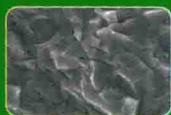
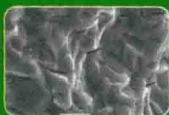
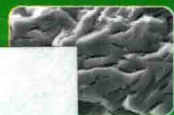
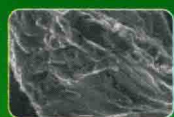


MEIXIFUZHISUANJI TANCAILIAO DE
ZHIBEI JI YINGYONG

煤系腐殖酸基炭材料的 制备及应用

黄光许 著



化学工业出版社

煤系腐殖酸基炭材料的 制备及应用

MEIXIFUZHISUANJI TANCAILIAO DE
ZHIBEI JI YINGYONG

黄光许 著



化学工业出版社

· 北京 ·

3

本书全面、深入地介绍了以煤系腐殖酸为原料制备新型炭材料的相关原理、技术参数和性能指标检测等知识。书中系统介绍了煤系腐殖酸基炭材料的制备工艺、低碱炭比条件下腐殖酸基炭材料的制备工艺以及材料、温度等对炭材料孔结构和性能的影响；深入分析了活性炭的孔结构、微观结构及表面化学性质对其电化学性能的影响规律。全书内容丰富，图文并茂，深入浅出，为新型炭材料制备提供全面的理论指导和工业化技术铺垫。

本书可供从事炭材料研究、煤炭加工与利用的工程技术人员和科研人员阅读，也可供高等学校有关专业的师生查阅参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

煤系腐殖酸基炭材料的制备及应用/黄光许著. —北京:

化学工业出版社, 2017. 10

ISBN 978-7-122-30597-8

I. ①煤… II. ①黄… III. ①腐殖酸-应用-炭素材料-材料制备 IV. ①TM242

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 221232 号

责任编辑: 刘丽宏

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

710mm×1000mm 1/16 印张 8½ 字数 250 千字 2017 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

超级电容器是继镍氢电池、锂电池之后又一极具广泛应用潜力的新型储能器件,近年来得到迅猛的发展,市场需求量急剧扩大。就未来十年的发展而言,超级电容器将是运输行业和自然能源采集行业的重要组成部分。活性炭具有比表面积大、孔径分布窄、化学稳定性高、导电性好以及价格相对低廉等优点,是超级电容器电极的首选材料。活性炭一般以煤炭、石油焦、生物质(木材、果壳)、高分子树脂等富碳原料为前驱体,通过物理活化法或化学活化法制得。

腐殖酸(Humic Acid)是由动植物遗骸(主要是植物的遗骸)经过微生物的分解和转换以及地球化学等一系列过程累积而成,广泛存在于土壤、堆肥、草炭、风化煤、褐煤、炭质岩、湖泊沉积物等自然环境中。目前,以腐殖酸(盐)为原料制备超级电容器用活性炭的研究鲜有报道,但其优良的特性为这种应用提供了理论和应用基础。

本书全面、深入地介绍了以煤系腐殖酸为原料制备新型炭材料的相关原理、技术参数和性能指标检测等知识。书中系统介绍了煤系腐殖酸基炭材料的制备工艺、低碱炭比条件下腐殖酸基炭材料的制备工艺以及材料、温度等对炭材料孔结构和性能的影响;深入分析了活性炭的孔结构、微观结构及表面化学性质对其电化学性能的影响规律,为新型炭材料制备提供全面的理论指导和工业化技术铺垫。

本书可供从事炭材料研究、煤炭加工与利用的工程技术人员和科研人员阅读,也可供高等学校有关专业的师生查阅参考。

本书编写得到河南理工大学化学化工学院谌伦建教授和张传祥教授的指导和帮助，提出了许多宝贵意见，张传祥教授负责全书的审校。本书涉及的研究内容得到国家自然科学基金（U1361119，51404098）和河南省高校科技创新团队支持计划（16IRTSTHN005）的资助，出版得到煤炭安全生产河南省协同创新中心的资助，在此一并表示感谢！

由于水平有限，书中难免存在不足之处，恳请广大读者批评指正。

著者

第 1 章 超级电容器及制备材料概述

1

1.1 引言	1
1.2 超级电容器概述	2
1.2.1 双电层电容器	3
1.2.2 氧化还原电容器	4
1.3 活性炭电极材料的研究进展	5
1.3.1 比表面积	5
1.3.2 孔径分布	6
1.3.3 表面性质	7
1.3.4 活性炭电极材料的制备	9
1.4 氧化石墨类电极材料的研究进展	11
1.4.1 炭材料晶体结构	11
1.4.2 氧化石墨类电极材料	12
1.5 活性炭及氧化石墨类电极材料研发中存在的问题	13
1.5.1 活性炭电极材料研发中存在的问题	13
1.5.2 氧化石墨类电极材料研发中存在的问题	13
1.6 研究意义与研究内容	14
1.6.1 研究意义	14
1.6.2 研究内容	15

第 2 章 腐殖酸(钾)基炭材料的制备与性能测定

17

2.1 实验原料与仪器设备	17
2.1.1 实验原料与试剂	17
2.1.2 腐殖酸及腐殖酸钾的制备与纯化	19

2.1.3 腐殖酸(钾)主要质量指标测定	19
2.1.4 主要仪器设备	19
2.2 腐殖酸(钾)基炭材料的制备	20
2.3 炭材料的表征	22
2.3.1 孔结构	22
2.3.2 炭材料表面性质分析	22
2.3.3 炭材料的微晶结构及表面形貌分析	22
2.3.4 收率	23
2.3.5 腐殖酸钾的炭化过程分析	24
2.4 模拟超级电容器的组装	24
2.4.1 炭材料电极的制备	24
2.4.2 模拟超级电容器的组装	24
2.5 炭材料电极润湿性的测定	25
2.6 超级电容器电化学性能测试	25
2.6.1 恒电流充放电测试	25
2.6.2 循环伏安测试	26
2.6.3 交流阻抗测试	26
2.6.4 自放电测试	28
2.6.5 漏电流测试	28
2.6.6 循环性能测试	28

第3章 腐殖酸钾基炭材料的制备工艺研究

29

3.1 引言	29
3.2 腐殖酸钾基炭材料的制备工艺研究	30
3.2.1 炭化温度对炭材料孔结构及收率的影响	31
3.2.2 炭化时间和升温速率对炭材料孔结构及收率的影响	34
3.3 纯化腐殖酸钾基炭材料的制备及其孔结构	35
3.3.1 炭化温度对炭材料孔结构的影响	36
3.3.2 腐殖酸钾原料种类对炭材料孔结构的影响	38

第4章 低碱炭比条件下腐殖酸基炭材料的制备与微观结构表征

41

4.1 引言	41
--------------	----

4.2 低碱炭比条件下腐殖酸基炭材料的制备	42
4.3 低碱炭比条件下腐殖酸基炭材料的孔结构	42
4.3.1 腐殖酸基炭材料的孔结构	42
4.3.2 纯化腐殖酸基炭材料的孔结构	44
4.4 煤与生物质基炭材料的制备及其孔结构	46
4.5 低碱炭比下腐殖酸基炭材料的微观结构	48
4.5.1 炭材料的微晶结构	48
4.5.2 炭材料的拉曼光谱分析	50
4.5.3 炭材料的表面形貌	51
4.6 低碱炭比下腐殖酸基炭材料的 XPS 分析	52

第 5 章 腐殖酸(钾)基炭材料的结构及形成机理

56

5.1 引言	56
5.2 腐殖酸钾的炭化过程	56
5.2.1 腐殖酸钾的热分析	56
5.2.2 腐殖酸钾炭化析出气体的组分分析	58
5.2.3 炭化中间体的性质分析	60
5.2.4 腐殖酸钾的炭化过程分析	62
5.3 腐殖酸钾炭化过程中的自催化活化机理	63
5.4 腐殖酸钾基炭材料的结构及形成机理	65
5.4.1 腐殖酸钾基炭材料的 XRD 分析	65
5.4.2 腐殖酸钾基炭材料的拉曼光谱分析	66
5.4.3 腐殖酸钾基炭材料的 XPS 分析	67
5.4.4 腐殖酸钾基炭材料的微观形态	70
5.4.5 腐殖酸钾基炭材料的宏观形貌	72
5.5 腐殖酸(钾)基炭材料孔结构的发育机理	73
5.5.1 炭材料狭缝状孔隙的发育机理	74
5.5.2 炭材料层次孔径分布的形成机理	74

第 6 章 腐殖酸(钾)基炭材料的电化学性能

79

6.1 引言	79
6.2 恒流充放电性能	79

6.2.1 腐殖酸钾基炭材料的恒流充放电性能	80
6.2.2 腐殖酸基炭材料的恒流充放电性能	86
6.2.3 煤与生物质基炭材料的恒流充放电性能	88
6.3 循环伏安特性	88
6.3.1 腐殖酸钾基炭材料的循环伏安性能	89
6.3.2 腐殖酸基炭材料的循环伏安性能	92
6.4 交流阻抗特性	94
6.5 漏电流特性	97
6.6 自放电特性	100
6.7 循环性能	100
6.7.1 比电容的变化	101
6.7.2 循环伏安性能的变化	105
6.7.3 交流阻抗特性的变化	106

第7章 腐殖酸(钾)基炭材料的储能机理 109

7.1 引言	109
7.2 腐殖酸(钾)基炭材料的储能机理	110
7.2.1 腐殖酸钾基炭材料的组成与结构特征	110
7.2.2 腐殖酸基炭材料的组成与结构特征	111
7.2.3 腐殖酸钾基炭材料的储能机理	111
7.2.4 腐殖酸基炭材料比电容的影响因素	114
7.3 腐殖酸(钾)基炭材料循环伏安特性的机理探讨	115
7.4 腐殖酸基炭材料循环性能的机理探讨	116
7.4.1 比电容的变化机理	116
7.4.2 循环伏安与交流阻抗特性的变化机理	117

第8章 研究成果与展望 119

8.1 主要研究成果	119
8.2 展望	121

参考文献 122

第 1 章

超级电容器及制备材料概述

1.1 引言

由于长期依赖煤、石油和天然气等化石能源，人类正面临着能源危机和环境污染的双重挑战。不断寻求丰富、清洁、可再生的绿色能源，发展新能源及研发新能源材料是 21 世纪必须解决的重大课题，超级电容器技术的相关研究与应用顺应了这一需求。

超级电容器（supercapacitor）是 20 世纪 80 年代发展起来的一类介于传统电容器与二次电池之间的新型储能器件，兼具传统电容器和二次电池的特点。与传统电容器相比，它具有更高的比电容和能量密度，比容量比常规电容器大 20~200 倍。与二次电池相比，它具有更高的功率密度（一般大于 1~5kW/kg），是二次电池的 10 倍以上；循环寿命超过 10 万次，比二次电池高两个数量级。此外，超级电容器还兼有可大电流充电、工作温度范围宽（-40~70℃）、环境友好、安全性能好、可小型化等优良特性，深受国内外研究者的重视。表 1-1 为超级电容器与其他储能装置的性能比较。

表 1-1 不同储能装置的性能比较

特 征	电 容 器	超 级 电 容 器	电 池
放电时间	$10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ s}$	1~60 s	0.3~3h
充电时间	$10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ s}$	1~60s	1~5h
能量密度/(W·h/kg)	<0.1	1~10	20~100
功率密度/(W/kg)	>10000	1000~2000	50~300
充放电效率/%	约 100	90~100	75~95
循环寿命/次	∞	>100000	500~2000

鉴于上述优异性能,超级电容器广泛应用于电动汽车、记忆性存储器、微型计算机、系统主板和钟表等的备用电源,电动玩具车等的主电源,内燃机的启动电源及太阳能电池的辅助电源等。同时,作为高脉冲电流发生器电源,超级电容器在航空航天、国防科技、通信等领域也发挥了重要作用。例如,超级电容器与动力电池结合使用,能很好地满足电动汽车在启动、爬坡或加速时对瞬时大功率的要求,减少大电流充放电对动力电池的损害;还可将刹车时产生的瞬间能量存储于超级电容器中,能量回收利用率达70%,远远高于一般的化学电池5%的能量回收效率。美国、日本、德国等国家在该领域的研究重点主要是如何提高超级电容器的储能密度,研究内容主要涉及新材料的研发、制备工艺方法的改进等。如宝马、通用等各大全球性汽车厂商研发的燃料电池汽车中,大多采用了燃料电池+超级电容器的配置方案,由超级电容器提高峰值功率和回收制动能量。国内对超级电容器的研究刚刚起步,目前只有少数企业可以工业化生产活性炭类超级电容器。2011年9月,中国工程院院士周国泰领导的科研团队研制出电动汽车用高能镍碳超级电容器,并在南车集团、天津一汽夏利公司和天津松正电动汽车有限公司成功应用。上海电力公司与瑞华集团研发的电池-电容公交车,时速80~100km/h,一次充满电后,能行驶100~300km,耗电 $1.6\text{kW}\cdot\text{h}/\text{km}$,与传统公交车相比,节能70%~80%,减少尾气排放92%~98%。

从结构上看,超级电容器主要由电极材料、电解液、集流体和隔膜等部件组成,其中电极材料是决定其性能的关键因素。因此,研发工艺简单、价格低廉、电化学性能优异的电极材料是超级电容器研究中的核心问题。超级电容器采用的电极材料可分为多孔炭材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料3类。由于多孔炭材料具有成本低、制备工艺简单、形成的双电层电容稳定、能在较高的电位窗口下稳定工作、可实现大电流充放电的优点,成为超级电容器产业化的首选电极材料。可用作超级电容器电极材料的多孔炭材料主要有活性炭、炭气凝胶、活性炭纤维、碳纳米管等,其中活性炭的应用最广泛。石墨烯(graphene)是碳原子组成的单层石墨片,由英国科学家Geim等人于2004年首先发现。由于具有高比表面积和高电导率等特性,石墨烯类材料被认为是质优价廉的下一代高性能超级电容器用电极材料,相关研究逐渐成为该领域的热点。

1.2 超级电容器概述

超级电容器又称电化学电容器(electrochemical capacitor, EC)。依据储能原理

的不同, 超级电容器可分为三类:

① 通过界面双电层储存电荷的双电层电容器 (electric double-layer capacitor, EDLC), 一般以炭基材料为电极;

② 按法拉第赝电容的机理储存电荷的氧化还原电容器 (redox capacitor), 贵金属氧化物 RuO_2 是最有代表性的电极材料, 其在充放电过程中发生氧化还原反应, 导电聚合物为电极材料的电容器实质上属于氧化还原电容器范畴;

③ 两个电极分别通过法拉第赝电容和双电层电容储存电荷的混合型电容器等。

实际上, 超级电容器的电容一般同时包含双电层电容和法拉第赝电容, 只是二者所占的比例不同。

1.2.1 双电层电容器

图 1-1 显示双电层电容器的工作原理。一对固体电极浸在电解液中, 在其上施加低于电解液分解电压的外电压时, 在固体电极与电解液两相间, 电荷会在极短距离内分布、排列。作为补偿, 带正电荷的正极会吸引电解液中的负离子, 负极吸引正离子, 从而形成紧密的双电层 (electric double layers), 并在电极和电解液界面存储电荷, 但电荷不越过界面转移, 所以电解液中的电流主要是由电荷重排而产生的位移电流。

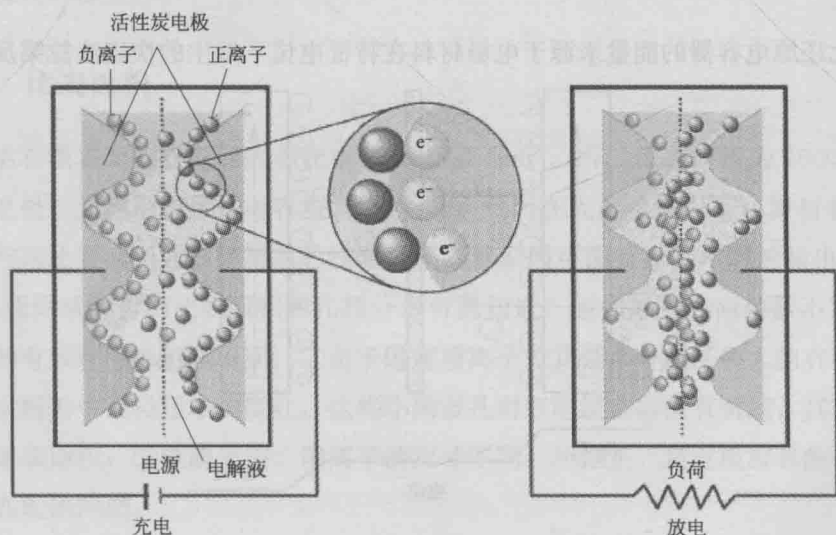


图 1-1 双电层电容器的工作原理

双电层形成时, 在电极界面形成的电容称为双电层电容。充电时, 电子经过外电

源由正极传到负极,同时电解液本体中的正、负离子分离并移至电极表面;放电时电子经过负载从负极移至正极,正、负离子则从电极表面释放并返回电解液本体中。根据 Helmholtz 理论,双电层电容器可用最简单的平行板电容器模型表示,其静电容量与电极的表面积成正比,与平板电极间的距离成反比,如下式所示:

$$C = \int \frac{\epsilon}{4\pi\delta} dS \quad (1-1)$$

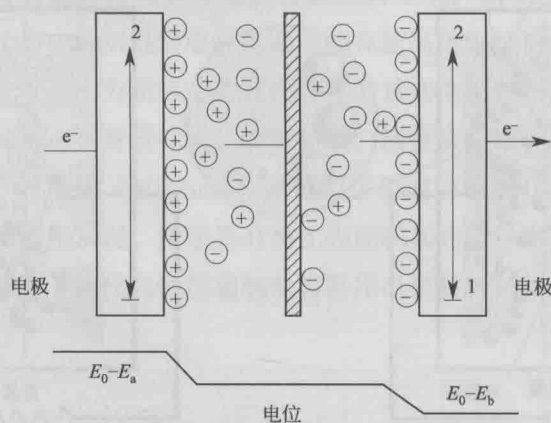
式中, ϵ 为介电常数; S 为形成双电层的电极实际表面积; δ 为电解液与多孔电极间的界面距离,它取决于电解液的浓度和离子尺寸,对于高浓度的电解液, δ 值通常为 0.5~1.0nm。

由双电层电容器的工作原理可知,提高电极材料的有效利用表面积,可以最大限度地形成双电层,使双电层电容器存储更多电荷。因此,采用高比表面积电极材料并提高其利用率是提高双电层电容器储存能量的有效方法。

1.2.2 氧化还原电容器

氧化还原电容器的储能机理是通过在电极材料表面或内部的二维或准二维空间上,电活性物质进行欠电位沉积,或发生快速可逆的氧化还原反应,产生与电极充电电位有关的电容。氧化还原电容器主要有两种类型:金属氧化物电容器和导电聚合物电容器。

氧化还原电容器的能量来源于电极材料在特征电位下发生的快速法拉第反应,电



$E_0 - E_a$: 充电状态正极电位;

$E_0 - E_b$: 充电状态负极电位

图 1-2 氧化还原电容器充电状态电位分布图

电解液的浓度在整个充放电过程中保持相对稳定。由于反应在整个体相中进行, 伴随电荷传递过程的发生, 因而可实现的电容值比较大, 在相同体积或重量下, 其容量是双电层电容器容量的 10~100 倍, 原理如图 1-2 所示。在整个充放电过程中, 电极上没有发生相变, 因此这种超级电容器循环寿命长 (超过 10 万次)。目前氧化还原电容器电极材料主要是一些金属氧化物, 如 RuO_2 及其水合物、 NiO 材料、 MnO_x 基材料和 CoO_x 材料等。

1.3 活性炭电极材料的研究进展

活性炭具有比表面积大、孔径分布窄、化学稳定性高、导电性好以及价格相对低廉等优点, 是超级电容器电极的首选材料。用于超级电容器电极材料的活性炭, 其比表面积直接影响电容器的比电容。理论上, 活性炭电极材料的容量与比表面积成正比, 但这一关系并不总成立。除比表面积外, 活性炭的孔结构、表面润湿性、表面官能团 (杂原子)、导电性等因素也对离子的迁移和双电层的形成有重要影响, 从而影响超级电容器的比电容。换言之, 形成双电层时, 活性炭的比表面积在很多情况下得不到最大程度的利用。为提高活性炭电极材料的比表面积利用率, 研究者们进行了大量而深入的探究。

1.3.1 比表面积

清洁石墨表面的双电层面积比电容为 $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 所以比表面积为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭电极, 其理论质量比电容应为 $200\text{F}/\text{g}$ 。然而在大多数情况下, 炭材料电极的比电容与其比表面积并不呈简单的线性关系, 其原因可能有: ①不同的炭电极材料, 使用 N_2 吸附法测得的比表面积和孔径分布可能相近, 但如果其表面性质不同, 则比表面积的有效利用率可能不同; ②由于电解质离子尤其是水合离子和大的有机离子不能进入炭材料中孔径很小的微孔, 这些小的微孔对双电层电容没有贡献, 其表面积即属于无效表面积; ③电解质阴、阳离子的尺寸不同, 所以正、负电极材料的孔结构与其存在匹配的问题。

K. Kierzek 等用 KOH 对煤基和沥青基炭材料进行化学改性, 制备出一系列比表面积为 $1900\sim 3200\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭, 相应的电极材料在 $1\text{mol}/\text{L}$ H_2SO_4 电解液中的比电容量达到 $200\sim 320\text{F}/\text{g}$ 。T. C. Weng 等用 KOH 活化中间相沥青, 制得比表面积

达 $2860\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭,但由于其比表面积主要由孔径小于 2nm 的微孔贡献,电极材料在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的比电容仅有 130F/g 。

H. Teng 等以酚醛树脂为原料, KOH 为活化剂,在 700°C 下活化 2h 制得比表面积为 $1900\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭,在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中其比电容仅有 100F/g ; 张翠等以酚醛树脂在 800°C 下的炭化料为前驱体, NaOH 为活化剂制得比表面积为 $1750\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭,其在 6mol/L KOH 电解液中的比电容为 266F/g 。

Thomas 等采用 ZnCl_2 在 900°C 下活化咖啡豆制得比表面积为 $1019\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭,其在硫酸电解液中的比电容达 368F/g 。刘亚菲等采用同步物理-化学活化法制备出比表面积为 $1768\text{m}^2/\text{g}$ 的椰壳基活性炭,在 6mol/L KOH 电解液中其比电容高达 360F/g 。R. Encarnacion 等通过低温 (600°C) 炭化一种海草的提取物,得到比表面积小 ($273\text{m}^2/\text{g}$)、含氧量高 (15%) 的活性炭,该活性炭在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的比电容为 198F/g ,且具有高的能量密度 ($7.4\text{W}\cdot\text{h/kg}$) 和功率密度 (10kW/kg)。

张传祥以神华烟煤为前驱体, KOH 为活化剂,在碱炭比为 $4:1$ 的条件下,采用常规加热方式制得比表面积高达 $3134\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭电极材料,其在 3mol/L KOH 电解液中的比电容为 281F/g ,而采用快速加热工艺制得活性炭的比表面积虽然只有 $1950\text{m}^2/\text{g}$,但其比电容却高达 370F/g 。邢宝林等以印尼褐煤为原料, KOH 为活化剂,在 580°C 的中低温活化条件下制备出超级电容器用煤基活性炭,其比表面积为 $1598\text{m}^2/\text{g}$,在 3mol/L KOH 电解液中比电容高达 369F/g ,且具有较高的比电容保持率。Lozano-Castello 等以煤为前驱体制备系列活性炭材料,其比电容随比表面积的增大而升高,但并不存在简单的正比关系。

因此,对超级电容器电极材料性能的改进,不能仅以提高活性炭的比表面积为目的,而应综合考虑其孔径分布、表面性质等因素的影响,提高电极材料的有效比表面积。

1.3.2 孔径分布

众多研究者一致认为,在水系电解质溶液中,由于 N_2 分子的尺寸与水溶液中 OH^- 或 K^+ 的大小相近,因此在 77K 可以吸附 N_2 分子的孔隙也可以吸附简单的水合离子,即原则上孔径大于 0.5nm 的孔隙对于形成双电层是有利的。Hang Shi 认为微孔表面积 (S_{mi}) 和中孔表面积 (S_{ext}) 对双电层电容都有贡献,但微孔和中孔单位面积上的双电层电容不同,并提出一个简化的数学模型: $C = C_{\text{ext}}^{\text{mi}} S_{\text{ext}} + C_{\text{mi}}^{\text{mi}} S_{\text{mi}}$ 。其中微孔表面比容量与清洁石墨的接近,其他表面的比容量则与材料的孔结构、表面性

质等密切相关。

J. A. Fernandez 等以 12 种树脂基活性炭为研究对象, 考察了活性炭的孔径分布与其电化学性能的关系。结果表明, 当孔径大于 0.8nm 时, “离子筛”效应消失, 电解质离子才能进入活性炭孔隙内形成双电层。A. B. Fuertes 等以聚糠醇为前驱体, 采用模板法制备出平均孔径为 3~8nm 的超级电容器用中孔活性炭电极材料, 发现 <3nm 的孔隙对电容量具有较大的贡献。张传祥等以太西无烟煤为前驱体, NaOH 为活化剂制备电极材料, 发现其在有机电解液体系中的比电容与孔径分布关系密切, 孔径为 2~3nm 的中孔可以有效降低电解液的扩散阻力, 提高电极材料比表面积利用率。Grazyna Gryglewicz 等采用水蒸气活化法制备煤基活性炭电极材料, 发现微孔对超级电容器的储能起基础作用, 而中孔则影响电荷的转移, 孔径小于 5nm 的中孔对于形成双电层是有利的, 而大于 10nm 的孔隙则几乎不起作用, 理想的中孔比例应在 20%~50% 之间。因此, 在活性炭的制备过程中, 必须通过调节和控制活化工艺条件, 使活性炭具有合理的孔径分布, 以满足其用作性能优异的超级电容器电极材料的需要。

1.3.3 表面性质

活性炭材料的表面官能团对其比电容的提高主要体现在两个方面: 一是改善活性炭的表面湿润性, 有效地降低电解质离子在活性炭孔隙内的扩散阻力, 提高活性炭的表面积利用率; 二是产生附加的赝电容, 提高活性炭电极材料的总比容量。

K. Jurewicz 等采用不同的前驱体及负载方法, 合成了一系列含氮活性炭材料, 发现含氮官能团具有改善活性炭电极材料表面湿润性和产生赝电容的双重作用。M. J. Bleda-Martinez 等以 KOH/NaOH 活化法制备出微孔容大于 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 的煤基活性炭, 利用 HNO_3 预氧化后 N_2 气氛下热处理的方法在活性炭表面负载含氧官能团, 并研究了电化学性能与活性炭表面含氧官能团的关系。结果表明, 含氧表面官能团能有效改善活性炭电极材料对电解质离子的润湿性, 而且可以产生附加赝电容。Hongliang Guo 等以柠檬酸、硼酸等为前驱体, 通过简单的工艺制备出两种 B 与 N 共掺活性炭材料, 并对相应电极材料的电化学性能进行了系统研究。结果表明, 活性炭基体上赋存的 B、N、O 等杂原子能提高其表面润湿性, 并可产生法拉第赝电容效应。

D. Lozano-Castello 等人以活性炭处理时析出的 CO 、 CO_2 的量估算表面含氧官能团的多少, 并研究了官能团与比电容之间的关系。结果发现, 在其他参数基本相同的

情况下,比表面积为 $2647\text{m}^2/\text{g}$ 的样品的比电容为 220F/g ,而比表面积为 $3012\text{m}^2/\text{g}$ 的样品的比电容为 204F/g ,原因在于前者的含氧官能团数目明显多于后者。S. Mykola 等人利用三聚氰胺和尿素处理木质活性炭,采用两电极和三电极电池系统测试并分析其电化学行为,发现改性后的活性炭在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中比电容为 300F/g ,表面官能团的数目与比电容有很好的相关性。

Denisa Hulicova 等以三聚氰胺为前驱体合成了富氮活性炭电极材料,并在无机和有机电解液体系进行了电化学性能测试。结果表明,氮杂原子在两种体系中均可产生明显的赝电容。Denisa Hulicova-Jurcakova 利用三聚氰胺和尿素对含有 O、P 杂原子的活性炭进行表面化学改性,使得活性炭的表面负载 O、N、P 等官能团结构,着重研究了含 P 官能团对超级电容器电化学性能的影响。结果表明,活性炭表面少量含 P 官能团 ($\text{P}-\text{N}/\text{P}=\text{N}$ 、 $\text{P}-\text{C}$) 对其电化学性能有较大影响,由于增加了活性炭表面的异质性(不均匀性),提高了活性炭电极材料的容量及超级电容器的稳定性。

煤与生物质共热解(炭化)时可能存在协同作用,笔者分别以煤、生物质及二者混合物为前驱体,KOH 为活化剂制备活性炭,并对各活性炭的电化学性能进行了对比分析。结果发现,与煤单独活化相比,煤中添加生物质后活化所制活性炭的孔结构变化不大,但含氧量较高,电化学性能更加优异,成为一种新的炭材料负载氧的方法。

但是,活性炭表面官能团的存在也可能对其电化学性能产生负面影响,如降低超级电容器的稳定性等。庄新国等人研究了表面官能团对活性炭性能的影响。结果表明:羧基浓度越高,电极材料漏电流越大,储能性越差,材料静态电位越高,氧析出反应的可能性越大,电极越不稳定。

上述例子中,超级电容器正、负极材料完全相同。对于正、负极材料分别选用具有不同孔结构的不对称超级电容器,由于电解质溶液中阴、阳离子的尺寸不同,被吸附到电极材料的孔隙中形成双电层时,阴、阳离子所要求的电极材料的孔隙大小也应不同,即存在离子尺寸和孔隙尺寸匹配问题。理论上,当阳离子半径大于阴离子半径时,将比表面积和总孔容较大的炭材料用作负极为宜,但是,若存在赝电容,则应综合考虑孔结构和表面性质的共同影响,才能组装出比电容最大化的超级电容器。研究表明,在 KOH 电解液体系中,由于赝电容的存在,对称型超级电容器的负极比电容大于正极。因为超级电容器的比电容由两个电极中比电容较小的决定,所以在不对称超级电容器组装时,只有将比表面积和总孔容较大(含氧量较低)的炭材料用作正极,比表面积和总孔容较小(含氧量较高)的炭材料用作负极时,超级电容器才能获得更大的比电容。同时,上述现象