

文章编号: 1000-324X(2008)05-0923-05

聚酰亚胺基活性炭的制备及其电化学性能的研究

赵 朔, 王成扬, 陈明鸣, 时志强, 姜小超

(天津大学 化工学院教育部绿色合成与转化重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 通过炭化和进一步 KOH 化学活化的方法制备了聚酰亚胺基炭材料, 并将其用作双电层电容器电极材料. 采用 DFT、XPS 方法对其孔结构和表面化学性质进行了研究, 并通过恒流充放电等方法探讨了其电化学特性. 结果表明: 样品 CPI 的质量比电容是双电层电容和表面氮原子 (尤其是 N-5) 所提供的赝电容共同作用的结果. 经活化后, 样品 API 比表面积达到 $1941\text{m}^2/\text{g}$, 主要形成 $0.7\sim 2.0\text{nm}$ 之间的微孔, 氮原子的影响可以忽略, 在 50mA/g 的放电电流密度下质量比电容达 300F/g , 且电流密度达到 1000mA/g 时, 电容保持率仍为 86.1% ; 交流阻抗测试也表明样品 API 具有良好的双电层电容特性, 是一种新型的双电层电容器电极材料.

关 键 词: 聚酰亚胺; 双电层电容器; 电化学性能

中图分类号: O626, O657 **文献标识码:** A

Preparation and Electrochemical Performance of Polyimide Derived Activated Carbon

ZHAO Shuo, WANG Cheng-Yang, CHEN Ming-Ming, SHI Zhi-Qiang, XIAN Xiao-Chao
(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Polyimide derived activated carbon was prepared by carbonization and KOH activation, which was used for electrode material of electric double-layer capacitors. Its pore structure and surface chemical property were studied by DFT and XPS, respectively, and its electrochemical properties were studied by electrochemical methods, such as, charge-discharge of constant current. The results show that both the nitrogen content and the porosity of sample CPI affect its gravimetric capacitance. After activation, the specific areas of sample API reach $1941\text{m}^2/\text{g}$, the micropore formed is all less than 2nm . The effect of nitrogen atom can be ignored. Its gravimetric capacitance reach 300F/g with the discharging current density of 50mA/g , and remain 86.1% of its capacitance when the current density reaches 1000mA/g . The results of impedance also show that sample API has good electric double-layer performance which is novel electrode material for electric double layer capacitor.

Key words: polyimide; electric double-layer capacitor; electrochemical performance

1 引言

双电层电容器 (Electric Double-layer Capacitor, EDLC) 是一种新型储能电子元件, 它兼具有普通电容器功率密度大和二次电池能量密度高的优点, 填补了这两类储能元件之间的空白, 可快速充放电而且循环寿命长, 广泛应用于微机存储器的后备电

源、电动汽车启动和爬坡时的辅助动力电源以及大型机电设备的辅助启动电源等^[1].

双电层电容器的储能原理基于多孔炭 / 电解质界面处电荷的分离, 即能量储存在双电层中^[2]. 活性炭是 EDLC 用电极材料中研究最早和最多的, 因其来源丰富、成本低廉、具有发达的孔隙结构和较大的比表面积, 也是目前电容器生产的主要原料.

收稿日期: 2007-10-19, 收到修改稿日期: 2007-12-07

作者简介: 赵 朔 (1982-), 女, 博士研究生. E-mail: sharon0252003@yahoo.com.cn

通讯联系人: 王成扬, 教授. E-mail: cywang@tju.edu.cn

近年来,普遍认为活性炭表面的杂原子和官能团,可以通过法拉第准电容使双电层电容器的容量进一步提高,尤其是氮原子的存在,可以提高炭基体表面的碱性,增强表面的供电子特性,提高活性炭的电容量和功率性能^[3].

聚酰亚胺是一类热稳定性高,综合性能好的耐高温含氮芳杂环聚合物.它已成为目前研究新功能炭材料的热门课题之一.但是迄今为止,人们主要通过高温处理,用其制备高结晶度石墨化炭膜^[4-6].将聚酰亚胺基炭材料用作双电层电容器电极材料,对于材料的应用来说具有重要意义.本工作对商业聚酰亚胺膜经过炭化和进一步活化处理,制备出两种聚酰亚胺基炭材料,考察了它们在 30wt%KOH 水溶液中的电容特性.分别研究了其储能机理,探讨其在双电层电容器电极材料中的应用.

2 实验

2.1 样品制备

聚酰亚胺 (PI) 薄膜由天津绝缘材料厂提供.将其在高纯氮气的保护下,以一定的升温速率升至目标温度 800°C,停留 1h,然后自然降温.炭化后的样品经球磨,过筛,获得的炭材料记为 CPI.

以 CPI 为原料, KOH 为活化剂,按 1:4 的比例采用浸渍法均匀混合,烘干.然后在高纯氮气保护下 700°C 活化 1h,洗涤,烘干,制得高比表面积活性炭,记为 API.

2.2 结构分析与表征

采用 PHI1600 ESCA System 对样品进行表面元素分析.采用 MgK α 线 (15kV, 25mA, 250W) 作 X 射线源,将 C1s 峰位置设为 284.6eV,用作内部标准.

采用美国麦克公司 (Micrometrics) 产的 ASAP 2020 型快速全自动比表面及孔隙度分析仪,以氮气为吸附质,在 77K 下测定试样的吸附等温线,由测得的吸附等温线利用 Brunauer Emmett and Teller(BET)法计算活性炭的比表面积和孔容,采用 DFT(密度函数理论)法得到孔径分布,用 t -plot 法计算出微孔比表面积和微孔孔容.

2.3 模拟 EDLC 电极的制备与电化学性能测试

将制备的聚酰亚胺基炭材料,添加导电炭黑,然后加入粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液,其比例为 85%:10%:5%;将混合物混合均匀,烘干后将混合物压在泡沫镍集流板上制成圆片状电极.以聚丙烯膜为隔膜,将两个质量相近的电极挤压在一起组装成双电层电容器.电解液为 30wt%KOH 溶液.

采用蓝电电池测试系统 (Land CT2001A 型,武汉) 对组装的模拟电容器进行恒流充放电测试,电压范围为: 0~1.0V.电极材料的质量比电容按公式 (1) 进行计算:

$$C_g = (2I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad (1)$$

式中, C_g : 比电容, F/g; I : 放电电流, A; Δt : 放电时电压变化 ΔV 时的放电时间, s; m : 单个电极中活性炭的用量, g.

循环伏安和交流阻抗测试采用三电极体系在辰华电化学综合分析仪 (CHI604A 型,上海) 上进行.参比电极和辅助电极分别为饱和甘汞电极和大面积铂电极.实验使用的电解液为 30wt% 的 KOH,循环伏安测试的电位扫描范围为 -0.8~0V,扫描速率为 1mV/s;交流阻抗测试频率范围为 100kHz~1mHz.

3 结果和讨论

3.1 孔隙结构分析

材料的孔隙结构和比表面积是影响双电层电容器容量的关键因素,所以实验采用液氮吸附法来定量地分析纳米级别的孔隙含量变化.表 1 列出了所制备的两种样品的 BET 比表面积、总孔容和微孔孔容.

图 1 为两种样品的 DFT 孔径分布图.由图 1 可知,经过 800°C 炭化的 CPI 样品产生的孔隙很少,形成孔的孔径集中在 0.73nm,孔径分布很窄,且对应的孔容很小.这从表 1 中的数据也可以得到证实.而且其比表面积也很小,只有 157m²/g.当 CPI 样品在 700°C 下经过 KOH 进一步活化之后,所制得的 API 样品的比表面积达到 1941m²/g,相当于未活化前样品的 12 倍.这说明经过活化后形成了丰富的孔.并且由图 1 可知,API 样品的孔径分布变得相对宽一些,所形成的孔为 0.7~2.0nm 之间的微孔,其对应的微孔孔容达到 0.741m³/g.这说明在适当的温度下, KOH 活化可以制备高比表面积和高微孔孔容的活性炭.

表 1 CPI和 API 样品的比表面积和孔结构参数

Table 1 Pore structure and specific area parameter of samples CPI and API

Sample	$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{pore}/m^3 \cdot g^{-1}$	$V_{micro}/m^3 \cdot g^{-1}$
CPI	157	0.171	0.171
API	1941	0.912	0.741

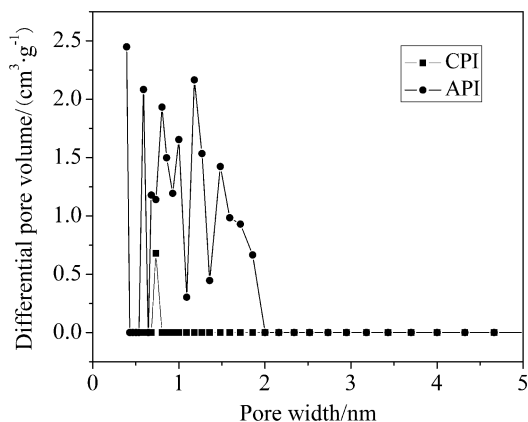


图1 CPI 和 API 样品的 DFT 孔径分布曲线

Fig. 1 Pore size distribution curves of samples CPI and API by DFT method

3.2 表面元素分析

为了进一步考察材料表面元素对比电容的影响, 实验采用光电子能谱测试了两种样品的表面元素组成. 表 2 给出了 CPI 和 API 的 XPS 测定结果. 由表 2 可知, 经过活化之后, 表面氮的含量迅速降低, 相应的 N/C 比也迅速降低.

表 2 CPI 和 API 样品的表面元素组成

Table 2 Surface elemental composition of samples

CPI and API				
Sample	C/at%	O/at%	N/at%	(N/C)/at%
CPI	86.1	11.4	2.5	2.9
API	89.9	9.7	0.4	0.4

为了进一步探讨样品中表面氮原子的化学状态, 对样品的 N1s 峰进行了拟合. 经活化后, 样品 API 中的氮原子含量迅速减少, 其所对应的峰几乎可以忽略, 这说明经活化之后, 样品中氮原子对比电容的影响可以忽略. 图 2 示出了样品 CPI 的 N1s 峰拟合谱图. 由图可知, 样品 CPI 表面的氮原子有两种存在状态, 即结合到石墨边缘六元环中两个碳原子上的吡啶氮 (N-6) 和五元环中的吡咯氮或羟基吡啶氮 (N-5), 它们对应的结合能分别为 398.37 和 400.41eV^[7]. 且 N-5 是表面氮原子的主要结合方式.

3.3 电化学性能测试

将样品 CPI 和 API 分别作为电极材料组装成水系模拟 EDLC, 并采用恒流充放电等电化学方法对其进行测试. 图 3(a) 为 EDLC 在电流密度为 50mA/g 时的恒流充放电曲线. 为了消除氧原子的影响, 实验采用 50 个循环后的数据进行计算^[8]. 由图可知, 相对于炭化样品 CPI 来说, 样品 API 的充放电时间延长, 表明其比电容较高; 从曲线形状来看, 两

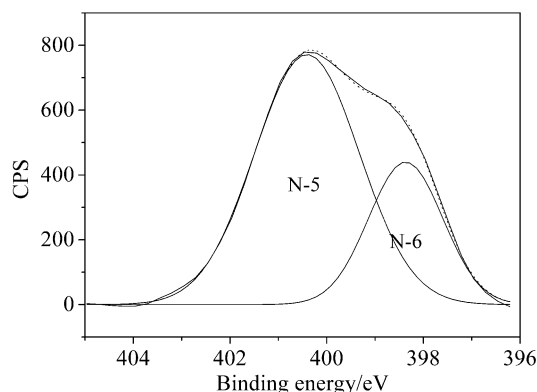


图2 CPI 样品的 N1s 的 XPS 谱图

Fig. 2 N1s X-ray photoelectron spectra of samples CPI

样品的恒流充放电曲线均为对称性较好的三角形, 表明具有良好的电容和可逆性.

图 3(b) 为两种电极材料的比电容随电流密度的变化趋势. 从图中可以得出: 在 50mA/g 的放电电流密度下, 样品 CPI 的质量比电容为 138F/g, 结合表面元素分析结果, 笔者认为其质量比电容是双电层电容和表面氮原子 (尤其是 N-5)^[9] 所提供的赝电容共同作用的结果. 这可以从样品的循环伏安曲线得到证实. 而样品 API 的质量比电容达 300F/g, 仅与样品的有效比表面积有关, 同时也说明孔径在 0.7~2.0nm 之间的微孔有利于 K⁺ 和 OH⁻ 水合离子的进入形成双电层. 从图中还可以看出, 当电流密度达到 1000mA/g 时, 样品 API 的比电容保持率仍为 86.1%, 表现出良好的高倍率特性. 说明在适当的活化条件下制备的聚酰亚胺基活性炭可以提供高的质量比电容, 是一种良好的双电层电容器电极材料.

图 4 给出了两种样品在 1mV/s 的扫描速率下的循环伏安曲线. 从图 4(a) 中可以看出, 正向扫描时, 样品 CPI 在 -0.15V 附近出现了明显的宽峰, 表明由于氮原子的存在发生了氧化还原反应, 与表面元素分析结果一致; 而在样品 API 中, 氮杂原子的影响可以忽略, 图 4(b) 中其循环伏安曲线呈现出典型的微孔活性炭特性.

图 5 给出了两种材料制备的模拟 EDLC 的交流阻抗谱. 由图可知: 在低频区, 活化样品 API 的阻抗谱为一条垂直于实轴的直线, 表现出了明显的双电层电容特性; 而炭化样品 CPI 的阻抗曲线所对应的实部值始终是增加的, 偏离了理想电容特性. 这是由于随着交流信号频率的降低, 电解液离子将渐渐向活性炭内部扩散, 而活性炭内部孔径分布的复杂性, 使得交流信号在同样频率下渗入的情况不

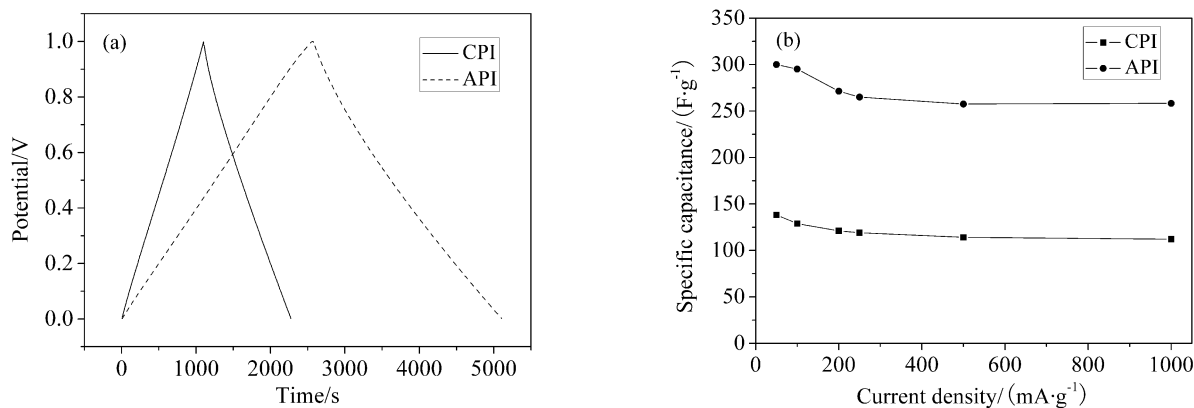


图 3 CPI 和 API 样品的恒流充放电曲线 (a) 在不同电流密度下的比电容 (b)

Fig. 3 (a) Constant charge-discharge curves (b) relationship between specific capacitance and current density of samples CPI and API

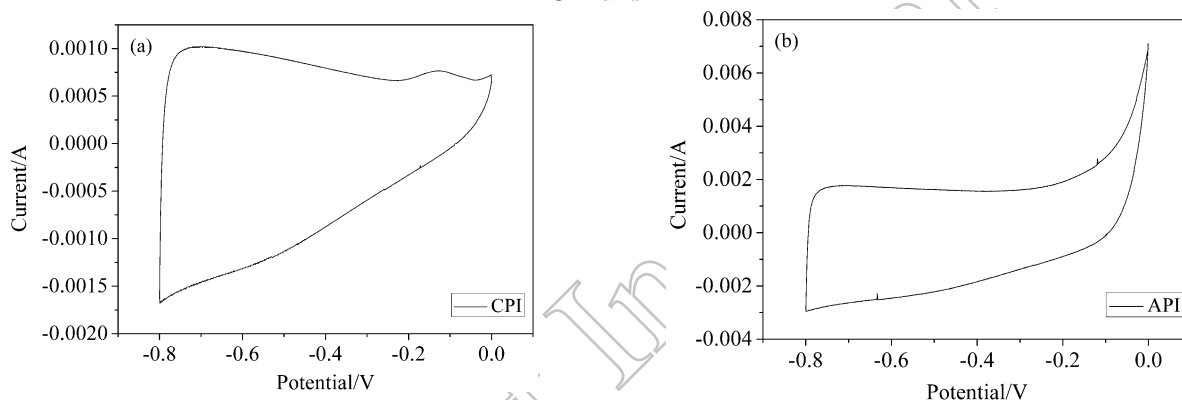


图 4 (a)CPI 样品和 (b)API 样品的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of samples CPI (a) and API (b)

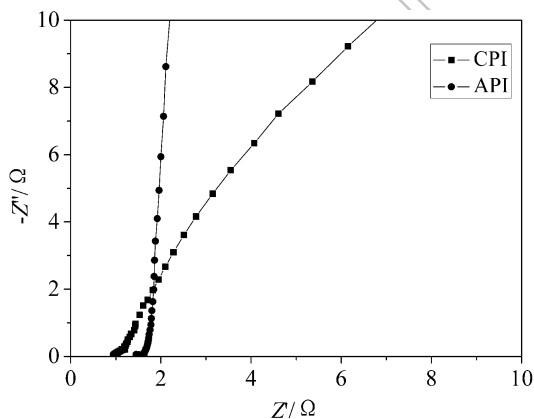


图 5 CPI 和 API 样品的交流阻抗谱图

Fig. 5 Nyquist plots of samples CPI and API

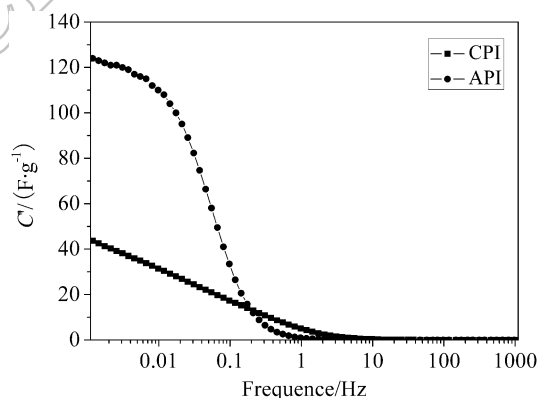


图 6 样品 CPI 和 API 的 $C' - f$ 关系曲线

Fig. 6 Variation of the real part of the capacitance with the frequency for samples CPI and API

同,造成频率的分散,导致其在低频范围内,电极的阻抗行为明显偏离理想的垂线^[10].且样品 API 具有更高的 $R_s^{[11]}$ 值.这是因为样品 API 高的比表面积使其电导率降低,固有电阻增大,所以 R_s 值的增加主要反映了样品内部固有电阻的增加.而样品 API 在高频区出现的半圆环说明它比炭化样品具有更高的溶液扩散电阻值^[12].

在交流频率的作用下,双电层电容器可以看作是一个纯电阻 (R) 和一个纯电容 (C) 的串联,其中 R 和 C 均为频率 f 的函数.从而可以推导出阻抗的复合形式^[13]:

$$Z(\omega) = -Z''(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2)$$

进而得出:

$$C'(\omega) = -Z''(\omega)/(\omega|Z(\omega)|^2) \quad (3)$$

其中, $C'(\omega)$ 代表实部容量, 在低频区其大小与恒流充放电所测得的电容值相一致. 图 6 是两种样品的实部容量 C' 与频率的关系图. 样品 API 在 1Hz~20mHz 之间, C' 显著增加, 之后随着频率的降低, 频率对 C' 的影响降低, 表现出良好的电容特性. 而样品 CPI 的 C' 随着频率的降低呈一直上升的现象, 表明了由于电极材料中孔结构的复杂性, 电解液离子不能达到饱和吸附, 与交流阻抗测试结果一致.

4 结论

1) 以聚酰亚胺膜为原料, 经 800°C 炭化后所制得的炭材料比表面积为 157m²/g, 形成孔的孔径主要集中在 0.73nm, 表面氮原子的含量为 2.5%, 且主要以 N-5 的结合方式存在. 经过进一步活化之后, 样品的比表面积达到 1941m²/g, 主要形成 0.7~2.0nm 之间的微孔, 表面氮原子的含量可以忽略.

2) 循环伏安测试结果表明: 样品 CPI 的质量比电容是双电层电容和表面氮原子 (尤其是 N-5) 所提供的赝电容共同作用的结果, 活化样品 API 呈现出典型的微孔活性炭特性.

3) 恒流充放电测试结果得出: 活化样品在 50mA/g 的放电电流密度下质量比电容达 300F/g, 且当电流密度达到 1000mA/g 时, 比电容保持率仍为 86.1%, 表现出良好的高倍率特性, 说明对于双电层电容器, 高比表面积和合理的孔径分布是实

现高比电容的关键因素. 交流阻抗测试也表明样品 API 具有良好的功率特性, 是一种良好的双电层电容器电极材料.

参考文献

- [1] 王芙蓉, 李开喜, 吕永根, 等. 新型炭材料, 2006, **21** (3): 219-224.
- [2] Yu P G, Ju R Q, Yan Q J, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80** (3): 704-709.
- [3] Densia H, Junya Y, Yasushi S, et al. *Chem. Mater.*, 2005, **17** (5): 1241-1247.
- [4] Tsutomu T, Yoshinori E, Yutaka K, et al. *J. Applied Polymer Science*, 1998, **10** (68): 1613-1620.
- [5] Takeichi T, Eguchi Y, Kabubagi Y, et al. *Carbon*, 1998, **36** (1-2): 117-122.
- [6] Hyunsoo C, Jonghwa L, Wonbong J, et al. *J. Polymer Science: part B: Polymer Physics*, 2000, **38** (22): 2879-2890.
- [7] Pels J R, Kapteijn F, Moulijn J A, et al. *Carbon*, 1995, **33** (11): 1641-1653.
- [8] 文越华, 程 杰, 曹高萍, 等. 电池, 2006, **36** (5): 329-331.
- [9] Lota G, et al. *Chemical Physics Letters*, 2005, **404** (1-3): 53-58.
- [10] Probstle E H, Schmitt C, Fricke J. *J. Power Sources*, 2002, **105** (2): 189-194.
- [11] Mathieu T, Daniel B, Ian R Hill, et al. *J. Power Sources*, 2005, **140** (1): 203-210.
- [12] 刘希邈, 詹 亮, 滕 娜, 等. 新型炭材料, 2006, **21** (1): 48-53.
- [13] Taberna P L, Simon P, Fauvarque J F. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150** (3): A292-300.