

文章编号: 1004-0609(2006)01-0164-06

采用循环伏安法研究微孔型多孔炭电极的电容特性^①

张琳, 刘洪波

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 以酚醛树脂为原料, KOH 为活化剂, 制备出 3 种不同孔径分布的微孔型多孔炭(孔径 ≤ 2 nm)。在低温氮气吸附法测定 BET 比表面积和孔结构的基础上, 采用循环伏安法考察了这 3 种微孔型多孔炭作电极的双电层电容器(EDLC)的电容特性。实验结果表明, 微孔型多孔炭作电极的 EDLC 的电容特性是: 在低扫描速率下, 其循环伏安曲线达到电容平台后在高电压(± 1.0 V)附近出现峰电容; 延长在电解液中的浸渍时间, 电极的比电容增大, 高电位附近的峰电容减小。3 种不同孔径分布的微孔型多孔炭作电极的 EDLC 的循环伏安特性受浸渍时间影响的程度也不同。

关键词: 多孔炭; 双电层电容器; 循环伏安法; 微孔; 电容特性

中图分类号: TQ 424.1

文献标识码: A

Capacitance characteristic of porous carbon electrodes with micropores studied by cyclic voltammetry

ZHANG Lin, LIU Hong-bo

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Three porous carbons with different micropore distribution, prepared from phenolic resins activation by various mass fraction of KOH, were applied in electric double layer capacitor (EDLC). The BET specific surface areas and pore structure parameters of three porous carbons obtained were determined by the nitrogen gas adsorption isotherm. And the capacitance characteristics of EDLC used three porous carbons were studied by cyclic voltammetry (CV). The results show that the cyclic voltammogram of the EDLC used porous carbons with micropore appears capacitance peak near high voltage (± 1.0 V) after arriving capacitance flat at small scan rate, which is different from the cyclic voltammograms of porous electrode with macropore and mesopore. Moreover the specific capacitance of porous carbons with micropore mainly increases while the capacitance peak near high voltage decreases when the soakage time of porous carbon electrode in KOH electrolyte is prolonged. The influences of soakage time on cyclic voltammogram of EDLC with three porous carbons obtained are different due to the different micropore distribution.

Key words: porous carbon; electric double layer capacitor; cyclic voltammetry; micropore; capacitance characteristic

双电层电容器(Electric Double-Layer Capacitor, EDLC)是利用电极表面与电解液之间形成的双电层储存电荷的一种新型储能元件, 它不仅具有普通电容器功率密度大和二次电池能量密度高的优

点, 而且循环寿命长, 对环境无污染, 在能源、电子和环保等领域有广泛的用途^[1, 2]。多孔炭材料由于价格低廉, 具有发达的孔隙结构和较高的比表面积, 因此是用作 EDLC 电极的首选材料^[3, 4]。近年

① 基金项目: 湖南省自然科学基金重点资助项目(01JJY1005)

收稿日期: 2005-05-20; 修订日期: 2005-09-05

作者简介: 张琳(1978-), 女, 博士研究生

通讯作者: 刘洪波(1958-), 男, 教授; 电话: 0731-8821610; E-mail: hndxliuhongbo@yahoo.com.cn

来, 采用循环伏安法定量测定多孔炭材料做电极的 EDLC 的电容量的方法逐渐为研究者所青睐, 但仅限于电容量的测量, 而很少涉及多孔炭的孔结构与循环伏安曲线的关系。实际上, 循环伏安法是研究多孔电极双电层电容的有效电化学方法之一^[5, 6], 通过测定以多孔炭为电极的 EDLC 的循环伏安曲线可以了解多孔炭电极形成双电层电容的机理, 得到不同大小的孔形成双电层电容的电化学信息, 评价多孔炭电极材料性能的优劣。

由于电解质离子在 $\leq 2 \text{ nm}$ 的微孔中受到的电阻较大, 与在 $> 2 \text{ nm}$ 的中孔中形成双电层的电化学过程不同, 因此微孔电极材料具有特殊的电容特性。本文作者以酚醛树脂为原料, KOH 为活化剂, 通过改变活化剂用量, 制备出 3 种不同孔径分布的微孔型多孔炭。在低温氮气吸附法测定多孔炭的 BET 比表面积和孔结构的基础上, 考察了 3 种不同孔径分布的微孔型多孔炭作电极的 EDLC 的循环伏安特性。

1 实验

1.1 微孔型多孔炭的制备

酚醛树脂于 150°C 固化后经 700°C 炭化, 然后将酚醛树脂炭粉碎至 0.075 mm 以下, 与活化剂 KOH 以不同的比例混合均匀, 于 800°C 活化 1 h , 水洗, 干燥即制得具有高比表面积微孔型多孔炭^[7]。碱炭质量比为 3、4、5 时制得的 3 种微孔型多孔炭分别记作 AC3、AC4、AC5。

1.2 比表面积和孔结构的测定

取粒径 $< 0.043 \text{ mm}$ 的多孔炭试样, 采用美国康塔公司 (Quantachrome) 生产的 NOVA4200 型吸附仪, 以 N_2 为吸附质, 在 77 K 下测定试样的吸附等温线, 由所测得的吸附等温线利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算出多孔炭的总比表面积、 t -plot 法计算出微孔的比表面积和微孔孔容。由 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法求得试样的中孔孔径分布及中孔容积^[8]。用 HK 法解析微孔范围的孔径分布^[9]。

1.3 多孔炭电极的制备及模拟 EDLC 的装配

将制得的多孔炭研磨至粒度小于 0.043 mm 后, 分别加入 5% 的导电碳黑和 7% 的粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液, 混合均匀后在双辊压片机上碾压成厚度为 0.5 mm 的薄片, 冲成直径为 12 mm

的圆片, 在 120°C 左右烘干后, 再经 30% 的 KOH 溶液真空浸渍一定时间, 即制成模拟 EDLC 的多孔炭电极。如图 1 所示, 将两片经 30% KOH 浸渍后的炭电极中间夹上聚乙烯隔膜, 两边装上集电极后一起装入聚四氟乙烯加工而成的保护外壳中, 即组装成模拟双电层电容器。

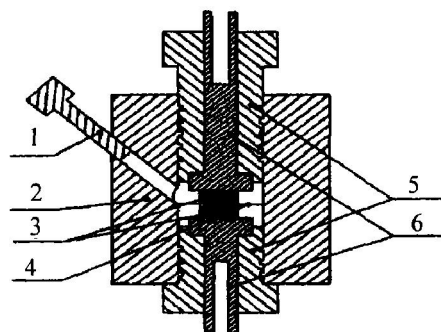


图 1 模拟双电层电容器的结构示意图

Fig. 1 Structural representation of EDLC

1—Stopple; 2—PTFE case; 3—Porous carbon electrodes;
4—Separator; 5—Collector electrode stopple;
6—Collector electrode

1.4 多孔炭作电极的 EDLC 的循环伏安曲线测试

采用上海辰华仪器公司生产的 CHI600A 型电化学工作站测定模拟 EDLC 的循环伏安曲线, 电压扫描范围为 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$, 扫描速率为 $1 \sim 100 \text{ mV/s}$ 。用公式^[10]

$$C_0 = 2I / (S \times m) \quad (1)$$

可将循环伏安曲线转换为循环比电容—电压曲线。式中 C_0 为多孔炭电极在不同电压下的比电容, F/g ; I 为体系的响应电流; A ; S 为扫描速率, mV/s ; m 为单片多孔炭电极负载的多孔炭的质量, g 。系数 2 是由于 EDLC 中两片多孔炭电极形成双电层电容是串联的, 因此单电极的电容量是 EDLC 比电容的 2 倍。

2 结果与讨论

2.1 三种多孔炭的孔径分布

图 2 所示为不同碱炭比下制备的 3 种多孔炭 AC3、AC4、AC5 的氮气吸附等温线。由图 2 可知, 这 3 种多孔炭的吸附等温线均属于典型的 I 型吸附等温线^[11], 即在相对压力 (p/p_0) 低时, 吸附容量迅速增加。这一过程代表微孔的充填过程, 在相对压力较高时, 吸附基本达到饱和, 形成一吸附平台。因此, 多孔炭 AC3、AC4、AC5 都是以微孔为主的

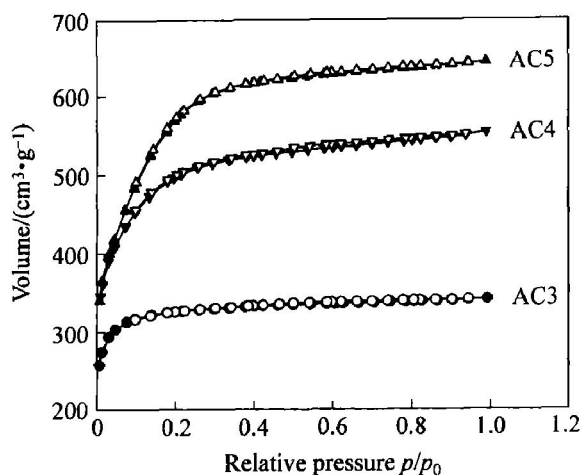


图2 三种多孔炭的氮气吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen gas adsorption isotherm of three porous carbons

多孔炭。由图2还可发现,多孔炭AC3、AC4、AC5的吸附容量不断增大,达到平台的压力增大,这说明,多孔炭AC3、AC4、AC5的总孔容积和微孔容积不断增加。表1中列出了这3种微孔型多孔炭的比表面积和孔结构参数。由表1可见,3种多孔炭AC3、AC4、AC5的BET比表面积、微孔比表面积、总孔容积和微孔容积不断增大,微孔比表面积和微孔孔容分别占BET比表面积和总孔容的85%以上,而中孔容积很小。图3所示为由BJH法测得的多孔炭AC3、AC4、AC5在2~50 nm范围内的孔径分布曲线,表明3种多孔炭的孔径分布很窄,均属单分散型微孔炭。图4所示为由HK法测得的多孔炭AC3、AC4、AC5在<2 nm的微孔范围内的孔径分布曲线。由图可见,在<2 nm范围内的微孔容积和微孔数目不断增加的3种多孔炭,孔径分布集中在1.1 nm左右,且随着碱炭比的增加,AC5的微孔容积最大,微孔数目最多。

2.2 微孔型多孔炭作电极的EDLC的循环伏安特性

图5所示为多孔炭AC3、AC4、AC5分别在

30% KOH 电解液中真空浸渍2 h、8 h后,组装成的EDLC在不同扫描速率下的循环伏安曲线。

由图5可知,微孔型多孔炭作电极的EDLC的循环伏安曲线类似于一般多孔炭(以大、中孔为主)作电极的EDLC的循环伏安曲线,为类矩形,没有氧化还原峰,这表明多孔炭电极是以双电层的方式

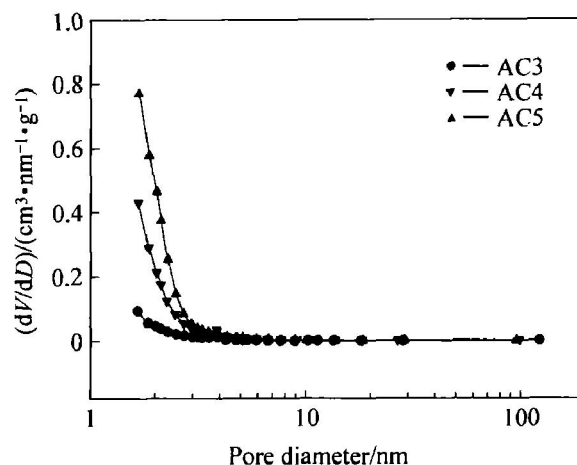


图3 三种多孔炭的孔径分布(BJH法)

Fig. 3 Pore distribution of three porous carbons (BJH method)

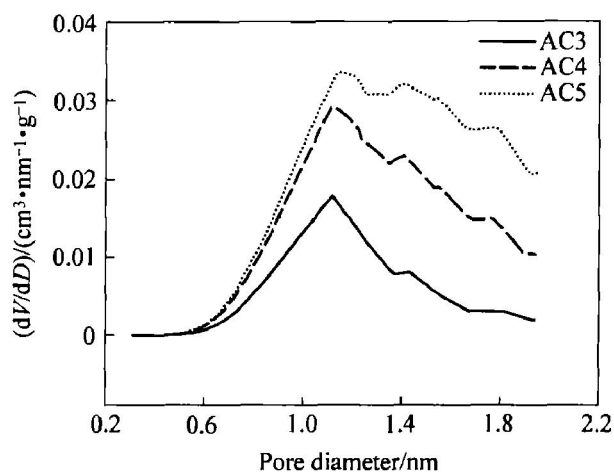


图4 三种多孔炭的微孔孔径分布(HK法)

Fig. 4 Micropore distribution of three porous carbons (HK method)

表1 三种多孔炭的BET比表面积和孔结构参数

Table 1 BET specific surface areas and pore structure parameters of three porous carbons

Porous carbon	BET specific surface area/ (m²·g⁻¹)	Micropore specific surface area/ (m²·g⁻¹)	Total pore volume/ (cm³·g⁻¹)	Micropore volume/ (cm³·g⁻¹)	Mesopore volume/ (cm³·g⁻¹)	Relation of micropore/ %	Relation of mesopore/ %	Average diameter/ nm
AC3	1 276	1 222	0.528	0.483	0.045	91	9	1.7
AC4	1 824	1 677	0.856	0.726	0.130	85	15	1.9
AC5	2 079	1 901	0.994	0.853	0.141	86	14	1.9

储存电荷的。不同的是微孔型多孔炭作电极的EDLC在低扫描速率下达到电容平台后在高电压(± 1.0 V)附近出现峰电容,这是其循环伏安特征。由于电解质离子在大小不同的孔中迁移的电阻不同^[12],在微孔中迁移的电阻较高,因此只有在高电压、低扫描速率下,电解质离子才能在静电力的作用下缓慢进入微孔,形成双电层,在高电压下电流激增,出现峰电容。

对比图5(a)和(b)可知,延长多孔炭电极在电解液中的浸渍时间,EDLC的循环伏安曲线在1.0 V电位处的比电容峰值明显减小,曲线的形状更加接近矩形。这进一步说明峰电容的形成主要是由于多孔炭中存在大量微孔所致。当浸渍时间较短时,多孔炭电极中的大部分微孔表面未被电解液浸润,但在高电压下,电解质离子在静电作用下逐渐进入微孔,形成双电层电容,因此比电容激增,形成峰电容;而充分浸渍后,这部分微孔已被电解液充

分润湿,电解质离子的扩散阻力减小,形成双电层的响应时间也减小,所以峰电容明显下降。

将图5(a)、(c)与图5(b)、(d)分别进行对比,可以发现,在浸渍时间一定时,3种多孔炭作电极的EDLC的循环伏安曲线所包围的面积都是随扫描速率的增大而减小,表明微孔型多孔炭的电容量也是随扫描速率的增大而减小的。这显然是由于电解质离子在微孔中的扩散较困难,扫描速率过快时,电解质离子来不及扩散到孔径较小的微孔中,不能在这部分微孔表面形成双电层所造成的。这也说明采用循环伏安法测定多孔炭的比电容时,必须选择适当的扫描速率。

由双电层电容的形成机理^[13]可知,双电层电容量与电极的表面积成正比,因此3种多孔炭的比电容大小应为 $AC5 > AC4 > AC3$,与表1中3种多孔炭BET比表面积大小规律相同,但实验结果却与理论不符。由图5(c)可知,浸渍时间较短时,多

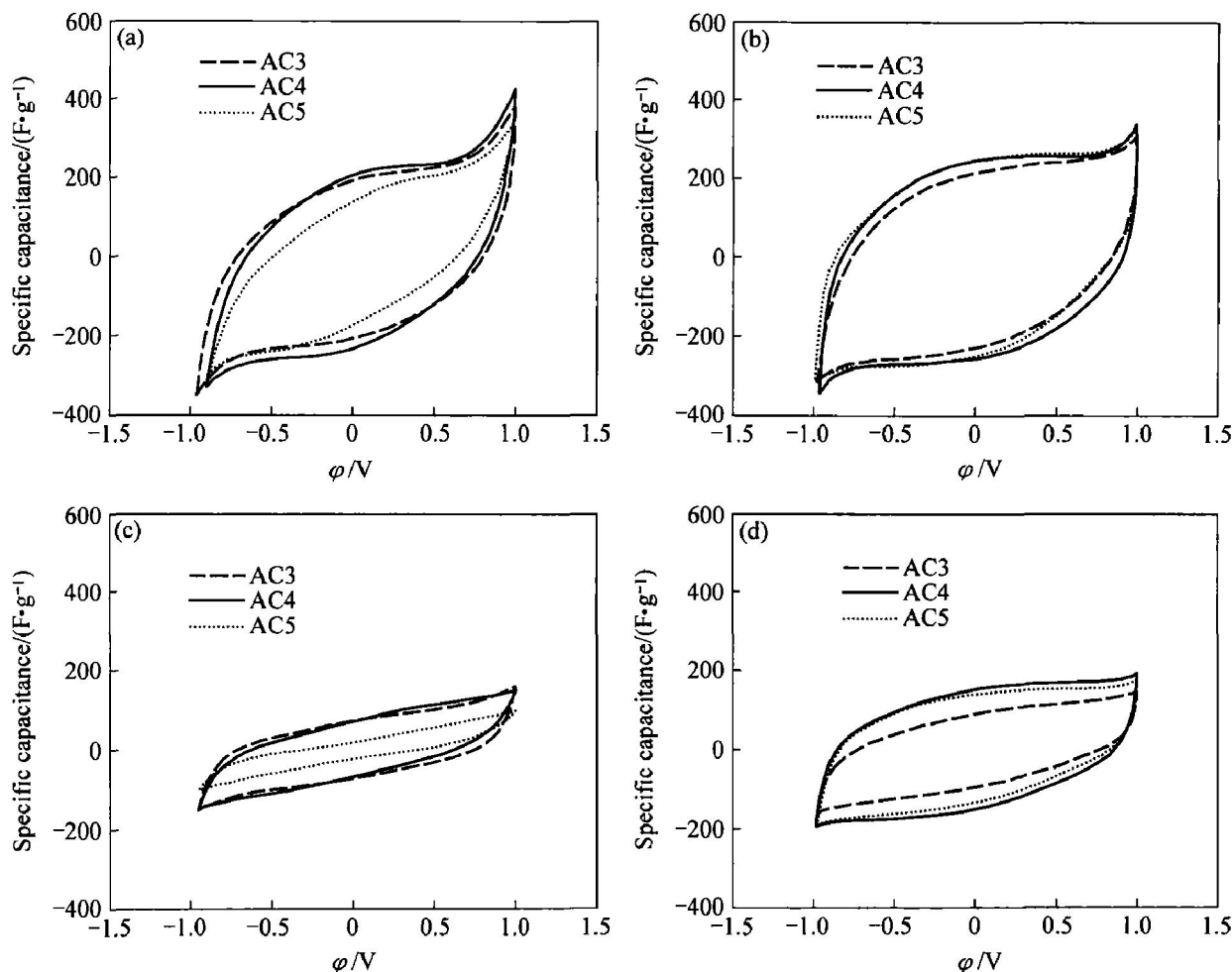


图5 微孔型多孔炭电极EDLC的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of EDLC used micropore carbon as electrodes

(a) —Soakage time 2 h, scanning rate 2 mV/s; (b) —Soakage time 8 h, scanning rate 2 mV/s;
(c) —Soakage time 2 h, scanning rate 20 mV/s; (d) —Soakage time 8 h, scanning rate 20 mV/s

孔炭的比电容大小为: $AC4 > AC3 > AC5$, 多孔炭 $AC5$ 的比电容最小; 当电极被电解液充分浸润后, 如图 5(d) 所示, $AC4$ 和 $AC5$ 的比电容迅速增大, 特别是 $AC5$ 比电容增加的幅度更大, 但 $AC5$ 的比电容仍然小于 $AC4$, 而 $AC3$ 的比电容几乎不变, 多孔炭的比电容大小为: $AC4 > AC5 > AC3$ 。如 2.1 节所述, 3 种多孔炭电极虽然都是微孔型电极, 但多孔炭 $AC5$ 的微孔容积最大, 且含有大量孔径较小的微孔, 电解液在短时间内很难进入这些孔径较小的微孔中, 因此延长浸渍时间, 电容特性变化很大。而电极 $AC3$ 中孔径较小的微孔很少, 电解液能够在短时间内浸润全部微孔, 所以浸渍时间对多孔炭 $AC3$ 的循环伏安特性影响较小。多孔炭电极 $AC4$ 中孔径较小的微孔数目介于二者之间, 因此其循环伏安特性随浸渍时间的变化也介于二者之间。

纯汞的表面最光滑, 可认为它的表观面积就等于它的真实表面积, 当汞电极带负电荷时, 测得汞电极的双电层电容为 $20 \mu F \cdot cm^{-2}$ 左右。因此根据实测的多孔炭电极的双电层比电容 C_d (图 5 所示循环比电容—电压曲线中的比电容平台), 由公式^[14]

$$S = \frac{C_d}{20} \times 10^2 \quad (m^2/g) \quad (2)$$

可计算出 3 种多孔炭电极被电解液浸润并形成双电层的有效比表面积 S (见表 2)。由表 2 可知, 多孔炭中可形成双电层的有效比表面积受多孔炭电极孔径分布的影响较大, 微孔数目较多的多孔炭 $AC5$ 的有效比表面积只有其 BET 比表面积的 1/2, 而微孔数目较少的多孔炭 $AC3$ 的有效比表面积则占其 BET 比表面积的 2/3 以上。对于 KOH 电解液, 水化 K^+ 离子直径为 0.65 nm, 而孔径尺寸是电解液离子大小的 4 倍的孔较适宜于双电层的形成^[15]。由图 4 可知, 3 种多孔炭中 $AC5$ 在 1.1 nm 处的微孔孔容最大, 这部分微孔孔径较小, 不利于形成双电层, 因此, 多孔炭 $AC5$ 的有效比表面积最低。如何提高微孔型多孔炭 BET 比表面积的利用率, 进而提高其比电容, 仍然是今后努力的方向。

表 2 三种多孔炭的双电层比电容和有效表面积

Table 2 Electric double-layer capacitance and available surface areas of three porous carbons

Porous carbon	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S / (m^2 \cdot g^{-1})$	S/S_{BET}	$C_d / (F \cdot g^{-1})$
AC3	1 276	930	0.73	186
AC4	1 824	1170	0.64	234
AC5	2 079	1020	0.49	204

3 结论

1) 微孔型多孔炭作电极的 EDLC 的循环伏安曲线为类矩形, 没有氧化还原峰, 区别于以大、中孔为主的多孔炭电极的特征为: 在低扫描速率下达到电容平台后在高电压 ($\pm 1.0 V$) 附近出现峰电容。

2) 延长多孔炭电极在电解液中的浸渍时间, 微孔型多孔炭电极的比电容增大, 高电位附近的峰电容值减小。

3) 微孔型多孔炭的电容量随扫描速率的增大而减小, 采用循环伏安法测定多孔炭的比电容时, 应选择适当的扫描速率。

4) 微孔结构不同的多孔炭电极的循环伏安特性受浸渍时间的影响程度不同, 微孔容积较大的多孔炭电极的循环伏安特性受浸渍时间的影响较大, 微孔容积较小的多孔炭电极的循环伏安特性受浸渍时间影响较小。

REFERENCES

- [1] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. J Electrochimical Acta, 2000, 45(2): 2483 - 2498.
 - [2] Sarangagapani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11): 3791 - 3798.
 - [3] QU De yang. Studies of the activated carbons used in double layer supercapacitors [J]. J Power Sources, 2002, 109(1): 403 - 406.
 - [4] Nomoto S, Nakata H, Yoshioka K, et al. Advanced capacitors and their application [J]. J Power Sources, 2001, 97(1): 807 - 811.
 - [5] Pell W G, Conway B E. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge [J]. J Power Sources, 2001, 96(1): 57 - 67.
 - [6] 赵 力, 张翠芬, 周德瑞. 干燥温度对纳米 β -氢氧化镍团聚程度和循环伏安性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1125 - 1129.
- ZHAO Li, ZHANG Cuifen, ZHOU Derui. Effect of drying temperature on agglomeration and electrochemical cyclic voltammetry of nanoscale β -Ni(OH) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1125 - 1129.
- [7] 张 琳, 李步广, 刘洪波, 等. 酚醛树脂为原料制备双电层电容器用电极材料的工艺研究 [J]. 炭素技术,

- 2004, 23(4): 1-6.
- ZHANG Lin, LI Bingguang, LIU Hongbo, et al. Study on preparation technic of carbon materials used as electrode in EDLC from phenol-formaldehyde resins [J]. Carbon Technique, 2004, 23(4): 1-6.
- [8] Wang Y X, Tan S H, Jiang D L, et al. Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution [J]. Carbon, 2003, 41(11): 2065-2072.
- [9] Horvath G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon [J]. J Chem Eng Japan, 1983, 16(5): 470-475.
- [10] Pell W G, Conway B E, Marincib N. Analysis of nonuniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations [J]. J Electroanalytical Chemistry, 2000, 491(1): 9-21.
- [11] 杨全红, 郑经堂, 王茂章, 等. 微孔炭的纳米孔结构和表面微结构 [J]. 材料研究学报, 2000, 14(2): 113-122.
- YANG Quanhong, ZHENG Jingtang, WANG Maozhang, et al. Nanospace and surface microstructures of microporous carbon [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(2): 113-122.
- [12] Hsisheng T, Yaojen C, Chiento H. Performance of electric double layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resin by KOH etching [J]. Carbon, 2001, 39(13): 1981-1987.
- [13] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等. 电化学电容器的设计 [J]. 电源技术, 2004, 28(5): 318-323.
- ZHANG Zhi'an, YANG Bangchao, DENG Meigen, et al. Design of electrochemical capacitors [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(5): 318-323.
- [14] 田昭武. 电化学研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- TIAN Zhaowu. The Research Methods of Electrochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [15] Conway B E. Electrochemical Super Capacitors [M]. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.

(编辑 何学锋)