

沥青调制温度对活性炭材料结构及电容特性的影响

李 劫, 宋海中, 李 荐, 李 晶, 赖延清, 张治安, 卢 海

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以煤焦油沥青为原料, 在不同温度下调制得到碳质微晶结构的中间相沥青, 采用化学活化法制得超级电容器用高比表面积活性炭。以制备的活性炭作电极材料组装模拟电容器, 6 mol/L KOH 溶液为电解液, 考察了中间相沥青的调制温度对活性炭结构和电容行为的影响。结果表明: 随着调制温度的提高, 活性炭比表面积先增加后减小, 在 450 °C 时达到最大值, 为 3 250 m²/g; 制备的活性炭孔径主要集中在 1~4 nm 范围内; 在 350 °C 时, 无定形结构的中间相沥青有利于扩孔, 制得的活性炭具有较高的中孔含量; 随着调制温度的继续提高, 中孔含量下降; 活性炭比电容量随着调制温度的提高先增大后减小, 450 °C 时达到最大值, 为 215 F/g。

关键词: 超级电容器; 中间相沥青; 活性炭; 化学活化

中图分类号: TQ 424.1

文献标识码: A

Effects of temperature modification of mesophase pitches on structure and electrochemical performance of activated carbons

LI Jie, SONG Hai-shen, LI Jian, LI Jing, LAI Yan-qing, ZHANG Zhi-an, LU Hai

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using coal-tar pitch as raw material, the mesophase pitches with carbonaceous crystallites were produced at different temperatures, and the ultra-high surface area activated carbons for supercapacitors were prepared by chemical activation. Coin type cells using the prepared activated carbons as electrode materials were assembled, and 6 mol/L KOH solution was selected as the electrolyte. The effects of modification process of the mesophase pitches on the structures and the electrochemical behaviors of activated carbons were investigated. The results indicate that the specific surface area of activated carbons increases while then decreases with increasing temperature, and the surface area of activated carbon modified at 450 °C is 3 250 m²/g. The micropore sizes are ranged from 1 nm to 4 nm, and the unformed structure modified at 350 °C is beneficial to pore-widening, so the activated carbons exhibits higher mesopore volume. When the temperature increases, the mesopore volume decreases. The capacitance of the activated carbon increases while then decreases with increasing temperature, and the maximum specific capacitance is 215 F/g, which is acquired from the carbon modified at 450 °C.

Key words: supercapacitor; mesophase pitch; activated carbon; chemical activation

超级电容器是介于传统电容器和电池之间的一种新型储能器件, 以其功率特性好、无污染及循环寿命长等一系列优点, 日益引起人们的重视, 在电动汽车、消费电子、航空航天及国防科技等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。超级电容器用电极材料可分为碳材料^[4]、

金属氧化物^[5]和导电聚合物^[6] 3 类。碳电极材料具有电化学行为稳定、稳定电位窗口宽、循环性能好和成本较低等优点, 是目前超级电容器商业化应用的主要电极材料。

超级电容器用活性炭电极材料的比表面积、孔隙

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3080)

收稿日期: 2006-08-15; 修订日期: 2006-11-24

通讯作者: 李 劫, 教授, 博士; 电话: 0731-8830474; E-mail: jionsongji@sina.com

结构、表面官能团以及电极的润湿性等因素都会影响到碳电极的电化学行为^[4, 7-9], 其中高比表面积和发达的中孔结构是产生具有高容量和快速电荷传递双电层结构的关键。在化学活化制备活性炭的过程中, 前驱体的性质会对活化反应过程以及活性炭的结构及性能产生重要影响^[10-11]。活性炭根据生产原料不同可分为木质炭和煤质炭, 我国木质炭由于原料缺乏, 生产受到限制, 煤焦油沥青作为煤炭加工的副产品, 其原料来源广泛及价格低廉, 经常被用作制备高性能活性炭的原料^[12]。但煤焦油沥青中含有较多的支链分子, 活化过程中产生大量挥发物质, 使得工艺过程难以控制, 收率低。同时, 较多的挥发组分增加活性剂的加入量, 提高了生产成本。而将煤焦油沥青进行预调制处理可以提高沥青组分中碳氢化合物芳构化度或聚合深度, 减少低分子组分的含量, 从而增加固定碳含量。经过调制的中间相沥青中最终会形成缩合稠环平面状分子互相堆积而成的微晶堆砌体^[13], 堆砌体六角平面网格的边缘连接着各种类型的基团, 这些类石墨碳质微晶的结构和基团将会影响到其与活化剂的接触程度和活化过程的难易, 并最终影响到活化过程中孔隙的生成和发展^[10-11, 13-14]。在中间相调制过程中, 沥青的热解反应是分阶段进行的, 在不同的温度段分别发生不同反应, 产生不同结构的中间相沥青, 致使所制备的活性炭结构与性能也不尽相同, 因此调制温度在活性炭的制备中也起着十分重要的作用。

本研究以煤焦油沥青为原料, 采用不同的温度调制中间相沥青, 作为制备高比表面积活性炭的原料, 详细考察了不同调制温度对所制备的活性炭结构和电化学行为的影响。

1 实验

1.1 中间相沥青的调制

将沥青(软化点温度为 83 °C, 挥发份为 15%, C 含量大于 80%)加入坩埚, 置于气氛炉中分别在 350、400、450 和 500 °C 进行调制处理, 调制过程中, 通入氮气保持炉内惰性气氛。热处理工艺为: 氮气流速为 60 mL/min, 升温速率为 3 °C/min, 保温时间 2 h, 随炉冷却至室温出炉, 得中间相沥青。

采用 SDT-Q600 型热分析仪对沥青进行热重分析。

1.2 活性炭的制备

调制所得中间相沥青磨碎过筛后与分析纯

KOH(上海试剂厂)混匀加入坩埚中进行活化, 活化工艺流程如下:

中间相沥青→粉碎→加入 KOH 混合→低温脱水→高温活化→水洗→干燥→活性炭

按照调制温度的不同, 制备的活性炭分别记为 AC350、AC400、AC450、AC500。

采用 Autosorb-6 型 N₂ 吸附仪分析活性炭电极材料的比表面积和孔隙结构。通过 HK 和 BJH 方法计算多孔活性炭中的微孔和中孔的含量。

1.3 活性炭电极的制备和电化学性能表征

将自制活性炭、乙炔黑和 PTFE 按质量比为 85:10:5 混合压制在 2 mm 厚的泡沫镍上制备成圆片状电极, 模拟电容器由两片电极片面对面地组装而成, 中间由 0.18 mm 的聚丙烯膜作为隔膜, 采用 6 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液。电容器的充放电性能和电极的循环伏安曲线在 EG&G 270 A 恒电位仪上测试, 充放电电流为 10 mA/cm²。

2 结果与讨论

2.1 沥青碳化过程的失重特征与结构变化

沥青的热重曲线如图 1 所示。煤沥青在碳化过程中大致分为两个阶段: 热解反应阶段和脱氢缩合阶段^[15]。

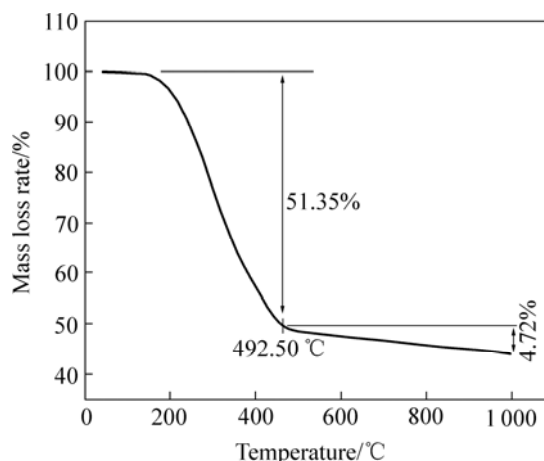


图 1 沥青热重分析图谱

Fig.1 TG curve of coal tar pitch

由图 1 可看出, 当温度在 490 °C 以下时, 主要以热解反应为主, 包括烷基侧链的断裂和取代基团脱落, 并以轻组分析出^[16]。这一阶段由于沥青组分中含有的轻组分与侧链结构较多, 热解时挥发较快, 质量急剧

下降。由图 1 中可看出, 当质量损失超过 50% 后, 当温度超过 490 °C 以后, 主要以脱氢缩合为主^[16], 这一阶段, 由于沥青中轻组分侧链减少, 可挥发组分随之减少, 质量下降趋势减缓, 且由于芳烃化合物间的缩聚脱氢使得碳原子彼此间缩聚逐渐形成分子量更大的稠环芳烃化合物; 当温度进一步升高时, 中间相沥青基本上不再发生质量损失, 主要发生直链分子的芳香化, 最终中间相沥青中形成缩合稠环平面状分子互相堆积而成的微晶堆砌体, 堆砌体周边六角平面网格边缘连接着各种类型的基团^[12], 这些类石墨碳质微晶的结构和基团对超高表面积活性炭的制备起着举足轻重的作用。

在沥青的调制过程中, 由于在不同的温度条件下, 发生的反应以及反应进行的程度各不相同, 所得的中间相微晶结构及元素组成也不同。本研究选择质量损失趋于完成时的温度以及之前的几个温度点, 在 350, 400, 450 和 500 °C 处研究调制温度对活性炭结构及电化学行为的影响。

2.2 调制温度对活性炭孔隙结构的影响

不同调制温度得到的中间相沥青经活化制得活性炭, 其氮气吸脱附曲线如图 2 所示。由图 2 可看出, 几种活性炭具有非常近似的孔隙结构, 均呈现典型的 I 型特征, 吸脱附等温线在高压阶段表现为一条近似平滑的直线, 这说明 4 种活性炭都含有大量的微孔。温度从 350 °C 到 500 °C, 随前驱体调制温度的提高, 活性炭 N₂ 吸附量先增大随后减小, 在 450 °C 达到最大值。AC350 的吸脱附曲线较其余 3 种活性炭有所不同, 吸附曲线和脱附曲线间的脱附滞后环变大, 这表明 AC350 较之其余 3 种活性炭, 含有较多的中孔^[17]。

图 3 所示为 4 种前驱体制备的活性炭的孔径分布曲线。从图 3 中可看出, 350 °C 调制温度下制备的活

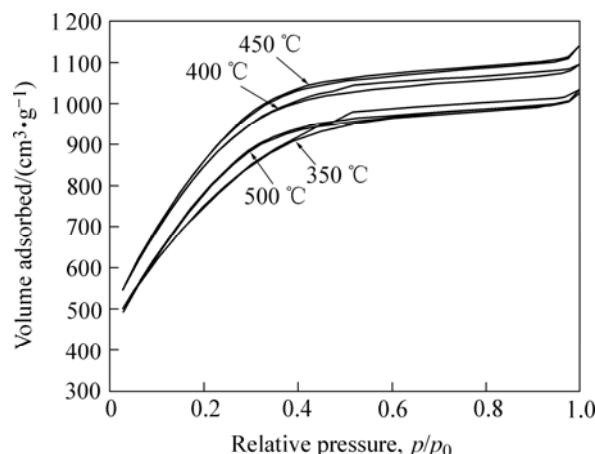


图 2 不同前驱体制备的活性炭 N₂ 吸脱附曲线

Fig.2 N₂ adsorption isotherms of activated carbon prepared at different modificative temperatures

性炭在 1.30 和 3.89 nm 处各有一个孔径集中点, 在 400 和 450 °C 调制温度时制备的活性炭分别在 1.57、3.88、1.63 和 2.64 nm 各有一个孔径集中点, 说明 3 种活性炭的孔结构由大量孔径小于 2 nm 的微孔和部分孔径在 2~50 nm 间的中孔构成。而在 500 °C 时调制的活性炭只在 1.58 nm 有一个微孔集中点, 中孔部分没有明显的孔径集中。各种条件下所制备的活性炭的结构参数如表 1 所列。

从表 1 可以看出, 4 种条件下制备的活性炭均具有较大的比表面积, 在 400 和 450 °C 时调制前驱体所制备活性炭的比表面积比 350 °C 时调制前驱体制备的活性炭有明显增大, 当温度从 350 升到 500 °C 时, 随调制温度的提高, 活性炭比表面积先增大随后减小, 在 450 °C 时达到最大值。微孔孔容与比表面积有着相同的变化趋势, 且随温度的升高逐渐增加, 但 AC500 有一明显的回落, 中孔孔容随温度的增加而减小, 且 AC350 的中孔含量明显高于其它 3 种活性炭的。

表 1 不同调制温度下的活性炭孔隙结构

Table 1 Porous texture of activated carbons prepared at different modificative temperatures

Sample	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume(N ₂)	Micropore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Mesopore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Ratio of mesopore/%	Average pore diameter/nm
AC350	2 785	1.596	1.203	0.393	24.65	2.29
AC400	3 197	1.691	1.404	0.287	17.01	2.12
AC450	3 250	1.759	1.493	0.266	15.12	2.16
AC500	2 984	1.581	1.332	0.249	15.76	2.11

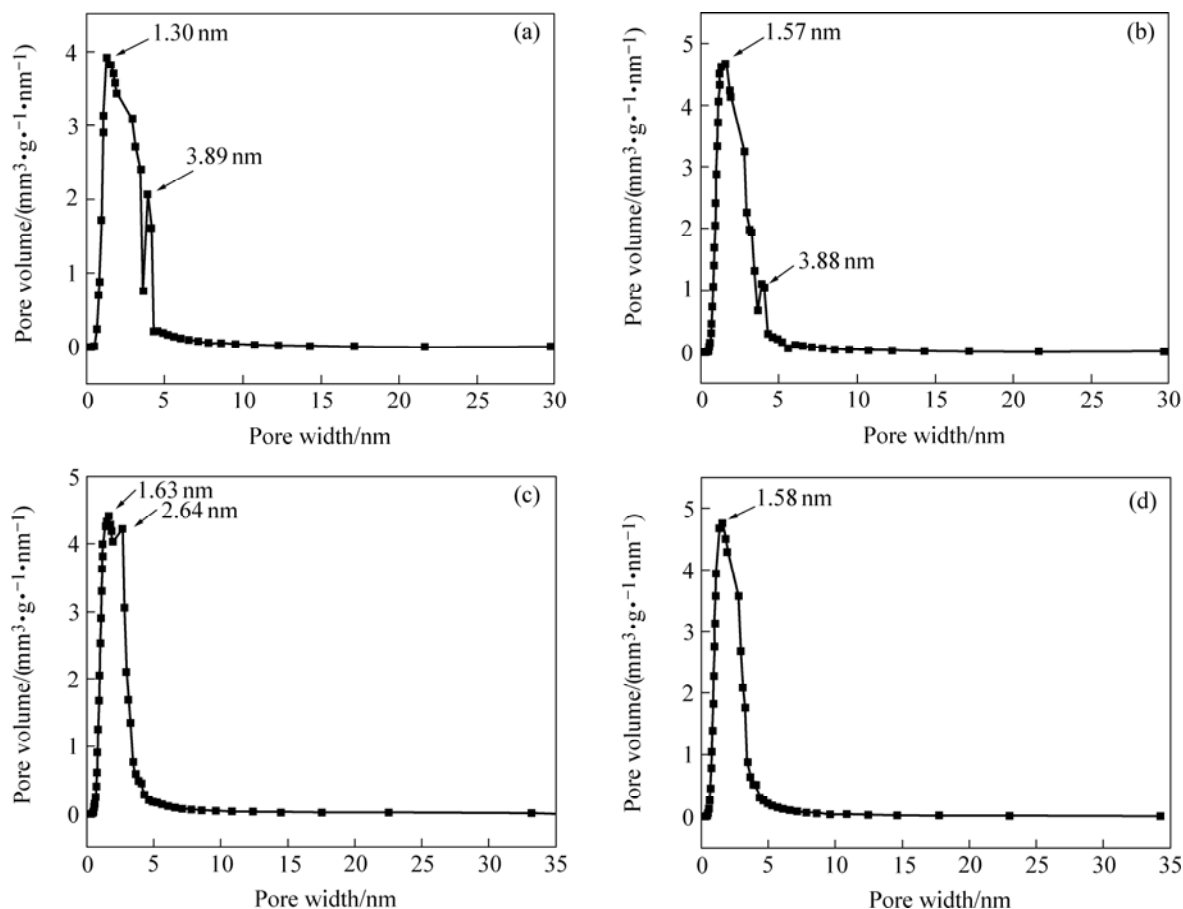


图 3 不同调制温度下制备的活性炭孔结构分布图

Fig.3 Pore size distributions of activated carbons prepared at different modificative temperatures: (a) AC350; (b) AC400; (c) AC450; (d) AC500

2. 3 调制温度对中间相沥青结构及化学活化过程的影响

在化学活化过程中, 主要是在碱离子存在的情况下, 促使碳微晶周围的小分子链脱落并腐蚀周边的碳原子^[18], 由于碳的氧化而使孔隙生成和扩张。以中间相沥青为原料制备超高表面积活性炭时, 必须保证中间相沥青物料中含有足够量的碳质微晶结构, 这样就需要在中间相沥青调制期间保证中间相球体的充分生成和融并长大。

图 4 所示为不同调制温度下中间相沥青的 X 射线衍射谱。由图 4 可看出, 在 350 °C 时调制中间相沥青的 X 射线衍射谱出现了弥散的衍射峰, 表示其结构中已经形成了碳微晶体, 但这时的结晶过程刚刚开始, 生成的中间相球体较少, 碳物料中微晶结构也较少, 主要是含有大量的杂乱无章的无定型结构, 这种结构便于在活化过程中, 活化剂对边缘碳原子的刻蚀扩孔, 因而 AC350 具有较高的中孔孔容; 且随着调制温度的上升, 生成的中间相球体会发生融并变形, 在 450 °C

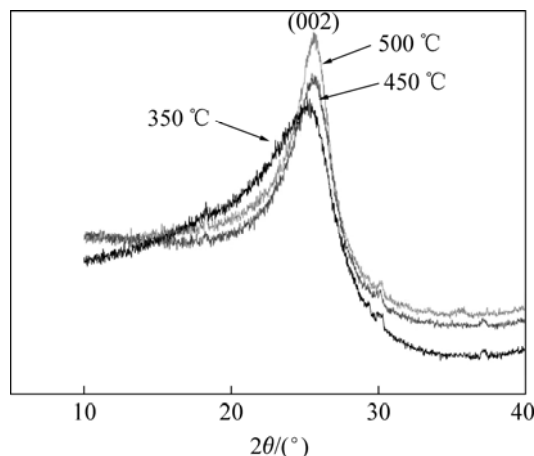


图 4 不同温度调制的中间相沥青的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of mesophase pitches modified at different temperatures

时调制中间相沥青的 X 射线衍射谱上出现了较尖锐的衍射峰, 表明中间相沥青中所含碳质微晶长大并规整有序化。形成的细小的微晶结构使中间相具有极大的

颗粒界面积和微晶间隙, 这些界面和间隙可使活化剂同微晶的接触更加充分, 从而有利于活化剂浸入碳颗粒表面, 得到较大表面积的活性炭, 且表面积随温度上升呈上升趋势。

当调制温度进一步增加时, 微晶颗粒长大, 微晶间的接触表面积有所下降, 从而使活化剂同碳颗粒间的接触面减少, 同时, 随着调制温度的上升, 中间相沥青的微晶结构逐渐规整, 导致微晶边缘基团活性总体下降, 其反应点数量也降低, 使得活化剂对它的刻蚀变得困难, 因而 AC500 的比表面积比前三者有所减少。较为规整的结构也导致了扩孔作用变得困难, 所以 AC400、AC450 和 AC500 的中孔孔容比 AC350 的显著减少。同时, 随着调制温度的上升, 所制备活性炭的中孔孔径逐渐向较小孔径的方向移动(如图 3), 在 500 °C 调制温度下制备的活性炭含有过于规整的结构, 这使其在中孔部分的孔径集中峰消失。

2.4 调制温度对活性炭电化学性能的影响

图 5 所示为质量比电容量随调制温度的变化趋势。由图 5 可看出, 几种活性炭材料均具有较大的比电容量, 随调制温度的增加, 比电容量先增加后减小, 在 450 °C 达到最大值。从双电层电容器的储能机理分析: 具有较大比表面积的活性炭应该能够贡献较大的双电层电容, 从而具有较大的比电容量。从图 5 中还可看出, 随着 AC350、AC400 和 AC450 比表面积的增大, 其质量比电容量逐渐增大。但是 AC500 具有比 AC350 更大的比表面积, 两者的比电容量却基本相同, 这说明并不能单从比表面积来推断活性炭电极的比电容量。由于电解质离子本身具有一定的离子尺寸, 且不同孔径结构和孔径大小对电解质离子的吸附能力不同, 因此离子难以进入一些对比表面积有较大贡献的

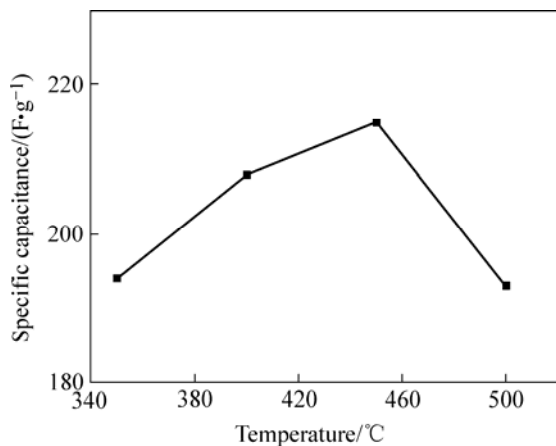


图 5 调制温度对质量比电容量的影响

Fig.5 Effect of modificative temperature on specific capacitance

微孔, 致使活性炭的比表面利用率降低。从表 1 可以看出, AC350 具有比 AC500 大得多的中孔含量, 这些孔径较大的中孔作为电解质离子进出微孔的通道, 使离子所受阻力减小, 更有利于电解质离子在活性炭微孔表面形成双电层, 因此在 AC350 中能有效利用的微孔表面积大大增加, 且这些中孔表面本身也可以形成双电层, 虽然 AC350 的比表面积较 AC500 的小, 但其比电容量却相差不大, 而 AC400 和 AC450 较大的比电容量则主要是来源于它们较高的比表面积和合适的孔径结构。

图 6 所示为 4 种活性炭的面积比电容量随调制温度的变化情况。从图 6 中可以看出, AC350 具有最大的面积比电容量, 当炭化温度大于 400 °C 后, 面积比电容量显著减小, 后三者的变化不是很大, 说明 AC350 有效利用的比表面积较多, 这和前面讨论的随中孔含量的增加, 比电容量增大的趋势是一致的。由于随着中孔含量的增加, 有效利用的比表面积增加, 因此在制备材料的过程中, 应控制条件以制备出适当孔径分布的活性炭。

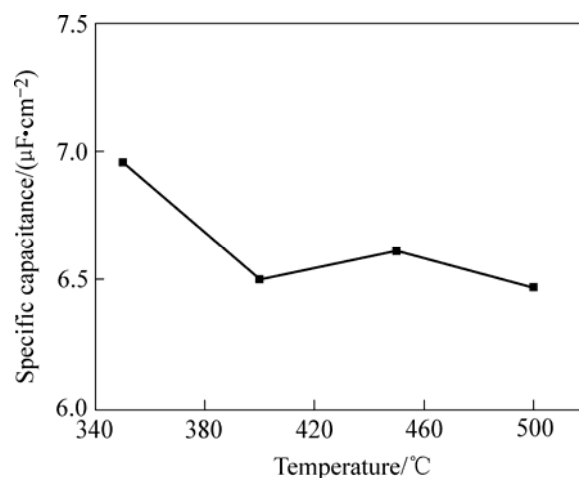


图 6 调制温度对面积比电容量的影响

Fig.6 Effect of modificative temperature on specific capacitance

不同调制温度下所制备的活性炭的循环伏安曲线如图 7 所示。由图 7 可看出, AC350、AC400 和 AC500 的循环伏安曲线都呈现理想的类矩形, 表现出较好的双电层电容特性。AC450 的形状与其它的扫描曲线则明显不同, 它的电流响应出现峰值, 且响应电流明显高于其它 3 种材料, 出现这种现象的原因尚不清楚, 可能是由于循环初期在 AC450 的表面存在某些官能团, 这些官能团发生了可逆的氧化还原反应, 但确切原因有待进一步研究。

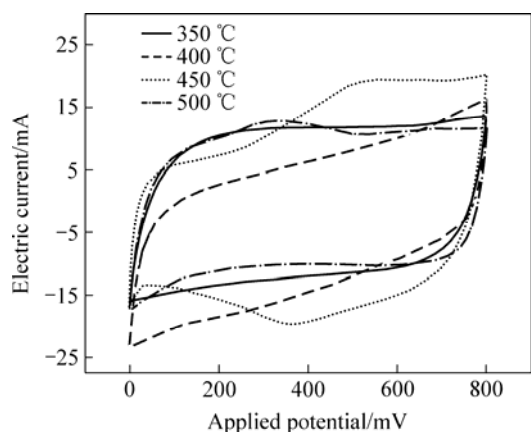


图7 不同调制温度下所制备活性炭的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic-voltammograms of activated carbons prepared at different modificative temperatures

3 结论

1) 随着中间相沥青调制温度的提高,所制备的活性炭比表面积先增加随后减小,在450℃调制温度时具有最大值,达3250 m²/g。

2) 在350℃调制温度时,中间相沥青的无定型结构使得扩孔作用明显,制得的活性炭具有较高的中孔率,且随调制温度的提高,中孔率下降。

3) 活性炭质量比电容量随着调制温度的提高先增大后减小,在450℃调制温度时具有最大值,达到了215 F/g。当调制温度为350℃时,所制备的活性炭具有较高的中孔率,有利于电解质离子的传输,使得有效利用的表面积增大,面积比电容量最大。

REFERENCES

- [1] Kotz R, Carlen M. Principle and application of electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 54 (15/16): 2483–2498.
- [2] Vix-Guterl C, Saadallah S. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure[J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, B108(1/2): 148–155.
- [3] Beker H I. Low Voltage Electrolytic Capacitor[P]. US 2800616, 1954–04–14.
- [4] QU De-yang, SHI Hang. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74(1): 99–107.
- [5] 朱修锋, 景晓燕, 张密林. 金属氧化物超级电容器及其应用研究进展[J]. *功能材料与器件学报*, 2002, 8(3): 325–330.
- [6] ZHU Xiu-feng, JING Xiao-yan, ZHANG Mi-lin. Progress on oxides-based supercapacitors and their applications[J]. *Journal of Functional Material and Devices*, 2002, 8(3): 325–330.
- [6] 唐致远, 徐国祥. 电子导电聚合物在电化学电容器中的应用

[J]. *化工进展*, 2002, 21(9): 652–655.

TANG Zhi-yuan, XU Guo-xiang. Application of electronically conducting polymer in electrochemical capacitors[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2002, 21(9): 652–655.

- [7] 张琳, 刘洪波. 采用循环伏安法研究微孔型多孔炭电极的电容特性[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(1): 164–169.
- [7] ZHANG Lin, LIU Hong-bo. Capacitance characteristic of porous carbon electrodes with micropores studied by cyclic voltammetry[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(1): 164–169.
- [8] QU De-yang. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 119(2): 403–411.
- [9] Momma T, LIU Xing-jiang, Osaka T, Ushio Y, Sawada Y. Electrochemical modification of activated carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60(2): 249–253.
- [10] LU Chun-lan, XU Shao-ping, GAN Yi-xiong, LIU Shu-qin, LIU Chang-hou. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH[J]. *Carbon*, 2005, 43(11): 2295–2301.
- [11] Chang H Y, Yun H P, Chong R P. Effect of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw[J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 559–567.
- [12] 吴旭洲, 贺守印. 煤质活性炭的生产及发展[J]. *煤化工*, 2004, 4: 37–39.
- [12] WU Xu-zhou, HE Shou-yin. Production and development of coal-based activated carbon[J]. *Coal Chemical Industry*, 2004, 4: 37–39.
- [13] 许斌, 李铁虎. 中间相沥青的调制对纳米级微孔超高表面积活性炭性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2003, 11(4): 434–437.
- [13] XU Bin, LI Tie-hu. Effect of modification of mesophase pitches on performance of ultra-high surface area activated carbons with nanometer level micropore[J]. *Material Science & Technology*, 2003, 11(4): 434–437.
- [14] Lillo-Ródenas M A, Juan-Juan J, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides[J]. *Carbon*, 2004, 42(7): 1371–1375.
- [15] 王晓瑞, 金鸣林, 郑玉丽, 钱仁渊. 煤沥青预处理工艺对活性炭孔结构的影响[J]. *煤炭转化*, 2004, 27(4): 59–63.
- [15] WANG Xiao-rui, JIN Ming-lin, ZHENG Yu-li, QIAN Ren-yuan. Effects of pretreatment processes of coal pitch on pore structure of activated carbon[J]. *Coal Conversion*, 2004, 27(4): 59–63.
- [16] 梅建庭, 白雪莲, 齐磊. 煤沥青制备高性能活性炭[J]. *炭素*, 2000, 1: 12–14.
- [16] MEI Jian-ting, BAI Xue-lian, QI Lei. High surface area activated carbon prepared by coal pitch[J]. *Carbon*, 2000, 1: 12–14.
- [17] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface area and Porosity[M]. London: Academic Press, 1982: 287.
- [18] Yasumasa, Yamashita. Influence of alkali on the carbonization process — I : Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin with NaOH[J]. *Carbon*, 1982, 20(1): 41–45.

(编辑 李艳红)