

# 高表面活性炭电极的制备及其在 双电层电容器中的应用

徐文东 陈进富 李术元

(石油大学重质油国家重点实验室,北京 102200)

**摘要:**综述了高表面活性炭电极的原料制备、电极成型及修饰技术的研究进展,论述了双电层电容器电化学性能的影响因素,提出了提高双电层电容器电化学性能的方法,主要包括修饰和改善高表面活性炭的微观结构、改进电极成型工艺技术和电极的预处理方式等。并建议根据实际应用过程中双电层电容器的等效电路和 Gouy-Chapman-Stern (GCS)模型理论,计算出高表面活性炭电极表面上的电解质的分布形态,以此作为研究双电层电容器的微观结构和吸附储电机理的突破点,为高表面活性炭电极用于双电层电容器的进一步发展提供理论指导。

**关键词:**高表面活性炭;电极;双电层电容器;活化;成型;修饰

中图分类号:TQ424.1;TM53

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0055-04

## Preparation of high surface area active carbon electrode and its application in electric double layer capacitor

XU Wen-dong, CHEN Jin-fu, LI Shu-yuan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102200, China)

**Abstract:** The advances in preparation of materials, molding and polishing for active carbon electrode with high surface area are summarized. The impacts on electrochemical performance of the electric double-layer capacitor are discussed. The methods of improving the electrochemical performance are posed, which include polishing and improving the microstructure of high surface area active carbon, making better the electrode molding technique and its pretreatment and so on. And it is advanced to calculate the electrolyte distribution on the surface of electrode through the equivalent circuit and Gouy-Chapman-Stern(GCS) model. Thus it may make a breakthrough for research of microstructure of electrode and mechanism of adsorptive storage electric energy, which would provide theoretical guide for further research of high surface area active carbon electrode used for electric double-layer capacitor.

**Key words:** high surface area active carbon; electrode; electric double layer capacitor; activation; molding; polishing

双电层电容器是通过静电引力在电极/溶液界面间产生的双电层来储存电荷,由于接触界面的两平行电极板间的距离与分子直径差不多,又称微分电容器。其静电容量是同体积普通电容器的  $10^5 \sim 10^6$  倍<sup>[1]</sup>。与二次电池相比,它具有容量大、充放电速度快、循环寿命长、功率密度高及价格低廉等优点,可以广泛应用于电力、铁路、交通、医疗、军工、通信等众多领域。开发具有比表面积大、孔径分布窄、导电性好、化学稳定性高等优点的电极材料,成为制备双电层电容器的技术关键之一。

高表面活性炭作为一种新型炭材料,具有发达的微孔和巨大的比表面积,其中微孔孔容占总孔容的 90% 以上<sup>[2-3]</sup>。在溶液中可以吸附 KOH、NaOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等电解质分子来形成双电层储存电能。近年

来,石油大学(北京)、中国科学院山西煤炭化学研究所、湖南大学等单位相继开展了高表面炭电极制备技术的研究,所制备的双电层电容器的比电容为 50~70 F/g。如果按照双电层的电容量约为  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 计<sup>[4]</sup>,根据理论推测,比表面积为  $1\ 000 \text{ m}^2/\text{g}$  的电极的比电容可达 200 F/g。

## 1 高表面炭质电极制备技术

高表面活性炭电极的制备过程包括活性炭原料的制备和筛选、电极成型、电极修饰等,其中原料制备和筛选是最关键的技术环节。

### 1.1 炭质电极的原料制备及其结构特点

文献[2-3,5]报道了一种高表面活性炭制备工艺及其影响因素,根据各影响因素和工艺条件,表 1

收稿日期:2004-03-02;修回日期:2004-05-14

基金来源:重质油加工国家重点实验室开放基金资助项目(2003-08)

作者简介:徐文东(1972-),男,博士生;陈进富(1964-),男,博士,副教授,主要从事环境工程及高表面活性炭材料方面的研究,通讯联系人,010-89733637, cjf64@vip.sina.com。

介绍了国内外部分电极原料制备工艺及其微观结构,并列出了相应的比电容。由表 1 可知:电极原料可由石油焦、煤焦、苯酚树脂、纳米碳管等炭材料,通

过 KOH 或 K 等活化剂在 700~900℃ 下活化 1.2~2 h,其活化质量比为 1~5,所制备活性炭的 BET 比表面积( $S_{\text{BET}}$ )为 50~2 590  $\text{m}^2/\text{g}$ ,静电容量为 50~105  $\text{F}/\text{g}$ 。

表 1 活性炭电极的原料制备及其微观结构统计表

原材料	活化剂	活化质量比	活化温度/ ℃	活化时间/ h	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	静电容量		备注	文献
								$\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$		
活性炭	KOH	2~3	820	1.7	1505	1.02		54			[6]
石油焦	KOH	2	800	2.0	344			27	800℃ 炭化 5 h		[7]
煤焦	KOH	1	750	1.2	50			35	900℃ 炭化 3 h		[7]
苯酚树脂	KOH	2	900	2.0	705			22	1600℃ 炭化 24 h		[7]
沥青	KOH	2	800	2.0	412			29	800℃ 炭化 2 h		[7]
煤焦	K	1	800	2.0	52			31	900℃ 炭化 3 h		[7]
纳米碳管	KOH	4	850		511	0.91	8.16	50			[8]
酚醛树脂	KOH	1~3	700	2.0	1902	0.93	1.96	105			[9]
无烟煤	KOH	5	750	1.5				63			[10]
石油焦	KOH	4	800	1.5	2590	1.03		60			[11]

## 1.2 成型工艺与电极修饰

型炭的体积由大孔及过渡孔、吸附剂骨架、微孔、吸附剂颗粒间空隙的体积构成,其中前 3 种体积的相对数值是由活化工艺条件决定的,后一种则由其成型工艺条件决定,其容积可达到总体积的 30% 以上。成型的主要目的就是通过减小颗粒间空隙体积的方式,提高单位体积内的微孔体积。

活性炭成型技术一般分为粘接剂的筛选、粉体成型和型炭活化等 3 个环节,其中粘接剂的筛选是此技术的核心部分,是型炭用途和效果的直接影响因素。粘接剂的性能直接影响型炭的用途和效果,所以国内外许多单位都致力于开发各种性能的粘接

剂。其中有机粘接剂以其高黏度、高强度、低投剂量、低惰性、多功能性以及可能的造孔功能而在活性炭粘接成型中得到广泛的应用,主要包括聚烯醇类、树脂类、羧醛类和纤维类等长链高分子的黏性物质。

但由于上述粘接剂本身的导电性能很低,影响了其在电化学领域中的应用。目前用于双电层电容器电极材料的粘接剂主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二乙烯氟(PVdF)等。由于 PTFE 在成型过程中可以部分纤维化,形成空间网状结构,并具有一定导电能力,能降低电极电阻<sup>[12]</sup>,因此是较好的电极材料粘接剂。表 2 简要介绍了目前国内外各研究单位制备活性炭电极的成型工艺。

表 2 活性炭电极制备方法

原料	比电容		粘接剂		添加剂		成型条件		电极厚 度/mm	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	备注	文献
	$\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$	名称	质量分数/%	名称	质量分数/%	压力/MPa	温度/℃					
活性炭	10.7		PTFE	10	炭黑	10	0.2~30	80	0.12	1500	0.94	加入酸	[12]
活性炭	15		PTFE	10	炭黑	20				1505	1.02	加 1 mL 甲醇	[6]
石油焦	27		PTFE	8	炭黑	8			0.5				[7]
活性炭	115		PTFE	5					0.6	2315	1.63		[13]
活化纳米碳管	50		PVdF	10	炭黑	10							[14]
树脂	105		PVdF	20					0.1	1902	0.93		[9]
活性炭			PVdF	20					0.1	1778	1.13	苯胺表面修饰	[15]
无烟煤	63		PTFE	8					0.5				[10]
石油焦	60		PTFE	10	石墨	20			0.6	2590	1.03		[11]

从表2的成型工艺条件可以看出,采用PTFE作粘接剂时需要热成型,还要添加炭黑、石墨等导电物质,增强电极的导电性能。另外电极厚度应该在保证强度的基础上尽量薄,以降低电极电阻和电解质的传质阻力。

## 2 双电层电容器的电化学性能及影响因素

### 2.1 双电层电容的构成及电化学性能

组成双电层电容器的部件除了活性炭电极外还有电解液、隔离膜和集流器等。电解液包括有机溶液和无机溶液,有机溶液的阴离子主要有 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ ,阳离子有 $\text{NH}_4^+$ 、四乙基铵离子( $\text{TEA}^+$ )、四丁基铵离子( $\text{TBA}^+$ )、甲基三乙基铵离子( $\text{TEMA}^+$ )等,此外还有丙烯酸盐、乙烯酸盐等<sup>[7]</sup>。无机电解液主要包括 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[16]</sup>和 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等。有机

溶液要求不能含有水分,耐压能力高,安全性能差。使用无机溶液则安全性高,但充电电压较低,不能超过电解质水溶液的电解电压,一般为0.8~1.5 V。

隔离膜的选择材料范围很广,目前应用较多的主要有滤纸、聚丙烯膜和聚乙烯膜等,其特点是绝缘性能较好,具有一定的孔隙度。集流器一般使用电阻率低、延展性能好、化学稳定性高的金属薄膜。在不同电解液环境下,可以选择铝箔、镍箔、钢片及铂丝等。

双电层电容器评价指标主要包括静容量、比能量、比功率,其次还有冲放电速度、漏电量、使用寿命等。表3总结了国内外一些研究单位研制的双电层电容器的相关参数和性能。从表中数据可以看出,由活性炭电极所组成的双电层电容器的静容量较大,比电容为10~40  $\text{F}/\text{cm}^3$ 或50~120  $\text{F}/\text{g}$ ,电极厚度为0.1~0.6 mm。

表3 活性炭电极的双电层电容器性能

原料	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	比电容		电极厚度/mm	电解液		隔离膜	备注	文献
		$\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$		名称	浓度或质量分数			
活性炭	1500	10.7		0.12					[12]
活性炭	1505	15			丙烯酸盐	0.5 mol/L		溶剂为四氟四乙铵	[6]
石油焦	344	27						4 V, 5 mA	[7]
煤焦	50	35						4 V, 5 mA	[7]
苯酚树脂	22	22						4 V, 5 mA	[7]
沥青	412	28.5						4 V, 5 mA	[7]
活性炭	1937		115	0.20	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{SO}_3$	1.7 mol/L		溶剂为乙酰胺	[13]
纳米碳管	511		50		$\text{LiClO}_4$	1.0 mol/L			[14]
树脂	1902		105	0.10	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.0 mol/L	滤纸		[9]
无烟煤			63	0.50	$\text{KOH}$	30%	聚丙烯膜		[10]
石油焦	2590		60	0.60	$\text{KOH}$	30%	聚丙烯膜		[11]

### 2.2 双电层电容器性能影响因素

影响双电层电容器性能的因素很多,主要包括电极微观结构和性能、电解液性质及冲放电实验条件等,其中电极微观结构和性能是影响双电层电容器性能的关键因素,主要有比表面积、孔径、电导率等指标。一般而言,当电解质溶液的种类及其浓度一定时,电极材料的比表面积越大,电容量也越大。有关孔径的影响,古可隆等<sup>[1]</sup>研究发现,为了吸附特定的电解质,其最可几孔径约为2.0~5.0 nm。日本松下电器产业株式会社(Matsushita Electric Industrial Co. Ltd)<sup>[6]</sup>认为对静容量有贡献的孔大都分布在

2.0~6.0 nm,但通过研究孔分布与储存能量密度的相关效应时发现,最有利于提高储存能量密度的孔径分布是1.2~4.0 nm。

另外,活性炭表面上的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{COOH}$ 等多种含氧官能团,可以有效地修饰微孔性质,提高微孔的吸附能力,在宏观上提高吸附量,提高表观比表面积。同时石墨微晶结构和诸多含氧官能团都具有一定的导电能力,降低了电极等效串联电阻<sup>[1]</sup>。

电极微观结构和性能主要由电极材料制备工艺和电极成型技术2个环节决定的。高表面活性炭制

备工艺对电容量的影响因素主要包括活化比、活化温度和活化时间,通过实验研究发现这 3 个条件对电容量的影响程度不同,其中活化比最大,活化温度最小,活化时间居中<sup>[10]</sup>。改变电极材料制备的工艺参数和优化孔径分布,可以有效降低电极等效电阻<sup>[17]</sup>。

电极成型工艺主要影响电极的导电性、密度和孔容等性质。电极导电性能越好,则冲放电速度越快,故一般选用炭黑、石墨等导电物质作为添加剂,达到增强电极导电性的目的。电极中粘接剂含量越高,电极密度越大,单位体积比电容越大。但随着粘接剂含量的增加,电极比表面积和孔容减小,单位体积比电容也相应减小,所以在粘接剂含量由低到高的变化过程中,单位体积比电容应存在最大值。

另外,对于双电层电容器,当电流增加时,其容量密度会大幅降低;当电流降低时,会恢复其容量。但当冲入大电流的交流电时,这种机动性降低,过程混乱,容量不能恢复<sup>[6]</sup>。何月德等<sup>[10]</sup>通过把电极以 80、160、320、640、1 280 mA/g 的电流控流冲放电时发现,随放电电流增大,放电电容衰减较小。

### 3 存在问题及解决措施

高比表面积电极原材料的制备技术、电极成型技术及性能评价等方面,目前尚存在的问题及其相应的解决措施如下:

(1)目前开发的双电层电容器的静电容量都比理论值小许多,其提高方式有以下 2 种:一方面通过修饰和改善高表面活性炭的微观结构,提高有利于吸附和导电的含氧官能团含量。另一方面改进电极成型和修饰技术,通过筛选和开发粘接剂和添加剂制备导电性、密度和孔容优良的电极。

(2)实际应用的双电层电容器的冲放电时间都较长,没有充分发挥双电层电容器冲放电速度快的特点。改进电极的预处理方式或者筛选电解液等,都可以使问题得以缓解,同时也能降低双电层电容器的性能损耗,延长其使用寿命。

笔者认为今后的研究方向为:通过对电导率、冲放电速度、静电容量等双电层电容器电化学性能的模拟、回归,计算实际应用过程中双电层电容器的等效电路。采用 X 射线衍射(XRD)、光电子能谱

(XPS)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法测定测试电极的微观结构和表面特征,协同电导率、冲放电速度、静电容量等双电层电容器的电化学性能数据,根据 GCS(Gouy-Chapman-Stern)双电层模型理论,计算出高表面活性炭电极表面上的电解质的分布形态,进一步了解其微观结构和吸附储电机理,为高比表面积活性炭电极用于双电层电容器的发展奠定理论基础。结合电极制备技术,可以推测提高其电化学性能的工艺条件,为今后改进电极的制备工艺提供理论指导。

### 参考文献

- [1] 吉可隆,顾瑞生,张天健,等.[J].林产化学与工业,1999,19(2): 27-30.
- [2] 翟梅.高效天然气炭质吸附剂的制备及其性能评价[D].北京:石油大学,2001.
- [3] 陈进富,翟梅,徐文东.[J].天然气工业,2002,22(4):95-98.
- [4] 陆兆镔.电极过程原理和应用[M].北京:高等教育出版社,1992.30-38.
- [5] 李兴存,陈进富,徐文东,等.[J].现代化工,2002,22(4):14-17.
- [6] Matsushita Electric Industrial Co Ltd. Activated carbon for use in electric double layer capacity and method of producing the same[P]. EP 1094478A2, 2001-04-25.
- [7] NGK Insulators Ltd, Jeol Ltd, Okamura Laboratory Inc. Electric double layer capacity and method of producing the same[P]. EP 0984471A2, 2000-03-08.
- [8] 陈进富,陆绍信.[J].天然气化工,1999,19(4):81-84.
- [9] Teng Hsisheng, Chang Yao-jen, Hsieh Chien-to. [J]. Carbon, 2001, 39(13):1981-1987.
- [10] 何月德,刘洪波,张红波,等.[J].炭素技术,2002,123(6):1-5.
- [11] 孟庆函,李宝华,李开喜,等.[J].煤炭转化,2001,24(4):75-79.
- [12] Asahi Glass Co Ltd. Electrode for an electric double layer capacitor and process for producing it[P]. EP 0933791A1, 1999-08-04.
- [13] Gamby J, Taberna P L, Simon P, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101(1):109-116.
- [14] Jiang Q, Qu M Z, Zhou G M, et al. [J]. Materials Letters, 2002, 57: 988-991.
- [15] Chen Wei-chih, Wen Ten-chin, Teng Hsisheng. [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(6):641-649.
- [16] Westvaco Corporation. High power density carbon for use in double layer energy storage devices[P]. US 6043183, 2000-03-28.
- [17] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavi F. [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(3-4):493-498. ■