

应用于超级电容器的碳原子线电极的电容性能研究

陈巧玲¹, 薛宽宏²

(1. 南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

(2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以新型碳材料——碳原子线为超级电容器电极材料. 碳原子线由天然高分子淀粉高温催化热解而得, 并通过浓硝酸处理的方法对其进行表面官能化. 酸处理后碳原子线电极的电容性能测试采用循环伏安法, 恒流充放电法和交流阻抗法. 实验结果表明, 酸处理后的碳原子线电极显示出较高的电容性能, 在 5 mol/L 硫酸水溶液中, 在 0.2 A/g 的放电电流密度下, 该电极的比电容可达 256 F/g 同时具有较低的等效串联电阻和较好的循环稳定性.

[关键词] 碳原子线, 超级电容器, 电容性能

[中图分类号] O 646 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)03-0061-05

Capacitance Performance of Carbon Atom Wires Electrode for Supercapacitors

Chen Qiaoling¹, Xue Kuanhong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract A novel carbon material named carbon atom wires (CAW) is used for electrode material in supercapacitors. The CAW is fabricated by the pyrolysis of starch catalyzed by Fe and treated by concentrated nitric acid to be surface functionalized. The capacitance performance of the treated-CAW electrode is investigated by use of the cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and AC impedance methods. The results showed that the specific capacitance of 256 F/g of the electrode is achieved with the discharge current density of 0.2 A/g in the solution of 5 mol/L H₂SO₄. In addition, the treated-CAW electrode is found to have low equivalent series resistance (ESR) and good cycling stability.

Key words carbon atom wires, supercapacitors, capacitance performances

超级电容器由于具有充放电速度快、循环寿命长、使用温度范围宽等优点而广泛应用于移动通信、信息技术、电动汽车、国防科技等方面, 成为本世纪新型的储能器件^[1, 2]. 超级电容器又称为电化学电容器, 根据其储能原理可分为两类: 双电层电容器和法拉第准电容器. 双电层电容器是根据双电层理论, 通过在电极和电解质溶液界面形成电荷分离而储存能量, 其中多孔碳材料^[3, 4]因它的高比表面而被广泛利用; 法拉第准电容器通过在适当的外加电位下, 电极通过快速可逆的电化学反应存储能量, 其中金属氧化物^[5, 6]和导电聚合物^[7, 8]被较多利用. 多孔碳因为具有稳定的使用寿命、低廉的价格及大规模的工业化生产基础而被认为是超级电容器的理想电极材料, 多孔碳材料主要有: 活性炭粉、活性炭纤维、碳气凝胶、碳纳米管、纳米碳纤维等, 但它依然存在电容性能偏低以及成本相对较高^[9]等现状. 国内外课题组发现了许多新方法、新技术来制备新型碳材料, 以实现低成本碳材料的高储能性能; 如 Raymond-Pinero E 等通过碳化海藻高聚物的方法制备多孔碳材料^[10], 在硫酸溶液中获得 200 F/g 的比容量; Oliveira-Marin M 等以废弃的樱桃核为原料, 高温裂解制备多孔活性碳^[11], 在硫酸介质中也取得了 230 F/g 的比容量.

本文以新型碳材料——碳原子线为超级电容器电极材料, 研究它的电容性能. 碳原子线是以天然高分

收稿日期: 2010-03-04

基金项目: 国家自然科学基金 (20473039).

通讯联系人: 陈巧玲, 助理研究员, 研究方向: 电化学. E-mail: qichen@njut.edu.cn

子淀粉为固态碳源、Fe 为催化剂, 高温热解而得稳定的、高碳原子数的长链碳单质。经多种手段表征, 确认该产物为碳单质以 γ 杂化键合的同素异形体, 直径约为 0.2 nm。为突出它呈线形, 其直径与碳原子相当的形貌特征, 我们称该线状物为碳原子线^[12]。本文中用来制备碳原子线的原料天然高分子淀粉价廉、易得、安全, 采用的热解方法简便易行、容易实现规模化生产, 同时碳原子线具有巨大比表面积和良好的导电性。本文研究了酸处理过程对碳原子线性能的影响, 并探讨了碳原子线电极的储能机理; 然后着重对酸处理后碳原子线电极进行了循环伏安测试、恒流充放电测试和交流阻抗测试, 研究该电极的电容性能和多次充放电后的循环稳定性。

1 实验

1.1 电极的制备

关于碳原子线的制备我们曾在别处报道, 相关发明专利已经授权^[13]。碳原子线由催化热解法制得, 所得产物在 6 mol/L 盐酸中回流处理 6 h 以去除其中的催化剂粒子。碳原子线在酸处理前先用球磨机高速球磨, 再置于浓硝酸中, 水浴加热至 100℃ 恒温回流 1 h, 然后将其用蒸馏水反复冲洗、过滤、烘干后即得酸处理后碳原子线。为了制备碳原子线电极, 分别称取一定量的酸处理前和酸处理后的碳原子线, 添加 3% 的聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液作为粘结剂, 根据薄膜制备技术将此电极材料压制成薄膜, 然后在足够的压力下均匀涂在碳纸上, 100℃ 真空干燥 24 h 后即得碳原子线电极。

1.2 电极的表征和测试

电极的电容性能的测量采用三电极体系, 螺旋状铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 支持电解质为 5 mol/L 硫酸水溶液, 电化学实验在恒电位仪 Potentiostat/Galvanostat Model 273 和锁相放大器 Two Phase Lock-in Analyzer 5208 (美国 EG&G 公司) 上进行。循环伏安测试和恒流充放电测试中, 电位扫描范围为 0~0.9 V (vs SCE); 交流阻抗测试中, 频率变化范围为 10 kHz 至 0.01 Hz。酸处理过程对碳原子线结构的影响通过红外光谱实验来表征, 仪器为 FT-R Nexus 670 (Nicolet) 红外光谱仪。所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 酸处理过程对电极材料性能的影响

循环伏安实验可以比较直观地研究电极表面的电化学过程, 帮助判断电极上电化学能量的储存方式。图 1 是酸处理前和酸处理后 2 个碳原子线电极的循环伏安图比较, 扫速为 5 mV/s, 电解液为 5 mol/L H_2SO_4 水溶液。由图可见, 2 电极的循环伏安图形都不是规整的矩形。未经酸处理的碳原子线电极的循环伏安图上存在一对氧化还原峰, 但是不太明显, 电极的电容主要还是以双电层电容为主, 这说明碳原子线有较大的比表面积, 在硫酸介质中表现出较好的双电层电容性能。酸处理后碳原子线电极的循环伏安图上的氧化还原峰明显凸起, 峰电流迅速增大, 即以电化学反应为能量储存方式的法拉第准电容成为电极电容的主要组成部分, 同时与之共同存在的双电层电容也有一定的增加。所以 2 个电极都具有良好的电容性能, 但是碳原子线经过酸处理后, 其电极的电容量有了较大的提高。

为了进一步研究酸处理过程对碳原子线结构和性能方面的影响, 我们做了红外光谱实验。图 2 是碳原子线酸处理前和酸处理后在相同实验条件下的红外光谱图比较。图中我们发现酸处理前和酸处理后的碳原子线在 3437 cm^{-1} 和 1101 cm^{-1} 附近出现相似的吸收峰, 它们分别对应于 O-H 和 C-OH 的伸缩振动吸收峰。另外, 实线上 1724 cm^{-1} 处的肩峰对应于羰基 (C=O) 的伸缩振动吸收峰, 这在虚线上也可看出; 在 1597 cm^{-1} 和 1576 cm^{-1} 处的吸收峰对应于羧酸根 (COO^-) 的不对称伸缩振动, 这表明碳原子线在酸处理前后都有 -COOH、-OH 等官能团。在相同实验条件下, 实线上 -COOH、-OH 的吸收峰更高、峰形也更加尖锐, 说明碳原子线经浓硝酸处理后断裂生成更多的 -COOH、-OH 等官能团。由此说明图 1 中循环伏安图上的氧化还原峰来源于 -OH/-COOH 的氧化还原反应, 酸处理后碳原子线电极上明显增大的电流密度归功于碳原子线上更多羟基、羧基等活性基团的电化学反应。碳原子线因其很大的比表面积, 在电极电容的性能测试中表现出很好的双电层电容; 经浓硝酸处理后的碳原子线变得粗糙, 并断裂生成更多的 -COOH、-OH 等官能团, 这不仅使其双电层电容有了小幅增加, 还产生了较大的法拉第准电容。集成了多孔结构和表面官能团双重属性的碳原子线在作为超级电容器电极材料的应用上既表现出了双电层电容

性能又表现出了法拉第准电容性能.

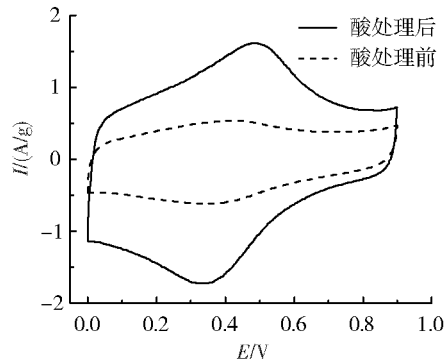


图 1 酸处理前后两碳原子线电极的循环伏安图比较(扫速为 5 mV/s)

Fig.1 Cyclic voltammograms of a treated-CAW electrode and an untreated-CAW electrode respectively, scan rate: 5 mV/s

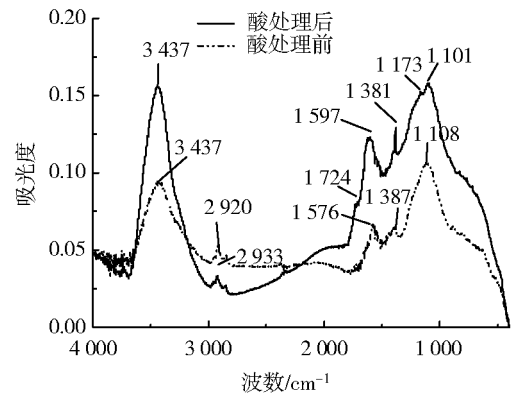


图 2 酸处理前后的碳原子线的红外谱图比较

Fig.2 FTIR spectra of CAW before and after treated with nitric acid, respectively

2.2 酸处理后碳原子线电极的电容性能研究

2.2.1 循环伏安测试

本文主要以酸处理后的碳原子线为研究对象, 考察它作为超级电容器电极材料的储能性能. 图 3 是酸处理后碳原子线电极在不同扫速下的循环伏安图, 扫速分别为 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s. 从前面的分析中, 得知该电极不仅产生双电层电容还产生了较大的法拉第准电容. 在图 3 中, 不同扫速下, 电极充电电量与放电电量的比值几乎都等于 1, 这说明了电极上氧化还原反应的可逆性非常好. 另外, 随着扫速的增大, 充放电电流也不断增大, 但形状几乎相同, 说明电极的电化学稳定性很好, 这也正是循环伏安行为的典型特征.

2.2.2 恒流充放电测试

恒流充放电法是测试电极电容数值的常用方法之一. 可根据 $C = I \cdot \Delta t / (\Delta V \cdot m)^{[14]}$ 来计算, 其中 C 为电极的比电容, I 为放电电流密度, Δt 指放电时间, ΔV 指此段时间内的电压降, m 为电极上活性物质的质量. 图 4 显示了碳原子线电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线, 电位范围在 0~ 0.9 V (vs SCE), 电流密度变化范围为 0.2 A/g 至 1 A/g. 从图中可看出, 同一电流密度下的充电和放电时间非常接近, 充放电效率可达到 99%, 说明了电极上的电化学反应具有很好的可逆性. 当放电电流密度为 0.2 A/g 时, 电极的比电容可达 256 F/g. 该数值与文献报道的多孔碳材料^[9-11]相比有一定的优越性. 在探索碳材料低成本高储能的研究道路上, 新型碳原子线在作为超级电容器电极材料的应用上有潜在的价值.

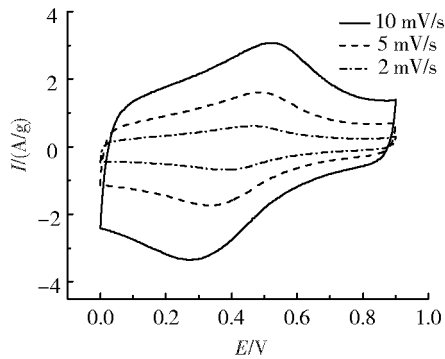


图 3 酸处理后碳原子线电极在不同扫速下的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of a treated-CAW electrode at different scan rate

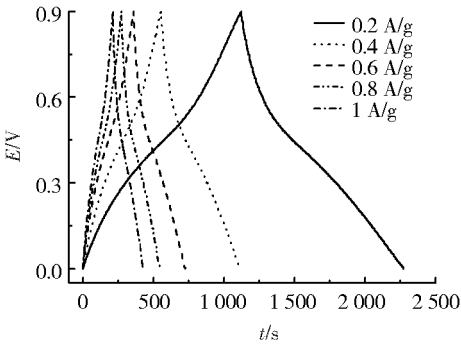


图 4 酸处理后碳原子线电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线图

Fig.4 The galvanostatic charge/discharge spectra of a treated-CAW electrode at different discharge current density

为了更好的理解电极的电容与放电电流密度之间的关系, 根据图 4 绘出了碳原子线电极的比电容随不同放电电流密度的变化曲线图, 如图 5 所示. 随着放电电流密度的增加, 电极的比电容逐渐的降低, 当电流密度从 0.2 A/g 升至 1 A/g 时, 电极的比容量从 256 F/g 降至 236 F/g, 仅下降了 8%. 在大电流密度下,

在较短时间内, 离子或质子来不及进入孔隙内部, 只与表面电极材料产生作用, 使得活性物质的利用率降低, 比容量下降. 仅仅 8% 的下降比例说明了该电极在大电流放电密度下, 仍具有较高的电容保持率.

2. 2. 3 交流阻抗测试

电容值的另一种计算方法为交流阻抗法. 电极的电容值受频率的影响很大, 尤其对于多孔电极, 在高频区几乎没有电流流向孔的深处, 导致电极的电容和电阻值均偏小, 所以我们通过低频区的交流阻抗值来计算电极的电容值. 根据公式 $C = -1/(2\pi fZ_{im})^{[15]}$, 其中 f 为施加的频率, Z_{im} 为该频率下阻抗的虚部值. 图 6 是酸处理后碳原子线电极在 0.425 V 电位下的交流阻抗图, 由图可见, 低频区的曲线与实轴接近于垂直, 进一步说明了它良好的电容性能. 当 $f = 0.01\text{ Hz}$ 时, 电极的比电容达到 284 F/g 与恒流放电法算出的数值 (256 F/g) 基本吻合. 高频区的曲线与 Z_r 轴相交, 即得电极的等效串联电阻 (ESR), 从图 6 中看出, 约 1.6 Ω . 此串联电阻主要来源于电解液中的离子传导和电极上的电子传导电阻. 另外, 交流阻抗图谱的高频区并无明显的半圆, 说明了电极表面的氧化还原反应进行得很快, 电极与电流收集器上的接触电阻也很小. 对于电极来说, ESR 越小, 电极在充放电循环中的能量损耗越小. 同时, 发现工作电极在不同电位下的交流阻抗图谱有一定的差异, 主要体现在低频区阻抗的虚部值上, 即电容值发生了变化. 图 7 是酸处理后碳原子线电极在不同电位下算出的低频电容随平衡电位的变化图. 电极的比电容在 0.425 V 电位下达到最大值, 该电位与图 3 中低扫速的循环伏安图中的氧化峰电位相对应.

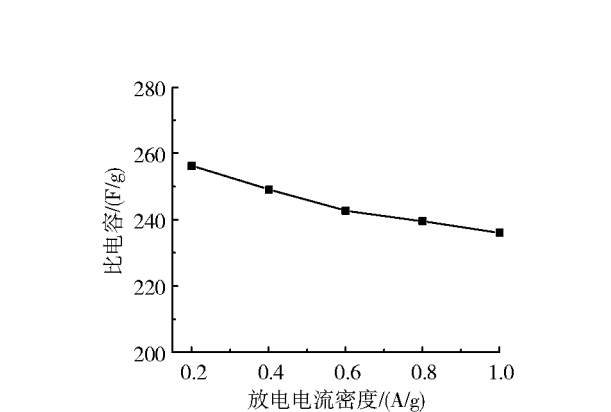


图 5 酸处理后碳原子线电极的比电容随着放电电流密度的变化图
Fig.5 The specific capacitance of a treated-CAW electrode as a function of discharge current density

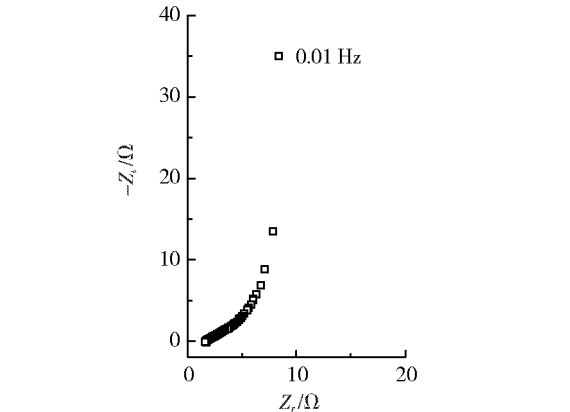


图 6 酸处理后碳原子线电极在 0.425 V 电位下的交流阻抗图
Fig.6 An AC impedance spectrum of a treated-CAW electrode recorded at 0.425 V vs. SCE

2. 3 酸处理后碳原子线电极的循环稳定性

电极的循环稳定性是电容器性能的重要指标, 为了研究电极的稳定性, 我们对酸处理后的碳原子线电极做了 6 800 个恒流充放电实验. 图 8 是碳原子线电极在 5 mol/L H_2SO_4 水溶液中不同循环次数的充放电曲线比较, 充放电电流密度为 1 A/g 发现电极在循环了 6 800 圈后, 充放电性能依然很好, 只是容量有一点降低, 比电容值由 236 F/g 降至 203 F/g (电流密度为 1 A/g), 仅损失了 13%. 这说明了我们的碳原子线化学性质非常稳定, 电极在经过长时间的充放电循环后仍显示了极好的可逆性. 电容的极少量降低可能是由于电极在溶液中长时间浸泡, 表面的活性物质部分脱落所致, 相信可以通过改善电极制备工艺的方法来进一步减少这一损失.

3 结论

碳原子线是以天然高分子淀粉为固态碳源、Fe 为催化剂, 在高温下热解而得. 所得碳原子线经浓硝酸处理后, 表面变得粗糙, 并断裂生成更多的 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 等官能团, 这不仅使其电极的双电层电容有了小幅增加, 还产生了较大的法拉第准电容. 实验结果表明, 酸处理后的碳原子线电极在 5 mol/L H_2SO_4 水溶液中, 在 0.2 A/g 的放电电流密度下, 比电容高达 256 F/g 等效串联电阻仅 1.6 欧姆; 在恒流充放电 6 800 圈后, 充放电性能依然很好, 容量仅损失了 13%, 表现出了较好的循环稳定性. 集成了多孔结构和表面官能团双重属性的碳原子线具有制备方法简单、价格便宜、电极的比电容高及循环稳定性好等优点,

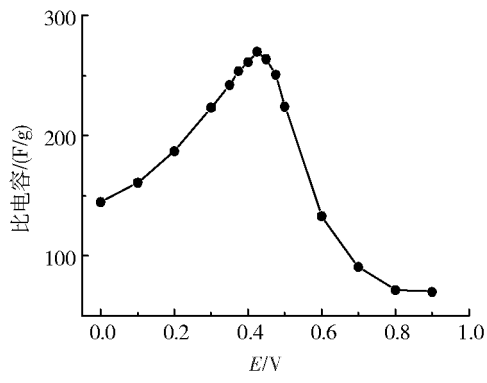


图 7 从交流阻抗图中算出的低频电容随着平衡电位 (0~0.9 V) 的变化图

Fig.7 The capacitance calculated from the low frequency on AC impedance spectra of a treated-CAW electrode as a function of the equilibrium potential (0~0.9 V) on the working electrode

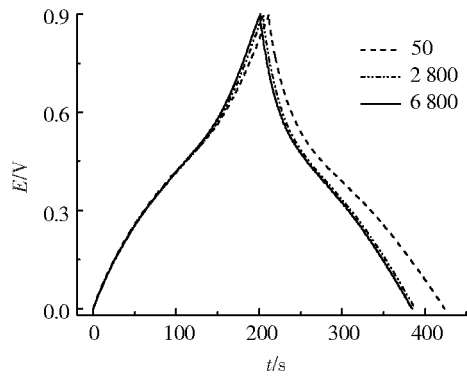


图 8 酸处理后碳原子线电极在 5 mol/L 硫酸水溶液中不同循环次数的恒流充放电图 (电流密度为 1 A/g)

Fig.8 The galvanostatic charge/discharge spectra of a treated-CAW electrode recorded at different cycling numbers, current density 1 A/g

与目前超级电容器使用的多孔碳材料相比具有一定的优越性, 可以为超级电容器电极材料的发展提供一条简便易行的可实用化的工业途径.

[参考文献]

[1] Miller J R, Burke A F. Electrochemical capacitors challenges and opportunities for real-world applications[J]. Interface 2008, 17(1): 53-57.

[2] Naoi K, Simon P. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors[J]. Interface, 2008, 17(1): 34-37.

[3] Chen Q L, Xue K H, Shen W, et al Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors[J]. Electrochim Acta 2004, 49(24): 4 157-4 161.

[4] Kim Y J, Jang I Y, Endo M. Carbon materials for supercapacitors[J]. Carbon, 2009, 47(5): 1 412-1 413.

[5] Daniel B, Thierry B, Jeffrey W. Manganese oxides battery materials make the leap to electrochemical capacitors[J]. Interface, 2008, 17(1): 49-52.

[6] 陈洁, 黄可龙, 刘素琴. 球形纳米 Fe_3O_4 的制备及超级电容性能研究 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 621-626.

[7] Wang Q, Li J L, Gao F, et al Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors[J]. Carbon, 2009, 47(1): 353-354.

[8] Wang Y G, Li H Q, Xia Y Y. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance[J]. Adv Mat 2006, 18(19): 2 619-2 623.

[9] Burke A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors[J]. Electrochim Acta 2007, 53(3): 1 083-1 091.

[10] Raymundo-Pinero E, Leroix F, Beguin F. A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer[J]. Adv Mat 2006, 18(14): 1 877-1 882.

[11] Olivares-Marín M, Fernández J A, Lázaro M J et al Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors[J]. Mater Chem Phys 2009, 114(1): 323-327.

[12] Xue K H, Tao F F, Shen W, et al Linear carbon allotrope-carbon atom wires prepared by pyrolysis of starch[J]. Chem Phys Lett 2004, 385(5/6): 477-480.

[13] 薛宽宏, 何春健, 陈巧玲, 等. 碳原子线以及固态碳源热解制备碳纳米管和碳原子线的方法: 中国, ZL02 1 24517. 7 [P]. 2007-01-10.

[14] Lin C, Ritter J A, Popov B N. Development of carbon-metal oxide supercapacitors from sol-gel derived carbon-ruthenium xerogels[J]. J Electrochem Soc 1999, 146(9): 3 155-3 160.

[15] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochim Acta 2000, 45(15/16): 2 483-2 498.

[责任编辑: 顾晓天]