

超级电容器活性炭电极循环伏安特性

张光宇, 徐 芮, 赵鹏飞, 杨 哲, 李 闯,
吕胤霖, 陈玉娟, 朱大福, 杨昕瑞
(哈尔滨理工大学 应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 针对活性炭电极超级电容器性能偏低的问题, 依据双电层电容器工作原理, 以活性炭、乙炔黑、质量分数为 15% 的聚四氟乙烯、异丙醇为原料, 采用粉末压片技术, 制备了活性炭质量分数分别为 60%、65%、70%、75% 和 80% 的超级电容器电极材料。通过扫描速率分别为 5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s、50 mV/s、100 mV/s 和 200 mV/s 的循环伏安测试, 分析了活性炭电极的比电容、比能量和比功率。结果表明, 当活性炭质量分数为 70%、扫描速率为 5 mV/s 时, 比电容为 189.3 F/g, 比能量为 26.3 W·h/kg; 当活性炭质量分数为 70%、扫描速率为 20 mV/s 时, 比功率为 916.6 W/kg。确定了电极材料中活性炭的最优配比为 70%, 为基于活性炭电极的超级电容器制备提供了重要参考。

关键词: 超级电容器; 活性炭; 循环伏安

DOI: 10.15938/j.jhust.2018.01.026

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1007-2683(2018)01-0143-05

Electrochemical Cyclicvoltammetry of Activated Carbon Electrodes for Supercapacitors

ZHANG Guang-Yu, XU Rui, ZHAO Peng-fei, YANG Zhe, LI Chuang,
LÜ Yin-lin, CHEN Yu-juan, ZHU Da-fu, YANG Xin-rui
(School of Applied Sciences, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: For the problem of lower performance of supercapacitors based on activated carbon, according to a working principle of an electric double layer capacitor, activated carbon electrodes with mass fractions of 60%, 65%, 70%, 75% and 80% were prepared by a powder compression technology. Activated carbon, acetylene black, PTFE with the mass fraction of 15% and isopropanol were used as raw materials. The specific capacitance, the specific energy and the specific power of the activated carbon electrodes were analyzed through cyclic voltammetry tests with scanning rates at 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s and 200 mV/s. The results show that the specific capacitance is 189.3 F/g and the specific energy is 26.3 W·h/kg when the mass fraction of activated carbon is 70% and the scanning rate is 5 mV/s. The specific power is 916.6 W/kg when the mass fraction of activated carbon is 70% and the scanning rate is 20 mV/s. This study confirms the optimal ratio of the mass fraction of activated carbon is 70%, providing an important reference for preparation of supercapacitors based on activated carbon electrodes.

Keywords: supercapacitor; activated carbon; cyclic voltammetry

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(201510214050)。

作者简介: 徐 芮(1991—), 女, 硕士研究生;

赵鹏飞(1990—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张光宇(1971—), 男, 博士, 教授, E-mail: guangyuzhang@163.com.

0 引言

超级电容器,又称为电化学电容器或超大容量电容器,是一种介于电池与普通电容之间兼备二者特点的新型储能器件^[1-4]。其具有能量密度高、充放电速度快、循环寿命长、使用温度范围宽、免维护和经济环保等优点^[5-8],在数字通信、电动汽车和高性能电源等领域具有广阔的应用前景。

目前,研究主要集中在 Faraday 赝电容器和双电层电容器两种类型^[9-10]。前者采用过渡金属氧化物或导电聚合物做电极材料,在电极表面或体相中的二维或三维空间,电极活性物质进行欠电位沉积,发生高度可逆的化学吸附脱附或氧化还原反应,产生与电极充电电位有关的电容^[11-12]。后者采用高比表面积炭电极材料,利用电极电解液界面扩散双电层来存储能量^[13-15]。在双电层电容器中,炭电极材料主要有活性炭、活性碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、介孔炭、石墨、石墨烯、碳化物衍生碳和纳米门炭等^[16-18]。其中,活性炭由于具有丰富孔隙结构、巨大比表面积、吸附能力强、化学稳定性好、易加工、来源丰富、价格低廉和环境友好等特点,成为超级电容器最早使用的炭电极材料^[19-20]。由于现有活性炭基超级电容器整体性能偏低,未能在新能源市场中得到大面积推广和应用。因此,要实现超级电容器真正实用化,有必要对活性炭电极材料的制备工艺进行优化。

本文制备了不同质量分数的活性炭电极材料,采用 KCl 电解液和三电极体系进行了循环伏安测试,优化了工艺参数和电化学性能。

1 活性炭电极的制备与表征

1.1 原料与试剂

制备活性炭电极材料时所使用的原料如表 1 所示。

表 1 制备样品时所使用的原料

材料名称	产地
活性炭粉	深圳益环炭素有限公司
乙炔黑	深圳锐铭祥
质量分数 15% 的聚四氟乙烯乳液	新乡市和略利达电源材料有限公司
异丙醇	美国 Nalgene 实验耗材
2 mol/L 的 KCl 电解液	深圳新宙邦科技有限公司

1.2 活性炭电极材料的制备

活性炭电极材料的制备过程如下:

1) 将活性炭、乙炔黑、质量分数为 15% 的 PTFE 乳液以不同质量比: ①60:30:10, ②65:25:10, ③70:20:10, ④75:15:10, ⑤80:10:10 放置于球磨机中,球磨 20 min 后,加入适量异丙醇再球磨 20 min,球磨至混合物成半干状态。

2) 将混合物用粉末压片机以 4 MPa 的压力压制成电极薄片,压制时间为 10 min。

3) 将压制成型的电极薄片置于真空干燥箱内,80℃ 下保温 6 h。

4) 将干燥后的电极薄片裁成相应大小的矩形,称重后放入稀硫酸中酸化 8 h,再放入 2 mol/L 的 KCl 电解质溶液中浸泡 12 h,制备出活性炭电极材料。

电极材料的制备工艺流程如图 1 所示。

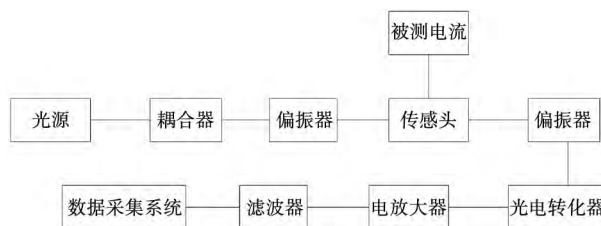


图 1 电极制备工艺框图

1.3 活性炭电极材料的表征

采用 SGO-200HRX 型(深圳深视光谷光学仪器有限公司)扫描电子显微镜(SEM)表征电极材料的表面形貌。

图 2 为五种不同质量比的电极材料样品图片,由(a)至(e)活性炭质量分数依次为 65%、70%、75%、80% 和 85%。

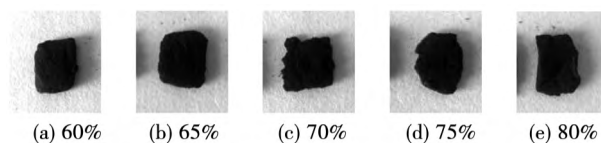


图 2 不同活性炭质量分数的样品图片

图 3 为质量分数为 70% 的活性炭电极材料在 2000 倍率下的 SEM 照片。如图所示,乙炔黑和活性炭均匀分散在一起,呈网格结构,增强活性炭的导电性,活性炭自身也拥有大量细小的孔隙,有利于电解质溶液的浸润,提高电极材料的利用率。

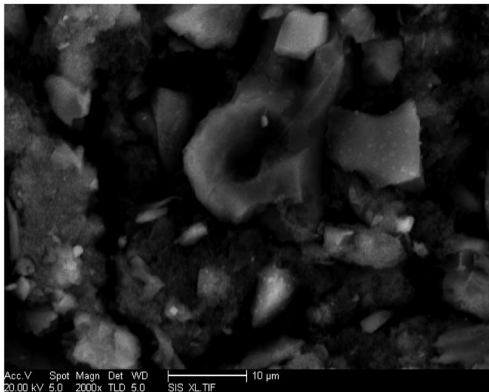


图 3 2 000 倍率下的活性炭电极的 SEM 照片

2 循环伏安特性分析

采用 CHI600E(上海辰华仪器有限公司) 电化学工作站分析电极材料的循环伏安性能。电化学工作站为三电极体系, 电位范围为 0 ~ 1 V, 铂丝为对电极, 饱和甘汞为参比电极, 所制薄片电极作为工作电极进行循环伏安测试。

图 4 为活性炭质量分数为 70% 时, 不同扫描速率下的循环伏安曲线, 工作电位为 0 ~ 1 V。如图所示, 活性炭电极材料的循环伏安曲线基本呈现对称的矩形曲线, 表明该电容器具备良好的双电层电容特性, 循环伏安曲线没有氧化还原峰, 说明双电层电容完全提供电极的容量。扫描速率越小, 图形越接近矩形, 电极片的循环伏安特性越好。所以当扫描速率为 5 mV/s 时, 电极片的循环伏安特性最好。

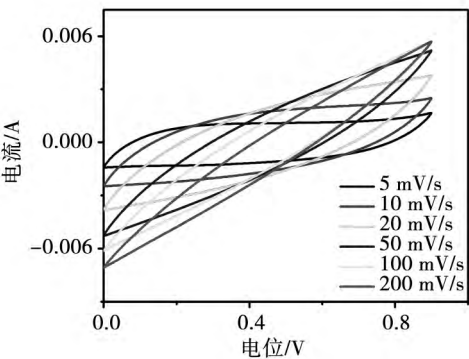


图 4 活性炭质量分数为 70% 时, 不同扫描速率的循环伏安曲线

图 5 为不同活性炭质量分数下的比电容曲线, 扫描速率为 5、10、20、50、100、200 mV/s。如图所示, 随着扫描速率的增加, 电极片的比电容逐渐降

低。从五条曲线的总体趋势来看, 当扫描速率为 5 mV/s 时, 活性炭质量分数为 70% 时, 超级电容器电极片的比电容最大。表 2 为活性炭质量分数为 70% 时不同扫描速率下比电容值, 由表 2 可知, 比电容的最大值可达到 189.3 F/g。

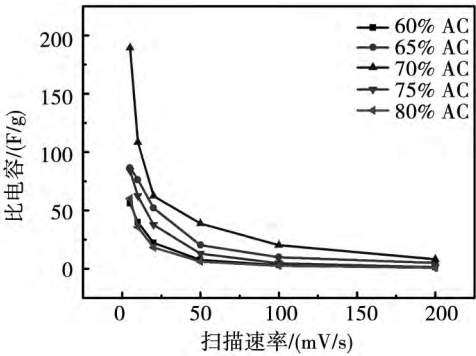


图 5 不同活性炭质量分数下的比电容曲线

表 2 活性炭质量分数为 70% 时不同扫描速率下比电容值

扫描速率 /(mV/s)	比电容 /(F/g)
5	189.3
10	108.4
20	62.3
50	38.8
100	20.4
200	8.2

图 6 为不同活性炭质量分数下的比能量曲线, 扫描速率为 5、10、20、50、100、200 mV/s。如图所示, 随着扫描速率的增加, 电极片的比能量逐渐降低。从五条曲线的总体趋势来看, 当扫描速率为 5 mV/s 时, 活性炭质量分数为 70% 时, 超级电容器电极片的比能量最大。表 3 为活性炭质量分数为 70% 时不同扫描速率下比能量值, 由表 3 可知, 比能量的最大值可达到 26.3 W·h/kg。

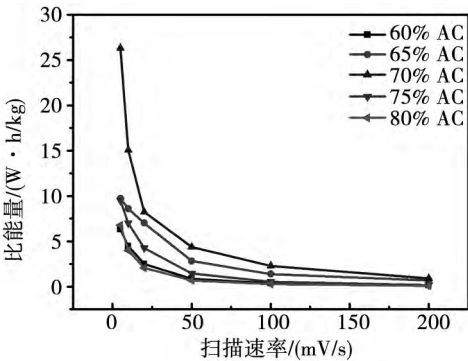


图 6 不同活性炭质量分数下的比能量曲线

表 3 活性炭质量分数为 70 % 时不同扫描速率下比能量值

扫描速率 / (mV / s)	比能量 / (W · h / kg)
5	26.3
10	15.1
20	8.7
50	5.4
100	2.8
200	1.1

图 7 为不同活性炭质量分数下的比功率曲线,扫描速率为 5、10、20、50、100、200 mV/s。如图所示,随着扫描速率的增加,电极片的比功率先增加后降低。从五条曲线的总体趋势来看,当扫描速率为 20 mV/s,活性炭质量分数为 70% 时,超级电容器电极片的比功率最大。表 4 为活性炭质量分数为 70% 时不同扫描速率下比功率值,由表 4 可知,比功率的最大值可达到 916.6 W/kg。

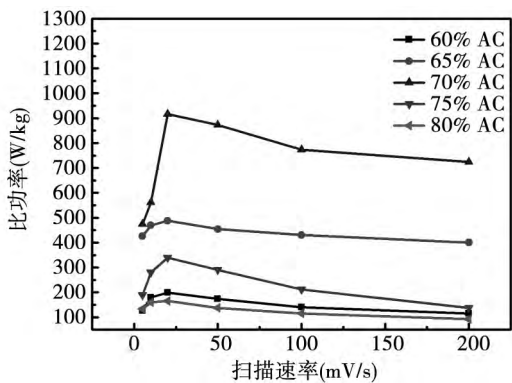


图 7 不同活性炭质量分数下的比功率曲线

表 4 活性炭质量分数为 70 % 时不同扫描速率下比功率值

扫描速率 / (mV / s)	比功率 / (W / kg)
5	473.7
10	560.8
20	916.6
50	873.5
100	773.0
200	724.6

合理的孔径分布对活性炭电极的性能产生重要的影响。由上述分析可知,当活性炭质量分数为 70% 时,活性炭电极的比电容、比能量和比功率均达到最大值。这表明当活性炭质量分数为 70% 时,活性炭的中孔率最高,此时 KCl 电解液的离子可以自由的在孔隙中通过,进而有效的形成较多的双电层电容。因此,当活性炭质量分数为 70% 时,活性炭

电极具有较好的电化学性能。

3 结 论

本文利用粉末压片机制备了 5 种不同质量分数的活性炭电极材料,通过 SEM 和电化学工作站对其微观形貌和电化学性能进行了分析。结果表明,活性炭比表面积大,孔隙结构发达,非常适合作为超级电容器的电极材料。扫描速率越低,电极材料的循环伏安特性越好,当扫描速率为 5 mV/s,电极材料质量分数为 70% 时,比电容最大值为 189.3 F/g,比能量最大值为 26.3 W·h/kg;扫描速率为 20 mV/s,质量分数为 70% 时,比功率最大值为 916.6 W/kg。当活性炭质量分数为 70% 时,电极片的综合电化学性能最佳。

参 考 文 献:

[1] 王志涛,金恺,张林森,等. 竹基活性炭超级电容器研究进展[J]. 化工新型材料, 2015(9): 17-19.

[2] MRM Jasni,DERAMAN M,SULEMAN M, et al. Effect of Nano-scale Characteristics of Graphene on Electrochemical Performance of Activated Carbon Supercapacitor Electrodes [J]. Nanoscience and Nanotechnology Symposium, 2016, 1710: 666-669.

[3] LU Xue-feng, LI Gao-ren, TONG YX, et al. A Review of Negative Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors [J]. Science China, 2015, 11:1799-1808.

[4] ZHOU Xiao-Lin, WANG Min, et al. Supercapacitors Based on High-surface-area Graphene [J]. Science China, 2014, 2: 278-283.

[5] ELZBIETA F, QAMAR A, ABBAS Q, et al. Carbon/carbon Supercapacitors [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22: 226-240.

[6] MINATO E, TAKUMA I, EGASHIRA M, et al. Determining Water Content in Activated Carbon for Double-layer Capacitor Electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2016, 3: 1-6.

[7] SOHEILA F, FARID N. The Development Supercapacitor from Activated Carbon by Electroless Plating—A Review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 823-834.

[8] KATARZYNA L, AGNIESZKA S. The Capacitance Properties of Activated Carbon Obtained Fromchitosan as the Electrode Material for Electrochemical Capacitors [J]. Materials Letters, 2016, 173: 72-75.

[9] 李晶, 赖延清, 赵晓东, 等. 超级电容器炭电极材料制备工艺优化与性能 [J]. 材料导报, 2011, 25(8): 53-56.

[10] JANG Y, JO J, CHOI Y M, et al. Activated CarbonNanocomposite Electrodes for High Performance Supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2013, 102(15): 240-245.

[11] ZHAO Yang, LIU J, HU Y, et al. Highly Compression-Tolerant Supercapacitor Based on Polypyrrole-Mediated Graphene Foam E-

- electrodes [1]. *Advanced Materials*, 2013, 25(4): 591–565.
- [2] HSU YH, LAI CC, HO CL, et al. Preparation of Interconnected Carbon Nanofibers as Electrodes for Supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127(1): 369–376.
- [3] WANG Y, WANG C, CHENG W, et al. Dispersing WO_3 in Carbon Aerogel Makes an Outstanding Supercapacitor Electrode Material [J]. *Carbon*, 2014(69): 287–293.
- [4] AN H F, WANG Y, WANG X, et al. Polypyrrole/carbon Aerogel Composite Materials for Supercapacitor [J]. *Power Sources*, 2010, 195(19): 6964–6969.
- [5] ZHAI Y, DOU Y, ZHAO D, et al. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage [J]. *Advanced Materials*. 2011, 23(42): 4828–4850.
- [6] BHATTACHARJYA D, YU JS. et al. Activated Carbon Made From Cow Dung as Electrode Material for Electrochemical Double Layer Capacitor [J]. *J. Power Sources*, 2014, 262(15): 224–231.
- [7] JESSE S, RICHARD L. Flexible Supercapacitor Yarns with Coaxial Carbon Nanotube Network Electrodes [C] // *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 184: 34–43.
- [8] 黄博, 孙现众, 张熊, 等. 活性炭基软包装超级电容器用有机电解液 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(9): 1998–2004.
- [9] GHOSH A, Lee Y H. Carbon-Based Electrochemical Capacitors [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(3): 480–499.
- [10] MDeraman, NSM Nor, NH Basri. et al. Graphene and Activated Carbon Based Supercapacitor Electrodes [C] // *Advanced Materials Research*, 2015: 231–235.

(编辑: 王 萍)

(上接第 142 页)

- [3] DHOMPONGSA S, NANAN N. Fixed Point Theorems by Ways of Ultra-asymptotic Centers [J]. *Abstr. Appl. Anal.*, 2011: 1–21. DOI: 826851.
- [4] GARCÍA Falset J, LLORENS Fuster E, MORENO GÁLVEZ E. Fixed Point Theory for Multivalued Generalized Nonexpansive Mappings [J]. *Appl. Anal. Discrete Math*, 2012, 6(2): 265–286.
- [5] PANYANAK B. Endpoints of Multivalued Nonexpansive Mappings in Geodesic Spaces [J]. *Fixed Point Theory and Applications*, 2015(147): 1–11.
- [6] SAEJUNG S. Remarks on Endpoints of Multivalued Mappings on Geodesic Spaces. Preprint.
- [7] RAFA E, MERAJ H, KOUROSH N. On Stationary Points of Nonexpansive Set-valued Mappings [J]. *Fixed Point Theory and Applications*, 2015(236): 1–13.
- [8] KHAMSI M A, KIRK W A. An Introduction to Metric Spaces and Fixed Point Theory [M]. *Pure and Applied Mathematics*, New York, Wiley-Interscience, 2001.
- [9] AGARWAL R P, O'REGAN D, SAHU D R. Fixed Point Theory for Lipschitzian-Type Mappings with Applications [M]. New York, 2009.
- [10] GOSSEZ J P, LAMI D E. Some Geometric Properties Related to the Fixed Point Theory for Nonexpansive Mappings [J]. *Pac. J. Math*, 1972(40): 565–573.
- [11] DHOMPONGSA S, DOMÍNGUEZ Benavides T, KAEWCHAROEN A, et al. The Jordan-von Neumann Constants and Fixed Points for Multivalued Nonexpansive Mappings [J]. *Math. Anal. Appl.*, 2006, 320(2): 916–927.
- [12] GOEBEL K. On a Fixed Point Theorem for Multivalued Nonexpansive Mappings [J]. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Sect. A*, 1975(29): 69–72.

(编辑: 关 毅)