

新型煤基微晶炭的制备及电容特性研究

鲍倜傲¹, 王振帅¹, 马爱玲², 邢宝林¹, 张传祥¹, 侯磊¹, 袁绍辉¹, 赵晶¹, 郭梦瑶¹

(1. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南工业和信息化职业学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 超级电容器具有广泛的应用领域, 但由于传统活性炭在能量密度和导电性方面不能充分满足社会对超级电容器的需求, 严重限制了其在大型储能装置中的应用。因此, 研发具有更高储能性能的材料具有重要意义。本文以资源丰富的太西无烟煤为前驱体, 采用预炭化-KOH 活化联合工艺制备新型煤基微晶炭, 并将其用作超级电容器电极材料。利用 X 射线衍射 (XRD)、低温 N₂ 吸附等手段表征煤基微晶炭的微晶结构及孔结构参数, 并利用恒流充放电, 循环伏安, 交流阻抗等探究对应电极材料的电化学性能。结果表明, 煤基微晶炭含有大量较为完整的类石墨微晶结构, 且随着碱炭比用量的增加, 类石墨微晶结构被逐步破坏, 其层间距 d_{002} 由 0.391 5 nm 逐渐增至 0.405 9 nm。在碱炭比 4 : 1、活化温度 800 °C、活化时间为 2 h 的条件下, 可制备出比表面积为 928 m²/g、总孔容为 0.527 cm³/g、中孔率为 26.46% 的微晶炭。将该煤基微晶炭用作电极材料在以 1 mol/L (C₂H₅)₄NBF₄/PC 为电解液的超级电容器中, 表现出优异的电化学性能: 50 mA/g 的电流密度下比电容为 94.8 F/g, 能量密度可达 40.3 Wh/kg, 在 500 mA/g 电流密度下 1 000 次循环后比电容保持率为 87.3%, 具有良好的循环稳定性, 并且在阻抗曲线中体现出更小的离子扩散阻力和内部阻抗。首次充电过程中充电曲线发生折转, 发生了“电活化”现象。这时, 微晶炭片层周围的电解液离子和溶剂分子进行插层作用, 利用片层空间充分储存电子以提高能量密度。煤基微晶炭的电容特性主要由插层电容和双电层电容 2 部分组成, 其中“电活化”现象所造成的插层电容是决定微晶炭较高能量密度的主要原因。新型煤基微晶炭优异的电化学性能与其微晶结构和丰富的孔隙结构密切相关。

关键词: 无烟煤; 微晶炭; 电极材料; 电化学性能

中图分类号: TD98; TQ127.11

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2019)03-0068-07

Preparation and capacitance characteristics study of new coal-based microcrystalline carbon

BAO Ti'ao¹, WANG Zhenshuai¹, MA Ailing², XING Baolin¹, ZHANG Chuanxiang¹,
HOU Lei¹, YUAN Shaohui¹, ZHAO Jing¹, GUO Mengyao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Henan College of Industry & Information Technology, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The supercapacitor has a wide range of applications. However, the traditional activated carbon can't fully meet the needs of the society in terms of energy density and electrical conductivity, which severely limits its application in large-scale energy storage devices. Therefore, it is of great significance to develop materials with higher energy storage performance. In this paper, a new coal-based microcrystalline carbon was prepared by preliminary carbonization coupled with KOH as activator process with abundant Taixi anthracite and used as electrode material for supercapacitor. The microstructure and pore structure parameter of the coal-based microcrystalline carbon was characterized by the methods of X-ray diffraction and low temperature N₂ adsorption-desorption. The electrochemical performances of the corresponding electrode material were also investigated using galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammetry and ac impedance. The re-

收稿日期: 2019-04-03; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.19040302

基金项目: 河南省教育厅高校重点科研项目 (19A440002); 河南省矿产资源绿色高效开采与综合利用重点实验室开放基金资助项目 (KCF201802); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201810460018)

作者简介: 鲍倜傲 (1995—), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源加工利用。E-mail: bta201700@163.com。

通讯作者: 邢宝林, 副教授, 硕士生导师, 博士, 主要从事洁净煤技术及新型炭材料方面的研究。E-mail: baolinxing@hpu.edu.cn

引用格式: 鲍倜傲, 王振帅, 马爱玲, 等. 新型煤基微晶炭的制备及电容特性研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 68-74.

BAO Ti'ao, WANG Zhenshuai, MA Ailing, et al. Preparation and capacitance characteristics study of new coal-based microcrystalline carbon[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 68-74.



移动阅读

sults show that the coal-based microcrystalline carbon contains a large number of relatively complete graphite-like microcrystalline structure, and with the increase of alkali/carbon ratio, the graphite-like microcrystalline structure is gradually destroyed, and its layer spacing d_{002} gradually increases from 0.391 5 nm to 0.405 9 nm. The microcrystalline carbon with a specific surface area of 928 m^2/g , total pore volume of 0.527 cm^3/g and mesoporosity of 26.46% can be prepared at 800 $^\circ\text{C}$ for 2 hours under the alkali/carbon ratio 4. The coal-based microcrystalline carbon applied as electrode materials for supercapacitor exhibits an excellent electrochemical performance in $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ electrolyte. The specific capacitance of microcrystalline carbon is 94.8 F/g at a current density of 50 mA/g and the energy density reaches to 40.3 Wh/kg and at a current density of 500 mA/g, the initial specific capacitance is retained 87.3% after 1 000 cycles. It has good cycle stability and also shows smaller ionic diffusion resistance and internal impedance in the impedance curve. In the first charging process, the bend on charging curve means that the "electrical activation" phenomenon occurs. During this time, the electrolyte ions and solvent molecules around the microcrystalline carbon layer intercalate, making full use of the wafer space to store electrons to improve the energy density. The capacitance characteristics of coal-based microcrystalline carbon are mainly composed of intercalation capacitance and double-layer capacitance, among which intercalation capacitance caused by "electrical activation" is the main reason for the higher energy density of microcrystalline carbon. The superior electrochemical performance of the new coal-based microcrystalline carbons is strongly related to the microcrystalline structure and abundant pore structure.

Key words: anthracite; microcrystalline carbon; electrode material; electrochemical performance

0 引言

随着工业和科技的高速发展,现有储能器件已难以满足社会发展,使得社会对高储能转换设备的研发提出了更为迫切的要求。超级电容器因具有高能量密度、长循环寿命、环境友好等优点而被广泛应用于智能科技、国防军事、航空航天等重要领域^[1]。目前,活性炭材料因在物理化学方面均表现出良好的稳定性、具有丰富的孔结构以及低廉的成本等优势作为电极材料广泛用于超级电容器。然而,传统活性炭在能量密度和导电性等方面还存在不足,严重限制了其在大型储能装置中的应用^[2]。因此,开发具有高能量密度的活性炭已成为该领域的研究热点。

微晶炭是一种含有大量类石墨微晶的活性炭,其出现弥补了活性炭电极材料的不足。与传统活性炭相比,微晶炭的比表面积相对较小,具有较为完整的微晶结构, d_{002} 晶面层间距在 0.36 nm 左右^[3-4]。首次充电过程中,使用微晶炭作为电极材料的超级电容器会出现“电活化”现象。发生“电活化”时,微晶炭片层周围的电解液离子和溶剂分子会进行插层作用,利用片层空间充分储存电子以提高能量密度,有良好的应用前景^[5]。近年来,微晶炭的研究不断完善, Lee 等^[6-8]以 NaOH 为活化剂制备了微晶炭,认为微晶炭比表面积 500 m^2/g 左右时表现出最佳体积比电容(35 F/ cm^3)。张浩等^[9]已经量产了比能量达到 6.5 Wh/kg、比功率达到 5.9 kW/kg 的“L4”型微晶炭电容器。Taria 等^[10]以液晶树脂为原料制备了微晶炭超级电容器,并证实超级电容器中的电解液阴离子和有机溶剂能明显改变其电化性

能。朱春野等^[11]用石油焦为原料制备微晶炭,并考察其电化学性能,结果表明,层间距越小,电活化电位越高,微晶炭电极材料的比电容越小。Takeuchi 等^[12]以石油系针状焦制备微晶炭,并证实了电活化离子在插层过程中,离子插层电压随着溶剂分子体积增大而增大,随着 d_{002} 层间距增大而减小。时志强等^[5,13]通过 KOH 活化石油焦制备了新型微晶炭,并测定其电化学性能。结果表明,新型微晶炭在 2.7 V 工作电压下比电容高达 110.6 F/g,比能量为 27.5 Wh/kg,比功率大于 1.2 kW/kg,均优于商品活性炭,并且在 3.5 V 工作电压下仍保持良好的电容特性和稳定的循环性能。

目前,微晶炭的制备多以石墨化炭和石油副产品为原料,较高的成本严重限制了微晶炭超级电容器的大规模使用。前人工作已证实储量丰富、价格低廉的煤炭是一种易石墨化的炭材料^[14-15]。而有关煤基微晶炭的电化学性能报道有限,有必要进一步研究煤基微晶炭的性质和储能机理。KOH 活化法可提高活性炭的比表面积,对材料的孔隙率有积极影响,是制备高比表面积活性炭的有效方法之一^[16]。本文以无烟煤为原料,经预炭化处理,以 KOH 为活化剂制备类石墨微晶结构的新型微晶炭,通过研究不同碱炭比对微晶炭的微晶结构和孔结构参数的影响,探讨微晶炭结构与电容特性之间的关系,并对其储能机理进行研究。

1 试验

1.1 微晶炭的制备

选用太西无烟煤为原料,经破碎、筛分至粒度小于 100 μm 后备用。太西无烟煤的工业分析和元素

分析见表1。

将适量太西无烟煤粉末装入刚玉坩埚,并置入炭化炉中,在氮气(流量为100 mL/min)气氛下,以5 °C/min升温速率升至炭化温度1 000 °C,并保温8 h,自然冷却后收集炭化料。将KOH与所得炭

化料按不同质量比(碱炭比)混合(KOH:炭化料=2:1,3:1,4:1,5:1),在氮气气氛下于800 °C活化2 h,自然冷却后得到煤基微晶炭产品。不同碱炭比制得的煤基微晶炭分别命名为CC-2、CC-3、CC-4、CC-5。

表1 原料煤的工业分析及元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of raw coal

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}
1.55	2.32	6.94	93.06	94.80	3.61	0.70	0.76	0.13

1.2 微晶炭的结构表征

采用德国 BrukerD8 Advane 型 X 射线衍射仪(Cu K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压 40 kV, 扫描范围 10°~90°, 扫描速率为 10(°)/min, 对样品进行 XRD 表征。根据 XRD 测试结果, 采用布拉格公式(式(1))计算煤基石墨(002)面的层间距 d_{002} , 用谢乐公式(式(2))计算石墨微晶的堆叠厚度 L_c 和晶粒尺寸 L_a 。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

其中, λ 为入射波波长; θ 为衍射角; K 为谢乐常数(L_c 和 L_a 的 K 值分别取 0.90 和 1.84); β 为对应衍射峰的半高宽。孔结构相关数据由美国 Quanta Chrome 公司 AsiQM0000-3 型自动氮气吸附仪测定。

1.3 微晶炭电极材料的制备及电容测试

将微晶炭、炭黑和聚四氟乙烯(PTFE)按质量比 85:10:5 在研钵中混合均匀并充分研磨。称取 0.02 g 混合材料粉末通过台式压片机以 10 MPa 压力压制成直径 13 mm 的圆片。经干燥、称重后, 取 2 个质量相差不超过 0.000 5 g 的电极片, 在充满 Ar 气氛的真空手套箱内, 以玻璃纤维为隔膜, 泡沫镍为集流体, 1 mol/L 的 $(C_2H_5)_4NBF_4/PC$ 溶液为电解液, 组装成纽扣式超级电容器。

超级电容器恒流充放电及循环伏安测试利用美国 Arbin CSCT 超级电容器测试仪测定, 交流阻抗谱使用美国 Parstat2273 电化学工作站测定, 测试频率范围为 100 kHz~1 mHz。

2 结果与讨论

2.1 微晶炭的结构特征

微晶炭的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, 煤基微晶炭在 $2\theta = 23^\circ$ 和 46° 附近均出现一个宽且

完整的(002)和(100)衍射峰, 这表明经过不同碱炭比活化后, 材料中仍较好保留了大量类石墨微晶结构。随着碱炭比的增大, (002)和(100)衍射峰的强度减弱, 半高宽增大, 衍射角度向低角度方向移动, 表明微晶层间距逐渐增大。当碱炭比为 5 时, (002)衍射峰强度最弱, 半高宽最大, 原因在于, 活化剂 KOH 用量较多时, 更多类石墨结构碳参与反应, 层间面内的有序碳被过度刻蚀, 微晶结构遭到破坏, 产生了大量的纳米孔等无定形结构。碱炭比对形成类石墨微晶结构具有重要影响, 使用适当的碱炭比能促进电解液离子和溶剂分子进入微晶片层, 进而提高微晶炭的电容储能。

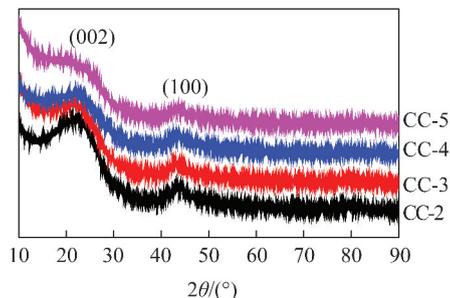


图1 煤基微晶炭的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of coal-based microcrystalline carbons

利用式(1)和式(2)分别计算出无烟煤基微晶炭的层间距 d_{002} 、晶粒长度 L_a 和堆叠厚度 L_c , 其微晶结构参数见表 2。由表 2 可知, 随着碱炭比的增加, 微晶炭的层间距 d_{002} 由 0.391 5 nm 逐渐增至 0.405 9 nm, 晶粒长度 L_a 由 3.091 nm 降至 2.796 nm, 堆叠厚度 L_c 由 0.942 nm 降低至 0.816 nm。这可能是由于活化过程中, 钾蒸汽进入微晶层间距, 进一步撑开微晶结构, 从而增大了微晶炭的层间距, 但过量 KOH 会对类石墨微晶结构进行刻蚀破坏, 进而降低微晶炭的晶粒长度和堆叠厚度。

煤基微晶炭的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 2 所示。由图 2(a)可知, 4 种不同碱

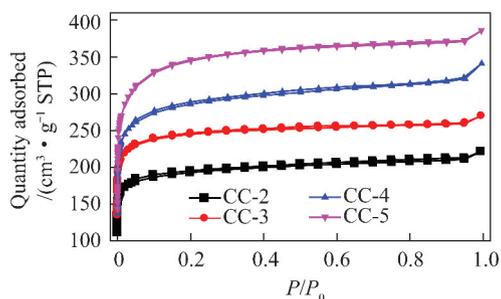
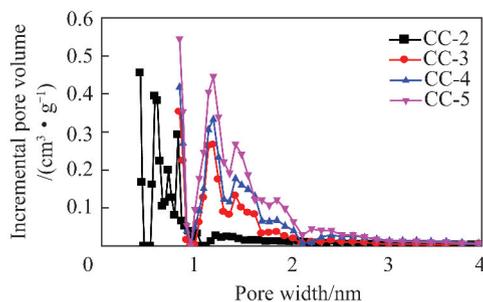
炭比下制备的微晶炭的吸附等温线走势相似,均属于 I 型等温线。相对压力 $P/P_0 < 0.1$ 时, N_2 吸附量随压力上升急剧增加,随后出现饱和吸附平台,表明微晶炭含有大量微孔。随相对压力增加,吸附等温线存在不太明显的滞后环,表明其含有少量中孔。随碱炭比增加,4 种煤基微晶炭的 N_2 吸附量逐渐增加。

表 2 煤基微晶炭的微晶结构参数

Table 2 Structural parameters of coal-based microcrystalline carbons

样品	$2\theta/(\circ)$	d_{002}/nm	L_a/nm	L_c/nm
CC-2	22.72	0.3915	3.091	0.942
CC-3	22.02	0.4038	2.973	0.908
CC-4	21.99	0.4043	2.822	0.842
CC-5	21.90	0.4059	2.796	0.816

通过 DFT 模型得到煤基微晶炭的孔径分布情况,图 2(b)表明,微晶炭以微孔($< 2 \text{ nm}$)为主,同时存在一定量中孔。碱炭比为 2 时,1 nm 以下微孔占较大比例,1~2 nm 微孔少量,2 nm 以上中孔很少;碱炭比增大到 3 时,1~2 nm 微孔较多,2~3 nm 中孔也有出现;继续增大碱炭比,1~2 nm 微孔和 2~3 nm 中孔增幅不大。这是因为前驱体炭化物中的无序碳相对有限,碱炭比为 2 时,有限的无序碳与活化剂反应,产生一定量的微孔,而随着碱炭比的增大,孔径尺寸进一步扩大,得到一定量的中孔,部分活化剂产生的钾蒸气进入类石墨层间,由于有序排列的微晶炭活性较低,只能生产少量微孔。由此表明,碱

(a) N_2 吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布

图 2 煤基微晶炭的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms

炭比可影响微晶炭 1~2 nm 微孔含量。

煤基微晶炭的孔结构参数见表 3。由表 3 可知,碱炭比为 2 时,其比表面积 S_{BET} 为 $568 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容 V_{tot} 为 $0.342 \text{ cm}^3/\text{g}$,中孔率 $V_{\text{mes}}/V_{\text{tot}}$ 为 21.14%。随着碱炭比的增大,煤基微晶炭的比表面积、微孔比表面 S_{mic} 和中孔比表面积 S_{mes} 逐渐增大,这与孔径分布分析结果相吻合,总孔容增大,但中孔容 V_{mes} 比例变化不稳定。碱炭比增大,活化造成的孔较多,因而比表面积增大,总孔容增大。

表 3 煤基微晶炭孔结构参数

Table 3 Porosity parameters of coal-based microcrystalline carbons

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mes}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$(V_{\text{mes}}/V_{\text{tot}})/\%$
CC-2	568	500	68	0.342	0.072	21.14
CC-3	756	681	75	0.417	0.061	14.75
CC-4	928	801	127	0.527	0.139	26.46
CC-5	1083	949	134	0.596	0.119	20.03

注: S_{BET} 由 BET 方法计算得到; S_{mic} 由 $V-t$ 方法计算得到; S_{mes} 由 S_{BET} 与 S_{mic} 的差值计算得到; V_{tot} 通过吸附曲线上相对压力最高点的吸附量计算得到。

2.2 微晶炭的电化学性能

2.2.1 恒流充放电曲线

煤基微晶炭 CC-4 的首次与第 2 次恒流充放电曲线如图 3 所示。可知:① 首次充电曲线在低电压时表现出良好的线性直线,短时间内迅速升高至 3.0 V 左右,之后开始呈折线形状;充电电压在

$3.0 \sim 3.5 \text{ V}$ 表现出的平缓过程是发生了“电活化”现象,即有机电解液离子和溶剂分子在电压的推动作用下共同嵌入到煤基微晶炭内部的类石墨微晶结构层间,从而使充电容量扩大的过程。② 第 2 次充电曲线形状与首次不同,直线转折现象在更高的充电电压处存在,但相对很弱,这是因为存在不可逆副

反应,表明第2次充电时不会发生电活化现象;第2次充放电曲线与普通活性炭电极材料类似,呈现良好的电容特性,随充放电时间变化呈现线性增加和降低,是双电层电容器典型的充放电特征。③首次充电曲线与第2次充电相比,首次循环的充电时间较长。这是因为首次充电时,电解液中的 Et_4N^+ 阳离子和 BF_4^- 阴离子受到电场作用,分别向负极和正极移动,并进入微晶炭电极材料的孔结构,在孔壁形成双电层;在这个过程中发生电活化,电解液离子和溶剂分子进入类石墨微晶结构的层间需要克服层壁间的阻力,需要更多的能量;而首次电活化现象有效扩大了层间距离,在第2次充电时使带电粒子受到的阻力减小,因此,首次充电时间较长。这与石油焦基微晶炭的前2次恒流充放电曲线特征相一致^[17]。

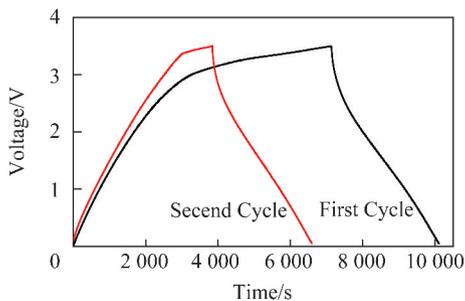


图3 煤基微晶炭的首次与第2次充放电曲线

Fig. 3 First and second charge-discharge curves of coal-based microcrystalline carbons

2.2.2 电容特性

微晶炭的比电容、能量密度见表4。由表4可知,4种煤基微晶炭的质量比电容不大,但能量密度很高。活化温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、碱炭比4、活化时间2h条件下所制煤基微晶炭 CC-4 的比电容为 94.8 F/g ,能量密度为 40.3 Wh/kg ,其能量密度远高于同为活性炭材料的碳纳米片 (19 Wh/kg)^[18] 和石墨烯 (20 Wh/kg)^[19]。

表4 微晶炭的比电容和能量密度

Table 4 Specific capacitance and energy density of microcrystalline carbon

样品	比电容/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	能量密度/($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)
CC-2	27.3	11.6
CC-3	68.6	29.1
CC-4	94.8	40.3
CC-5	90.3	52.0

煤基微晶炭 CC-4 的前5次恒流充放电曲线如图4所示。由图4可知,煤基微晶炭 CC-4 在首次充电时曲线折转主要是电活化导致。第2次循环开始,充放电曲线的形状逐渐接近对称与稳定,这说明

微晶炭作为电极材料组装成的电容器在 3.5 V 电压下能够稳定工作。其工作电压远比传统活性炭在有机电解液中 2.7 V 的工作电压要高,因而具有较高的能量密度。

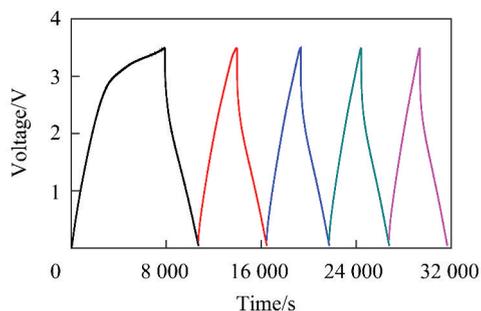


图4 煤基微晶炭 CC-4 前5次充放电曲线

Fig. 4 Five times charge-discharge curves of coal-based microcrystalline carbon CC-4

2.2.3 循环伏安曲线

微晶炭的循环伏安曲线如图5所示。传统活性炭材料的循环伏安曲线往往呈现良好的矩形窗口,而微晶炭的循环伏安曲线发生了一定程度的偏离,这可能与微晶炭含有大量类石墨结构相关。图中闭合曲线所围成的面积反映了微晶炭电极片质量比电容的大小,随着碱炭比的增大,比电容逐渐增大,循环伏安曲线在碱炭比为5时,煤基微晶炭 CC-5 呈现理想矩形电势窗口,这是因为活化剂比例过大,刻蚀了较多的类石墨微晶,此时的比电容主要由双电层提供。

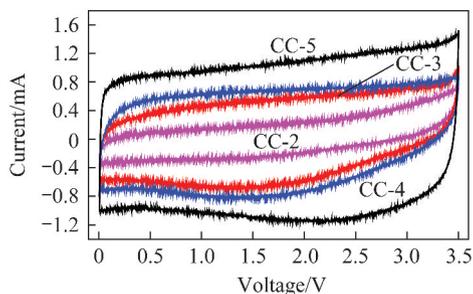


图5 微晶炭的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms curves of microcrystalline carbons

2.2.4 循环性能

评判一种电极材料电化学性能的重要依据之一是循环寿命。煤基微晶炭 CC-4 在 500 mA/g 电流下的循环性能如图6所示。在1000次的循环充放电过程中,煤基微晶炭 CC-4 的比电容衰减比较平稳。1000次恒流充放电完成后,其比电容仍保有 87.3% ,表明该材料在循环寿命方面表现良好。

2.2.5 交流阻抗

交流阻抗是研究电极动力学及界面现象的有效

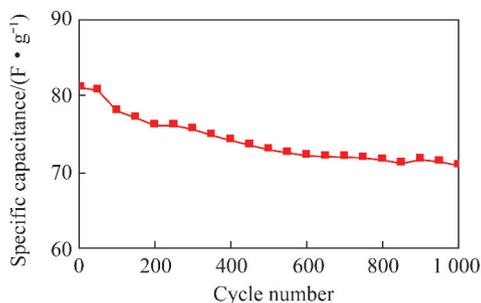


图6 煤基微晶炭的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of coal-based microcrystalline carbon

方法。煤基微晶炭电极材料的交流阻抗图如图7所示。可知,微晶炭电极材料与传统活性炭电极材料的交流阻抗图谱特征相似,在高频区出现的半圆弧代表着电容器内部阻抗^[20];中频区45°斜线与Z'轴上的投影 R_{Ω} 代表电解液离子在电极材料孔内受到的扩散阻力。这样的曲线形状是因为微晶炭电极材料没有相对复杂的孔结构,主要通过电解液离子进入类石墨结构的层间来存储电荷。由于有机电解液体系中溶剂化离子的大小为 $TEA^+(0.70\text{ nm}) > BF_4^-(0.46\text{ nm}) >$ 层间距 $d_{002}(0.35 \sim 0.42\text{ nm})$,因而在插入层间时会受到一定阻力^[21];低频区曲线变为垂直于Z'轴的直线,代表纯电容的阻抗特征。由图7还可知,碱炭比值为4时,微晶炭在高频区的半圆弧最小,表明煤基微晶炭CC-4具有较小的电容器电阻。4种微晶炭在中频区和低频区阻抗曲线基本相似,其中煤基微晶炭CC-4在中频区具有更小的离子扩散阻力,有利于增加其比电容特性。

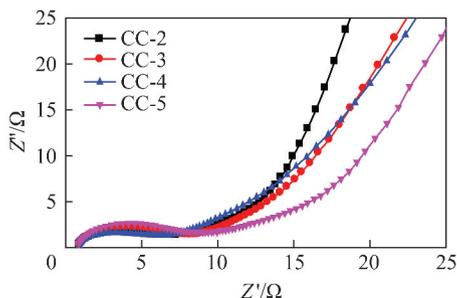


图7 微晶炭的交流阻抗

Fig. 7 AC impedance diagram of microcrystalline carbons

3 结 论

1)煤基微晶炭含有大量的类石墨微晶结构,使用适当的碱炭比可优化材料的孔隙结构,从而提高电化学性能,但碱炭比过大时易破坏微晶炭中的类石墨微晶结构。探索出最佳制备条件为:碱炭比4:1,活化温度800℃,活化时间2h,可制备出比表面积为928 m²/g、总孔容为0.527 cm³/g、中孔

率为26.46%的煤基微晶炭材料。

2)煤基微晶炭首次充电过程中充电曲线发生转折,这是电解液离子和溶剂分子通过插层进而发生了“电活化”现象。

3)煤基微晶炭CC-4在50 mA/g电流密度下比电容为94.8 F/g,能量密度为40.3 Wh/kg,能在3.5 V高电压下正常工作,具有很高的能量密度;具有良好的循环稳定性,在500 mA/g电流密度下1000次循环后比电容保持率为87.3%。

参考文献 (References):

- [1] GONZÁLEZ Ander, GOIKOLEA Eider, BARRENA Jon Andoni, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 1189-1206.
- [2] BORENSTEIN Arie, HANNA Ortal, ATTIAS Ran, et al. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 (25): 12653-12672.
- [3] 裴卫兵,张传祥,邢宝林,等. 超级电容器用新型微晶炭电极材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 11 (25): 307-309. PEI Weibing, ZHANG Chuanxiang, XING Baolin, et al. Research progress on the novel crystallite carbon electrode material for supercapacitor [J]. Materials Review, 2011, 11 (25): 307-309.
- [4] 朱春野,曹高萍. 纳米门炭及纳米门电容器 [J]. 新型炭材料, 2005, 20 (4): 380-381. ZHU Chunye, CAO Gaoping. Nanogate carbon and nanogate capacitor [J]. New Carbon Materials, 2005, 20 (4): 380-381.
- [5] 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.
- [6] LEE Sanglck, MITANI Satoshi, YOON Seongho, et al. Preparation of spherical activated carbon with high electric double-layer capacitance [J]. Carbon, 2004, 42 (11): 2332-2334.
- [7] MITANI Satoshi, LEE Sang-lck, SAITO Koji, et al. Contrast structure and EDLC performances of activated spherical carbons with medium and large surface areas [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (25): 5487-5493.
- [8] LEE Sang-lck, SAITO Koji, KANEHASHI Koji, et al. ¹¹B NMR study of the BF₄⁻ anion in activated carbons at various stages of charge of EDLCs in organic electrolyte [J]. Carbon, 2006, 44 (12): 2578-2586.
- [9] 张浩,程杰,曹高萍,等. 电化学电容器的研究进展 [J]. 电池, 2006, 36 (2): 204-211. ZHANG Hao, CHENG Jie, CAO Gaoping, et al. Research progress in electrochemical capacitors [J]. Battery Bimonthly, 2006, 36 (2): 204-211.
- [10] TAIRA Aida, ICHIRO Murayama, KOJI Yamada, et al. High-energy-density hybrid electrochemical capacitor using graphitizable carbon activated with KOH for positive electrode [J]. Journal of Power Sources, 2007, 166 (2): 462-470.
- [11] 朱春野,许敏,曹高萍,等. 石油焦原料对微晶炭结构和性能的影响 [C]//第六届中国功能材料及其应用技术学术会议. 武汉:

- 中国仪器仪表学会仪表材料分会,2007:247-250.
- [12] TAKEUCHI Makoto, MARUYAMA Takamichi, KOIKE Katsumi, et al. Non-porous carbon for a high energy density electric double layer capacitor[J]. *Electrochemistry*, 2001, 69(6):487-492.
- [13] 时志强, 郭春雨, 易炜, 等. 新型微晶炭与商品活性炭的结构与电容性能[J]. *电源技术*, 2009, 33(5):363-367.
- SHI Zhiqiang, GUO Chunyu, YI Yi, et al. Structure and capacitive performance of novel crystallite carbon and commercial activated carbon[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2009, 33(5):363-367.
- [14] LYU You, XING Baolin, ZHENG Mingkun, et al. Hydrothermal synthesis of ultra-light coal-based graphene oxide aerogel for efficient removal of dyes from aqueous solutions[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(9):670.
- [15] XING Baolin, ZHANG Chuantao, CAO Yijun, et al. Preparation of synthetic graphite from bituminous coal as anode materials for high performance lithium-ion batteries[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 172:162-171.
- [16] 邢宝林, 谌伦建, 张传祥, 等. 中低温活化条件下超级电容器用活性炭的制备与表征[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(7):1200-1205.
- XING Baolin, CHEN Lunjian, ZHANG Chuanxiang, et al. Preparation and characterization of activated carbons for supercapacitor under moderate temperature activation condition[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(7):1200-1205.
- [17] 刘凤丹. 超级电容器电极制备工艺与纳米门炭电极材料研究[D]. 天津:天津大学, 2010.
- [18] WANG Huanlei, XU Zhanwei, ALIREZA Kohandehghan, et al. Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6):5131-5141.
- [19] ZHU Yanwu, MURALI Shanthi, STOLLER Meryl D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. *Science*, 2011, 332:1537-1541.
- [20] XING Baolin, GUO Hui, CHEN Lunjian, et al. Preparation of oxygen-enriched activated carbons from coal-based humic acids by zinc chloride activation[J]. *Current Nanoscience*, 2015, 11(4):439-446.
- [21] ZHANG Yafei, ZHANG Chuanxiang, HUANG Guangxu, et al. Synthesis and capacitive properties of manganese oxide nanoparticles dispersed on hierarchical porous carbons[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 166:107-116.