Effect of the Activated Carbon Reactivation Time on Its Electrochemical Apacitance

Mingde Chen^{1,2}, Xueya Kang¹, Tuerdi Wumaier¹, Lu Zhang^{1,2}

¹Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing Email: xueyakang@ms.xjb.ac.cn, turdi@ms.xjb.ac.cn

Received: Nov. 26th, 2012; revised: Dec. 20th, 2012; accepted: Dec. 30th, 2012

Abstract: A new activated carbon with high specific capacitance and low cost was prepared employing cotton stalk as the raw material by using KOH chemical activation method. The physical characterization of activated carbon was conducted by using Scanning Electron Microscopy (SEM). The supercapacitor was charged and discharged on the charge/discharge apparatus (BTS-51, Neware, China). CV and EIS were tested using a CHI660 electrochemical working station. The capacitance of the prepared activated carbon was as high as 180 F/g. The results indicate that cotton stalk can produce activated carbon electrode materials with low cost and high performance for Electric Double Layer Capacitor (EDLC). It is a potential raw material for the preparation of activated carbon.

Keywords: Electric Double Layer Capacitor (EDLC); Specific Capacitor; Chemical Activation Method

活性炭活化时间对其电化学性能的影响

陈铭德^{1,2},康雪雅¹,吐尔迪·吾买尔¹,张 璐^{1,2}

¹中国科学院新疆理化技术研究所,乌鲁木齐 ²中国科学院研究生院,北京 Email: xueyakang@ms.xjb.ac.cn, turdi@ms.xjb.ac.cn

收稿日期: 2012年11月26日;修回日期: 2012年12月20日;录用日期: 2012年12月30日

摘 要:研究了以棉杆为原料,采用 KOH 化学活化法制备超级电容器活性炭电极材料。用 SEM 进行表征,恒 流充放电,循环伏安法、交流阻抗研究其电化学性能。棉杆基活性炭电极材料组装成纽扣式双电层电容器,其 在 2 A/g 的电流密度下的放电比容量能够达到 180 F/g。对于电化学电容器电极材料而言,棉杆基活性炭不仅有 着良好的电化学性能,而且价格低廉,来源广泛,具有广阔的开发应用前景。

关键词:双电层超级电容器;比容量;化学活化法

1. 引言

电化学电容器,又称超级电容器,是可以快速充 放电的储能设备,具有比功率高、循环寿命长、安全 以及环境友好等优点,它的出现填补了电池和传统电 容器之间的空白,在启动电源、脉冲电源、应急后备 电源等方面有诸多应用^[1-3],与其它电池联用,具备满 足未来电动汽车要求的潜力。关于超级电容器电极材料的研究,从碳基材料、金属氧化物材料到导电聚合物材料,前人做了大量工作^[4-8]。生物质资源来源广泛,但是利用率不高。本文用化学活化法对棉杆进行活化处理,使其用于超级电容器活性炭电极材料,有效利用了生物质资源。

2. 实验部分

将棉花秸秆去皮粉碎烘干,然后把一定量烘干后

^{*}基金项目:中科院西部之光(No. XBBS200919)和中国科学院知识创新 工程重要方向项目(No. KGCX2-YW-359)项目资助。

的棉杆粉末置于气氛炉中,并在 Ar 的保护下 800℃温 度烧结 2 h,将烧结产物与 5 mol/L 的 KOH 活化剂按 照一定量的固液比浸渍 12 h 后,放入烘箱进行干燥, 待完全干燥之后,将其在通有 Ar 的气氛炉中烧结, 其中烧结温度为 800℃,控制活化温度(AC-1 为 0.5 h, AC-2 为 1 h, AC-3 为 2 h, AC-4 为 3 h 的活化产物), 将活化后的产物过滤、洗涤,最后在 80℃下真空干燥 洗涤后的产物。玛瑙研钵中研细,得粉末样品。

活性物质、乙炔黑及 PVDF 按 80:15:5 的质量比称量,混合均匀后,涂覆于干燥的铝箔上,待其自然晾干后,用铳子裁剪大小相同的电极片,于 120℃真空干燥 7 h 后使用。

选取质量相同(精确到 0.1 mg)的一组电极片在手 套箱中组装双电层电容器, 1.0 mol·L⁻¹ Et₄NBF₄/AN (四乙基铵四氟硼酸盐/乙腈)(水分 \leq 20ppm)做电解 液,室温下在电池测试仪(BTS-51, Neware, China)上进 行恒流充放电测试,电化学工作站 CHI660A 上进行 循环伏安、交流阻抗测试,电压范围为 0~3.5 V。

3. 结果与讨论

图1为不同活化条件下制备活性炭的微观形貌,

从图中清晰的看到,活化后的活性炭趋于一种石墨化 层状结构,随着活化时间的增加,棉杆基活性炭的孔 隙结构增加,从而有利于材料的电容增加。当活化时 间为2h时最佳,之后由于活化时间过长,导致空隙 结构的坍塌。图2是不同样品活性炭电极材料在0~3.5 V电压区间内, 0.5 A/g 的恒流充放电曲线, 从图中发 现,曲线呈等腰三角形,这说明电极充放电过程具有 良好的充放电特性。其中 AC-3 的比容量最高,为了 进一步研究,图3对AC-3进行了不同电流密度下进 行恒流充放电测试。测试发现, AC-3 在大电流充放 电过程中,具有较高的比容量,经计算得出 AC-3,在 2 A/g 的电流密度下,其比容量达到 180 F/g 在 500 次 循环后,比容量仍然保持初始状态的 98.5%(如图 4 所 示),表现出良好的循环稳定性。图 5 是不同样品在 100mV/s 的扫描速度下进行测试,其循环伏安图呈现 良好的矩形,对称性良好,这说明电极充放电过程具 有良好的电化学可逆性。图6是不同样品的交流阻抗, 从图中可知, AC-3 不仅具有较小的接触阻抗, 而且 在低频范围内, Warburg 阻抗也较小。基于以上说明, 棉杆基活性炭具有良好的电化学特性,适合作为超级 电容器的电极材料。



Figure 1. SEM image of the activated carbons: (a) AC-1, (b) AC-2, (c) AC-3, (d) AC-4 图 1. 不同活化条件下制备活性炭的微观形貌: (a) AC-1, (b) AC-2, (c) AC-3, (d) AC-4

(d)

(c)









Figure 3. The galvanostatic charge/discharge curves of the samples AC-3 图 3. AC-3 在不通电流密度下的恒流充放电曲线



Figure 4. Charge-discharge cycling stability of AC-3 at a current density of 2 A/g 图 4. AC-3 在 2 A/g 的电流密度下循环稳定性测试



Figure 5. Cyclic voltammogram of activated carbon electrodes with a scanning rate of 100 mV/s





Figure 6. The impedance spectroscopy of AC electrodes 图 6. 不同样品的交流阻抗

4. 结论

采用 KOH 活化法制备棉杆基活性炭电极材料, SEM 和电化学测试表征表明:实验制得的棉杆基活性 炭电极材料比容量高,循环稳定性好,具有良好的电 容特性,适合作为超级电容器的电极材料。因此,开 展棉杆的基础应用研究,提高其附加值是十分必要 的。

参考文献 (References)

- L. L. Ding, Z. C. Wang, Y. N. Li, Y. L. Du, H. Q. Liu and Y. P. Guo. A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material. Materials Letters, 2012, 74: 111-114.
- [2] P. Ragupathy, H. N. Vasan and N. Munichandraiah. Synthesis and characterization of nano-MnO₂ for electrochemical supercapacitor studies. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(1): A34-A40.
- [3] E. H. Liu, X. Y. Meng, R. Ding, J. C. Zhou and S. T. Tan. Poten-

tiodynamical co-deposited manganese oxide/carbon composite for high capacitance electrochemical capacitors. Materials Letters, 2007, 61: 3486-3489.

- [4] R. R. Jiang, T. Huang, A. S. Yu, et al. A novel method to prepare nanostructured manganese dioxide and its electrochemical properties as a supercapacitor electrode. Electrochimica Acta, 2009, 54(11): 3047-3052.
- [5] M. D. Chen, X. Y. Kang, Tuerdi, et al. Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012.
- [6] Y. F. Liu, Z. H. Hu, K. Xu, X. W. Zheng and G. Qiang. Surface

modification and performance of activated carbon electrode material. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1143-1148.

- [7] M. X. Wang, C. Y. Wang, M. M. Chen, Y. S. Wang, Z. Q. Shi, X. Du, T. Q. Li and Z. J. Hu. Preparation of high-performance activated carbons for electric double layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches. New Carbon Materials, 2010, 25(4): 285-290.
- [8] W. M. A. W. Daud, W. S. W. Ali. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. Bioresource Technology, 2004, 93(1): 63-69.