 2.9\text{ V}$,扫描速度为 10 mV s^{-1} 。交流阻抗测试的频率范围为 $100\text{ kHz}\sim 0.01\text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 活化条件对所制活性炭布孔结构的影响

2.1.1 活化温度对所制样品孔结构的影响

表 1 为不同处理条件下的活性炭布的孔结构参数,其孔径分布及吸脱附曲线见图 1a。由表 1 和图 1a 可以看到,随着活化温度的提高,活性炭布的比表面积及孔结构都得到不同程度的发展,平均孔径增大。其中 ACC950-90 样品 ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 90 min) 的比表面积达到 $2415\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,中孔比表面积为 $753\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 2.33 nm ,在 2.5 nm 附近比较集中。

2.1.2 活化时间对孔结构的影响

由表 1 和图 1b 可以看出,随着活化时间的延长,样品的微孔及中孔都得到了发展,平均孔径增大。说明在相同的活化温度下,活化时间的延长使得孔径扩宽,产生部分中孔。其中 ACC900-120 样品 ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 120 min) 的比表面积为 $2037\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,中孔比表面积达到 $905\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 2.07 nm ,最大峰在 2 nm 附近。

表 1 样品孔结构参数

Table 1 Pore structure parameter of samples

Sample	Burn-off/%	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	L_0/nm
ACC850-90	30	1214	1083	131	0.56	1.86
ACC900-90	51	1613	1253	361	0.78	1.94
ACC950-90	84	2415	1662	753	1.41	2.33
ACC900-60	28	1205	1062	143	0.57	1.89
ACC900-120	66	2037	1132	905	1.05	2.07

S_{BET} , specific surface area; S_{micro} , microporous specific surface area; V_{micro} , microporous pore volume; $S_{\text{ext}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{mic}}$; L_0 , average pore width; $L_0 = 4V_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$

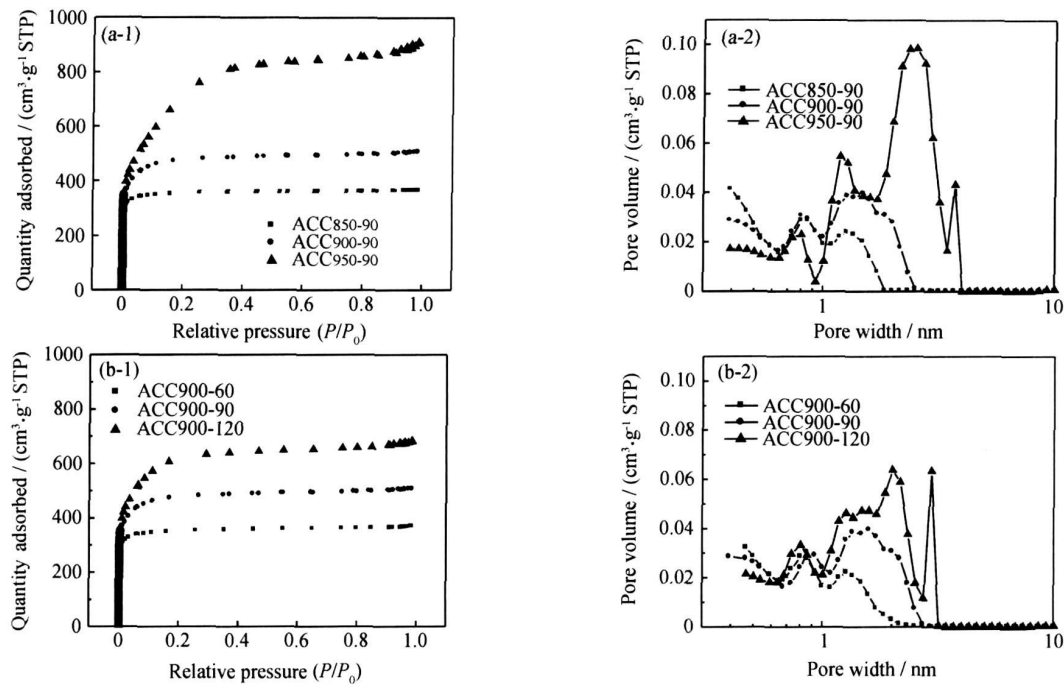


图 1 样品的吸脱附曲线(1)及孔径分布(2)

(a) 不同活化温度样品; (b) 不同活化时间样品

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherm (1) and pore structure distribution (2) of samples
(a) samples activated at various temperatures; (b) samples activated with various time

此外,从表 1 中还可以看到,900℃活化 120min 的样品 (ACC900-120) 与 950℃活化 90min 的样品 (ACC950-90) 相比,ACC900-120 在烧失率较低的情况下具有较高的中孔比表面积。随着活化温度的提高,活化反应及扩散均更加剧烈,有利于水蒸气在炭布中扩散造孔,在不断产生新孔的同时,拓宽已有的微孔,使得炭布大量烧蚀,平均孔径不断扩大。而在较低的温度活化时活化反应较弱,延长活化时间有利于水蒸气在炭布中的扩散,孔的拓宽较慢。从图 1 可以看出,ACC950-90 的孔集中在 2.5nm 左右,而 ACC900-120 的孔在 2nm 附近,前者的孔容较后者大近 40%,

而由于孔径较大使得中孔比表面积小于后者。

2.2 活性炭布的电化学性能研究

2.2.1 恒流充电放电性能

电解液离子弥散在多孔炭电极高度发达的孔隙中产生的电阻会导致在超级电容器在恒流放电开始的瞬间产生电压突降,称为 IR 降^[9]。IR 降会导致超级电容器的双电层特征变差。图 2 为活化样品在 5mA 的恒流充放电曲线。由图 2 可以看出,活性炭布电极的充放电曲线都呈现出典型的双电层电容器特征,充放电过程中均没有法拉第电流产生。随着活化温度的提高或活化时间的延长,IR 降在减小。

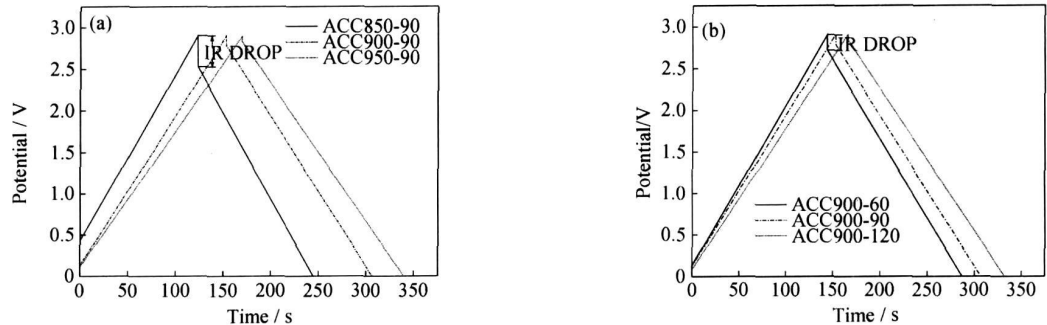


图 2 活化样品 5mA 充放电曲线

(a) 不同活化温度样品; (b) 不同活化时间样品

Fig. 2 Charge/discharge profiles of samples at 5mA

(a) samples activated at various temperatures; (b) samples activated with various time

图 3 是活化样品的比电容随电流密度的变化曲线。由图中可以看出,所有样品的比电容均随着电流密度的增大而逐渐减小。这主要是因为在大电流密度

下,充放电速度都较快,电极与电解液间不能完全形成有效的双电层,导致比电容随电流密度增大逐渐下降。随着活化温度的提高或活化时间的延长,比电容随电

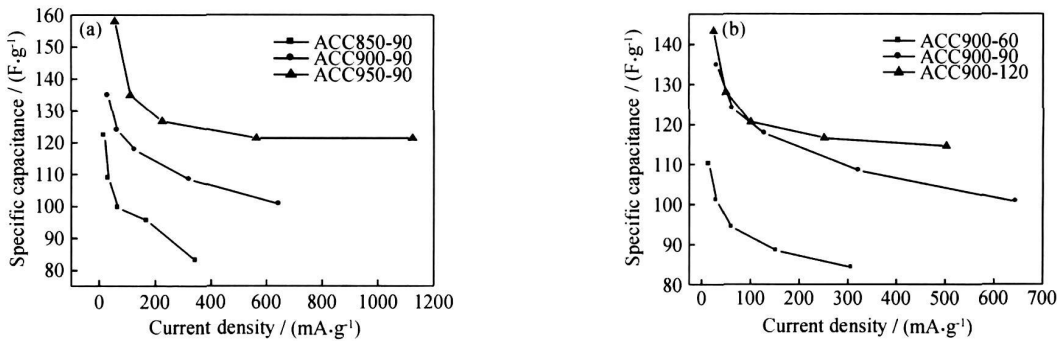


图 3 样品比电容随电流密度变化曲线

(a) 不同活化温度样品; (b) 不同活化时间样品

Fig. 3 Specific capacitance *vs* current density of samples

(a) samples activated at various temperatures; (b) samples activated with various time

流密度的增大而减小的趋势都有所减缓。

2. 2. 2 交流阻抗性能

图 4 为活性炭布电极的交流阻抗曲线(Nyquist 图), 扫描频率为 100kHz~ 0. 01Hz。由图可见, ACCs 系列样品的阻抗频谱图主要由高频区的半圆弧和中低频区 Warburg 特征斜线两部分组成, 半圆部分直径表示极化电阻, 主要是电极与电解液形成双电层时溶液浓度产生极化所致。而约 45°角直线部分与 Warburg 阻抗有关, 主要是由电解液离子在电极孔结构扩散所引起的^[10]。随活化温度的提高或活化时间的延长,

ACCs 系列样品的 45°角直线部分缩短, 扩散电阻不断减小, 比电容增大, 表现为图中直线部分几乎垂直于实轴。另外, 通过计算时间常数 RC 可以衡量电解质离子在不同孔径内的迁移速率, 时间越短则电解质离子更易进入孔内。其中 R 为高频区频率为 1kHz 时所对应的实部阻抗, C 为低频区 0. 1Hz 所测的电容, 其计算公式为 $C = 1/2\pi f Z''$ 。各样品在 50mA g⁻¹ 电流密度下的比电容量及时间常数等参数列于表 2。由表 2 可以看出, 提高活化温度或延长活化时间, 电极的时间常数明显减小。

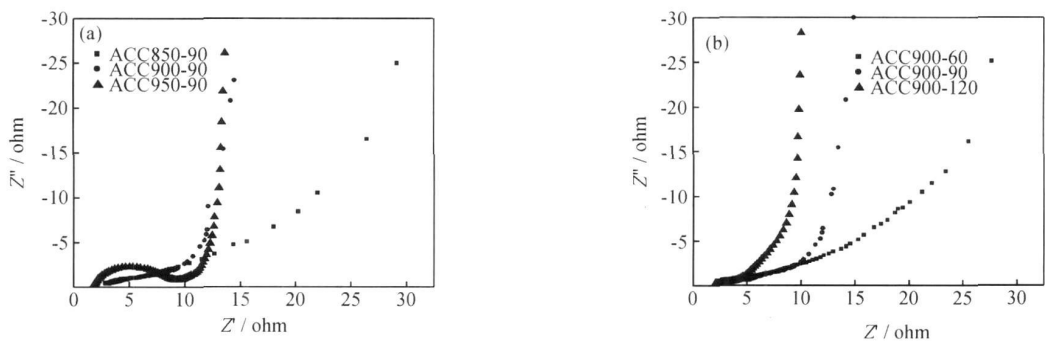


图 4 样品交流阻抗曲线(100kHz ~ 0. 01Hz)

(a) 不同活化温度样品; (b) 不同活化时间样品

Fig. 4 Nyquist plot of samples(100kHz ~ 0. 01Hz)

(a) samples activated at various temperatures; (b) samples activated with various time

2. 2. 3 循环伏安性能

各样品的循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV) 曲线如图 5 所示。设定 CV 的电压扫描速度为 $S = dV$

$/dt$, 则电容量 $C = I/S^{[11]}$ 。由此可知, 当 S 相同时, CV 曲线的响应电流 I 越大则电容量 C 越大。从图 5 的循环伏安曲线可以看到, 随活化温度的提高或活化

表 2 样品的电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of samples

Sample	$C_g / (F \cdot g^{-1})$	$C_{500} / C_{50} / \%$	RC / s
ACC850-90	122	76.3	1.07
ACC900-90	135	83.9	0.95
ACC950-90	158	90.0	0.93
ACC900-60	124	77.4	1.05
ACC900-120	143	91.1	0.64

C_{500} / C_{50} : C_{500} 为电流密度 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的电容量; C_{50} 为电流密度 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的电容量

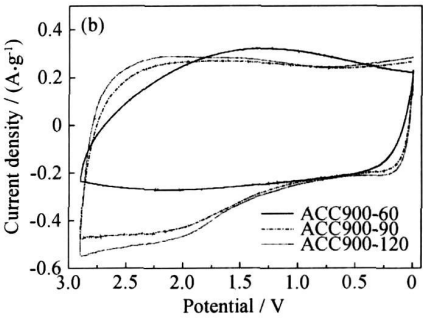
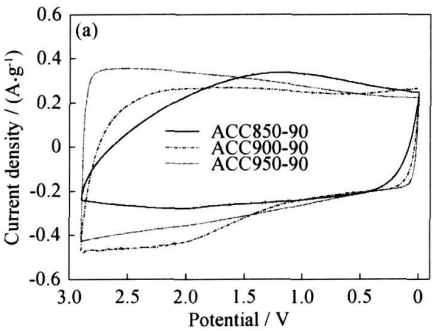


图 5 样品在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线

(a) 不同活化温度样品; (b) 不同活化时间样品

Fig. 5 Cyclic voltammetry of two series of samples at scanning rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(a) samples activated at various temperatures; (b) samples activated with various time

容与比表面积的关系图。可以看出: 随着样品比表面积的增加, 其比电容增大(线性拟合度达到 0.993)。这是由于随着比表面积的增大, 有更多的孔表面吸附电解液离子形成双电层, 从而导致比电容增大。比表面积为 $2415 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的样品 ACC950-90 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的比电容达到 $158 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

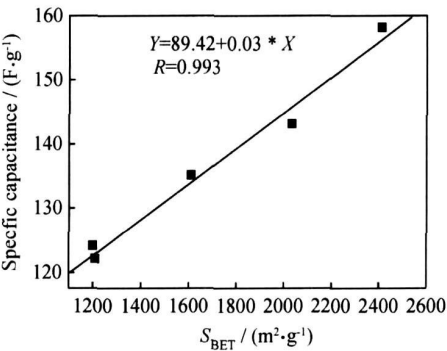


图 6 样品比电容与比表面积的关系

Fig. 6 The relationship between the specific capacitance and the average pore width of samples

图 7 是电容保持率 C_{500} / C_{50} 及时间常数 RC 随样品中孔比表面积的变化图。从图 7 可以得到, 随着样品中孔比表面积的增大, 样品在大电流密度下的电容

时间的延长, 样品的响应电流在不断增大, 说明比电容也在不断增大。对双电层电容来说, 其 CV 曲线矩形度越好, 则说明电极的电容特性和双电层特征越优良。从图中还可以看到, 两组样品都表现为较好的类矩形窗口, 具有较好的电化学性能, 且都没有较明显的氧化还原峰, 说明均为双电层储能行为。

2.3 活性炭布的电化学性能与其孔结构的相关性研究

图6是活性炭布用做电容器电极材料时, 其比电

保持率增加。虽然 ACC900-120 样品的平均孔径较 ACC950-90 的小, 但由于前者有较大的中孔比表面积, 使得其电容保持率比后者更高。另外, 中孔比表面积的增大, 使得电解液离子进入孔中更加容易, 因此衡量电解质离子在孔内迁移速率的参数时间常数减小。这说明具有较大中孔比表面积的活性炭布在大的电流密度下仍能保持比较好的电容特性。其中平均孔径为 2.07 nm , 中孔比表面积为 $905 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 ACC900-120 的 C_{500} / C_{50} 达到 91.1%。

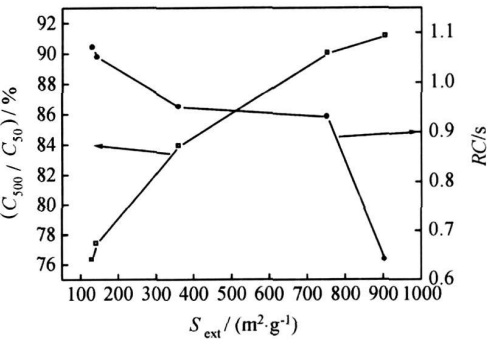


图 7 C_{500} / C_{50} 及时间常数 RC 随中孔比表面积的变化图

Fig. 7 The changes of the electrochemical access time(RC) and C_{500} / C_{50} with the mesoporous specific surface area of samples

图8为5mA下的IR降随平均孔径的变化图。由图8可以看出,随着平均孔径的增大,电解液离子进入孔中阻力明显减小。尤其是在平均孔径小于2nm的孔内,IR降随着孔径的增大而减小的幅度比较明显,而在平均孔径大于2nm的活性炭布,随着孔径的进一步增大,IR降减小的幅度减缓。

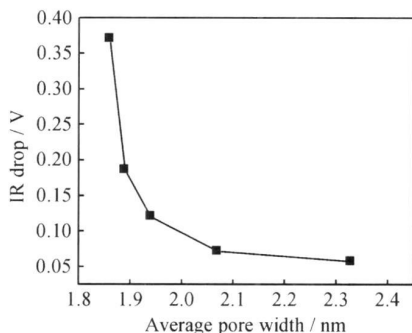


图8 5mA下的IR降随平均孔径的变化图

Fig 8 The change of IR drop at 5mA with the average pore width of samples

3 结论

(1) 在本实验条件下,随着活化温度的提高或活化时间的延长,活性炭布的比表面积、孔容、中孔比表面积、平均孔径增大。较低活化温度下延长活化时间比提高活化温度更能有效地提高中孔比表面积。

(2) 提高活化温度或延长活化时间有利于改善活性炭布的电化学性能,使得比电容增大、IR降减小、比电容随电流密度的增大而减小的趋势放缓,比电容保持率增大。

(3) 所制活性炭布的比电容随比表面积的增加而增大,比表面积为 $2415\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的样品的比电容达到 $158\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; 中孔比表面积增大有利于电解液离子进入活性炭布的孔内形成双电层,电容保持率增大,时间常数减小,中孔比表面积为 $905\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 样品的电容保持率(C_{500}/C_{50})达到 91.1%; 随平均孔径的增大,样品的IR降减小。

参考文献

[1] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electro-

chemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2483–2498.

- [2] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157: 11–27.
- [3] 孟庆函, 李开喜, 宋燕, 等. 石油焦基活性炭电极电容特性研究[J]. *新型炭材料*, 2001, 16(4): 18–21.
- [4] GAMBY J, TABERNA P L, SIMON P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101: 109–116.
- [5] 刘春玲, 文越华, 程杰, 等. 酚醛基活性炭纤维孔结构及其电化学性能研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(7): 786–79.
- [6] XU Bin, WU Feng, CHEN Shi, et al. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 4595–4598.
- [7] QU D Y, SHI H. Studies of activated carbons used in double layer capacitor [J]. *J Power Sources*, 1998, 74: 99–107.
- [8] CHU A, BRAATZ P. Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization [J]. *J Power Sources*, 2002, 112: 236–246.
- [9] TABERNA P, SIMON P, FAUVARQUE J, et al. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150A: 292–296.
- [10] TIAN Y, SONG Y, TANG Z, et al. Influence of high temperature treatment of porous carbon on the electrochemical performance in supercapacitor[J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 675–681.
- [11] HEATHER A A, BRIAN E C. Examination of the capacitance of an high specific-area G-cloth electrode as titrate from acidic to alkaline pHs[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 6510–6520.

基金项目: 国家 863 计划 (2006AA11A166); 国家自然科学基金 (50602046) 及山西省自然科学基金 (2007011075)

收稿日期: 2008-09-03; 修订日期: 2009-02-15

作者简介: 耿煜 (1973—), 男, 硕士研究生, 从事专业: 新型炭材料的制备及其在电化学电容器中的应用, 联系地址: 中国科学院山西煤炭化学研究所 (030001), E-mail: gengyu0715@163.com

通讯作者: 宋燕 (1974—), 女, 副教授, 主要从事新型炭材料的制备及应用研究, E-mail: yansong1026@126.com