

中间相沥青粒径对活性炭材料及其电化学性能的影响

张治安, 崔沐, 赖延清, 李劫, 刘业翔

(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 500 °C 下调制得到炭质微晶结构的中间相沥青。以不同粒径的中间相沥青为原料, 以 KOH 和 CO₂ 为活化剂, 采用物理-化学联合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, 以 1 mol/L Et₄NBF₄/PC 为有机电解液, 考察活性炭材料的电容行为。结果表明: 随着中间相沥青粒径的减小, 活性炭比表面积先增大后减小; 在中间相沥青粒径为 150~250 μm 时制备的活性炭的 BET 比表面积达最大值 2 476 m²/g, 质量比电容量最大, 达到 103.5 F/g。以粒径 75~96 μm 中间相沥青制备的活性炭表现出良好的功率特性, 在 1 mA 充放电时, 质量比电容量为 87 F/g; 在 20 mA 充放电时, 质量比电容量也达到 83 F/g。

关键词: 活性炭; 超级电容器; 中间相沥青; 粒径; 物理-化学联合活化

中图分类号: O 613.71

文献标识码: A

Effects of particle size of mesophase pitches on material and electrochemical performance of activated carbon

ZHANG Zhi-an, CUI Mu, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang

(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 500 °C. With mesophase pitches of different particle sizes, the ultra-high surface area activated carbons of supercapacitors were prepared by chem-physical activation. Using the prepared activated carbons as electrode materials and Et₄NBF₄/PC solution as electrolyte, the coin type cells were assembled. The effects of distribution of particle size of mesophase pitches on the electrochemical behaviors of activated carbons were investigated. The results show that the specific surface area of activated carbons increases and then decreases with decreasing particle size of mesophase pitches, and the activated carbons prepared by mesophase pitch of 150–250 μm show the largest BET specific surface area of 2 476 m²/g. When the particle size decreases, the tap density decreases. The activated carbons prepared by mesophase pitch of 150–250 μm show the highest specific capacitance of 103.5 F/g. The activated carbons prepared by mesophase pitch of 75–96 μm show good power discharge behavior, and the specific capacitance is 87 F/g at the current of 1 mA and 83 F/g at the current of 20 mA.

Key words: activated carbon; supercapacitor; mesophase pitch; particle size; chem-physical activation

超级电容器作为一种新型的能量存储器件, 具有功率密度高、比电容大、充放电快速以及循环寿命长(可达 10⁵ 次以上)等优点, 被广泛应用于移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等众多领域^[1-2]。多孔炭电极材料具有高比表面积、电化学性能稳定、

循环性能好和成本较低等优点, 是目前商业化有机超级电容器应用的主要电极材料。超级电容器发展的关键问题是兼具高比表面积与合理孔径活性炭电极材料的制备技术和电容器的制备技术, 高性能活性炭的制备技术则决定着有机超级电容器的性能和成本。其中,

高的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^[3-7]。活性炭根据生产原料不同主要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,价格低廉,常被用作制备高性能活性炭的原料。国内外对不同原料制备活性炭的预处理、炭化温度、炭化时间、活化温度、活化时间、碱炭比等工艺条件已有研究报告^[8-13],但关于前驱体的粒度分布对高比表面积活性炭的结构、性能的影响报道较少。目前,超级电容器的工作电解液主要为水系电解液^[14-15]和有机系电解液^[16-17]。其中有机系电解液具有比水系电解液体系高的分解电压,可以得到较高的能量密度,工作的温度范围较宽,具有较高的电化学稳定性等优点,是超级电容器的重要发展方向,因此,研究有机体系中所用的活性炭具有重要的科学意义和工程价值。本文作者在前期研究的基础上,以廉价的煤焦油沥青为原料,通过调制获得中间相沥青。通过筛分,选取不同粒径的中间相沥青,以KOH和CO₂为活化剂,通过物理-化学联合活化法制备得到高比表面积、高比电容量的活性炭电极材料,详细考察中间相沥青的粒度分布对活性炭孔隙结构、振实密度及其在有机电解液中的电化学行为的影响。

1 实验

1.1 活性炭的制备

煤焦油沥青(软化点温度为83℃,挥发分为45%,C含量>80%)在N₂保护下经500℃调制处理得到中间相沥青;将中间相沥青研磨破碎,用振动过筛机筛选尺寸为250~830 μm(R1)、150~250 μm(R2)、96~150 μm(R3)、75~96 μm(R4)、75 μm以下(R5)的中间相沥青。将各组中间相沥青分别与KOH以碱炭比为3:1混匀,在Ar气氛下升温至800℃,保温2 h,之后再通CO₂活化2 h,冷却至室温。将活化后的样品酸洗,再用去离子水冲洗多次,在120℃干燥12 h,磨碎过75 μm筛网得活性炭材料,分别记为C1、C2、C3、C4和C5。

1.2 电极的制备和电容器的组装

将活性炭和导电炭黑混合均匀,然后加入10%的聚偏二氟乙烯(PVDF)和一定量的N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌2 h,制成一定粘度的浆料,单面涂覆在铝箔上,然后放入真空干燥箱中在120℃干燥12 h左右,将其制成直径为9 mm左右的电极薄片。以电容器纸为隔膜,以1 mol/L Et₄NBF₄/PC为有机电解液,

在手套箱内将两片质量相同的电极片面对面叠加,中间夹隔膜,组装成模拟电容器,进行密封。

1.3 活性炭粉末的材料表征

采用Quantachrome公司Autosorb-6型全自动N₂吸附仪分析活性炭材料的比表面积和孔隙结构,测试前样品经300℃真空脱气处理。用BET计算比表面积,通过BJH和HK方法计算活性炭中的微孔和中孔含量。采用日本JEOL公司的JSM-6360LV扫描电子显微镜观察活性炭材料的微观形貌。采用英国马尔文公司的MASTERSIZER Microplus型激光衍射粒度仪对活性炭粉末进行粒度分析。采用钢铁研究总院的FZS4-4B型振实密度测试仪振动3 000次测量活性炭粉末的振实密度。

1.4 电化学性能表征

超级电容器的恒流充放电测试采用快速采样超级电容器测试仪(CT2001A-100mA)。循环伏安测试和交流阻抗测试采用Princeton Applied Research的M273A+Model 5210电化学工作站来进行。容量和直流内阻的测试通过放电曲线进行计算。充放电电压范围为0~2.5 V。其电极的比电容C_s由式(1)计算

$$C_s = 2[I\Delta t / (\Delta V m)] \quad (1)$$

式中 C_s为比电容,F/g; I为放电电流,A; m为单电极中活性炭的质量,g; Δt为放电时电压变化ΔV时的放电时间,s;电压范围取0.5~2.0 V。所有的测试在电容器制备完成后,室温环境下静置12 h后进行。

2 结果与讨论

2.1 粒径对活性炭材料的影响

2.1.1 粒径对活性炭表面积和孔结构的影响

表1所列不同粒径中间相沥青制备的活性炭孔隙结构。以调制中间相沥青为原料,以KOH和CO₂活化剂,采用物理-化学联合活化工艺,制备的活性炭BET比表面积大于2 000 m²/g。由表1可知,随着中间相沥青颗粒粒径的减小,BET比表面积则呈现先增大后减小的趋势。当粒径为150~250 μm时,BET比表面积高达2 476 m²/g。这是因为原料粒度小,KOH与中间相沥青混合得均匀,活化反应剧烈,生成较多的孔,比表面积上升;随着颗粒的进一步减小,活化剂与颗粒接触面积增大,反应速度太快,反应开始时

表 1 不同活性炭的孔隙结构

Table 1 Pore structures of different AC powders

Sample	BET surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mesopore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Ratio of mesopore/ %	Average pore diameter/nm
C1	2 465	1.328	0.311 7	23.47	2.147
C2	2 476	1.359	0.309 0	22.74	2.196
C3	2 453	1.291	0.240 7	18.64	2.105
C4	2 145	1.184	0.317 2	26.79	2.222
C5	2 004	1.091	0.325 0	29.79	2.399

产生的微孔发生烧失, 比表面积有所下降。随着中间相沥青颗粒的减小, 孔容也呈现出先升后降的趋势, 与 BET 比表面积的变化呈相同的趋势, 且在粒径为 150~250 μm 时, 孔容达最大值 1.359 cm^3/g 。

由表 1 还可看出, 随着中间相沥青颗粒的减小, 中孔含量呈先减少后增大的趋势。这可能是活化剂与颗粒接触面积增大, 导致反应发生比较均匀, 微孔含量增多。随着接触面积的进一步增大, 使得部分微孔的孔壁被烧掉, 微孔进一步减少, 中孔含量随之增加。以粒径 75~96 μm 中间相沥青制备的活性炭比表面积较小, 但中孔含量和平均孔径较大。

2.1.2 粒径对活性炭振实密度的影响

振实密度的大小直接影响到电极的涂布性能, 继而影响到电容器的体积, 是表征电极材料的一个重要指标。参照 GB/T 5162—2006, 经 FZS4—4B 型振实密度测试仪振动 3 000 次进行测试, 不同粒径中间相沥青制备的活性炭的振实密度如图 1 所示。由图 1 可知, 以 75~96 μm 中间相沥青制备活性炭 C4 的振实密度最大, 达到 323 mg/cm^3 。

2.1.3 活性炭的 SEM 形貌

图 2 所示为 C4 活性炭的 SEM 形貌。由图可以看出, 活性炭颗粒的粒径大小不一, 粒度分布不均匀,

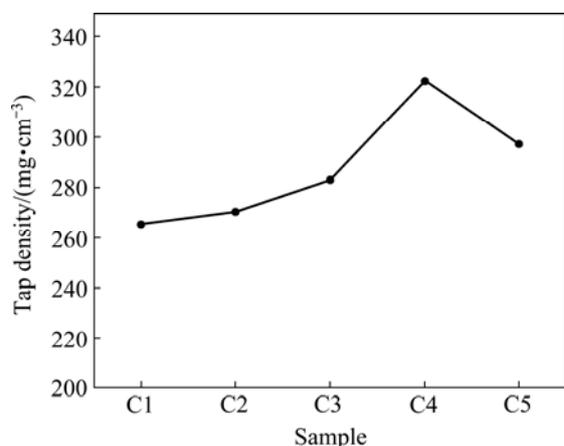


图 1 不同活性炭的振实密度

Fig.1 Tap density of different AC powders

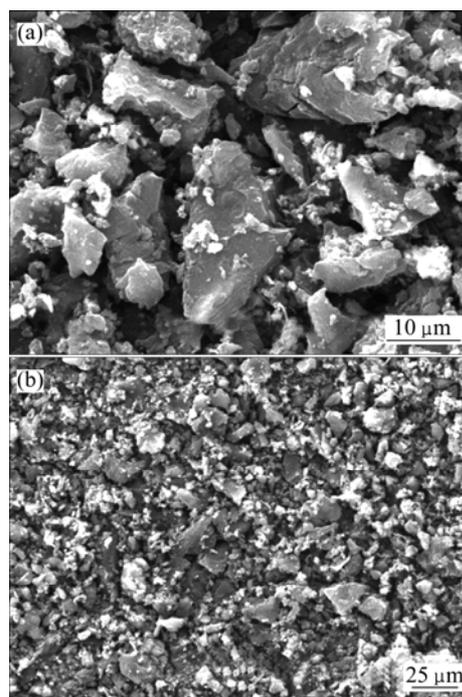


图 2 C4 活性炭的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of AC-C4

颗粒形状复杂多样, 颗粒小于 50 μm , 颗粒表面存在明显的裂纹和孔洞, 这有利于电解液的充分浸润, 从而提高其电化学性能。

2.1.4 活性炭的粒度分析

图 3 所示为以粒径 75~96 μm 中间相沥青制备的活性炭激光粒度分布曲线。由图可以看出, 大部分活性炭颗粒粒径范围在 10~20 μm 之间, 但活性炭总的平均粒径为 36.17 μm , 这表明活性炭颗粒粒度较大, 而且活性炭颗粒粒度分布较为分散, $D(0.1)=6.14 \mu\text{m}$, $D(0.5)=32.21 \mu\text{m}$, $D(0.9)=71.05 \mu\text{m}$ 。这与扫描电镜图像相吻合。

2.2 粒径对制备的活性炭电化学性能的影响

图 4 所示为不同粒径中间相沥青制备的活性炭在不同电流充放电条件下的放电比容量。由图 4 可知,

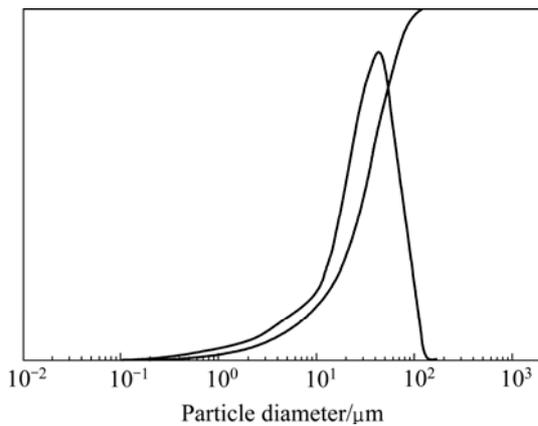


图3 C4 活性炭粉末的激光粒度分布曲线

Fig.3 Laser particle size distribution of AC-C4

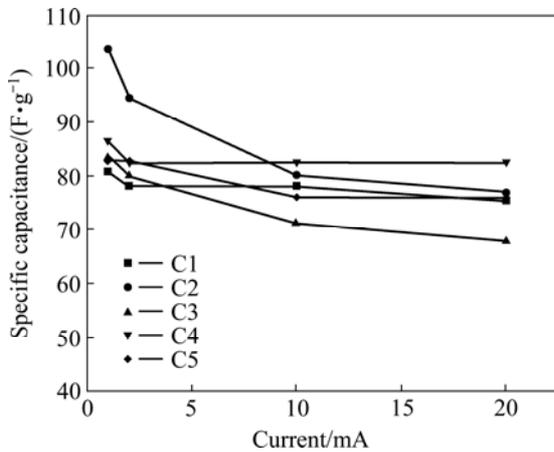


图4 活性炭的比容量随放电电流的关系

Fig.4 Relationship between specific capacitance of AC and different discharge currents

当电流为 1 mA 时，C2 活性炭具有最大的质量比电容量，达到 103.5 F/g，而其它活性炭的比电容量则为 80~90 F/g，这可能与 C2 活性炭具有较高比表面积和较大孔容有关。另外可以看出，随着放电电流的增加，制备活性炭的放电比容量均呈现减少的趋势。如 C2 活性炭，1 mA 时比容量为 103.5 F/g，而 20 mA 时，比容量为 76.85 F/g。而对于 C4 活性炭，曲线比较平稳，比容量变化不明显，因此，C4 表现出良好的功率特性。这与前面的孔径结构和比表面积的结果基本一致。

有机超级电容器的功率特性是应用中的需要考虑的一个重要的指标。本文作者利用循环伏安法进一步研究 C4 活性炭在有机电解液中的电容特性。图 5 所示为 C4 活性炭在 5、10、20 和 50 mV/s 扫描速度下的循环伏安曲线。从图 5 中可以看出，C4 活性炭的循环伏安曲线在 0~2.5 V 的工作电压窗口内呈现出较好的矩形，表现出典型的双电层的电容特性。同时可以看出，随着扫描速度的增大，响应电流随扫描速率呈

线性增大，说明电容器的容量与扫描速率无关，表现出良好的可逆性和功率特性。这主要是由于 C4 活性炭具有较高的比表面积和较高的中孔率，有利于电解质离子的快速移动，所以呈现出良好的快速充放电特性。

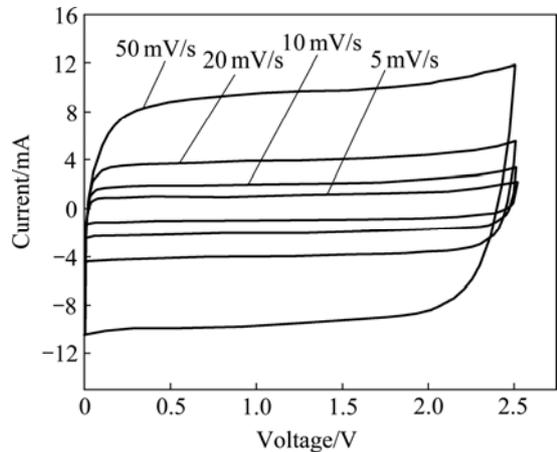


图5 C4 活性炭不同扫描速度下循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms curves of AC-C4 at different scan rates

图 6 所示为 C4 活性炭在 1 mol/L Et₄NBF₄/PC 有机电解液中的 5 mA 条件下的充放电曲线，充放电范围为 0~2.5 V。可以看出，在恒流充放电条件下，电压随时间呈线性变化，充电曲线和放电曲线明显对称，说明电极反应主要为双电层电荷反应，表现出理想的电容特征，充放电效率高。这与前面的循环伏安测试的结果一致。

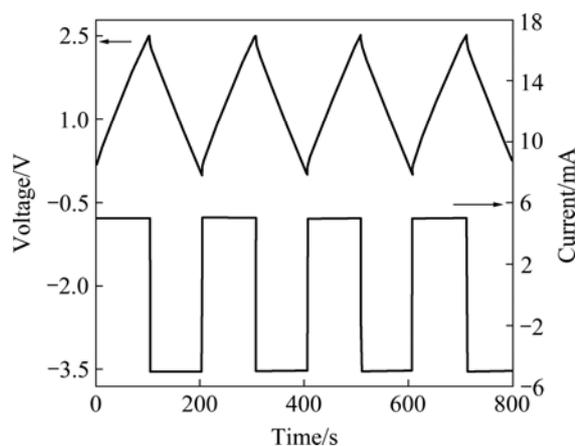


图6 5 mA 时 C4 活性炭的充放电曲线

Fig.6 Charge—discharge curves of C4 at 5 mA

图 7 所示为 C4 活性炭在不同电流下的放电曲线。由图 7 可以看出，所有的曲线中电压随时间均呈线性变化。随着电流的增大，放电时间相应减少。根据式 (1) 计算比电容如图 1 所示，当电流为 1 mA 时，放电

比电容为 87 F/g;当电流增加到 20 mA 时,放电容量为 83 F/g,也显示出良好的功率特性和大电流放电特性,这与前面的循环伏安测试结果相吻合。

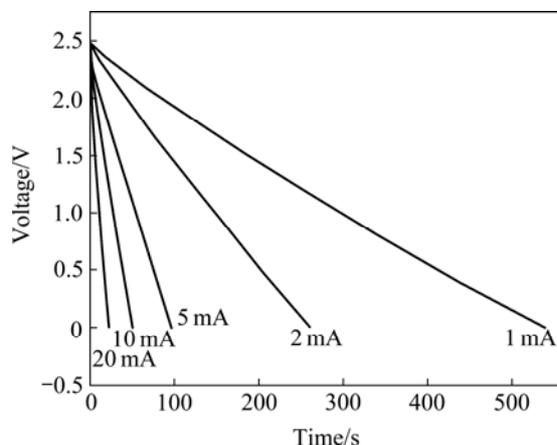


图7 C4 活性炭不同电流下的放电曲线

Fig.7 Discharge curves of C4 at different currents

3 结论

1) 以调制中间相沥青为原料,以KOH和CO₂为活化剂,采用物理化学联合活化工艺制备比表面积高于 2 000 m²/g活性炭。随着中间相沥青颗粒粒径的减小,制备的活性炭比表面积先增大后减小。

2) 以粒径 150~250 μm的中间相沥青制备的活性炭比表面积高达 2 476 m²/g,孔容为 1.359 cm³/g。而以粒径 75~96 μm的中间相沥青制备的活性炭比表面积高达 2 145 m²/g,中孔率为 26.79%。

3) 以粒径 75~96 μm的中间相沥青制备的活性炭具有最大的振实密度,振实密度达到 323 mg/cm³。

4) 以粒径 150~250 μm的中间相沥青制备的活性炭在 1 mol Et₄NBF₄/PC有机电解液中具有最大的质量比电容量,达到 103.5 F/g。而以粒径 75~96 μm中间相沥青制备的活性炭表现出良好的功率特性,在 1 mA 充放电时,质量比电容量为 87 F/g;在 20 mA充放电时,质量比电容量达到 83 F/g。

REFERENCES

[1] BURKE A. Ultracapacitors: why, how and where is the technology[J]. *J Power Sources*, 2000, 91(1): 37-50.
 [2] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(15): 2483-2498.
 [3] QU D Y. Studies of the activated carbon used in double-layer supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2002, 109: 403-411.

[4] PANDOLFO A G, HOLLENKAMP A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2006, 157(1): 11-27.
 [5] NAKAGAWA H, SHUDO A, MIURA K. High-capacity electric double-layer capacitor with high-density-activated fiber electrodes[J]. *J Electrochemical Society*, 2000, 147(1): 38-42.
 [6] PORTET C, TABERNA P L. High power density electrodes for carbon supercapacitor applications[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50(20): 4174-4181.
 [7] CATHIE V G, ELZBIETA F. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1293-1302.
 [8] 田艳红, 张为芹. 超级电容器用高性能中孔活性炭的研究[J]. *电源技术*, 2003, 28(4): 227-230.
 TIAN Yan-hong, ZHANG Wei-qin. Study on high performance mesoporous carbon for electric double layer capacitors[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, 28(4): 227-230.
 [9] 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.
 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 and Technology*, 2003, 11(4): 434-437.
 [10] 李劫, 宋海申. 沥青调制温度对活性炭材料结构及电容特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(3): 481-486.
 LI Jie, SONG Hai-shen. Effects of temperature modification of mesophase pitches on structure and electrochemical performance of activated carbons[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(3): 481-486.
 [11] YUN C H, PARK Y H. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw[J]. *Carbon*, 2001, 39(4): 559-567.
 [12] PETROBA B, BUDINOVA T. Effect of different oxidation treatments on the chemical structured and properties of commercial coal tar pitch[J]. *Carbon*, 2005, 43(2): 261-267.
 [13] CARBALHO P A, CARDOSO B P. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 2873-2884.
 [14] LEWANDOWSKI A, ZAJDER M. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-KOH-H₂O polymer electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46(18): 2777-2780.
 [15] HU C C, WANG C C. Effects of electrolytes and electrochemical on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2004, 125: 299-308.
 [16] MOROMO T, HLRATSUKA K. Electric double-layer capacitor using organic electrolyte[J]. *J Power Sources*, 1996, 60(2): 239-247.
 [17] 刘希邈, 詹亮. 超级电容器用沥青焦基活性炭的制备及其电化学性能[J]. *新型炭材料*, 2006, 21(1): 48-53.
 LIU Xi-miao, ZHAN Liang. Preparation and electrochemical performance of petroleum coke-based superactivated carbons as electrodes of supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(1): 48-53.