

酚醛基活性碳纤维双电层电化学电容器的研究

薛 荣, 阎景旺*, 田 颖, 衣宝廉

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 利用 KOH 活化制得了酚醛基活性碳纤维(ACF). 研磨后形成细颗粒酚醛基活性碳纤维材料(P-ACF). 对比研究 P-ACF 与 ACF 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的电化学性能, 结果表明: P-ACF 电极表现出更佳的电容性质, 比电容达 $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 大电流放电比电容衰减速率较慢, 其微孔离子迁移电阻(R_p , 2.96Ω)较 ACF 的(4.65Ω)小. 研磨可增加 ACF 的断面暴露量, 降低纤维间接触电阻和微孔内离子迁移电阻.

关键词: 酚醛; 活性碳纤维; 超级电容器

中图分类号: O646

文献标识码: A

超级电容器可应用于混合动力车、备用电源、便携电子设备、数字通信和微电子装置等^[1-2]. 碳基材料(如活性炭、碳纳米管、炭黑、碳气凝胶和碳纤维)具有大比表面、高稳定性等优点, 已成为超级电容器的重要电极材料^[1]. 其中碳纳米管(CNT)和碳纤维(CF)的合成与应用引起了研究者的关注^[3-4]. 特别是碳纤维低成本、易于批量生产^[5], 在储氢材料、电子元件和催化剂载体等研究领域更有其明显优势^[6-8], 其多孔性、良好电导性可应用于超级电容器^[9].

本文作者已就酚醛基活性碳纤维、聚丙烯腈(PAN)和粘胶基等活性碳纤维的活化和制备进行了深入的研究^[10-11]. 酚醛基活性碳纤维具有炭化收率高、孔径大、导电性好、机械强度高、易于加工等特性, 已成为双电层电容器较为理想的电极材料^[12-13]. 它可以显著提高双电层电化学电容器的电容量和稳定性^[14]. 碳纤维由平行于纤维表面的有序石墨层组成, 这种结构导致纤维间的电荷传递相对困难, 增大了纤维间的接触电阻, 这也是纤维状碳的接触电阻高于颗粒状碳^[15-16]的原因. 然而, 若将纤维粉碎, 或许有望在保持碳纤维内部传质与电荷传导特性的同时增大其暴露断面, 降低电极电阻.

本文拟以酚醛基碳纤维为原料, 利用 KOH 活化制备得活性碳纤维(ACF). 经研磨得到细颗粒

活性碳材料(P-ACF), 并研究了研磨对碳纤维电荷储存能力的影响.

1 实验部分

1.1 材 料

CF: 酚醛纤维(中科院山西煤化所)经干燥(60°C , 12 h)后, 在氮气保护管式炉中加温至 850°C ($2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 保温 60 min , 作炭化处理.

ACF: 酚醛基碳纤维和 KOH 按 1: 4 (by mass) 混合, 加入少量去离子水使 KOH 溶解并充分浸渍于碳纤维中. 烘干后置于管式炉内, 在氮气保护下于 900°C 活化 (60 min), 自然冷却后先用稀盐酸洗涤 (2 次), 然后再经去离子水充分洗涤至中性.

P-ACF: 将 ACF 放在玛瑙研钵中研磨 60 min 即得.

电极: 聚四氟乙烯乳液 (60%, by mass) 先经适量的去离子水稀释. 将活性物质、导电剂和聚四氟乙烯按 85: 10: 5 (by mass) 比例混合研磨, 辊压成膜 (厚度 0.03 mm 、 $\phi 9.0 \text{ mm}$), 干燥称量, 然后压制在泡沫镍上.

1.2 表 征

使用扫描电子显微镜 (Hitachi S-800 FE SEM) 观察 ACF 与 P-ACF 的形貌, NOVA4000 型物理吸附仪 (美国 Quantachrome 公司) 测定碳纤维的比表面 (BET 法). 样品经 300°C 真空脱附 (3 h) 后, 再

于不同压力下作氮气吸附、脱附测试,所得吸附脱附等温线由专用计算机软件进行数据处理.

1.3 电化学测试

三电极体系,由碳纤维研究电极、泡沫镍对电极和参比电极 Ag/AgCl 组成,电解液 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH . 使用 Princeton Applied Research 电化学工作站 (PARSTAT 2273) 测定循环伏安曲线,扫描速率 $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位区间 $-1 \sim 0\text{ V}$; 电化学交流阻抗谱图频率范围 $100\text{ kHz} \sim 10\text{ mHz}$, 激励信号: 5 mV , EIS 等效电路用 ZVIEW 软件拟合.

使用新威尔电池测试系统测试比电容,充放电电位区间为 $0 \sim 1\text{ V}$.

电极活性物质的质量比电容 $C_g(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 按下式计算:

$$C_g = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V} \tag{1}$$

式中, I : 电流强度 (A)、 ΔV : 电压变化 (V)、 Δt : 放电时间 (s)、 m : 研究电极活性物质的质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜

图 1 示出活化前 (a) 和活化后 (b) 的碳纤维的扫描电镜微观形貌照片. 可以看到: 活化后的碳纤维表面出现很多细小的孔洞, 这些孔洞乃由浸渍的 KOH 及其与碳纤维反应而产生的. 表明 KOH 的活化明显增大了碳纤维的比表面积.

图 2 为 ACF (a) 和 P-ACF (b) 的扫描电镜照片. 如图可见, 活化后的 ACF, 直径在 $10 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 纤维表面干净、光滑. P-ACF 长度明显变短, 暴露出更多的断面, 并有小颗粒存在于短纤维之

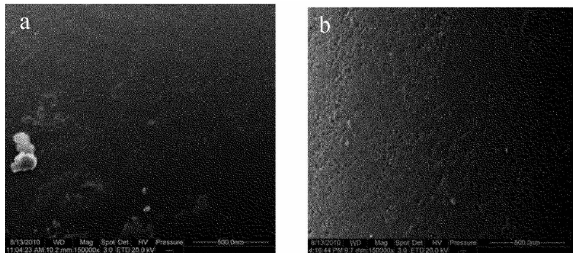


图 1 碳纤维 (a) 和活性炭碳纤维 (b) 的扫描电镜照片
Fig. 1 SEM images of the carbon fibers (a) and activated carbon fibers (b)

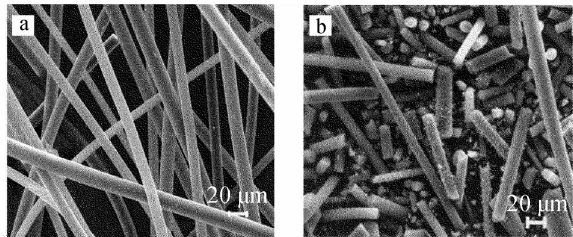


图 2 ACF (a) 和 P-ACF (b) 的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM images of the ACF (a) and P-ACF (b)

间.

2.2 比表面积与孔分布

图 3 示出活化前 (a)、后 (b) 碳纤维的氮吸附/脱附等温线. 可以看出二者 (a, b) 的等温吸附线均呈 I 型曲线. 并随相对压力增加, 吸附量迅速增加, 较快进入平台, 达到饱和吸附. 依据图中等温线, 分别用 BET、t-图、BJH 法计算活性炭碳纤维的比表面积, 微孔、中孔孔容和孔径分布, 列于表 1. 据表, 碳纤维孔径分布以微孔为主, 微孔孔容与总孔容的比率在 70% 以上. 平均孔径 $D(2.16\text{ nm}$ 和 2.12

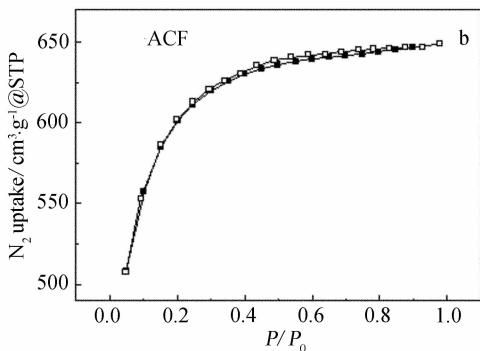
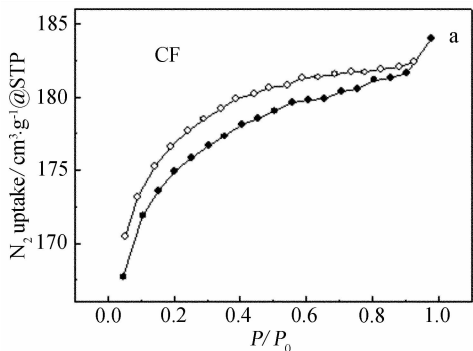


图 3 活化前 (a) 后 (b) 碳纤维的等温吸附 ~ 脱附曲线
Fig. 3 The N_2 adsorption-desorption isotherms for carbon fibers (a) and activated carbon fibers (b)

表 1 碳纤维(CF)和活性炭纤维(ACF)的比表面积和孔结构参数

Tab. 1 Specific surface area and pore structure of the carbon fibers (CF) and activated carbon fibers (ACF)

Sample	$S_{\text{BET}}/$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mi}}/$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}/$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mi}}/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mi}} \cdot V_{\text{tot}}^{-1}/\%$	D/nm
CF	527	488	39	0.285	0.252	88	2.16
ACF	1893	1488	405	1.00	0.727	73	2.12

S_{BET} : BET surface area; S_{mi} : micropore surface area; S_{ext} : external surface area, $S_{\text{mi}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$; V_{mi} : micropore volume; V_{tot} : total volume; D : average pore diameter.

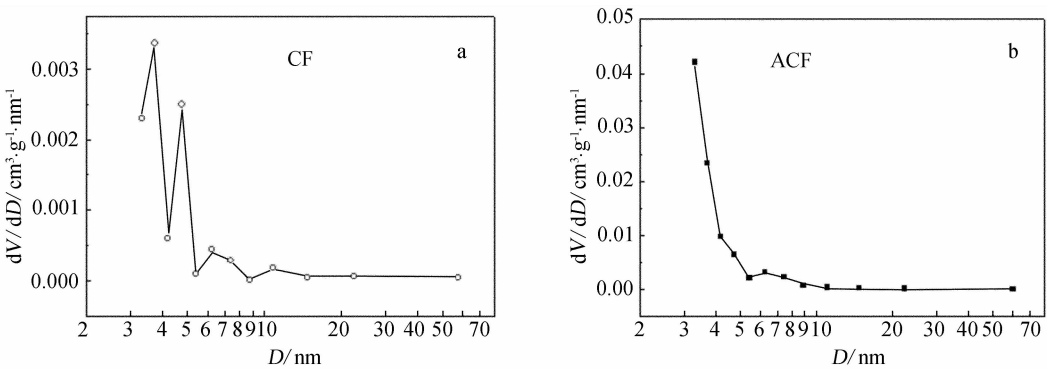


图 4 碳纤维(a)和活性炭纤维(b)的 BJH 孔径分布
Fig. 4 BJH pore size distributions of the carbon fibers (a) and activated carbon fibers (b)

nm)二者相差无几,活化使比表面积由 $527 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1893 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

图 4 显示了用 BJH 法测得活化前(a)后(b)的碳纤维孔径分布图. 从图可以得出,碳纤维活化处理前后的大部分孔容孔径小于 2 nm,在 5 ~ 10 nm 区也有微弱的分布峰,大于 10 nm 的孔径很少,孔径主要分布在微孔上限和小中孔区.

2.3 电化学特性

1) 循环伏安曲线

图 5 示出 ACF 和 P-ACF 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中的循环伏安曲线. 如图,两电极的 CV 变化均呈近似对称的矩形,说明它们都具有良好的充放电可逆性,适合作为电化学双电层电容器(EDLC)的电极材料. 图中曲线无明显的法拉第氧化还原峰,可知该二电极电容均主要来自双电层的贡献. 其中 P-ACF 电极的 CV 曲线更接近矩形,即电荷传递能力更好.

2) 充放电曲线

图 6 为 ACF 和 P-ACF 两种电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线. 从图看出,经活化后的活性炭纤维电极都表现出

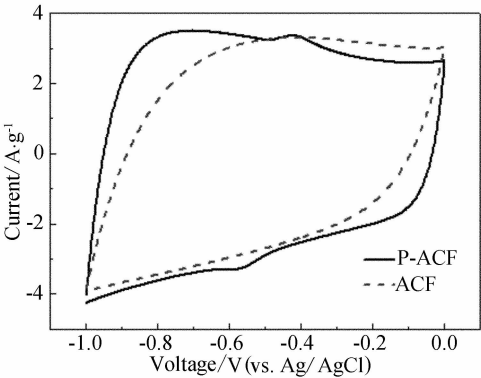


图 5 ACF 和 P-ACF 电极的的循环伏安曲线
电解液 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$
Fig. 5 Cyclic voltammograms of the ACF and P-ACF electrodes in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

典型的电容特性. 其于不同电流密度下活性物质的比电容则如图 7a 所示. 如图, $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, P-ACF 与 ACF 电极比电容分别为 200 和 $150 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (a). 但是,随着电流密度增加, P-ACF 电极的比电容相对变化(b, 以 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 为基准)却相对减慢,表明该材料可能具有较小的孔阻力^[17].

表 2 给出依据充放电曲线 IR 降估算的电极总

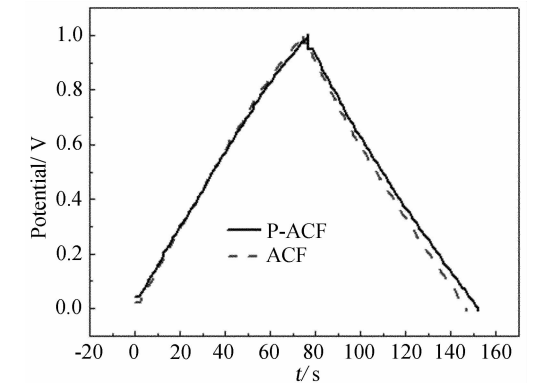


图 6 ACF 和 P-ACF 电极在 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液中 50 mA · g⁻¹ 的充放电曲线

Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge curves of the ACF and P-ACF electrodes in 6 mol · L⁻¹ KOH solution

表 2 P-ACF 和 ACF 电极阻抗参数

Tab. 2	Impedance parameters of the P-ACF and ACF			
	R_p/Ω	R_c/Ω	R_s/Ω	R_l/Ω
P-ACF	2.96	0.537	0.349	3.85
ACF	4.65	0.352	0.237	5.24

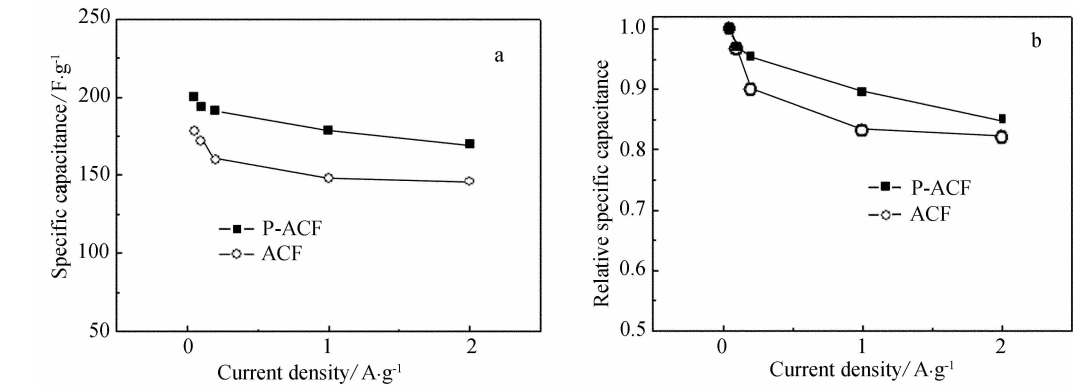


图 7 ACF 与 P-ACF 电极在 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液中不同电流密度下的电容(a)及相对电容变化(b)曲线

Fig. 7 Variations of the gravimetric capacitance (a), its and relative capacitance (b) with discharge current for the ACF and P-ACF electrodes in 6 mol · L⁻¹ KOH(the relative capacitance is obtained by dividing the specific capacitance with the value at 50 mA · g⁻¹)

表 3 P-ACF 和 ACF 电极的等效电路拟合数据

Tab. 3	The fitting values of equivalent circuit elements for P-ACF and ACF electrodes							
	R_s/Ω	CPE_c		R_c/Ω	W_o		CPE_d	
		$Y_o/S\ s^n$	n_c		$A/\Omega\ s^{-n}$	n_w	$Y_o/S\ s^n$	n_d
P-ACF	0.349	3.43×10^{-5}	0.837	0.537	0.773	0.156	2.35	0.990
ACF	0.237	3.43×10^{-3}	0.920	0.352	0.872	0.140	0.63	0.960

电阻(R_l),其中包括电子传递电阻(R_c)、溶液电阻(R_s)和离子迁移电阻(R_p).一目了然,P-ACF 的 R_l (3.85 Ω)和 R_p (2.96 Ω)值均比 ACF 的低.

3) 电化学阻抗谱

图 8 为活性碳纤维电极在 6 mol · L⁻¹ KOH 溶液中的 Nyquist 图谱(a). 图中,二电极在高频段均出现一个半圆. 从高频部实轴估算 P-ACF 的欧姆阻抗为 0.45 Ω ,较之 ACF 的 0.50 Ω 低. 但随着频率的降低,半圆后出现了接近 90° 的垂直线,表明此时电极反应受扩散控制^[18]. 并在高频段,电极表现为纯电阻,低频段则表现为电容特性^[19].

又根据图(b)阻抗谱可得 ACF 和 P-ACF 电极比电容分别为 179 和 220 F · g⁻¹.

以上两电极等效电路即如分图(a)中插图所示. 其中, R_s :溶液电阻, R_c :界面电子传递电阻, CPE_c :界面电子传递常相位角元件, CPE_d :双电层电容常相位角元件,Warburg 元件 $W_o = A/(j\omega)^n$, A 为 Warburg 系数, ω :角频率, n :指数. 根据等效电路计算得到的各元件参数如表 3 所列. 对比表 2 即可看出二者所给 R_s 和 R_c 十分一致. 表明研磨可

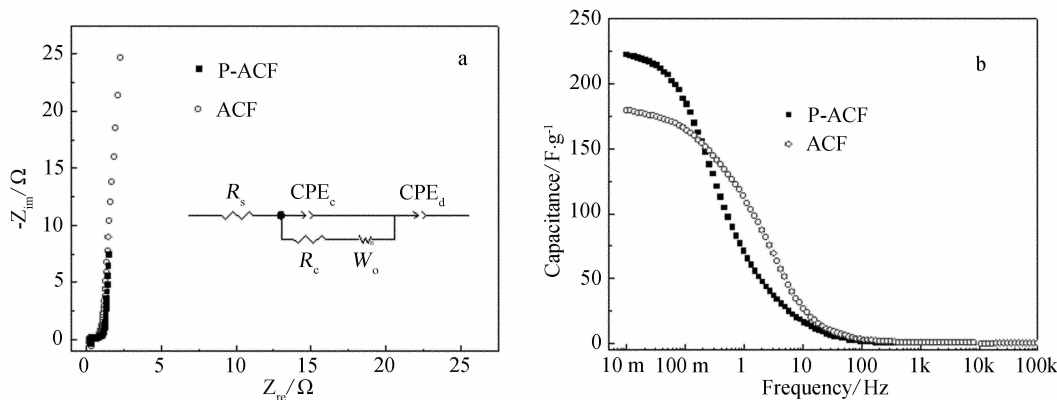


图 8 ACF 与 P-ACF 电极的 Nyquist(a) 及其电容 ~ 频率谱图 (开路电位) (b)

Fig. 8 Nyquist impedance plots (a) and capacitance ~ frequency plots of the ACF and P-ACF electrodes at open circuit potential (the inset in (a) is an equivalent circuit)

降低酞醛基碳纤维间的接触电阻与孔阻力,从而提高电极材料的比电容.

3 结 论

活化酞醛基活性碳纤维 (ACF) 具有很高的比表面. 经研磨 (P-ACF) 可有效地提高该纤维的比电容,降低大电流密度放电比电容的衰减速率. 研磨增加了 ACF 的断面暴露量,降低纤维间接触电阻与孔阻力,从而降低了离子迁移电阻.

参考文献 (References) :

[1] Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application[J]. Phys Chem Chem Phys, 2007, 9(15): 1774-1785.

[2] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chem Rev (Washington DC, U S), 2004, 104(10): 4245-4269.

[3] Ngo Q, Cruden BA, Cassell AM, et al. Thermal interface properties of Cu-filled vertically aligned carbon nanofiber arrays[J]. Nano Lett, 2004, 4(12): 2403-2407.

[4] Zhao X, Johnston C, Grant P S. A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide/carbon nanotube composite anode [J]. J Mater Chem, 2009, 19(46): 8755-8760.

[5] Jang J, Bae J, Choi M, et al. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor[J]. Carbon, 2005, 43(13): 2730-2736.

[6] Niu C M, Sichel E K, Hoch R, et al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(11): 1480-1482.

[7] Gadd G E, Blackford M, Moricca S, et al. The world's smallest gas cylinders? [J]. Science, 1997, 277

(5328): 933-936.

[8] Chambers A, Park C, Baker R T K, et al. Hydrogen storage in graphite nanofibers [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(22): 4253-4256.

[9] Niu J J, Pell W G, Conway B E. Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material [J]. J Power Sources, 2006, 156(2): 725-740.

[10] Xu B, Wu F, Chen S, et al. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors [J]. Electrochim Acta, 2007, 52(13): 4595-4598.

[11] Ra E J, Raymundo-Piñero E, Lee Y H, et al. High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper [J]. Carbon, 2009, 47(13): 2984-2992.

[12] Yoshida A, Tanahashi I, Nishino A. Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers [J]. Carbon, 1990, 28(5): 611-615.

[13] Tanahashi I, Yoshida A, Nishino A. Activated carbon fiber sheets as polarizable electrodes of electric double layer capacitors [J]. Carbon, 1990, 28(4): 477-482.

[14] Tanahashi I, Yoshida A, Nishino A. Properties of the electric double layer capacitors composed of activated carbon fiber cloth electrodes and an organic electrolyte [J]. Denki Kagaku, 1988, 56(10): 892-897.

[15] Nian Y R, Teng H S. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(8): A1008 - A1014.

[16] Liu H Y, Wang K P, Teng H S. A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the

- carbon accessibility for electric double layer formation [J]. Carbon, 2005, 43(3): 559-566.
- [17] Wang K P, Teng H S. The performance of electric double layer capacitors using particulate porous carbons derived from PAN fiber and phenol-formaldehyde resin[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3218-3225.
- [18] Taberna P L, Simon P, Fauvarque J F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(3): A292-A300.
- [19] De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions; I. Capacitance effects [J]. Electrochim Acta, 1963, 8(10): 751-780.

Electrochemical Double-layer Capacitors Using Phenolic Resin-based Carbon Fibers

XUE Rong, YAN Jing-wang^{*}, TIAN Ying, YI Bao-lian

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China*)

Abstract: Phenolic resin-based activated carbon fiber (ACF) was prepared by KOH activation. The electrochemical properties of pulverized phenolic resin-based carbon fiber (P-ACF) were examined in $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH compared with that of the original ACF. P-ACF exhibited a better capacitive behavior and showed a larger specific capacitance ($200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) as well as a lower capacitance decrease at high current densities. The pore resistance for ion migration (R_p) in P-ACF was lower (2.96Ω) than that in ACF (4.65Ω). Pulverization increased the exposure of the cross section, lowered the contact resistance between the carbon fibers and decreased the pore resistance for ion migration.

Key words: phenolic resin; activated carbon fiber; supercapacitor