

文章编号: 0253-9993(2009)02-0252-05

煤基活性炭电极材料的制备及电化学性能

张传祥^{1,2}, 张睿¹, 成果¹, 谢应波¹, 詹亮¹, 乔文明¹, 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 以太西无烟煤为原料、KOH为活化剂制备高比表面积的活性炭。采用 N_2 吸附法对活性炭的比表面积、孔容和孔径分布进行了表征, 并评价了其用作超级电容器电极材料的电化学特性。在碱炭比为4:1, 800℃条件下活化1h制备的活性炭比表面积达 $3\,059\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $1.66\text{ cm}^3/\text{g}$, 中孔率63%。该活性炭在3 mol/L KOH电解液中的比电容为322 F/g, 大电流密度下充放电时的比电容保持率高, 漏电流仅有0.06 mA, 是理想的超级电容器电极材料。

关键词: 活性炭; 超级电容器; 比表面积; 比电容

中图分类号: TQ536.9 文献标识码: A

Preparation and electrochemical properties of coal-based activated carbons

ZHANG Chuan-xiang^{1,2}, ZHANG Rui¹, CHENG Guo¹, XIE Ying-bo¹,
ZHAN Liang¹, QIAO Wen-ming¹, LING Li-cheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Anthracite from Taixi Coal Mine was activated by KOH to prepare high-performance activated carbons as electrodes for electric double-layer capacitors (EDLCs). The effect of preparation parameters on the properties of activated carbons was investigated and their EDLC properties were measured in 3 mol/L KOH aqueous solution. The surface area of the AC sample prepared with KOH/coal ratio of 4:1 at 800℃ for 1 h reaches $3\,059\text{ m}^2/\text{g}$, and its pore volume is $1.66\text{ cm}^3/\text{g}$, in which the mesoporosity is 63%. The as-prepared activated carbons exhibit large capacitances (322 F/g) and low leakage current (0.06 mA).

Key words: activated carbon; super capacitor; specific surface area; specific capacitance

电化学电容器(EDLC)又称超级电容器(super capacitor),是介于充电电池和电容器之间的一种新型的储能器件,具有功率密度大、循环寿命长、可快速充放电,安全和无污染等特点,是一种高效、实用和环境友好的能量储存装置^[1-2]。在便携式仪器设备、数据记忆存储系统、电动汽车电源、应急后备电源等许多领域都有广阔的应用前景及独特的应用优势^[3-7]。高比表面积活性炭因具有比表面积大、化学稳定性高以及导电性好等优点,一直是制造双电层电容器电极的首选材料。从容量、功率密度、阻抗等方面考虑,作为理想的电极材料,不仅要有高的比表面积,而且要有合理的孔径分布^[4]。煤作为高比表面积活性炭的前驱体具有以下优点^[8-13]:首先,在煤中碳是主要元素,无烟煤的碳含量可达到90%;其次,煤

收稿日期: 2008-02-24 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672025); 国家自然科学基金重点项目(50730003); 上海市“登山行动计划”基础研究重点项目(06JC14018)

作者简介: 张传祥(1970—),男,河南台前人,副教授,博士研究生. E-mail: zcx223@163.com; 联系人: 张睿,男,山西静乐人,副教授. Tel: 021-64252924, E-mail: zhangruidavid@ecust.edu.cn

中芳香成分占有较大比例,这些芳香结构或芳香分子在适当的条件下对活性炭的合成是有利的;另外,煤炭资源丰富,价格低廉.本研究以太西无烟煤为前驱体, KOH 为活化剂,制备出富含中孔的高比表面积活性炭,考察了碱炭比对活性炭的孔径结构及电化学性能的影响.

1 实验

1.1 活性炭的制备

活性炭原料为太西产无烟煤,其工业及元素分析见表1.将无烟煤与活化剂按一定的比例(KOH:煤=1~5:1,质量比)混合,加少量去离子水搅拌均匀,室温浸渍一定时间后放置于镍制反应釜中,在高纯 N₂ 气氛保护下,以 5 °C/min 的升温速率至 800 °C 活化 1 h,自然冷却,收集活化料用 5 mol/L 的盐酸浸泡 24 h,然后去离子水洗至中性,150 °C 下干燥 2 h 后备用.所制得的活性炭依据碱炭比的不同(1~5)分别标记为 AC_n (n=1~5).

表1 原料煤的工业及元素分析

Table 1 Ultimate and approximate analysis of coal sample

%

样 品	工业分析				元素分析				
	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>V</i>	FC	<i>w</i> (C _{daf})	<i>w</i> (H _{daf})	<i>w</i> (O _{daf})	<i>w</i> (N _{daf})	<i>w</i> (S _{daf})
太西煤	1.55	2.32	6.78	89.35	94.68	3.65	0.82	0.78	0.15

1.2 活性炭的表征

采用 N₂ 吸附法 (Micrometrics ASAP2020 型吸附仪) 表征活性炭比表面积及孔结构,由所得的吸附等温线利用 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 法计算活性炭的总比表面积,总孔容以相对压力 $p/p_0 = 0.97$ 时的吸附量计算,中孔孔容用 BJH 法计算,总孔容减去中孔孔容得微孔孔容,用 DFT 模型得到孔径分布.

1.3 活性炭电极的制备及模拟电容器的组装

按 85:10:5 的质量比称取活性炭、导电炭黑和 60% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液 (黏合剂),混合均匀,压制成圆片状电极.以聚丙烯 (PP) 为隔膜,组装成硬币型双电层电容器.

1.4 电化学性能测试

用美国 Arbin 公司生产的高精度电池测试系统对电容器进行恒电流充放电、循环伏安测试.充放电电压范围 0.90~0.05 V,电流 40~2 000 mA/g,循环充放电次数为 100 次以上.模拟电容器比电容计算式为

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

式中, I 为放电电流, A; m 为单电极中活性炭的质量, g; ΔV 为放电时 Δt 时间间隔内电压的变化; $\Delta t/\Delta V$ 由恒流放电曲线斜率的倒数求得.

2 结果与讨论

2.1 碱炭比对活性炭的比表面积及孔径分布的影响

活性炭的 N₂ 吸附等温线如图 1 (a) 所示.按照国际纯粹化学与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类,属于 I 型吸附等温线.随着碱炭比的增加,活性炭的吸附量变化显著.AC1~2 的吸附等温线在 $p/p_0 < 0.2$ 的相对压力下即趋于饱和,而且平台区非常平坦,具有典型的微孔特征.图 1 (b) 是活性炭的 DFT 孔径分布曲线,其结果与等温线的分析一致,AC1 是典型的微孔材料,其孔径分布在 0.5~2.0 nm 之间.碱炭比增大到 2 以后,AC 孔径分布逐渐扩大到 5 nm,中孔的峰值也随碱炭比的增大而增大.不同碱炭比制备的 AC 的比表面积、孔容、孔径分布等参数见表 2.

随着碱炭比从 1 增加到 5,活性炭的比表面积 S_{BET} 、孔容 (V_t)、中孔率分别由 1 048.51 m²/g, 0.56 cm³/g, 7.14%, 增大到 3 581.15 m²/g, 2.00 cm³/g, 91.00%. 因此,以太西无烟煤为原料,选择

适宜的工艺参数可以制备出兼具高比表面积和发达中孔的活性炭。

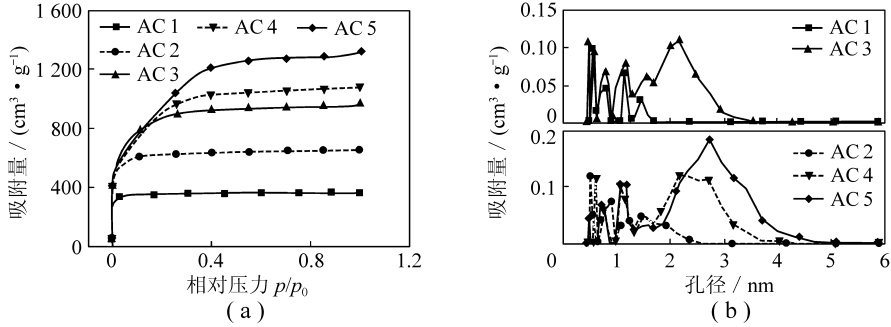


图1 活性炭的 N₂ 吸附等温线及孔径分布

Fig. 1 Adsorption-desorption isotherms and pore distribution of AC

表2 活性炭的孔径结构参数

Table 2 Porosity parameters of the activated carbons

样 品	碱炭比	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\frac{V_{\text{mes}}}{V_{\text{t}}} / \%$
AC1	1	1 048.51	0.56	0.52	0.04	7.14
AC2	2	1 859.75	1.01	0.87	0.14	13.86
AC3	3	2 635.67	1.47	0.90	0.57	38.78
AC4	4	3 059.33	1.66	0.60	1.06	63.86
AC5	5	3 581.15	2.00	0.18	1.82	91.00

由上述测试结果可知, 活化剂的用量对活性炭的比表面积和孔结构有着非常显著的影响, KOH 的活化机理一般认为是在高温下 KOH 和 C 之间发生了如下反应^[11]:



KOH 在 400 °C 时脱水为 K₂O, 在更高的温度下 K₂O 与 C 反应生成 K₂CO₃, 从而消耗 C 形成孔, 同时产物 K₂CO₃ 也具有良好活化能力. 随着温度的升高, K₂O 被还原为金属钾蒸汽, 金属钾蒸汽具有强渗透能力和插层作用, 使原料煤进一步活化. 活化过程中, 活化剂首先会选择原料煤中非碳原子 (灰分) 和一些活性较强的无序碳进行反应, 形成初步的微孔结构. 当碱炭比增大到 3 以上时, 除了生成新的微孔以外, 过量的 KOH 还可通过刻蚀已形成的微孔壁上的碳原子而起到扩孔作用. 因而孔径分布逐渐变宽, 孔容增大.

2.2 比表面积及孔径结构对活性炭电极材料比电容的影响

由图 2 可以看出, 随着碱炭比的增加, 比表面积线性增大. 但比电容与比表面积却并未呈现线性的关系. 当比表面积由 1 048.51 m²/g 增大到 1 859.75 m²/g 时, 比电容迅速增加, 由 230 F/g 增加到 315 F/g. 当比表面积继续增大时, 比电容变化不大, 当碱炭比为 4 时, 比电容达到最大值, 随后下降. 除比表面积外, 孔径分布和表面官能团是影响炭电极材料比电容的 2 个重要因素, 过小的平均孔径会起到“离子筛”效应 (ion-sieving effect) 阻碍离子的通过, 从而使比电容降低. 当碱炭比大于 2 以后, 尽管活性炭的比表面积、孔容增大,

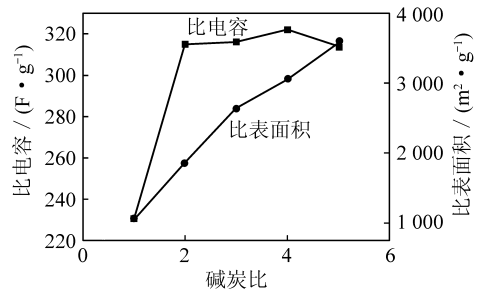


图2 碱炭比与比电容及比表面积的关系

Fig. 2 The relationship between KOH: coal ration and specific surface area / specific capacitance of AC

中孔率提高,但比电容变化很小,说明当比表面积达到一定的阈值后,炭电极材料通过增加中孔率提高比电容的效果并不明显,炭材料电极的电容存在极限值.比表面积越高,孔壁越薄,而当壁厚接近电场的屏蔽距离时,存在电子重叠效应而使孔基材料不能继续存储电荷^[14].因此,KOH活化的煤基活性炭作电容器电极材料时,1 800 m²/g左右的比表面积、15%的中孔率即可达到较大比电容,从制备工艺的角度看,采用低的碱炭比也可制备出满足电极材料要求的活性炭.

2.3 模拟 EDLC 的电化学性能

2.3.1 恒流充放电及循环伏安曲线

EDLC 在 40, 200, 4 000, 2 000 mA/g 电流密度下的恒流放电曲线如图 3 (a) 所示.可以看出,放电曲线均为直线,表明电容器的容量由双电层提供.在电流密度 < 400 mA/g 时,电容保持率在 90% 以上,在电流密度为 2 000 mA/g 时,电容保持率仍然可达到 82%,说明煤基活性炭电极材料既能在小电流下长时间慢速充放电,也可以在大电流下短时间快速充放电,制备的电容器电极材料可以满足不同功率密度的要求.

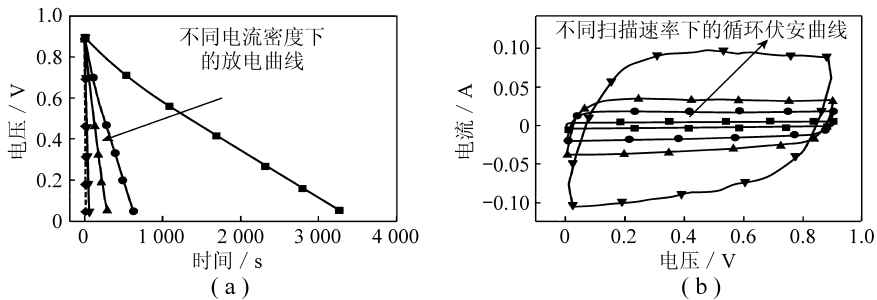


图 3 模拟电容器的电化学特性

Fig. 3 Electrochemical performance of EDLC

箭头所示为电流密度、扫描速率增大方向

在扫描速率分别为 1, 5, 10, 30 mV/s 的条件下进行循环伏安扫描测试,所得的循环伏安曲线如图 3 (b) 所示.在不同的扫描速率下,活性炭电极材料循环伏安曲线具有理想的矩形电势窗口,没有出现氧化还原峰,表明活性炭电极的充放电可逆性好,电容器的容量由双电层提供.

2.3.2 充放电效率及漏电流测试

图 4 (a) 为模拟电容器充放电效率随循环次数变化的曲线,除首次较低外,充放电效率保持在 99% 以上.首次充放电效率低的原因在于:活性炭电极材料具有极大的表面积,在其孔壁的表面有大量的活性官能团,这些化学活性官能团会对电极材料的吸附性能和电化学特性产生重要的影响^[15].产生漏电流的原因比较复杂,其中主要是电解液的分解、电解液与活性炭的表面官能团发生反应等共同作用的结果^[16].模拟电容器的漏电流曲线如图 4 (b) 所示,恒压 2 h 后的漏电流仅有 0.06 mA 左右,说该电极材料在

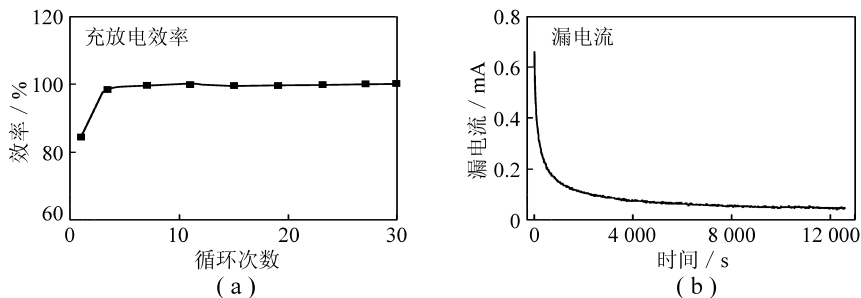


图 4 充放电效率及漏电流曲线

Fig. 4 Charge-discharge efficiency and leakage currents of EDLC

3 mol/L KOH 电解液中有足够的稳定性.

3 结 论

以太西无烟煤为前驱体, KOH 为活化剂制备出比表面积高达 $3\ 059\ \text{m}^2/\text{g}$ 富含中孔的活性炭. 该活性炭在 3 mol/L KOH 电解液中具有高的比电容 ($322\ \text{F/g}$)、优异的循环性能及低的漏电流 ($0.06\ \text{mA}$).

碱炭比对所制活性炭的比表面积、孔容、孔径分布有显著的影响. 比电容不随碱炭比及比表面积增大而线性增大, 当碱炭比大于 2 以后, 尽管活性炭的比表面积、孔容、孔径分布均有较大变化, 但比电容变化很小, 炭材料电极的电容存在极限值. KOH 活化的煤基活性炭作电容器电极材料时, 采用低的碱炭比也可制备出满足电极材料要求的高比电容活性炭.

参考文献:

- [1] Conway B E. Electrochemical super capacitors scientific fundamentals and technological applications [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999: 1-2.
- [2] 戴贵平, 刘敏, 王茂章, 等. 电化学电容器中炭电极的研究及开发 [J]. 新型炭材料, 2002, 17 (1): 71-79.
Dai Guiping, Liu Min, Wang Maozhang, et al. Research and development of carbon materials for electrochemical capacitors [J]. New Carbon Materials, 2002, 17 (1): 71-79.
- [3] 王茂章. 多孔炭材料在电化学电容器中的应用 [J]. 新型炭材料, 1995, 10 (1): 125.
Wang Maozhang. Porous carbon materials used in electric double layer capacitors [J]. New Carbon Materials, 1995, 10 (1): 125.
- [4] Nishino A. Activated carbon fibers used in double layer capacitors [J]. Taoso, 1988, 132 (1): 57-72.
- [5] Morimoto T. Electrochemical double layer capacitors using organic electrolyte [J]. Tanso, 1999, 189 (2): 188-196.
- [6] Inoue Y. Electric double layer capacitor and its energy storage technology [J]. Function & Materials, 1999, 19 (8): 50-58.
- [7] Nishino A. Capacitors: operating principles, current market and technical trends [J]. J. Power Sources, 1996, 60 (2): 137-147.
- [8] John M Andre'sen, Caroline E Burgess, Peter J Pappano. New directions for non-fuel uses of anthracites [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (12): 1 373-1 392.
- [9] Perrin A, Celzard A, Albinia A. NaOH activation of anthracites: effect of hydroxide content on pore textures and methane storage ability [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 81 (1): 31-40.
- [10] Lyubchik S B, Benoit R, Beguin F. Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons [J]. Carbon, 2002, 40 (8): 1 287-1 294.
- [11] Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism [J]. Carbon, 2003, 41 (2): 267-275.
- [12] Lillo-Rodenas M A, Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH [J]. Carbon, 2001, 39 (5): 751-759.
- [13] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoro D, Linares-Solano A. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte [J]. Carbon, 2003, 41 (9): 1 765-1 775.
- [14] Barbieri O, Hahn M, Herzog A, et al. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitor [J]. Carbon, 2005, 43 (5): 1 303-1 310.
- [15] 王晓峰. 电化学电容器的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2001.
Wang Xiaofeng. Study on electrochemical double layer capacitor [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2001.
- [16] Laforgue A, Simon P, Fauvarque J F, et al. Hybrid super capacitors based on activated carbons and conducting polymers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148 (10): 1 130-1 133.