

活性炭纤维的表面改性及其电化学性能研究

李 鹏¹ 马晓晓^{1,2} 赵理栋¹

(1.太原工业学院材料工程系,太原 030008;2.中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘 要 用质量分数 65% 的浓硝酸分别浸渍炭化前和炭化后的蚕茧,然后在不同温度条件下进行热处理,得到改性活性炭纤维材料。利用低温氮气吸附-脱附仪、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对改性前后活性炭纤维材料的孔结构和电化学性能进行分析表征。用循环伏安、交流阻抗和恒流充放电等测试方法研究了活性炭纤维电极材料的炭化温度和炭化顺序对中孔炭孔结构及电化学性能的影响。结果表明:随着炭化温度的升高,活性炭纤维电极材料比表面积和孔容逐渐增加;炭化温度为 600℃ 时,采用先炭化后吸附方法制备的活性炭纤维电极材料比电容可以达到 124.56F/g,比先吸附后炭化制备的样品比电容(82.69F/g)提高了约 51%。

关键词 活性炭纤维,表面改性,电化学性能

Study on surface modification of activated carbon fiber and electrochemistry

Li Peng¹ Ma Xiaoxiao^{1,2} Zhao Lidong¹

(1.Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008;
2.Materials Science and Engineering School, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The effect of properties of porous carbon fibre on electrochemical performance of supercapacitor were studied. The materials were obtained by dipping the natural cocoon (with and without carbonization treatment) using 65% nitric acid solution, following by thermal treatment under the different temperature. The pore structure and surface chemical properties of modified electrode materials were characterized by nitrogen adsorption/desorption, FT-IR, SEM and TEM. The electrochemical performance of composites was examined by constant current charge-discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that with the increase of temperature, the specific surface area and pore volume increased gradually, and the average pore size decreased. When the carbonization temperature was 600℃, the specific capacitance of carbon fiber can reach as high as 124.56F/g compared to 82.69F/g that of first carbonized sample, increasing by of 51%.

Key words activated carbon fiber, surface modification, electrochemical performance

碳纤维作为一种新型的多孔炭材料^[1],具有耐高温、耐酸碱、导电、传热等一系列优点^[2],在工业生产^[3]、军用及民用等领域有着广泛的应用^[4-6]。碳纤维由于内部结构分散均匀及柔软可加工性而备受关注^[7]。近年来,人们通过改善碳纤维孔结构及提高比表面积利用率来获得高性能的碳纤维材料^[8-9]。Tang 等^[10]利用碳纤维发达的孔隙,将碳纤维嵌入超高温陶瓷从而提高了陶瓷材料的耐热冲击性。Jedsada 等^[11]以农用废菠萝叶为原料,利用水热技术制备了开放通道互连的碳纳米片,该材料表现出良好的循环稳定性。翟晓玲等^[12]制备了经硼酸处

理后依然可保持有序结构的中孔炭。但硼酸属于弱酸,导致炭材料活化过程较慢,使炭材料反应受限。符若文等^[13-14]利用硼酸活化处理活性炭材料,活性炭材料依然保持较多的微孔,材料的有序性并没有降低。与此同时,课题组还利用磷酸浸渍粘胶纤维(或布),产品不仅收率高(36%~46%),而且比表面积达 737~1033m²/g。

硝酸酸性较强、与炭材料反应能力较强,操作简单,但是目前还没有利用硝酸活化生物质碳纤维方面的相关报道。本研究用质量分数 65% 的浓硝酸分别浸渍炭化前和炭化后的蚕茧,然后在不同温度

基金项目:山西省青年科技基金(2015021072);太原工业学院青年学术带头人(TITXD201403);北化集团青年科技创新专项(QKCZ201635);国家大学生创新基金(201614101004)

作者简介:李鹏(1981-),男,副教授,主要从事新型炭材料研究与开发。

条件下进行热处理,获得改性活性炭纤维材料。研究了炭化温度和质量分数 65% 的硝酸溶液对中孔炭孔结构及电化学性能的影响,并对处理机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料

天然蚕茧、浓硝酸(质量分数 65%)溶液和 6mol/L KOH 溶液等。

1.2 活性炭纤维材料的制备方法

先吸附后炭化:将天然蚕茧直接放在盛有浓硝酸的烧杯中,于常温下浸渍 5min 后取出,晾干后分成 3 组,于 600℃、700℃、800℃ 分别进行炭化处理,样品分别命名为 X-T-600、X-T-700、X-T-800。

先炭化后吸附:将天然蚕茧在 900℃ 条件下炭化为炭基体,然后放入盛有浓硝酸的烧杯中,浸渍 30min 后取出,晾干后分成 3 组,于 600℃、700℃、800℃ 分别进行炭化处理,样品分别命名为 T-X-600、T-X-700、T-X-800。

1.3 电极材料的制备

将活性炭纤维试样、乙炔黑和粘结剂按质量比 8:1:1 均匀混合,在玛瑙研钵中磨制成片,放入真空干燥箱,于 110℃ 干燥 7~8h,然后在 10MPa 压力下压制 10s 得到电极片,将电极片在 6mol/L KOH 溶液中常温浸泡 12h。

1.4 分析与表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, TD-3700 型,丹东通达科技有限公司)表征活性炭纤维材料的微观结构;利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型,德国布鲁克光谱仪器公司)分析活性炭纤维材料的官能团及化学键;利用扫描电子显微镜(SEM, KYKY-EM3800 型,北京中科科仪股份有限公司)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型,日本电子株式会社)分析活性炭纤维材料的微观形貌;利用比表面积孔隙度分析仪(BET, JW-BK122W 型,北京精微高博科学技术有限公司)测试材料的比表面积;采用电化学工作站(CHI860E 型,上海辰华仪器有限公司)测试材料电化学性能,对所制电极材料进行循环伏安、恒流充放电及交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 活性炭纤维材料的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为采用 2 种方法制备的活性炭纤维材料

XRD 谱图。由图可知,2 种方法制备的活性炭纤维样品在衍射角 2θ 为 24°、44° 附近分别出现一个较宽的衍射峰,分别对应于活性炭纤维材料的(002)和(100)晶面,说明材料具有石墨层无序堆积的晶体结构。可以看出,样品(100)晶面的衍射峰随温度升高向右偏移。根据 Bragg 定律及 Scherrer 公式计算的结果可知,样品晶面间距和晶格常数随温度的升高而缩小,说明制备的活性炭纤维材料沿着 c 轴方向的层状堆积变得更加有序,向着石墨化结构发展^[15]。

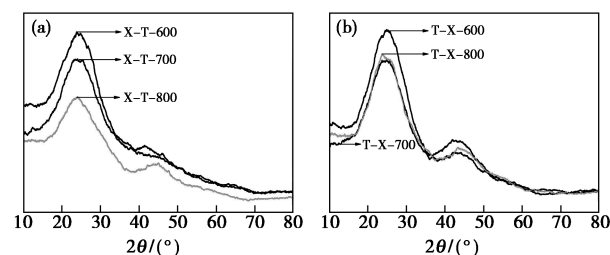


图 1 采用 2 种方法制备的活性炭纤维材料 XRD 谱图
[(a)先吸附后炭化;(b)先炭化后吸附]

2.1.2 BET 分析

表 1 为采用 2 种方法制备的活性炭纤维材料的孔结构参数。从表可以看出,2 种方法制备的活性炭纤维材料比表面积和总孔容均随着炭化温度的升高而增加,中孔率随着炭化温度的升高而降低。

表 1 活性炭纤维材料的孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中空孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔率/ %
T-X-600	337	0.160	0.030	0.19	15.9
T-X-700	451	0.220	0.040	0.26	15.1
T-X-800	546	0.240	0.040	0.28	14.3
X-T-600	8	0.003	0.018	0.02	85.7
X-T-700	35	0.013	0.037	0.05	74.0
X-T-800	330	0.143	0.047	0.19	24.7

2.1.3 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布

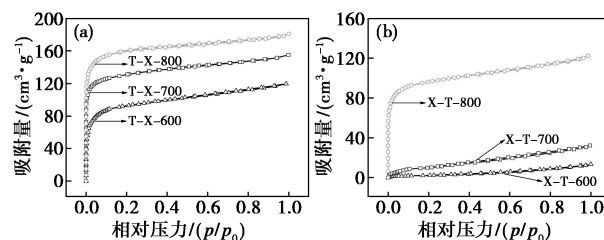


图 2 采用 2 种方法制备的活性炭纤维材料的
 N_2 吸附-脱附曲线

[(a)先炭化后吸附;(b)先吸附后炭化]

图2为采用2种方法制备的活性炭纤维材料的 N_2 吸附-脱附曲线。由图可知,T-X-800和X-T-800样品的吸附等温线在相对压力(p/p_0)小于0.15的低压区都出现明显的吸附现象,说明炭化温度为 800°C 时,2个样品均含有大量微孔。

图3为采用先吸附后炭化方法制备的3种活性炭纤维材料的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图。由图可知,炭化温度为 600°C 和 700°C 时,所制样品X-T-600、X-T-700在相对压力(p/p_0)为0.2~0.9范围内均具有明显的滞后环[见图3(a)、图3(b)],从滞后环的类型可以看出,样品的中孔主要由颗粒间的堆垛导致。从插图可以看出,样品的孔径分布属于典型的双峰分布,X-T-600和X-T-700样品孔径分布集中在 $1\sim 2\text{nm}$,而X-T-800样品孔径分布集中在 $0.8\sim 1.1\text{nm}$ [见图3(c)]^[16-17]。

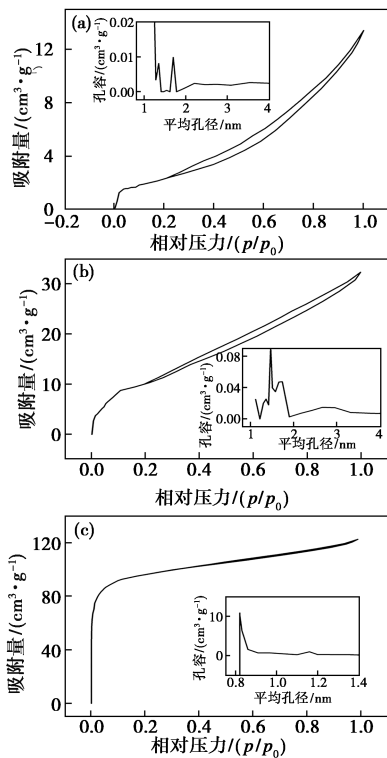


图3 采用先吸附后炭化方法制备的3种活性炭纤维材料的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图
[(a)X-T-600;(b)X-T-700;(c)X-T-800]

图4为采用先炭化后吸附方法制备的3种活性炭纤维材料的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图。由图可知,炭化温度为 600°C 和 700°C 时,所制样品T-X-600、T-X-700的微孔集中分布在 $1.1\sim 1.2\text{nm}$ [见图4(a)、图4(b)],3个样品几乎没有中孔。说明经过炭化处理的样品对硝酸具有一定的抗蚀能力,样品的比表面积相对较大,孔径分布较为集中。

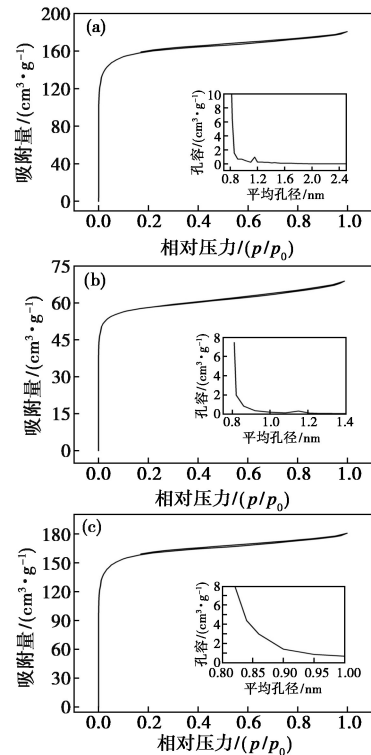


图4 采用先炭化后吸附方法制备的3种活性炭纤维材料的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图
[(a)T-X-600;(b)T-X-700;(c)T-X-800]

2.1.4 SEM分析

图5为采用2种方法制备的活性炭纤维材料

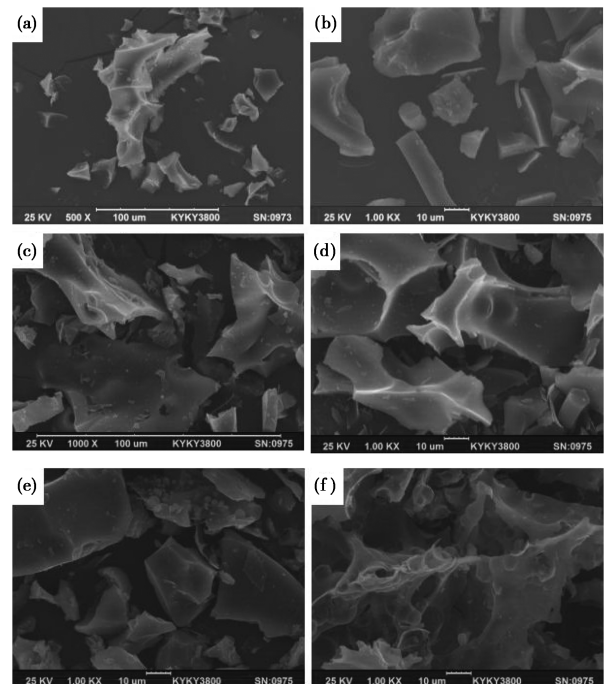


图5 采用2种方法制备的活性炭纤维材料SEM图
(a:X-T-600;b:X-T-700;c:X-T-800;d:T-X-600;
e:T-X-700;f:T-X-800)

SEM 图。由图可知,材料的纤维状结构在不同温度条件下遭到不同程度的破坏,说明浓硝酸对材料表面的刻蚀作用比较强,其中采用先炭化后吸附方法制备的样品表现形貌受浓硝酸刻蚀影响较大[见图 5(d)—5(f)],且随温度的升高刻蚀程度也越来越强。

2.1.5 TEM 分析

图 6 为采用先炭化后吸附方法制备的 T-X-600 样品的 TEM 图。从图可以看出样品微孔较多,微孔大幅度增加了材料的比表面积,这样的材料有利于增加含氧官能团的种类和数量,从而提高材料的电化学性能。

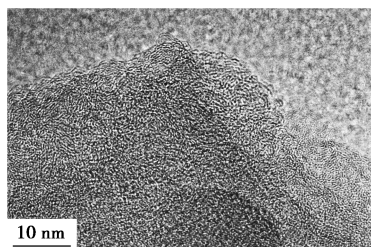


图 6 T-X-600 样品的 TEM 图

2.1.6 FT-IR 分析

图 7 为采用 2 种方法制备的活性炭纤维材料 FT-IR 谱图。由图可以看出:用 2 种方法制备的样品在 1100cm^{-1} 附近均出现较大的振动峰,说明出现了醚和内酯类的化合物;在 1500cm^{-1} 附近均出现羧基振动峰;在 3440cm^{-1} 附近出现了较强的羟基振动峰,说明存在羧酸类化合物和酸性基团。

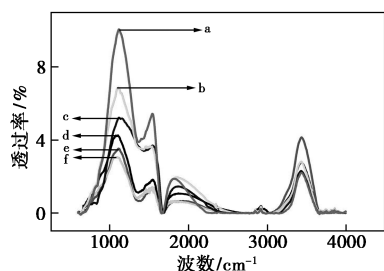


图 7 采用 2 种方法制备的活性炭纤维材料 FT-IR 谱图

(a: X-T-600; b: X-T-700; c: X-T-800; d: T-X-600;
e: T-X-700; f: T-X-800)

2.2 活性炭纤维电极材料的电化学性能研究

2.2.1 循环伏安特性

在电压扫描范围 $-1.0 \sim 0\text{V}$ 、扫描速率 0.2V/s 条件下,考察了用 2 种方法制备的活性炭纤维电极材料的循环伏安特性。由图 8 可以看出:采用先炭化后吸附方法制备的活性炭纤维电极材料分别在 -0.5V 、 -0.8V 、 -0.8V 出现氧化还原峰[见图 8

(a)];采用先吸附后炭化方法制备的活性炭纤维电极材料分别在 -0.6V 、 -0.7V 、 -0.8V 出现氧化还原峰[见图 8(b)]。其中 T-X-800 样品的电极峰值更加突出,曲线面积更大,即随着温度的升高,比电容也在逐渐增大。图 8 表明用 2 种方法制备的活性炭纤维电极的电荷储存是以双电层机制为主,但也存在一定比例的氧还原机制,即浓硝酸对活性炭纤维的表面氧化改性及协同氧化还原反应使电极内部产生了赝电容,从而使电极的比电容有所增加。

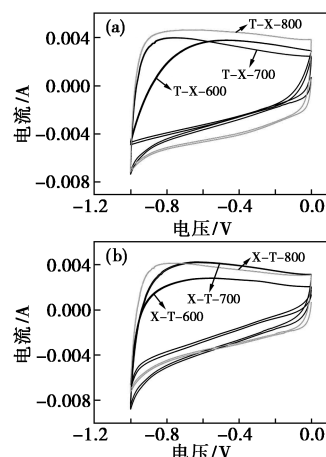


图 8 采用 2 种方法制备的活性炭纤维电极材料的循环伏安曲线图

[(a) 先炭化后吸附; (b) 先吸附后炭化]

在电压扫描范围 $-1.0 \sim 0\text{V}$ 、扫描速率 0.005V/s 、 0.01V/s 、 0.02V/s 、 0.05V/s 条件下,考察了用 2 种方法制备的活性炭纤维电极材料的循环伏安特性。由图 9 可以看出:随着扫描速率的提高,活性炭纤维电极材料的形状发生了变化,且氧化还

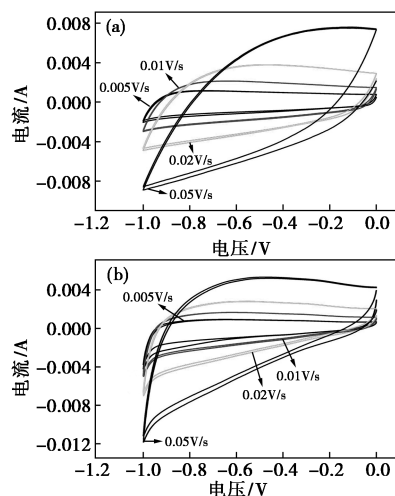


图 9 采用 2 种方法制备的活性炭纤维电极材料在不同扫描速率条件下的循环伏安曲线图

[(a) T-X-600; (b) X-T-600]

原峰随扫描速率的提高而减少,曲线围成的面积增加得较快,表明电流对浓硝酸改性活性炭纤维电极的比电容影响较大。原因可能是随着扫描速率的提高,活性炭纤维电极氧化还原反应的响应速度比扫描速率变化慢,还可能是因为部分活性炭纤维的微孔表面没有充分的时间响应,无法形成双电层,从而无法贡献电容^[18]。

2.2.2 恒流充放电特性

在电流密度为 0.5 A/g 条件下,考察了用 2 种方法制备的活性炭纤维电极材料的恒流充放电特性。双电层电容器放电的最大特点是,在一定电压范围内放电电压随时间变化且呈线性关系。从图 10(a)和 10(b)可以看出,经浓硝酸改性后的活性炭纤维电极具有一个相同的特点,就是电极材料的放电曲线均呈现一定程度的弯曲,随着时间的延长,电压呈下降趋势,表明经浓硝酸改性后的活性炭纤维电极材料在放电过程中产生了赝电容效应,缓解了电压的下降。

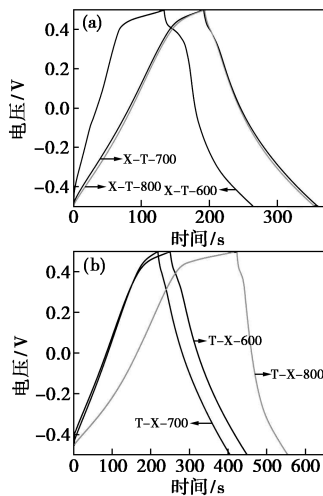


图 10 电流密度为 0.5 A/g 条件下,采用 2 种方法制备的活性炭纤维电极材料的恒流充放电曲线图
[(a)先吸附后炭化;(b)先炭化后吸附]

电流密度为 0.5 A/g 时,采用不同方法制备的活性炭纤维电极材料的比电容见表 2。由表可知 T-X-600 样品的比电容较高,随着温度的升高材料晶面间距变小,说明表面官能团数量和种类随温度的升高而减少。与其他电极材料相比,T-X-600 样品表面活性官能团的数量和种类增加的相对较多,如羟基、羧基等含氧官能团,这些官能团会增加活性炭纤维表面的极性,改善材料表面的亲水性和润湿性,因而活性炭纤维表面对电解质离子的吸附较多。另外,官能团还会发生氧化还原反应,增

加赝电容。

表 2 采用不同方法制备的活性炭纤维电极材料的比电容

样品	T-X-600	T-X-700	T-X-800
比电容/(F·g ⁻¹)	124.56	116.90	81.87
样品	X-T-600	X-T-700	X-T-800
比电容/(F·g ⁻¹)	82.69	105.81	101.50

2.2.3 交流阻抗特性

图 11(a)和图 11(b)分别为采用不同方法制备的活性炭纤维电极材料的交流阻抗图。从图 11(a)和图 11(b)的交流阻抗曲线可以看出:在高频区活性炭纤维电极材料的虚部阻抗为 0。一般认为,交流阻抗图中高频区与实轴的截距代表电解液与电极材料之间的接触电阻、电极材料与集流体之间的接触电阻。由此,可以根据 X 轴上实部的截距来推断电容器的内阻。图 11(a)和图 11(b)中低频区交流阻抗曲线均呈线型,这些曲线表示电解质离子在电极材料内部扩散到电化学活性位的电阻。相比于图 11(b),从图 11(a)可以看出先炭化后吸附的处理方法对电极材料的交流阻抗特性影响较小。

采用不同方法制备的活性炭纤维电极材料高频区域的交流阻抗图分别见图 11(c)、图 11(d)。由图 11(d)可知,炭化温度由 700℃ 提高到 800℃ 时,电极材料内阻明显增加。结合 BET 分析结果来看,原因可能是经浓硝酸处理后样品的比表面积在该温度区域增加幅度大,但是材料平均孔径缩小,微孔率增加,使得电流经过材料时的内阻增大。

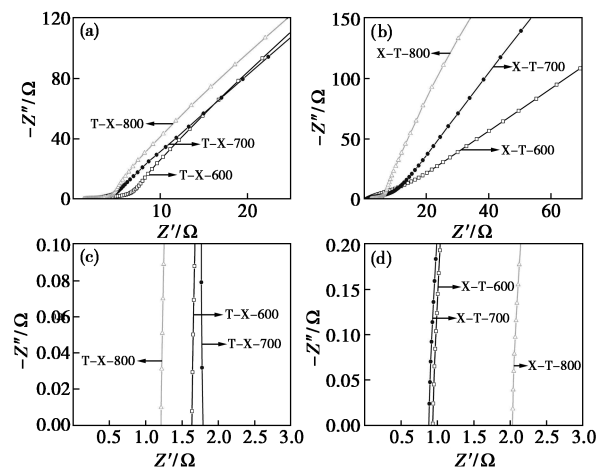


图 11 采用不同方法制备的活性炭纤维电极材料的交流阻抗图及高频区域的交流阻抗图

[(a)和(c)为先炭化后吸附;(b)和(d)为先吸附后炭化]

(注:Z'为组成电极交流阻抗的实部;-Z''为组成电极交流阻抗的虚部。)

3 结论

(1)在实验条件下,随着炭化温度的升高,活性炭纤维材料的比表面积和孔容逐渐增加。

(2)处理方法对活性炭纤维孔结构影响差异较大。炭化温度为 600℃ 时,采用先炭化后吸附方法制备的 T-X-600 样品比表面积为 337m²/g,总孔容为 0.19cm³/g,中孔容为 0.030cm³/g,平均孔径为 2.10nm。炭化温度相同条件下,采用先吸附后炭化方法制备的 X-T-600 样品比表面积为 8m²/g,总孔容为 0.02cm³/g,中孔容为 0.018cm³/g,平均孔径为 10.13nm。由此可见,先炭化后吸附的处理方法为亲水含氧官能团的引入提供了相对充足的表面,有利于改善活性炭纤维的表面亲水性,有利于氧化还原反应,提高赝电容;另一方面,随着炭化温度的升高,晶格常数和晶格间距变小使得电极材料电阻增大。

(3)炭化温度为 600℃ 时,采用先炭化后吸附方法制备的 T-X-600 样品比表面积达 337m²/g,比电容可达 124.56F/g,比先吸附后炭化制备的 X-T-600 样品比电容(82.69F/g)提高了大约 51%(比表面积只有 8m²/g),且循环伏安曲线表现出较好的类矩形窗口,说明电极的电容特性和双电层特性优良,具有较好的电化学性能。

参考文献

- [1] Feng Xiaogeng, Lin Shourui, Li Mian, et al. Comparative study of carbon fiber structure on the electrocatalytic performance of ZIF-67[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 984: 96-106.
- [2] He Sisi, Hu Yajie, Wan Jiaxun, et al. Biocompatible carbon nanotube fibers for implantable supercapacitors[J]. *Carbon*, 2017, 122: 162-167.
- [3] Xiong Chuanyin, Li Tiehu, Zhao Tingkai, et al. Reduced graphene oxide-carbon nanotube grown on carbon fiber as binder-free electrode for flexible high-performance fiber supercapacitors[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 116: 7-15.
- [4] Wang Haiyan, Deng Jiang, Xu Chunmei, et al. Ultramicro-porous carbon cloth for flexible energy storage with high areal capacitance[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 7: 216-221.
- [5] Sun Jinfeng, Huang Yan, Yeung Nga Sze Sea, et al. Recent progress of fiber-shaped asymmetric supercapacitors[J]. *Ma-*

terials Today Energy, 2017, 5: 1-14.

- [6] Jia Dedong, Yu Xin, Chen Tinghan, et al. High-performance wearable supercapacitors fabricated with surface activated continuous filament graphite fibers [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 358: 13-21.
- [7] He Tieshi, Su Qunyan, Zehra Yildiz, et al. Ultrafine carbon fibers with hollow-porous multilayered structure for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1120-1127.
- [8] Wang Yanqin, Jiang Minghuan, Yang Yunlong, et al. Hybrid electrode material of vanadium nitride and carbon fiber with cigarette butt/metal ions wastes as the precursor for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1914-1921.
- [9] Tian Xun, Zhu Shan, Peng Jun, et al. Synthesis of micro- and meso-porous carbon derived from cellulose as an electrode material for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 241: 170-178.
- [10] Tang Sufang, Hu Chenglong. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications; a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(2): 117-130.
- [11] Jedsada Sodtipinta, Chanoknan Ieasakulrat, Natchapol Poon-yayant, et al. Interconnected open-channel carbon nanosheets derived from pineapple leaf fiber as a sustainable active material for supercapacitors [J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 104: 13-20.
- [12] 翟晓玲, 宋燕, 智林杰, 等. 硼酸处理对中孔炭的孔结构及电化学性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(S1): 40-44.
- [13] 符若文, 张永成, 方明峰, 等. 硼酸活化法制备粘胶基活性炭纤维[J]. *炭素技术*, 2000(1): 1-4.
- [14] 符若文. 磷酸活化粘胶基活性炭纤维的生产//中国材料研究学会. 2000 年材料科学与工程新进展(上)——2000 年中国材料研讨会论文集[C]. 中国材料研究学会: 2000.
- [15] 郭明晰. 煤基多孔炭材料的制备及其电容性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2016.
- [16] 常慧云, 赵启成, 王文焕, 等. St/LA/KH-570 三元共聚物的合成及其在碳纤维增强聚丙烯中的应用[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(5): 229-231; 234.
- [17] 张雪双. 碳纤维的表面修饰及其复合材料界面性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [18] 张翔. 碳基复合电极材料的制备及其在超级电容器中的应用研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.

收稿日期: 2017-10-22

修稿日期: 2018-11-22