

预炭化时间对煤基活性炭孔结构及电化学性能的影响

裴卫兵, 邢宝林, 黄光许, 张传祥

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要:以太西无烟煤为前驱体, KOH 为活化剂制备煤基活性炭, 考察了预炭化时间对煤基活性炭孔结构及电化学性能的影响。结果表明, 随着炭化时间的增加, 活性炭吸附量先增大后减小, 活性炭的比表面积、总孔容先增大后减小, 中孔孔容逐渐减小; 在预炭化温度 800 °C, 炭化时间 6 h, KOH 与太西无烟煤质量比为 2:1, 活化温度 800 °C 的条件下可制备比表面积为 1409 m²/g, 总孔容为 0.5284 cm³/g, 中孔率为 6.25% 的煤基活性炭。电流密度为 50 mA/g 时, 炭化 6 h 制备活性炭的比电容最大为 127 F/g, 电流密度增大至 2500 mA/g 时, 比电容为 84 F/g, 容量保持率达到 66.1%, 经过 1000 次循环充放电后, 其容量仍保持 93.6%。

关键词: 炭化时间; 煤基活性炭; 电化学性能; 比表面积; 孔容

中图分类号: TD849; TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)03-0042-04

Influence of carbonization time on pore structure and electrochemical performance of coal-based activated carbon

PEI Weibing, XING Baolin, HUANG Guangxu, ZHANG Chuanxiang

(School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Coal-based activated carbons as supercapacitor electrode materials were prepared from Taixi anthracite with KOH as activator. The pore structure and electrochemical performance of activated carbon were characterized by adjusting carbonization time. As prolonging carbonization time, the adsorption quantity, specific surface area and total pore volume of activated carbon increase first, then decrease. The pore volume of mesopore gradually decrease. When the precarbonization temperature and time is 800 °C and 6h, the weight ratio of KOH to coal is 2, the activated temperature is 800 °C, the specific surface, total pore volume, mesoporosity of prepared coal-based activated carbon can reach up to 1409 m²/g, 0.5284 cm³/g and 6.25 percent respectively. The results show that AC6 exhibit excellent specific capacitance over 127 F/g at 50 mA/g and the capacitance maintenance achieved 66.1 percent at 2500 mA/g in organic electrolyte. The residual specific capacitance is more than 93.6 percent after 1000 cycles.

Key words: carbonization time; coal-based activated carbon; electrochemical performance; specific surface area; pore volume

收稿日期: 2012-12-17 责任编辑: 白娅娜

基金项目: 河南省教育厅(2011B440006); 河南理工大学博士基金(B2010-82)

作者简介: 裴卫兵(1986—), 男, 河南许昌人, 硕士研究生, 主要从事炭材料及电化学应用方面的研究。E-mail: da666bing@126.com。通讯作者: 张传祥。E-mail: zcx223@hpu.edu.cn。

引用格式: 裴卫兵, 邢宝林, 黄光许, 等. 预炭化时间对煤基活性炭孔结构及电化学性能的影响[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 42-45, 64.

0 引言

超级电容器具有高能量密度、高功率密度、循环寿命长、污染小等优点,在通讯、电子、电动汽车、航空航天和国防等领域得到了广泛应用^[1]。超级电容器的性能取决于所使用的电极材料,炭电极材料的比表面积、孔结构、孔径分布、电导率对其比电容具有决定性作用^[2]。影响活性炭比表面积和孔径的主要因素有原料本身特性和活化工艺条件。通过对原料的预炭化处理,可以改变原料的某些特性,提高活性炭电极材料的电化学性能。卢春兰等^[3]证明了随着预炭化温度的升高,石油焦的氢、氧含量下降,表面官能团逐渐消失,所制得活性炭的比表面积迅速减少,孔径分布也发生较大变化;预炭化温度越低,活化后产物的碳微晶层片厚度 L_c 与活化前石油焦炭化物的差距越大,得到的活性炭

比表面积越大。夏笑虹等^[4]通过调节炭化温度,实现在较低活化剂用量下制备高比面积和高中孔率活性炭。乔志军、Shin等^[5-6]通过对原料的预炭化处理,改变了活性炭表面官能团的种类和数量。煤因其含碳量、芳化度高是制备活性炭的首选原料^[7-8],但有关煤预炭化处理对煤基活性炭^[9]电极材料电化学性能影响的研究还未见报道。

本文以太西无烟煤为原料^[10],以KOH为活化剂,采用 N_2 吸附和电化学测试等手段,重点考察了预炭化时间对活性炭孔结构及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 原料

实验原料煤采用宁夏太西无烟煤,原料煤工业分析和元素分析见表1。

表1 原料煤的工业分析和元素分析

%

| 工业分析 | | | | 元素分析 | | | | |
|----------|-------|-------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| M_{ad} | A_d | V_d | FC_{ad} | $\omega(C_{daf})$ | $\omega(H_{daf})$ | $\omega(O_{daf})$ | $\omega(N_{daf})$ | $\omega(S_{daf})$ |
| 1.55 | 2.32 | 6.78 | 89.35 | 91.86 | 3.61 | 0.86 | 0.76 | 0.13 |

1.2 炭化处理及活性炭的制备

将一定量的太西无烟煤放入炭化炉中,在高纯 N_2 气氛保护下,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至炭化温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$,分别进行5、6、7、8 h炭化处理。

将KOH与炭化物按质量比2:1混合,添加适量去离子水搅拌均匀,常温下浸渍24 h后置于镍制反应釜中,在高纯 N_2 气氛保护下,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 脱水0.5 h后,继续升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,保温2 h,自然冷却后,收集活化料并用稀HCl浸泡24 h,用去离子水洗至中性,放入干燥箱中烘干备用,干燥后的煤基活性炭分别记为AC5、AC6、AC7、AC8。

1.3 活性炭的孔结构分析

采用美国Quantachrome公司生产的AsiQM0000-3自动吸附仪在77 K下测定活性炭试样的吸脱附等温线,根据吸脱附等温线采用BET法计算其比表面积,BJH法计算中孔的比表面积和孔容;由相对压力 $P/P_0=0.99$ 时的 N_2 吸附量计算总孔容积,采用密度函数理论(DFT)分析得到孔径分布。测试前,样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱气10 h,以除去吸附的水分及气体杂质。

1.4 活性炭电极制备与电容器的组装

将活性炭、炭黑、聚四氟乙烯(PTFE)按照质量比85:10:5放入玛瑙研钵中,加入适量乙醇,充分混合后研磨,使炭黑和黏合剂均匀分布在活性炭中。称取220 mg样品,在台式电动压片机(10 MPa)上压成面积 1.3 cm^2 ,厚度约0.2 mm的电极片。

将电极片放入真空烘干箱中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干4 h,以 $(CH_2)_4NBF_4/PC$ 为电解液,在充满氩气的真空手套箱中组装成模拟电化学电容器,至少浸渍12 h后进行电化学性能测试。

1.5 活性炭电化学性能测试

采用美国Arbin公司生产的系列高精度电池测试系统对超级电容器进行恒流充放电、循环伏安、漏电流、循环性能等电化学性能测试。其中,充放电电压为0.05~2.50 V,电流为0.85~42.50 mA。

采用美国Preinceton Applied Research公司生产的Parstat2273电化学综合测试仪进行交流阻抗测试,频率为 $100\times 10^3\sim 1\times 10^{-3}\text{ Hz}$ 。

当模拟电容器正负极活性炭含量相同时,其单电极质量比电容计算方法如下

$$C_m = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V}$$

式中, I 为放电电流, A; m 为单电极中活性炭的质量, g; ΔV 为放电时 Δt 时间间隔内电压的变化; $\Delta t/\Delta V$ 由恒流放电曲线斜率的倒数求得^[11]。

2 结果与讨论

2.1 预炭化时间对活性炭孔结构的影响

不同炭化时间下制得煤基活性炭的 N_2 吸脱附等温线如图 1 所示。由图 1 可知, 吸脱附等温线均属于 I 类等温线, 吸附量在低压区迅速升高, 发生微孔吸附, 在中高压区变得缓慢, 当接近饱和蒸汽压时, 吸附曲线又明显升高, 说明活性炭中含有一定的中大孔。随着炭化时间的增加, 活性炭吸附量先增大后减小, 其中 AC6 的吸附量最大, AC5 的吸附量最小。

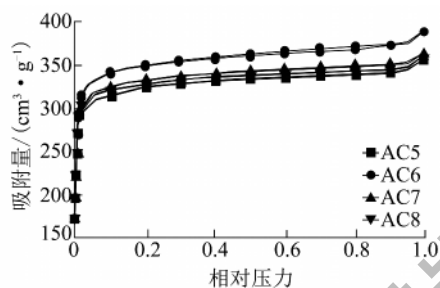


图 1 煤基活性炭的 N_2 吸脱附等温线

不同炭化时间下制得活性炭的孔径分布如图 2 所示。由图 2 可知, 改变预炭化时间, 孔分布情况变化不大, 其中微孔比例较大, 集中在 0.9 ~ 2.0 nm, 存在少量 2 ~ 10 nm 中孔, 这与吸脱附等温线的分析结果基本一致。

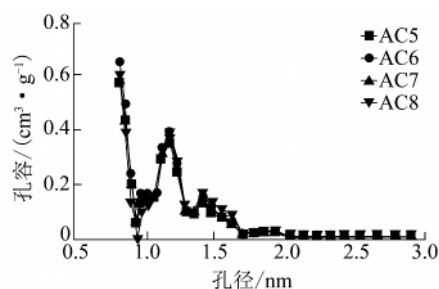


图 2 煤基活性炭的孔径分布

活性炭孔结构参数见表 2。由表 2 可知, 随着预炭化时间的增加, 活性炭的比表面积、微孔比表面积、中孔比表面积和总孔容先增大后减小, 中孔孔容随着预炭化时间的增加而减小。当预炭化处理 6 h 时, 比表面积和孔容显著增加, 比表面积为 $1409 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.5284 \text{ cm}^3/\text{g}$, 且微孔所占比例较大。其原因在于预炭化处理使前驱体中的碳进行有序排列, 使类石墨微晶结构增多, 缺陷结构碳和无定形碳减少^[12]。活化时, $600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化剂与碳反应开始形成大量微孔, 当活化温度达到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产生的钾蒸气可以挤入类石墨层间进行活化。随着预炭化时间的增加, 有序排列的碳原子增多, 类石墨结构增多, 而类石墨层间距先增大后减小, 层间距在炭化 6 h 时达到最大值, 此时钾蒸气容易进入到层间进行活化, 当炭化时间继续增加时, 层间距变窄, 钾蒸气很难进入层间进行活化。因此, 当炭化时间为 6 h 时, 类石墨层间距适合钾蒸气的挤入、活化, 因此增大了活性炭的比表面积和总孔容。

表 2 煤基活性炭的孔结构参数

| 样品 | 比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 微孔比表面积 $S_{\text{mic}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 中孔比表面积 $S_{\text{mes}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 总孔容 $V_{\text{tot}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | 中孔孔容 $V_{\text{mes}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | 中孔率 $(V_{\text{mes}}/V_{\text{tot}}) / \%$ |
|-----|--|--|--|--|---|--|
| AC5 | 1329 | 1316 | 13 | 0.4857 | 0.0473 | 9.74 |
| AC6 | 1409 | 1392 | 17 | 0.5284 | 0.0330 | 6.25 |
| AC7 | 1360 | 1347 | 13 | 0.4969 | 0.0236 | 4.75 |
| AC8 | 1349 | 1341 | 8 | 0.4912 | 0.0165 | 3.36 |

2.2 预炭化时间对活性炭电化学性能的影响

2.2.1 比电容与功率特性

在 50 mA/g 电流密度下, 1 mol/L 的 $(\text{CH}_2)_4\text{BF}_4/\text{PC}$ 电解液中测定煤基活性炭的比电容。比电容随炭化时间的变化如图 3 所示。由图 3 可知, 煤基活性炭的质量比电容随着预炭化时间的增加先升高后降低, 其中 AC6 的比电容最大, 为 127 F/g , AC8 的比电容最小, 为 89 F/g 。

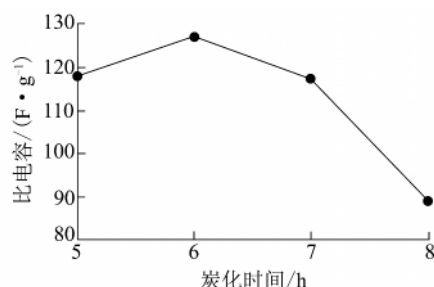


图 3 活性炭比电容随炭化时间的变化

活性炭比电容随电流密度的变化如图4所示。由图4可知,活性炭电极的比电容均随电流密度的增大而减小,但趋势有所不同,其中AC6的容量保持率较高,电流密度为50 mA/g时,比电容为127 F/g,电流密度增大至2500 mA/g时,比电容为84 F/g,容量保持率达到66.1%。AC8容量保持率仅为46.1%。这是由于AC6比表面积大、中孔率高,有利于电解质离子在孔内快速迁移。AC6比AC7,AC8具有更高的倍率充放电性能;虽然AC5的中孔含量最大,但由于微孔比表面积最低,因此比电容较小。由上可知,活性炭的双电层电容主要由对其比表面积贡献较大的微孔含量决定^[4],在比表面积一定时,适当增大中孔率有利于改善高倍率充放电性能,提高微孔利用率,但中孔并非越多越好,中孔过高会减小微孔的比表面积,从而降低比电容。

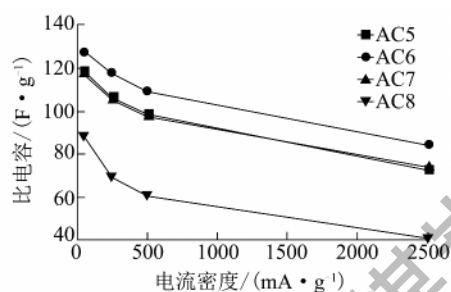


图4 活性炭比电容随电流密度的变化

2.2.2 循环伏安曲线

AC6活性炭电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图5所示。由图5可知,在1~40 mV/s的扫描速率范围内,活性炭电极的循环伏安曲线呈现类似的矩形逐渐偏向树叶形的电势窗口,当扫描速率增大至20 mV/s以上时,循环伏安曲线表现出一定程度的扭曲变形。

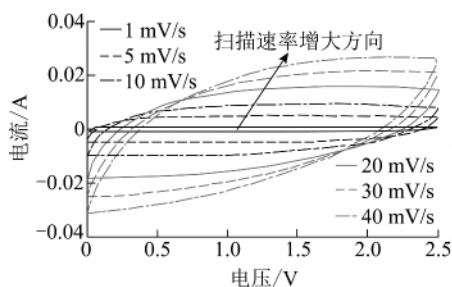


图5 AC6活性炭电极的循环伏安曲线

2.2.3 漏电流

漏电流又称“飘逸电流”^[13],是电解液分解,电解质与活性炭表面官能团发生反应及内阻等综合影响的结果^[14],是衡量超级电容器性能好坏的重要

指标。漏电流在充电过程中阻止电压上升,放电过程中加速电压下降,严重影响超级电容器的性能。不同煤基活性炭电极的漏电流曲线如图6所示。由图6可知,活性炭电极的漏电流均较小,AC5,AC6,AC7,AC8的漏电流分别为0.08,0.07,0.06,0.04 mA,说明活性炭电极在有机电解液中均具有良好的稳定性。

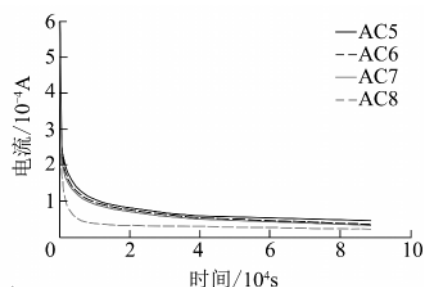


图6 活性炭电极的漏电流

2.2.4 循环性能

超级电容器具有良好的循环性能,理论上其循环寿命无限大,但在实际应用中,由于电极极化等原因,随着充放电循环次数的增加,电容器的比电容会发生微弱的衰减^[15]。AC6活性炭作为电极材料时超级电容器循环性能如图7所示。由图7可知,经过1000次循环充放电后,其容量仍保持93.6%,说明预炭化处理制备的活性炭具有良好的循环性能和循环充放电稳定性。

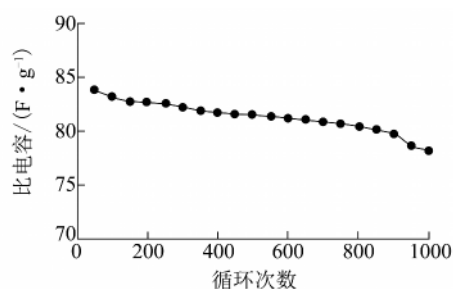


图7 超级电容器的循环性能

3 结论

1) 预炭化时间对煤基活性炭的孔隙结构有一定影响。随着炭化时间的增加,比表面积和总孔容先增大后减小,中孔率逐渐降低。在预炭化温度800℃,炭化时间6 h,KOH与太西无烟煤质量比为2:1,活化温度800℃的条件下可制备比表面积为1409 m²/g,总孔容为0.5284 cm³/g,中孔率为6.25%的煤基活性炭。

(下转第64页)

- [9] A K Subramani, K Byrappa, S Ananda, et al. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30(1): 37–41.
- [10] M Janus, E Kusiak, A W Morawski. Carbon modified TiO₂ photocatalyst with enhanced adsorptivity for dyes from water [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 131(3/4): 506–511.
- [11] 成泽伟, 苍大强, 全魁. 光催化去除焦化废水中氰化物的影响因素研究 [J]. *洁净煤技术*, 2009, 15(1): 110–113.
- [12] 李佑稷, 李效东, 李君文, 等. TiO₂/活性炭复合体的制备及其表征 [J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(5): 537–539.
- [13] 刘守新, 陈曦. TiO₂/活性炭负载型光催化剂的溶胶-凝胶法合成及表征 [J]. *催化学报*, 2008, 29(1): 19–24.
- [14] Zhonghua Hu, Madapusi P Srinivasan, Yaming Ni. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon [J]. *Communications*, 2000, 12(1): 62–65.
- [15] 邓晓虎, 乐英红, 高滋. K₂CO₃ 活化煤矸石制备活性炭吸附剂 [J]. *应用化学*, 1997, 14(3): 49–52.
- [16] Jun-ichi Hayashi, Mikihito Uchibayashi, Toshhide Horikawa, et al. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃ [J]. *Carbon*, 2002, 31(8): 2747–2752.
- [17] 锥和明, 刘杰, 冯辉霞, 等. KOH-K₂CO₃ 活化废弃焦粉制备活性炭的研究 [J]. *燃料与化工*, 2008, 39(4): 42–45.
- [18] Li-Yeh Hsu, Hsisheng Teng. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 64(1/3): 155–166.
- [19] 李佑程, 李效东, 李君文, 等. 活性炭载体对 TiO₂/活性炭中二氧化钛晶粒生长及相变的影响 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(2): 291–298.
- [20] 刘守新, 刘正锋. TiO₂/ACF 复合材料的 Sol-Gel 法制备及其对苯的去除性能 [J]. *无机材料学报*, 2009, 24(2): 209–214.
- [21] 姜勇, 解强, 张婷婷, 等. 活性炭载体对 TiO₂/AC 光催化降解苯酚影响研究 [J]. *工业水处理*, 2011, 31(8): 28–31.

(上接第 45 页)

2) 煤基活性炭 AC6 用作超级电容器电极材料, 在有机电解液中, 50 mA/g 电流密度下比电容达 127 F/g, 电流密度增大至 2500 mA/g, 容量保持率达到 66.1%; 大电流充放电下经 1000 次循环, 容量保持率为 93.6%, 且漏电流很小, 是一种良好的电极材料。

参考文献:

- [1] 戴贵平, 刘敏, 王茂章, 等. 电化学电容器中炭电极的研究与开发 I. 电化学电容器 [J]. *新型炭材料*, 2002, 17(1): 71–79.
- [2] 时志强. 炭基电化学电容器电极材料的制备与电容性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [3] 卢春兰, 徐绍平, 干一雄, 等. 预炭化对石油焦氢氧化钾活化的影响 [C]//第一届全国化学工程与生物化工年会论文集. 南京: [s. n.], 2004.
- [4] 夏彩虹, 刘洪波, 陈杰, 等. 炭化温度对酚醛树脂基活性炭孔结构及电化学性能的影响研究 [J]. *功能材料*, 2009, 40(12): 2023–2026.
- [5] 乔志军, 李家俊, 赵乃勤, 等. 高温热处理对活性炭纤维微孔及表面性能的影响 [J]. *新型炭材料*, 2004, 19(1): 53–56.
- [6] Shin S Jang, J, Yoon S H, et al. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR [J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1739–1743.
- [7] 邵景景, 高丹, 薛红艳, 等. 黑龙江配煤制备活性炭的工艺研究 [J]. *洁净煤技术*, 2009, 15(4): 83–86.
- [8] 邵景景, 钟乃良, 薛红艳. 配煤制备活性炭的动力学研究 [J]. *洁净煤技术*, 2009, 15(3): 49–52.
- [9] 傅翔, 王鹏, 梁大明, 等. 多膛炉活化颗粒活性炭的实验研究 [J]. *洁净煤技术*, 2012, 18(5): 45–48.
- [10] 梁大明. 用于饮用水深度净化的煤基生物活性炭 [J]. *洁净煤技术*, 2008, 14(6): 25–28.
- [11] 张传祥. 煤基活性炭电极材料的制备及性能 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2009.
- [12] 邢伟, 张明杰, 阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(4): 340–345.
- [13] 刘亚菲. 超级电容器活性炭电极材料的孔径调控和表面改性 [D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [14] B. E. Conway. 电化学超级电容器科学原理及技术应用 [M]. 陈艾, 吴孟强, 张绪礼, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [15] 邢宝林, 张传祥, 谏伦建. 双电层电容器用煤基活性炭的制备与电化学性能表征 [J]. *材料导报*, 2009, 23(11): 106–109.