

沥青基活性碳纤维的电容特性

陈秋飞 张学军* 田艳红

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以通用级沥青碳纤维为原料,经催化活化制备了用于超级电容器电极材料的活性碳纤维,对比了未浸渍钴盐活化、浸渍钴盐活化并用稀酸清洗前后活性碳纤维的孔结构及其孔径分布。采用直流循环充放电、循环伏安以及交流阻抗表征了活性碳纤维电极电化学性能,组装成硬币式两电极模拟电容器测试其循环性能和漏电性能。结果表明,与未浸渍钴盐活化工艺相比,浸渍钴盐活化使得活性碳纤维表面大孔和中孔结构明显增加,经稀酸清洗后的活性碳纤维表面孔隙结构更加丰富;浸渍钴盐活化并用稀酸清洗所得活性碳纤维电极的比电容高达 197 F/g,较未浸渍钴盐活化样品提高 50%;在 1.5 A/g 的条件下充放电,其比电容为 163 F/g,经 2000 次循环后电容量提高了 23%。

关键词: 超级电容器; 乙酸钴; 活性碳纤维

中图分类号: TQ342.8

引 言

由于活性碳纤维具有较大的比表面积,表面开孔,孔结构适合于离子运动,导热和导电性能优良,密度低,抗化学腐蚀性能好,热膨胀系数小,能快速充放电,因此,活性碳纤维成为超级电容器电极材料的研究热点之一^[1-2]。超级电容器是基于电极/溶液界面的电化学过程的储能元件,在电子通讯、信息技术、电动汽车等领域有广阔的应用前景^[3-5]。电极材料的比表面积大小是影响双层储能容量的关键^[6],因此人们对提高碳纤维比表面积的方法进行了一系列的研究。例如,由 CO₂ 活化聚丙烯腈基碳纤维,得到的活性碳纤维布(PAN-ACFC)的比电容高达 208 F/g,并且在 10 A/g 时比电容仍能保持在 129 F/g,该类材料适合于大电流的充放电^[1]。此外,用 KOH 活化得到的聚丙烯腈基活性碳纤维(PAN-ACF)比电容可达到 178 F/g^[2]。但关于沥青基活性碳纤维的电容特性研究鲜见报道。

针对超级电容器电极材料的要求,本文采用钴盐浸渍水蒸汽活化的方法,经催化活化通用级沥青基碳纤维制备活性碳纤维,研究了该活性碳纤维电极的电容特性。该沥青基活性碳纤维是一种性能优异的超级电容器电极材料。

收稿日期: 2007-07-19

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangxj@mail.buct.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

通用级沥青碳纤维,鞍山东亚碳纤维有限公司;乙酸钴,分析纯,北京化学试剂公司;盐酸(质量分数 36.8%)、乙醇,分析纯,北京化工厂;颗粒活性炭,溧阳活性炭联合加工厂;乙炔黑、聚四氟乙烯乳液(质量分数 60%),市售。

蓝电(LAND)电池测试系统,2001A 型,武汉市金诺电子有限公司;恒电位/恒电流仪,263A 型,美国阿美特克有限公司;物理吸附仪,ASAP2000M 型,美国麦克公司。

1.2 活性碳纤维的制备

以通用级沥青碳纤维为原料(1 g),用 100 mL 0.02 mol/L 的乙酸钴浸渍 10 h,取出烘干后在 900 °C 水蒸汽活化 60 min。然后,用 0.02 mol/L 稀盐酸清洗至无色、烘干得到活性碳纤维(记为 A)。未用稀酸清洗的活化样品记为 B,不浸渍钴盐而直接活化所得活性碳纤维记为 C。

1.3 活性碳纤维孔分布与孔结构测试

利用低温(77 K)N₂ 吸附法测定活性碳纤维样品 A、B、C 的等温吸附曲线。按 BET 法计算比表面积,采用 DFT 法分析孔分布。

1.4 活性碳纤维电化学性能测试

1.4.1 活性碳纤维电极

将活性碳纤维研磨至粉末状。然后把粉末状活性碳纤维与聚四氟乙烯乳液(PTFE)、乙炔黑混合

($m_{\text{纤维}} : m_{\text{乳液}} : m_{\text{乙炔黑}} = 10 : 1 : 1$), 加少量乙醇, 搅拌均匀后涂敷到泡沫镍(2 cm × 2 cm)上, 烘干至恒重, 压成 0.5 mm 厚的电极片。

采用蓝电电池测试系统进行充放电性能测试。三电极系统中, 待测电极为工作电极, 颗粒活性炭为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 充放电电压范围为 0 ~ 0.7 V。由式(1)计算电极材料的比电容(C_p)^[7]。

$$C_p = Q / (m \Delta V) = 3.6 C_t / (m \Delta V) \quad (1)$$

式中, Q 为电容存储的电量, C; C_t 为通过电池测试系统所测得的电容量, mAh; m 为电极中活性炭纤维质量, g; ΔV 为充放电电压区间, 0.7 V。

在进行充放电性能测试前, 采用恒电位/恒电流仪及 5210EC 锁相放大器进行循环伏安及交流阻抗特性的测试。参比电极为饱和甘汞电极, 循环伏安扫描速率为 2 mV/s, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。交流阻抗测试频率范围 0.1 Hz ~ 100 kHz, 振幅为 5 mV。

根据循环伏安(CV)曲线, 由式(2)计算出电极材料的比电容(C_{CV})^[7]。

$$C_{CV} = I / (mv) \quad (2)$$

式中, I 为平均电流, mA, 选取电位为 -0.7 ~ -0.2 V 的平均电流; v 为扫描速率, mV/s; m 为工作电极活性物质的质量, g。

1.4.2 模拟电容器

将活性炭纤维研磨至粉末状。然后把粉末状活性炭纤维与聚四氟乙烯乳液(PTFE)、乙炔黑混合($m_{\text{纤维}} : m_{\text{乳液}} : m_{\text{乙炔黑}} = 10 : 1 : 1$), 搅拌 30 min, 得到黏稠状浆液。将该浆液压到泡沫镍里, 在 100 °C 于真空干燥箱中烘干。将制好的电极片在 KOH 溶液中浸泡 24 h, 采用纤维质隔膜, 组装成两电极的硬币式模拟电容器, 电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液。抽真空, 排出体系中的氧气后待测。

在 500 mA/g 的电流密度下充放电测试, 充放电电压范围为 0 ~ 1 V, 充放电循环 2000 次。

将电容器充电到工作电压 U_0 (1 V), 恒压 15 min 后让其自然漏电, 记录电容器电压随时间变化的曲线(即漏电曲线)。

2 结果与讨论

2.1 活性炭纤维的孔结构分析

图 1 是活性炭纤维等温吸附曲线, 活性炭纤维 A、B、C 的比表面积分别为 2208、1946、2104 m²/g。

由于样品 B 中存在钴的化合物, 导致其比表面积要低于 A。对比活性炭纤维 A 和 C, 可以发现在钴催化作用下活性炭纤维的比表面积有一定的增加。活性炭纤维 C 是典型的微孔等温吸附平台, 而活性炭纤维 A、B 在中等分压以上吸附量有一定的增加, 说明其孔结构有一定的大孔和中孔存在。也就是说, 在钴的作用下, 水蒸汽可以把碳纤维刻蚀出中孔和大孔结构。

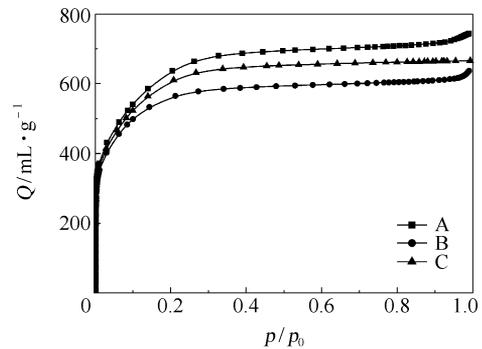


图 1 活性炭纤维的等温吸附曲线

Fig. 1 Isotherm adsorption curves of activated carbon fibers

沥青基活性炭纤维的孔径分布如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在钴的催化作用下, 活化过程使活性炭纤维 A、B 的中孔和大孔的孔容明显增加, 尤其是 10 nm 以上的孔。再次表明钴在催化活化过程中起到了明显的扩孔作用。而经钴催化活化并用稀酸清洗后的活性炭纤维 A, 其 2 nm 和 20 nm 左右的中孔孔容有显著增加, 说明稀酸清洗可以打开一些封闭的孔, 洗去钴的化合物, 减少活性炭纤维中的杂质, 进一步丰富其孔隙结构, 有助于减少质子在碳纤维内部传递的阻力。

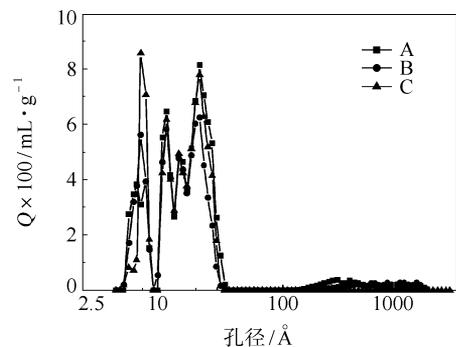


图 2 用 DFT 法测得的活性炭纤维的孔径分布图

Fig. 2 Pore-size distribution of the activated carbon fibers as obtained by the DFT method

2.2 活性炭纤维电极的循环充放电性能

图 3 是样品 A、B、C 在 2.5 mA/cm² 时的直流恒

流充放电曲线。充放电曲线都为较规则的三角型，说明了活性碳纤维样品 A、B、C 电容器都具有典型的电容器特征。但是，活性碳纤维 B 在充放电转换点处存在一个较大的电压突降，意味着活性碳纤维 B 电极有较大的内阻，其原因可能是活性碳纤维 B 未经清洗，存在于活性碳纤维之间的钴化合物导致其电极内阻增大。

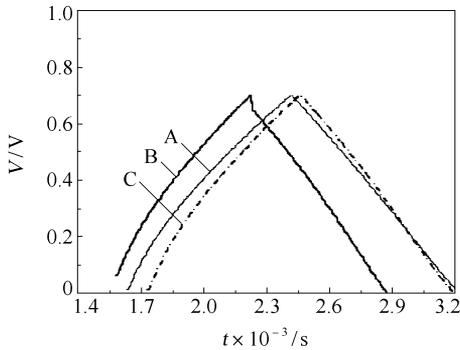


图 3 活性碳纤维电极的恒流充放电曲线
Fig. 3 Galvanostatic charge/discharge curves of activated carbon fiber electrodes

根据式(1)计算出 A、B、C 的最高比电容分别为 197、165、131 F/g。与三者的孔径分布(图 2)相关联，说明了活性碳纤维的表面结构与其比电容有密切关系，即活性碳纤维表面中孔和大孔结构越多其比电容越大。

不同电流密度下活性碳纤维电极的比电容 (C_p) 变化情况如图 4 所示。由图 4 可以看出随着充放电电流密度的增大，A 和 C 略有下降，而 B 下降比较明显。这表明活性碳纤维电极 B 在大电流充放电下有较大的内阻。原因可能在于 A 和 C 中不含有其他杂质，而 B 中则残留了钴化合物，导致活性碳纤维 B 电极的内阻增加。

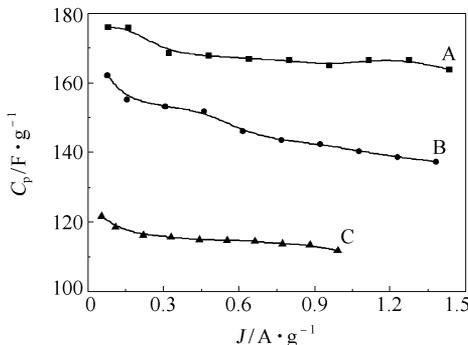


图 4 活性碳纤维电极比电容与充放电电流密度的关系
Fig. 4 Specific capacitance of activated carbon fiber electrodes at different current density

2.3 活性碳纤维电极的循环伏安特性及交流阻抗特性

图 5 为活性碳纤维电极在 6 mol/L 的 KOH 电解液中的循环伏安曲线图。图 5 中的曲线都具有电容器典型的较规则的近四边形电势窗口，曲线中没有明显的氧化还原峰，电容基本全部由双层电容器提供。A 的循环伏安曲线更接近矩形，可以判断出，A 的微孔渗透阻力比 B、C 小。这是因为 A 表面具有大量的大孔和中孔结构，能很好地与电解液浸润，离子能通过这些孔结构快速移动到活性碳纤维内部，并且能迅速释放出来，吸、脱附速度快。A 具有较宽的电压范围，在 $-0.9 \sim 0.1$ V 没有出现明显的水分解峰，说明 A 更适合做电容器电极材料。基于三者孔隙结构的差异，A 最具有规则的四边形结构，说明 A 具有很好的电容特性。

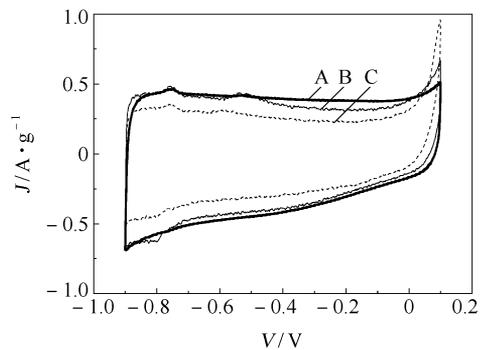


图 5 活性碳纤维电极的循环伏安曲线(扫速为 2 mV/s)
Fig. 5 Cyclic voltammograms of activated carbon fiber electrodes at 2 mV/s

根据图 5 由公式(2)计算出 A、B、C 的比电容 (C_{CV}) 分别为 200、165、134 F/g，这与恒流充放电法得出的比电容是吻合的。

图 6 是样品 A、B、C 在 6 mol/L 的 KOH 电解液中的交流阻抗曲线。电容器电极的内阻由两部分组成：一是由于活性碳纤维中微孔含量过高，离子难以快速吸、脱附而造成的浓度差极化电阻；二是由于活性碳纤维与集电极机械叠合在一起的两者的接触电阻。图 6 中横坐标截距表示活性碳纤维与集电极机械叠合在一起的两者的接触电阻，高频区的半圆弧直径越大则表明电容器的内阻越大，大电流充放电性能较差。阻抗曲线中半圆弧所代表的阻抗值与离子在孔中的传递阻力有关，是活性碳纤维电极材料的结构决定的。

从图 6 可以看出，A、B、C 都具有类似的图谱，高频区呈半圆型结构、低频区的近似垂直直线结构

表明三者均具有较好的电容特征。与此同时,还显示出样品 A、B、C 的内阻都很小。对照图 2,可以看出 A 具有大量的大孔和中孔结构,离子在其内部的传递阻力最小,因此 A 的交流阻抗曲线具有最小的半圆弧结构。B 的交流阻抗曲线有最大的横坐标截距,因此活性炭纤维 B 与集电极之间的电阻比 A、C 样品大,可能是少量残留的钴化合物增大了活性炭纤维和集电极之间的电阻。

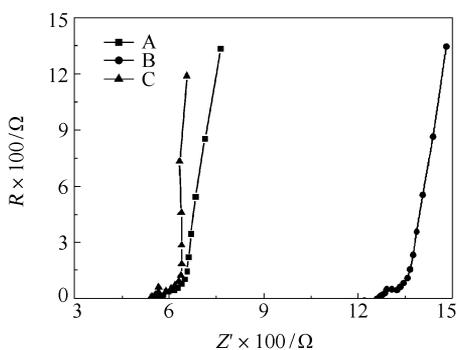


图 6 活性炭纤维电极的交流阻抗曲线

Fig. 6 AC impedance plots of activated carbon fiber electrodes

2.4 模拟电容器的循环寿命和漏电流性能

鉴于活性炭纤维 A 有良好的电化学性能,故采用 A 组装了模拟电容器,图 7 为样品 A 组装成的模拟电容器在 0.50 A/g 的电流下充放电的循环寿命测试。

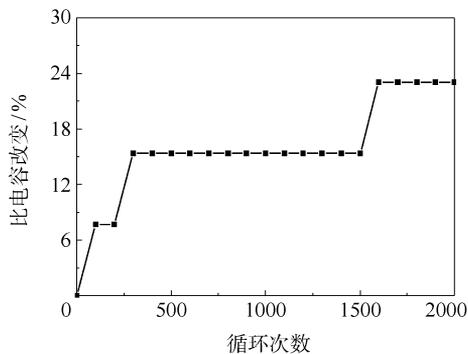


图 7 活性炭纤维电极模拟电容器的循环寿命曲线

Fig. 7 Cycle-life performance of a model capacitor with activated carbon fiber electrodes

由图 7 可知,随着循环次数的增加,比电容量不仅没有下降反而略有上升。其原因可能在于,随着充放电的多次循环,活性炭纤维的一些稍小孔径的孔隙也逐渐被电解液浸润,这些结构也可以发生吸、脱附离子,从而表现为比电容量有所增加。经 2000 次循环后,其比电容提升了 23%。由此,可以看出,

活性炭纤维电容器具有很好的可循环性。

图 8 为样品 A 组装成的模拟电容器的漏电性能曲线图。从图 8 可以看出,静置 60 min 后电容器的电压仍保持在 0.856 V,表明其作为电容器电极材料漏电电流比较小。

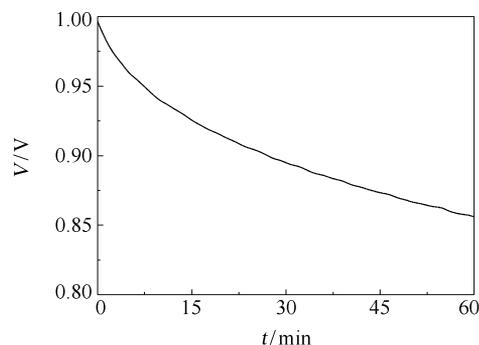


图 8 模拟电容器的漏电电流曲线

Fig. 8 Leakage current curve of a model capacitor with activated carbon fiber electrodes

3 结论

(1) 在水蒸汽活化碳纤维过程中,钴盐可以起到催化活化的作用,在增加比表面积的同时,明显增加了活性炭纤维的中孔和大孔结构。稀酸清洗则进一步丰富了大孔和中孔结构。

(2) 浸渍钴盐活化再经稀酸清洗的活性炭纤维表面具有丰富的大孔与中孔结构,所制电极的比电容达到 197 F/g,较未催化活化碳纤维电极的比电容提高了 50%。

(3) 浸渍钴盐活化再经稀酸清洗的活性炭纤维电极具有良好的充放电性能和循环性能,内阻极小,适合于大电流密度下循环充放电。组装成模拟电容器经 2000 次循环后,其比电容提高了 23%。

参考文献:

[1] 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.

[2] Lee J G, Kim J Y, Kimb S H. Effects of microporosity on the specific capacitance of polyacrylonitrile-based activated carbon fiber[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160:1495 - 1500.

[3] Ishikawa M, Sakamoto A, Morita M, et al. Effect of treatment of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer ca-

- pacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60:233 – 238.
- [4] Morimoto T, Hiratsuka K, Sanada Y, et al. Electric double-layer capacitor using organic electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60:239 – 247.
- [5] Wei Y Z, Fang B, Iwasa S, et al. A novel electrode material for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141:386 – 391.
- [6] 田艳红, 付旭涛, 吴伯荣. 超级电容器用多孔碳材料的研究进展[J]. *电源技术*, 2002, 26(6):466 – 496.
- [7] 田艳红, 王海滨. 由碳还原 KMnO_4 制备氧化锰/碳超级电容材料[J]. *北京化工大学学报*, 2007, 34(2): 150 – 153.

Capacitance characteristics of pitch-based activated carbon fibers

CHEN QiuFei ZHANG XueJun TIAN YanHong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Activated carbon fibers have been prepared from conventional pitch-based carbon fibers by a catalytic activation method. The pore structures of the resulting activated carbon fibers before and after washing with dilute acid as well as of the activated carbon fibers with and without cobalt impregnation were analyzed, and the differences discussed. The electrochemical performance of the activated carbon fibers as electrodes in supercapacitors was characterized by galvanostatic measurements, cyclic voltammetry and AC impedance spectrum analysis. The results showed that the surface of the carbon fibers activated by cobalt impregnation had more mesopores and macropores than those without cobalt impregnation. A more porous structure was also obtained by washing the fibers with dilute acid. The specific capacitance of activated carbon fibers washed with dilute acid and impregnated with cobalt was 197 F/g, some 50% higher than that of those without cobalt impregnation. At a current density of 1500 mA/g, the specific capacitance reached 163 F/g, and after 2000 DC charge/discharge cycles, the specific capacitance increased by 23%.

Key words: super-capacitors; cobaltous acetate; activated carbon fibers