

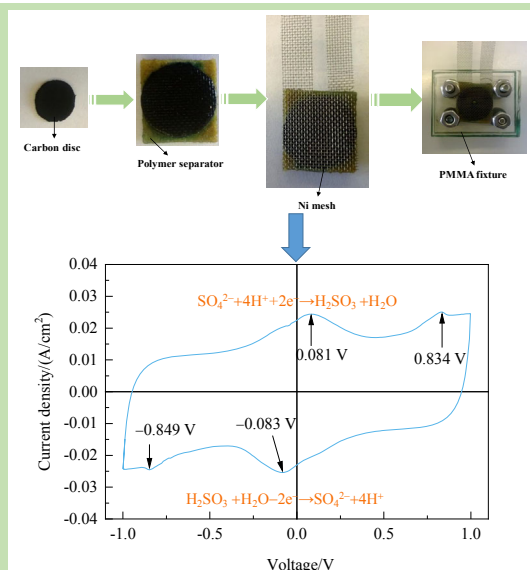
Effect of surface modification of activated carbon on its specific capacitance and mechanism of energy storage

Dapeng WANG¹, Baoan FAN^{1*}, Fen GUO², Ya HU²

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China
2. Key Laboratory of Hubei Province for Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan, Hubei 430081, China

Abstract: The surface of activated carbon was modified by melted sodium sulfide and its specific capacitance was evaluated by the cyclic voltammetry experimental data. The reason for specific capacitance changed with this treatment and the mechanism of energy storage were investigated by FT-IR, BET, EIS, and electrophoresis experiments. The results showed that the specific capacitance of activated carbon in 10% sodium sulfate electrolyte solution was elevated from 44.6 F/g to 80.8 F/g after treated with sodium sulfide at 1000 °C for 1 h. The increment of specific capacitance mainly came from double-layer capacitance and secondarily from redox pseudocapacitance (the ratio of pseudocapacitance to total capacitance was only 5.6%). After adding 37 mmol/L ferric chlorides in the electrolyte solution, the specific capacitance was further elevated to 103 F/g, in which the proportion of pseudocapacitance capacitance to total capacitance amounted to 12.6%. However, the capacitance value was unstable and decreased gradually during subsequent cycles, which may be caused by the electronegativity of the activated carbon surface. It had been verified by the electrophoresis experiment that the surface of activated carbon after heat treatment by sodium sulfide was positively charged. The law of same charge mutual repulsion lead to unstable adsorption of Fe^{3+} on the surface of activated carbon. However, if 30 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was added in the electrolyte solution, the specific capacitance was promoted to 126 F/g and kept stable, even slightly and slowly increased during subsequent cycles. The cyclic voltammetry curve showed that the specific capacitance at this time still mainly came from the double-layer and the EIS experiment confirms that the charge exchange resistance was dramatically reduced when the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anion appeared in the electrolyte solution. According to the shape of the CV curve and the results of EIS, FT-IR and BET, it can be concluded that the energy-storage mechanism of activated carbon changed from physical double-layer to physical and chemical double-layer together with redox pseudocapacitance after treated by sodium sulfide.

Key words: activated carbon; super capacitor; specific capacitance; electrochemical energy-storage; surface modification



收稿: 2020-05-28, 修回: 2020-06-24, 网络发表: 2020-07-20, Received: 2020-05-28, Revised: 2020-06-24, Published online: 2020-07-20
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 61904130); 湖北省自然科学基金资助项目(编号: 2018CFB214)
作者简介: 王大鹏(1997-), 男, 湖南省长沙市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: 540464012@qq.com; 范宝安, 通讯联系人, E-mail: fanbaoan@wust.edu.cn.

引用格式: 王大鹏, 范宝安, 郭芬, 等. 活性炭表面改性对其比电容及储能机理的影响. 过程工程学报, 2021, 21(6): 724-730.
Wang D P, Fan B A, Guo F, et al. Effect of surface modification of activated carbon on its specific capacitance and mechanism of energy storage (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(6): 724-730, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220124.

活性炭表面改性对其比电容及储能机理的影响

王大鹏¹, 范宝安^{1*}, 郭芬², 胡雅²

1. 武汉科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430081

2. 湖北省煤转化与新型碳材料重点实验室, 湖北 武汉 430081

摘要: 采用熔融 Na_2S 对活性炭表面进行改性, 通过循环伏安测试了活性炭的比电容, 并通过 FT-IR, BET, EIS 和电泳实验分析了比电容变化的原因及其储能机理。研究发现, 以 10% 的硫酸钠溶液为电解质, 活性炭经 Na_2S 1000℃ 热处理 1 h 后的比电容由 44.6 F/g 提升至 80.8 F/g, 所增加的比电容主要来自于双电层电容, 部分来自于氧化还原赝电容(占总电容的 5.6%)。通过向电解质溶液中添加 37 mmol/L 的 FeCl_3 , 比电容提高至 103 F/g (赝电容占 12.6%), 但并不稳定, 后期有下降的趋势。如果向电解质溶液添加 30 mmol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 则比电容提升到了 126 F/g, 并且非常稳定、甚至有继续缓慢增加的趋势。活性炭经 Na_2S 热处理后, 储能机理由单纯的双电层物理储能变为双电层物理+化学储能+氧化还原赝电容储能。

关键词: 活性炭; 超级电容器; 比电容; 电化学储能; 表面改性

中图分类号: TQ53

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)06-0724-07

1 前言

超级电容器又名电化学电容器或双电层电容器, 其主要依靠双电层和氧化还原赝电容储能。超级电容器是一种介于传统电容器与电池之间的特殊电源^[1], 具有功率密度高、充放电时间短、循环寿命长、工作温度范围宽等优点^[2], 常与动力电池搭配使用, 以提供瞬间的功率爆发力^[3]。超级电容器的电极材料有很多, 目前广泛使用的有活性炭、过渡金属氧化物(如 MnO_2)和导电聚合物(如聚吡咯、聚苯胺)等^[4]。在这三类材料中、活性炭因其具有原料来源广泛、价格低廉、能量利用率高(功率损耗小)、使用寿命长等优点而被广泛使用^[5]。但作为超级电容器的电极材料, 活性炭的比电容较小, 能量密度低, 因而限制了其更广泛的应用^[6]。

为了提高活性炭的比电容, 国内外的学者进行了大量卓有成效的研究。Inal 等^[7]以废弃的茶叶渣为碳源, 用 ZnCl_2 活化处理后得到的活性炭在 6 mol/L 的 KOH 溶液中和 0.1 A/g 的电流密度下, 比电容达 140 F/g。Niu 等^[8]以柳树叶为碳源, 用 ZnCl_2 活化后所得活性炭的比电容达 216 F/g (6 mol/L KOH 溶液, 0.1 A/g 的电流密度)。Wei 等^[9]以橘子皮为碳源, 用磷酸活化后所得活性炭的比电容达 240 F/g (6 mol/L KOH 溶液, 5 mV/s 的扫描速度)。Liu 等^[10]以稻谷壳为碳源, KOH 为活化剂, 通过用去除谷壳中的硅, 将谷壳碳的比电容提高到 278 F/g (6 mol/L KOH 溶液, 0.5 A/g 的电流密度)。以上研究表明, 采用合适的活化剂对含碳的生物材料进行处理可

有效提高活性炭的比电容。但目前研究大多集中在一些以生物质为原料进行活化和改性处理, 以商业化的活性炭为原料通过表面改性提高其比电容的研究鲜见报道。

本工作在前人研究的基础上, 尝试以商业化的活性炭为原料, 并以硫化钠为活化剂对活性炭进行表面改性, 通过改变电解质溶液的成分(向其中添加少量 Fe^{3+} 或 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子), 研究活性炭表面化学基团及电解液组成变化对活性炭比电容的影响, 探究其发生变化的机理, 以期找到一种简便、高效的活性炭表面改性技术, 并为活性炭在超级电容器商业化应用方面奠定基础。

2 实验

2.1 材料与试剂

活性炭(500 目, 25 μm), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司), Na_2SO_4 (分析纯, 天津永大化学试剂有限公司), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (分析纯, 天津市北辰方正化学试剂厂), 导电炭黑[325 目(45 μm), 日本狮王株式会社], PTFE 乳液(60%, 日本大金工业株式会社)。

2.2 实验设备与分析仪器

CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), BSD-PM1 比表面积孔径分布测试仪[BET, 贝士德仪器科技(北京)有限公司], IR-1600 红外光谱测试仪(天津市精拓仪器科技有限公司), DYCZ-40G 电泳仪(北京六一生物科技有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品制备

按质量比 7:1 准确称取一定量的活性炭和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (低于此比例, 活性炭因被硫化钠腐蚀, 失重明显; 高于此比例, CV 曲线不稳定, 容易变形), 用去离子水溶解 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 然后向其中加入活性炭粉, 充分搅拌后, 置于 100°C 的烘箱中干燥, 直至水分完全蒸干。然后放置于白金坩埚内以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 或 1000°C , 保温 1 h 后自然冷却至室温。经高温处理的活性炭水洗后, 静置, 移去上清液, 反复多次以洗掉活性炭中残留的 Na_2S 。本研究中未经处理的活性炭为样品 a; 经 Na_2S 900°C 热处理 1 h 的活性炭为样品 b; 经 Na_2S 1000°C 热处理 1 h 的活性炭为样品 c。

2.3.2 样品测试

采用两电极法进行电化学测试。将处理后的活性炭或未处理的活性炭与导电炭黑、PTFE 乳液按 0.9:0.06:0.067 的质量比混合后, 用少量体积比为 1:1 的异丙醇水溶液调成糊状, 然后在 70°C 的水浴中将溶剂蒸干, 蒸发时不断搅拌, 以免出现干燥不均的现象。当干燥成半固体状时, 将其取出放在压片机上压成厚度 1 mm 的薄片, 然后用打孔器切成直径为 15 mm 的圆片。两个相同的圆片中间用一个厚度为 2 mm 的油毛毡隔开, 圆片的外侧铺一层镍网作为集流体和导线。最后用一个透明的 PMMA 固定装置将其夹紧后置于 10% 的 Na_2SO_4 溶液中。实验流程图如图 1 所示。

伏安曲线的测试条件: 电压 $-1.0 \sim +1.0 \text{ V}$, 扫描速度 5 mV/s 。交流阻抗测试条件: 电压振幅 5 mV , 频率范围, $0.1 \sim 20000 \text{ Hz}$ 。

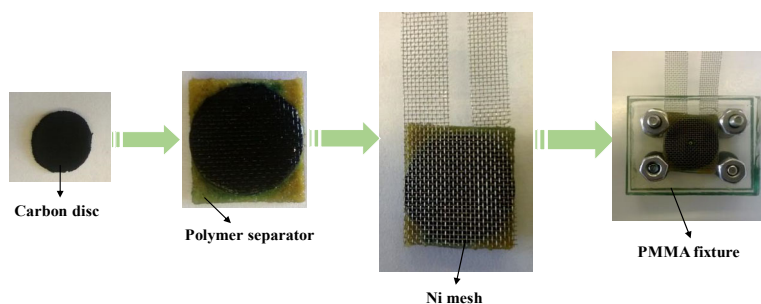


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

2.3.3 比电容的计算

根据比电容的定义, 样品的比电容 C 可用式(1)计算^[2]:

$$C = \frac{2A}{\Delta V \times v \times m} \quad (1)$$

式中, A 为循环伏安曲线所围成的积分面积, ΔV 为电压窗口的宽度, v 为扫描速度, m 为每个电极中活性炭的质量。赝电容比例的计算采用剪纸称重法, 即将 CV 曲线上代表赝电容的突起峰剪下, 称量其重量, 然后称量整个 CV 循环曲线所封闭的纸张重量, 二者之比即为赝电容占总比电容的比例。

3 结果与讨论

3.1 硫化钠活化处理对活性炭比电容的影响

图 2 为三个活性炭样品的循环伏安曲线。根据曲线围成的面积可计算出样品 a, b, c 的比电容分别为 44.6, 50.5 和 80.8 F/g 。另外, 从伏安曲线的形状上来看, 样品 b 的伏安曲线形状与样品 a 的非常相似(都近似呈矩

形), 所以样品 b 和样品 a 的储能机理基本一致(均为表面双电层储能)。但样品 c 的伏安曲线形状发生明显变化, 在 $+0.3/-0.5 \text{ V}$ 附近出现一个形状几乎对称的氧化还原峰, 说明活性炭经 Na_2S 1000°C 热处理后储能机理发生变化, 很可能由双电层吸附储能变成了双电层吸附物理储能&氧化还原化学储能, 即活性炭出现了赝电容。

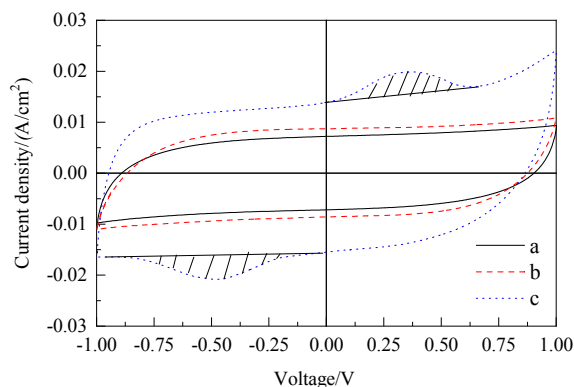


图 2 样品的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry curves of samples

从图 2 中还可以看出, 虽然活性炭经 Na_2S 1000°C 热处理 1 h 后出现赝电容, 但赝电容所占的比例并不大, 经计算, 样品 c 赝电容占整个电容值的比例只有 5.6%。比电容的增加大部分来自于双电层电容。

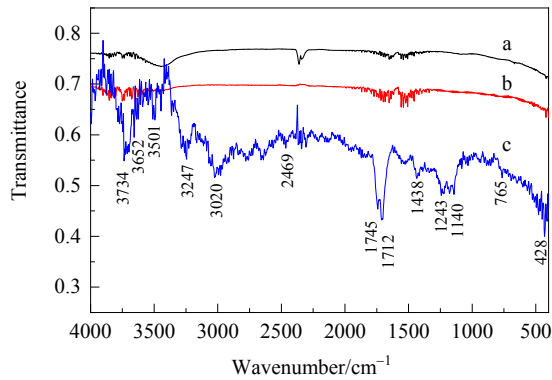


图 3 样品的 IR 吸收光谱图
Fig.3 IR spectrogram of samples

为了证实活性炭出现赝电容, 对三个样品进行红外光谱测试, 结果如图 3 所示。由图可看出, 样品 b 的红外光谱图与样品 a 的红外光谱图极为相似, 仅位于 3500 cm^{-1} 附近缔合的 $-\text{OH}$ 峰消失, 原因可能是高温热处理使缔合 $-\text{OH}$ 被烧掉。但样品 c 的红外谱图则发生很大变化, 活性炭表面出现了丰富的化学基团。这种显著的差异可能与 Na_2S 的熔点有关, Na_2S 的熔点是 950°C , 而 900°C 时 Na_2S 仍是固体, 故活性炭与 Na_2S 之间只能发生固-固相反应, 由于两固相之间的接触不充分, 且反应时间较短(1 h), 因此活性炭与 Na_2S 的反应非常有限。而 1000°C 时, Na_2S 已熔化成液体, 二者之间的反应属于固-液相反应, 因此活性炭的表面能充分与 Na_2S 作用。活性炭经 Na_2S 1000°C 热处理后表面出现的化学基团大多是含氧基团, 如波数为 3652 和 3501 cm^{-1} 的吸收峰为独立的非缔合 $-\text{OH}$ 和缔合 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 波数为 3247 cm^{-1} 的吸收峰是羧基上的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 波数在 $1745\sim 1712\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 而波数在 $1243\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可归结为 $-\text{C}-\text{O}-$ 键的伸缩振动吸收峰^[10]。这些化学基团, 特别是

羟基和羰基上的氧原子, 可以与溶液中的 H^+ 通过氢键结合从而实现化学吸附, 使活性炭具有化学储能的能力。图 2 中样品 c 的循环伏安曲线也能从侧面证实这一点。样品 c 的伏安曲线在 $+1.0\text{ V}$ 附近出现了一个氧化峰, 但在 -1.0 V 位置处却没有出现相应的还原峰。在 $+1.0\text{ V}$ 附近的氧化峰很可能是 OH^- 被电氧化引起; 在 -1.0 V 位置处没有出现还原峰, 说明 H^+ 此时尚不能被还原成 H_2 。结合红外测试的结果, 可推断出 H^+ 不容易被氧化的原因是溶液中的 H^+ 被活性炭表面上的含氧化学基团所吸附, 从而造成了析氢电位的升高。

为了探究样品 c 双电层电容显著增加的原因, 测试了三个样品的交流阻抗, 结果如图 4 所示。从图可看出, 三个样品的交流阻抗谱都具有相同的形状, 高频部分的半圆弧反映的是表面电荷交换所表现的阻抗, 低频部分上扬的直线反映的是离子在孔道内扩散造成的阻抗 (Warbury 阻抗)。根据文献[11]这种形状的阻抗谱可采用图 5 所示的等效电路进行模拟。对阻抗谱数据拟合的结果如表 1 所示。

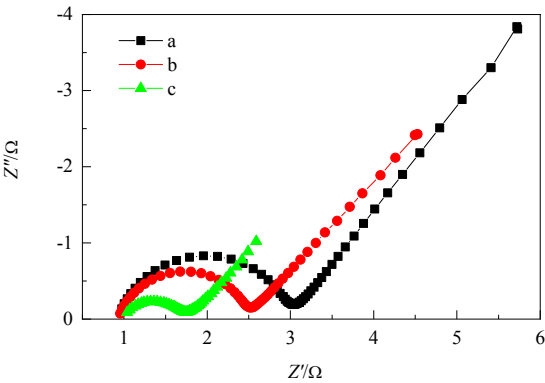


图 4 样品 a~c 的交流阻抗谱图
Fig.4 AC impedance spectrogram of sample a~c

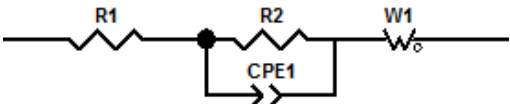


图 5 交流阻抗谱的等效电路图
Fig.5 Equivalent circuit diagram of AC impedance spectrogram

表 1 交流阻抗谱数据拟合结果

Table 1 Fitting results of AC impedance experimental data							
No.	R_1/Ω	R_2/Ω	$\text{CPE-T}/\Omega^{-1}$	CPE-p	$\text{Warb-R}/\Omega$	Warb-T	Warb-p
A	0.9422	2.1093	1.9294×10^{-4}	0.89368	16.06	30.72	0.66501
B	0.9210	1.6184	1.2387×10^{-4}	0.9851	14.77	31.91	0.52726
C	0.9844	0.7482	7.1462×10^{-4}	0.81684	15.81	13.32	0.54598

其中, R_1 为电极的欧姆电阻(含电极材料的本征欧姆电阻、电极颗粒之间的接触电阻和电极连接电阻); R_2 为双电层电荷交换电阻。从表 1 的数据中可以看出, 这三个电极的欧姆电阻差别都不大, 而双电层电荷交换电阻则明显不同。样品 b 的电荷交换电阻略小于样品 a, 样品 c 的电荷交换电阻则显著小于样品 a。说明活性炭经 Na_2S 热处理后, 表面电荷交换更加容易。原因可能有两个方面, 一是活性炭经 Na_2S 处理后, 孔径变大, 电荷更容易经孔道扩散至活性炭表面; 二是活性炭表面亲水性增强(原活性炭是疏水的、经活化后才具有一定的亲水能力), 溶液中带电离子更易接近活性炭表面。

采用氮气吸附法分别测试了三个样品的孔径分布, 结果如图 6 所示。从图可看出, 在微孔部分(<2 nm), 三个样品的孔径分布基本一致; 在 4~5 nm 的介孔部分, 经处理后的活性炭孔体积有所增大。由于样品 b 和样品 c 的孔径分布基本相同, 但样品 b 的电荷交换电阻明显高于样品 c, 由此可见孔径分布变化不是导致样品 c 表面电荷交换电阻显著降低的主要原因。为了证实表面电荷交换电阻降低是否是因活性炭表面亲水性变化导致的, 将活性炭滴入水的表面, 用其分散速度定性描述其亲水性的相对大小, 结果发现样品 c 的扩散速度最快, 说明其亲水性最好, 样品 b 其次, 样品 a 最慢。证实了活性炭经 Na_2S 热处理后表面亲水性增大是导致表面电荷交换电阻减小的主要原因。

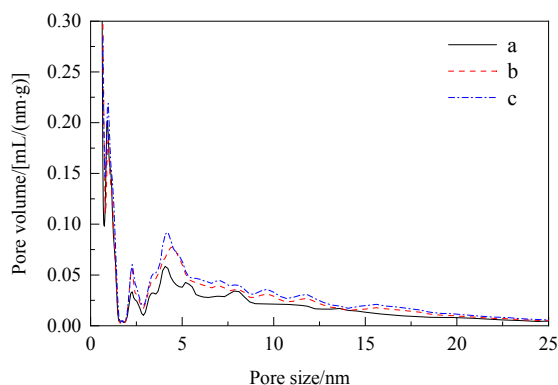


图 6 样品 a~c 的孔径分布图
Fig.6 Pore size distribution curves of sample a~c

3.2 电解液中添加 Fe^{3+} 对活性炭比电容的影响

为进一步提高活性炭的赝电容, 向电解质溶液中添加少量 FeCl_3 ($[\text{Fe}^{3+}]=37 \text{ mmol/L}$), 以期通过活性炭表面化学基团吸附溶液中的 Fe^{3+} , 利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应增强活性炭的储能能力。图 7 为向电解质溶液中加入 1wt% 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 活性炭的比电容随测试圈数

的变化。由图可知, 在电解质溶液中加入 FeCl_3 后, 比电容增大, 但增大到某一极大值后缓慢下降, 并最终趋近于一个恒定值, 样品 a, b, c 的比电容最终分别约恒定在 62, 76 和 103 F/g。样品 b 和样品 c 的比电容后期下降的非常明显, 而样品 a 后期几乎没有下降。说明 Fe^{3+} 在经 Na_2S 处理的活性炭表面上的吸附是不稳定的, 原因可能与活性炭经碱处理后表面电负性变化有关。有研究表明, 活性炭表面经碱高温处理后, 表面会由负电性变为正电性^[12]。而 Fe^{3+} 带正电, 同性相斥导致 Fe^{3+} 在活性炭表面上吸附不稳定。通过电泳实验发现, 本研究所用的原始活性炭不显电性, 而经 Na_2S 高温处理后的表面带正电。这种表面电负性的变化可能正是样品 b 和样品 c 比电容后期降低的原因之一。

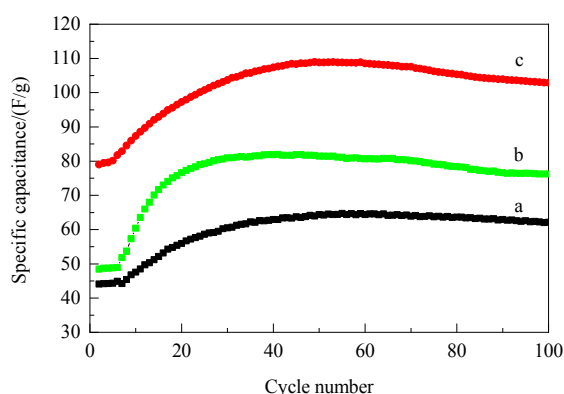
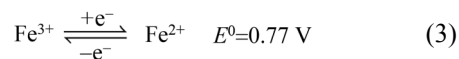
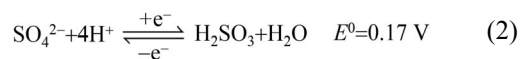


图 7 电解液中添加 Fe^{3+} 对样品比电容的影响
Fig.7 Effects of adding Fe^{3+} in electrolyte on specific capacitance of samples

图 8 为电解质溶液中添加 FeCl_3 的样品 c 的循环伏安曲线图。从图中可看出, 在伏安曲线上出现了两对氧化还原峰, 分别为 +0.081/-0.083 V 和 +0.834/-0.849 V, 峰位置对称、峰形状相似、峰面积接近, 说明这两对氧化还原反应具有良好的可逆性, 可能分别由以下电化学反应引起的。



通过剪纸称重法可计算出此时赝电容所占比为 12.6%。上述研究结果表明, 向电解质溶液中加入 Fe^{3+} 可提高活性炭的比电容, 特别是赝电容。但由于活性炭经 Na_2S 高温处理后表面带正电, 与同带正电的 Fe^{3+} 互相排斥, 故比电容的稳定性不好, 随循环次数增加有下降的趋势。鉴于此, 可考虑采用带负电且能发生氧化还原反应的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 阴离子代替带正电的 Fe^{3+} 。

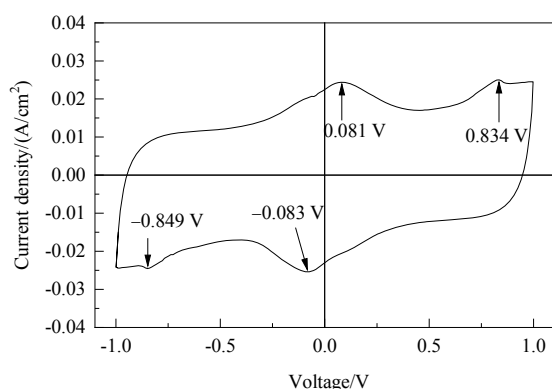


图 8 电解液中添加 Fe^{3+} 的样品 c 的循环伏安曲线
Fig.8 CV curve of sample c with Fe^{3+} in electrolyte

3.3 电解液中添加 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 对活性炭比电容的影响

图 9 为电解质溶液中添加浓度为 30 mmol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 后活性炭比电容的变化。由图可知, 电解质溶液中添加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 后, 比电容均呈不同程度的上升, 但趋势不同。样品 a 的比电容迅速增加, 但很快达到一个恒定值(约 70 F/g); 样品 b 的比电容也快速上升, 但上升速度越来越慢, 最终约稳定在约 108 F/g; 样品 c 的比电容一直增加, 甚至 50 圈时增速加快, 随后则逐渐趋于稳定, 100 圈后稳定在约 126 F/g。原因是未处理的活性炭表面不带电, 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子的吸附仅由表面自由能驱动的物理吸附; 经 Na_2S 高温处理后的活性炭样品表面带正电, 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子的吸附不仅有物理吸附, 还有电吸附, 故吸附量增大, 比电容增加的更多。经 Na_2S 1000 °C 处理的活性炭表面带正电, 且表面上的化学基团更丰富, 除了通过吸附 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子参与氧化还原反应外, 还可通过表面上的化学基团与溶液中的 H^+ 发生化学吸附而储能, 因此比电容增加得更明显。最终结果是活性炭表面吸附了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 阴离子后

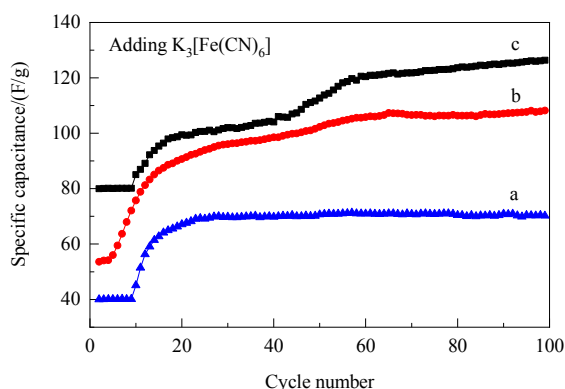


图 9 电解液中添加 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 对样品比电容的影响
Fig.9 Effect of adding $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in electrolyte on specific capacitance of samples

比电容均明显增加, 且后期比电容没有出现下降的现象。

图 10 为向电解质溶液中添加 30 mmol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 后样品 c 的循环伏安曲线, 从曲线中可以看出, 样品 c 的循环伏安曲线近似呈矩形, 但在 +0.311/-0.216 V 处出现一对氧化还原峰, 可能是由吸附在活性炭表面上的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子发生如式(4)的电化学反应引起的。



伏安曲线形状近似呈矩形, 说明活性炭的比电容仍以双电层电容为主, 但这并不能排除氧化还原反应对比电容的贡献。如另一种超级电容器电极材料— MnO_2 , 其比电容就是以氧化还原赝电容为主, 但其循环伏安曲线表现为无峰的扭曲矩形^[13], 其原因虽然学术界仍有争议, 但普遍认为即便是双电层储能, 其电容也有可能来自于双电层中离子参与的化学反应^[14], 即氧化还原赝电容既可以通过氧化还原峰这种比较剧烈的形式表现出来, 也可以通过伏安曲线形状扭曲这种比较缓和的方式表现出来。

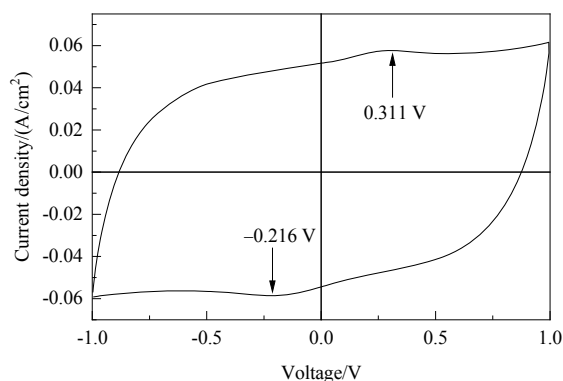


图 10 电解液中添加 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 时样品 c 的循环伏安曲线
Fig.10 CV curve of sample c with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in electrolyte

图 11 为样品 c 在电解质溶液中添加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 前后的交流阻抗谱图。由图可知, 电解质溶液中添加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 后, 表面电荷交换电阻显著降低, 通过对实验数据的拟合发现 R_2 由 0.710 Ω 降至 0.205 Ω 。电荷交换电阻显著降低的原因有可能与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水合阴离子的扩散体积较大, 需活性炭提供更多的大尺寸扩散通道有关。而活性炭经 Na_2S 热处理后约 4~5 nm 的介孔所占比例显著提高(图 6), 从而导致 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水合阴离子在经 Na_2S 处理后的样品中更容易扩散, 但真正的原因尚需进一步研究。

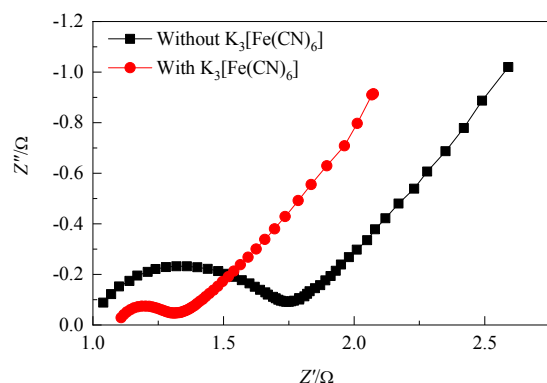


图 11 电解液中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 对样品 c 的交流阻抗的影响

Fig.11 Effect of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in electrolyte on the AC impedance of sample c

4 结 论

本工作采用硫化钠作为活化剂对活性炭进行了高温活化,使其产生赝电容;同时通过向电解质溶液中添加 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 阴离子,考察了电解质组成变化对活性炭赝电容及其储能机理的影响,得到如下结论:

(1) 活性炭经 Na_2S 1000℃热处理后比电容由 44.6 F/g 提高至 80.8 F/g。新增的比电容主要来自于双电层电容,其次是氧化还原赝电容。赝电容来自于 Na_2S 热处理后活性炭表面出现的一系列含氧基团,如 $-\text{OH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等。

(2) 活性炭经 Na_2S 热处理后,表面亲水性增强,导致水合离子更容易到达活性炭表面,从而使表面电荷交换电阻显著下降。

(3) 通过向电解质溶液中添加 Fe^{3+} ,依靠吸附在活性炭表面上的 $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 之间的电荷转移可提高赝电容所占的比例,由 5.6%提高至 12.6%。

(4) 向电解质溶液中添加 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 阴离子,由于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 阴离子与带正电的活性炭表面异性相吸,使活性炭的比电容一直增加并逐渐达到一个稳定值,约 126 F/g。

(5) 电解质溶液中添加了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 阴离子后,双电层电荷交换电阻下降,离子扩散速率加快, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 之间的氧化还原反应贡献了部分赝电容,但活性炭的储能机理仍以双电层吸附为主,而该吸附既有物理吸附也有化学吸附。

参考文献

[1] 邢宝林,黄光许,谌伦建,等. 超级电容器电极材料的研究现状

与展望[J]. 材料导报 A, 2012, 26(19): 21–25.

Xing B L, Huang G X, Zhan L J, et al. Current situation and prospect of research on electrode materials for supercapacitor [J]. Materials Reports A, 2012, 26(19): 21–25.

[2] Selvakumar M, Sangeetha D N. Active-defective activated carbon/ MoS_2 composites for supercapacitor and hydrogen evolution reactions [J]. Applied Surface Science, 2018, 453: 132–140.

[3] 牧伟芳,蔡克迪,金振兴,等. 超级电容器的应用与展望[J]. Carbon, 2010, (1): 42–45, 37.

Mu W F, Cai K D, Jin Z X, et al. Application and prospect of a supercapacitor [J]. Carbon, 2010, (1): 42–45, 37.

[4] 侯朝霞,屈晨滢,李建君. 基于超级电容器的多孔电极材料研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(2): 2032–2038.

Hou Z X, Qu C Y, Li J J. Research progress of porous electrode materials based on supercapacitors [J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(2): 2032–2038.

[5] Chiu Y H, Lin L Y. Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 101: 177–185.

[6] Niu Y F, Wang J, Zhang J, et al. Graphene quantum dots as a novel conductive additive to improve the capacitive performance for supercapacitors [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 828: 1–10.

[7] Inal I I G, Aktas Z. Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment [J]. Applied Surface Science, 2020, 514: 1–8.

[8] Wei Q L, Chen Z M, Cheng Y Y, et al. Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators [J]. Colloids and Surfaces A, 2019, 574: 221–227.

[9] Liu D C, Zhang W L, Huang W M. Effect of removing silica in rice husk for the preparation of activated carbon for supercapacitor applications [J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30: 1315–1319.

[10] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术 [M]. 第二版. 中国石化出版社, 2010, 11, 278–285.

[11] Abouelamaiem D I, He G, Nevill T P, et al. Correlating electrochemical impedance with hierarchical structure for porous carbon-based supercapacitors using a truncated transmission line model [J]. Electrochimica Acta, 2018, 284: 597–608.

[12] 林涛,陈惠,华伟,等. 饮用水处理中活性炭吸附对 BrO_3^- 的去除研究 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(5): 95–100.

Lin T, Chen H, Hua W, et al. Study of activated carbon absorption for bromate removal in drinking water treatment [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), 2014, 42(5): 95–100.

[13] Xia A, Yu W R, Yi J T, et al. Synthesis of porous $\delta\text{-MnO}_2$ nanosheets and their supercapacitor performance [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 839: 25–31.

[14] Sun Z H, Zhang Y X, Liu Y P, et al. New insight on the mechanism of electrochemical cycling effects in MnO_2 -based aqueous supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2019, 436: 1–7.