

酚醛基活性炭布的制备及电化学性能研究

Investigation of Preparation and Electrochemical Performance of Phenolic Resin Based Activated Carbon Cloth

耿煜^{1,2}, 宋燕¹, 钟明^{1,2}, 李鹏^{1,2}, 郭全贵¹, 刘朗¹

(1 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 太原 030001;

2 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

GENG Yu^{1,2}, SONG Yan¹, ZHONG Ming^{1,2},

LI Peng^{1,2}, GUO Quan-gui¹, LIU Lang¹

(1 Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Taiyuan 030001, China; 2 Graduate University of Chinese

Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要: 以实验室自制的酚醛基纤维布为原料, 以二氧化碳为活化剂制备了系列酚醛基活性炭布 (Activated Carbon Cloths, ACCs), 利用低温 N_2 (77K) 吸附法测定了所制活性炭布的孔结构, 并将所制得活性炭布用做超级电容器电极材料, 采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: 随着活性炭布的比表面积增大, 比电容也随之增大, 其中 ACC4 样品在 $50mA \cdot g^{-1}$ 的电流密度下达到 $135F \cdot g^{-1}$ 。随着电流密度的增大, 微孔对比电容的贡献下降而中孔的贡献增大, 说明中孔有利于提高活性炭布的功率特性。随活化程度的加深, 活性炭布的导电性下降, 等效串联电阻增大。

关键词: 活性炭布; 二氧化碳活化; 孔结构; 电化学性能

中图分类号: 0646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)10-0001-04

Abstract: Phenolic resin based Activated Carbon Cloths (ACCs) were prepared by carbon dioxide 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 nitrogen adsorption, AC impedance and constant current discharge techniques. The relationship of pore structure and the electrochemical performance in $1M(CH_2CH_3)_3CH_3NBF_4/PC$ were discussed in details. Results showed that the specific capacitance of the samples increase with the BET surface area, and the specific capacitance of ACC4 reached $135F \cdot g^{-1}$ at current density of $50mA \cdot g^{-1}$. Besides, the contribution to the specific capacitance from micropores decreases while that of from mesopores increases with the increase of the current density. The conductivity of the sample decreased and the ESR increased with the enhancement of activation degree.

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

随着经济与社会的快速发展, 能源问题日渐紧张, 大量废气排放而带来的环境恶化日益严重, 对新型的节能低排放的要求也越来越高。混合电动汽车 (Hybrid Electric Vehicle, HEV) 因其环保节能得到人们的广泛关注, 得到较快速度地发展。作为 HEV 的重要组成部分, 超级电容器的研究取得了很大的进展。超级电容器是介于普通电容器与二次电池之间的新型储能器件, 它既具有普通电容器的高比功率和高循环充放电特性, 又具有二次电池的高比容量储能性能; 它

具有高功率密度、快速充放电、循环寿命长、绿色环保免维护等优点^[1-3]。电极是超级电容器的主要组成部分, 电极材料的结构成为影响电容器性能的关键因素。

多孔炭由于具有较大比表面积、稳定的电化学性质及价廉等因素在超级电容器电极材料方面得到了广泛的应用。J. Gamby 等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 $125F \cdot g^{-1}$ ^[4]; 刘春玲等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,且易于大规模生产[6]。二氧化碳为活化剂制备活性炭布,在产生孔的同时,碳纤维直径变化很小从而使得所制活性炭布的强度下降较小[7]。

本工作选用本实验室自制的酚醛基纤维布,以二氧化碳为活化剂,通过调控活化条件制备了系列不同比表面积的活性炭布,考察了其电化学性能,并就样品的电化学性能与其结构进行了相关性研究。

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(酚醛树脂经熔融纺丝,支数 15K,再经纺纱、平纹织布制得,面密度为 $196\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)为原料,在氮气保护下置于卧式高温炉中,以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热到 850°C 后恒温 1h 进行炭化,随后改变活化温度或活化时间通入二氧化碳进行活化处理,得到不同比表面积的活性炭布,标记为 ACC x (x 代表不同的活化样品)。

1.2 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 0.3mm,直径约为 12.0mm。采用玻璃纤维纸隔膜,以 1M 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 12h。

1.3 电容量测定

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 $2.9\sim 0\text{V}$ 。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 C 为:

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

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

1.4 交流阻抗测试

使用电化学工作站(上海辰华公司 CHI660C)进行交流阻抗(AC impedance)测试。交流阻抗测试的频率范围为 $100\text{kHz}\sim 0.01\text{Hz}$ 。其中等效串联电阻(Equivalent Series Resistance,ESR)值为频率 1kHz 下实部阻抗值[8]。

1.5 酚醛基活性炭布孔结构测试

使用 ASAP2020 物理自动吸附仪,采用容量法以氮气为吸附质,在液氮温度下(77K)进行吸附,由测得的吸附等温线计算比表面积及其孔结构。比表面积(S_{BET})由 BET 法得出, t -plot 法测得微孔比表面积(S_{mic}),中孔比表面积(S_{ext})由 S_{BET} 减去 S_{mic} 得来,平均孔径(L_0)由以下公式计算得到: $L_0 = 4 \times V_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$,总孔容(V_{total})由相对压力为 0.95 时的液氮吸附量换算成液氮体积得到。

1.6 酚醛基活性炭布电导率的测量

采用 SZT-2 自动四探针测试仪测量活性炭布的面电导率,电流挡选为 1mA,测试样品尺寸为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的孔结构以及电导率参数

表 1 列出了在不同活化温度或活化时间下制备得到的活性炭布的比表面积、平均孔径以及面电导率等参数。由表 1 可知:在同一活化温度下,随活化时间延长,所制样品的比表面积和中孔比表面积增大,平均孔径增加,而样品的电导率有所下降;在相同活化时间下, 950°C 活化所制样品的比表面积、中孔比表面积和平均孔径较大,电导率稍有下降。这是由于随活化温度的提高,活性炭布的碳原子进行重排,微晶结构得到发展,导电性能提高[9],而进一步的孔率增加又使得导

表 1 样品的孔结构以及电导率参数

Table 1 Pore structure and electrical conductivity parameter of samples

Sample	Activation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Activation time/min	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	L_0/nm	Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
ACC1	900	120	1120	84	1.86	3.89
ACC2	900	180	1324	122	1.88	2.82
ACC3	900	240	1532	195	1.96	1.98
ACC4	950	120	1771	329	2.03	2.65
ACC5	950	150	2107	578	2.20	0.76

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

电性下降。从 ACC1 到 ACC5,样品的比表面积和中孔比表面积逐渐增加,平均孔径逐渐增大。

2.2 样品的电化学性能

图 1 为样品比电容随电流密度的变化曲线,不同活化条件下制备的活性炭布的电化学性能参数列于表 2 中。结合图 1 和表 1 可以看出:在小电流密度(50mA·g⁻¹)下样品的比电容基本是随着比表面积的增加而增大。但当样品比表面积大于 1770m²·g⁻¹时,其在 50mA·g⁻¹下的比电容趋于恒定。同时可以发现,随电流密度的增大,所有样品的比电容均减小。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^[9]。随着活化程度的加深,比电容随电流密度的增大而减小的趋势有所减缓。其中 ACC5 样品在 500mA·g⁻¹的电流密度下比电容达到 124F·g⁻¹,是其在 50mA·g⁻¹下比电容的 95%。说明随着活化程度的加深,有利于大电流密度下的充放电,提高了电极材料的倍率特性。

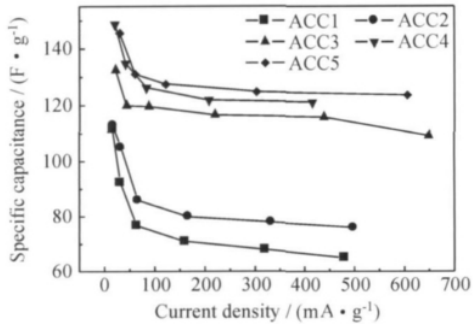


图 1 样品比电容随电流密度变化图
Fig. 1 Specific capacitance vs current density of samples

表 2 样品的电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of samples

Sample	ESR/ Ω	$C_{50}/(F \cdot g^{-1})$	$C_{500}/(F \cdot g^{-1})$
ACC1	2.83	92	65
ACC2	5.35	105	76
ACC3	7.61	120	116
ACC4	3.41	135	121
ACC5	6.58	131	124

Note: C_{500}/C_{50} ; C_{500} and C_{50} is the specific capacitance with the current density of 500 mA·g⁻¹ and 50 mA·g⁻¹, respectively.

图 2 为样品的交流阻抗曲线(Nyquist 图),扫描频率为 100kHz~0.01Hz。随着活化程度的加深,在高频区的电化学极化控制电阻先增大而后又减小,表现在图中为半圆半径的先增大后减小,ACC4 具有较小的极化电阻。而中频区的由扩散控制的 Warburg

阻抗随样品平均孔径的增大而减小。这是由于平均孔径增大,电解液离子更易快速向孔内迁移,从而使扩散电阻降低,造成样品的 45°角直线部分缩短。低频区反映了电极的电容特性,越接近于垂直于实轴则电容特性越好,其中 ACC4 和 ACC5 样品在低频区几乎垂直于实轴^[10]。由交流阻抗谱图计算得到的等效串联电阻 ESR 值列于表 2 中。结合表 1 和表 2 可见:ESR 值的变化趋势与面电导率的变化趋势相同。

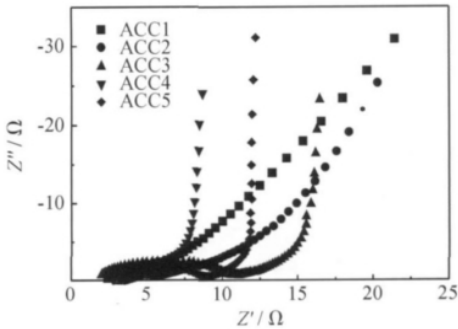


图 2 样品的交流阻抗谱图(100kHz~0.01Hz)
Fig. 2 Nyquist plot of samples(100kHz~0.01Hz)

2.3 活性炭布电化学性能与孔结构的关系

为了考察活性炭布的储能性能与其孔结构之间的关系,应用公式 $C/S_{ext} = C_{ext} + C_{mic} \times S_{mic}/S_{ext}$ ^[11],分别考察了样品在 50,500mA·g⁻¹下微孔和中孔孔表面对电容的贡献。图 3 是在两种电流密度下 C/S_{ext} 对 S_{mic}/S_{ext} 线性拟合图。由图 3 的拟合结果可得:在 50mA·g⁻¹ 电流密度下, $C/S_{ext} = 6.34 + 8.77 \times S_{mic}/S_{ext}$,即 C_{ext} 为 6.34μF·cm⁻², C_{mic} 为 8.77μF·cm⁻²,微孔表面对比电容的贡献较大。从图 4 的拟合结果可得在 500mA·g⁻¹ 电流密度下, $C/S_{ext} = 15.8 + 5.45 \times S_{mic}/S_{ext}$,即在 500mA·g⁻¹ 的电流密度下, C_{ext} 为 15.8μF·cm⁻², C_{mic} 为 5.45μF·cm⁻²,中孔表面对比电容的贡献由 6.34 提高到 15.8μF·cm⁻²而微孔比表面积对比电容的贡献则由 8.77μF·cm⁻² 下降到 5.45μF·cm⁻²,这主要是由于随着电流密度的增大,电解液离子很难进入较小的微孔表面进行储能使得微孔表面积利用率降低。因此中孔比表面积的增大有利于大电流充放电,亦即有利于提高电极材料的倍率特性^[12]。

图 4 为系列活化样品的比功率密度与比能量密度关系图。其中比能量密度与比功率密度分别由公式 $E = 1/2CU^2$; $P = E/t$ 得出,其中 C, U, t 分别为电容器的比电容、工作电压及放电时间。由图 4 可以看出,随活化程度的加深,样品的能量密度和功率密度增加。综合比较来说,样品 ACC4 具有较好的能量密度与功率密度,是较理想的电极材料。

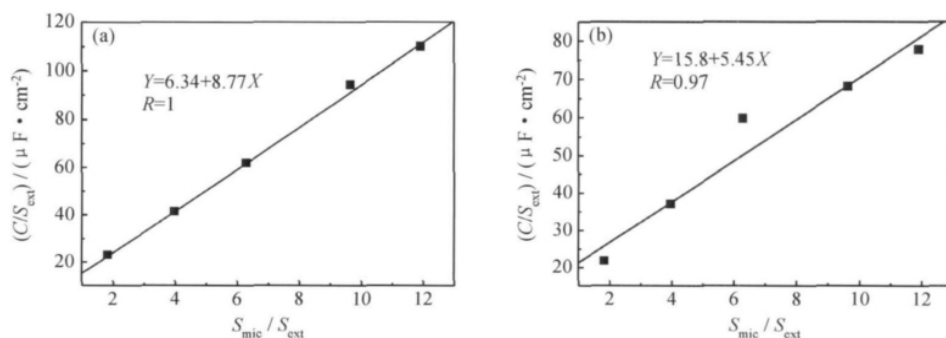


图 3 样品在 $50, 500 mA \cdot g^{-1}$ 电流密度下的 C/S_{ext} 随 S_{mic}/S_{ext} 的变化

(a) $50 mA \cdot g^{-1}$ 电流密度; (b) $500 mA \cdot g^{-1}$ 电流密度

Fig. 3 The changes of the C/S_{ext} with the S_{mic}/S_{ext} of samples at the current density of $50 mA \cdot g^{-1}$ and $500 mA \cdot g^{-1}$

(a) current density of $50 mA \cdot g^{-1}$; (b) current density of $500 mA \cdot g^{-1}$

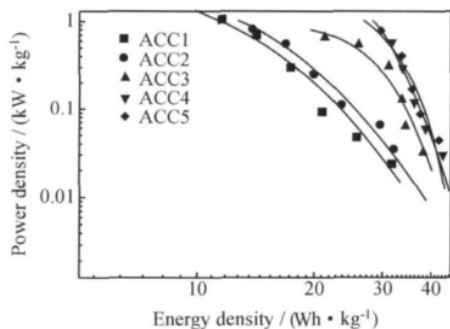


图 4 样品的 RAGONE 图(比功率密度-比能量密度)

Fig. 4 RAGONE plot of the samples

(power density vs energy density)

3 结论

(1) 随着活性炭布的比表面积及平均孔径的增大, 比电容不断增大, 其中 ACC4 样品在 $50 mA \cdot g^{-1}$ 的电流密度下达到 $135 F \cdot g^{-1}$ 。

(2) 在小电流密度下, 比电容主要来自于微孔比表面积的贡献, 而中孔比表面积在大电流密度下贡献更大。

(3) 随着活化程度的加深, 活性炭布的电导率下降, 等效串联电阻增大。

参考文献

- [1] FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors[J]. Carbon, 2001, 39(6): 937-950.
- [2] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater, 2008, (7): 845-854.
- [3] GRYGLEWICZ G, MACHNIKOWSKI J, LORENC G E, et al. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance[J]. Electrochim Acta, 2005, 50(5): 1197-1206.
- [4] GAMBY J, TABERNAP L, SIMON P, et al. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/ carbon

supercapacitors[J]. J Power Sources, 2001, 101(1): 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): 786-789.
- [6] 耿煜, 宋燕, 田永明, 等. 活化条件对酚醛基活性炭布结构及其电化学性能的影响[J]. 材料工程, 2009, (11): 14-19.
- [7] ALKANIZ M J, CAZORLA A D, LINARES S A, et al. Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres[J]. Carbon, 1994, 32(7): 1277-1283.
- [8] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(15-16): 2483-2498.
- [9] TIAN Y M, SONG Y, TANG Z H, et al. Influence of high temperature treatment of porous carbon on the electrochemical performance in supercapacitor[J]. J Power Sources, 2008, 184(2): 675-681.
- [10] TABERNA P L, SIMON P, FAUVARQUE J F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150: A292-A300.
- [11] WANG L H, FUJITA M, INAGAKI M. Relationship between pore surface areas and electric double layer capacitance in non-aqueous electrolytes for air-oxidized carbon spheres[J]. Electrochim Acta, 2006, 51(19): 4096-4102.
- [12] MORISHITA T, SONEDA Y, TSUMURA T, et al. Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors[J]. Carbon, 2006, 44(12): 2360-2367.

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

收稿日期: 2010-11-22; 修订日期: 2011-03-10

作者简介: 耿煜 (1973—), 男, 博士生, 现从事新型炭材料的制备及其在电化学电容器中的应用研究, 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, 联系地址: 山西省太原市桃园南路 27 号, 中国科学院山西煤炭化学研究所 (030001), E-mail: yansong1026@126.com