

·研究简报·

碳化聚丙烯腈多孔材料在电化学电容器中的应用研究*

张庆武 周 啸** 杨红生

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 聚丙烯腈, 微孔膜, 电化学电容器, γ 辐照

聚丙烯腈(PAN)及其共聚物是常用的高分子材料,在纺织和膜技术方面倍受重视.聚丙烯腈纤维经氧化、碳化后,可制成具有高强度、高模量、能导电的碳纤维.随着电子、信息、环保事业的发展和对新能源需求的提高,电化学电容器的研究成了一个热点,聚丙烯腈及其共聚物也开拓了它们的新应用领域.

电化学电容器是一类新型电子元件,其能量密度及功率密度介于电池及普通电容器之间,在低负荷场合可广泛应用于移动电话、录像机和笔记本电脑等电子产品,在高的功率负荷场合可与电池匹配,用于电动汽车.从上世纪80年代中后期开始,相关研究活跃了起来^[1].对于电化学电容器的研究主要集中在三种类型:以多孔碳材料为电极的电化学电容器,以贵金属氧化物为电极材料的电化学电容器和基于导电高分子材料的电化学电容器.第一类是利用双电层原理储存电能,这类电化学电容器已经商品化.而第二、三类还处在研究开发阶段^[2].

在各类电化学电容器的研究开发中,电极材料的研究都是重点.第一类电化学电容器的电极大多采用多孔碳材料来制作,它们主要包括活性碳粉、活性碳纤维、碳气溶胶材料和碳纳米材料^[3].其中,以活性碳材料为电化学电容器电极的比电容量可达 125 F/g ^[4],活性碳纤维的比电容量达 28 F/g ^[5],碳气溶胶材料的比电容量可达 $60 \sim 180 \text{ F/g}$ ^[6].碳纳米材料也是近期研究的热点之一,其比容量可达 $70 \sim 120 \text{ F/g}$ ^[6].

对于第二、三类电化学电容器而言,大比表面积导电碳材料也是必不可少的载体.聚丙烯腈是制备多孔碳材料的原料之一^[7].通常是先将其制

备成多孔材料,再经氧化、碳化制成多孔材料.在氧化处理之前往往要采用二氧化碳超临界萃取法去除所用的有机溶剂^[8~11].为减少聚丙烯腈多孔材料在氧化与碳化过程中的收缩变形,美国专利^[12]采用顺酐对其进行化学交联.但这种化学交联的操作繁琐,时间很长,在 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 下,需要15天左右才能完成交联反应.辐射交联法是聚合物交联的一种.

本文则采用辐射交联的方法使聚丙烯腈多孔膜交联,方法简单、时间短、并可在室温下操作.还将制得的碳化片状聚丙烯腈多孔材料用作电极的基材制作模型电化学电容器.

1 主要实验材料

聚丙烯腈(PAN)由清华大学化工系陈翠仙教授提供;碳纸由开封市同业纤维复合材料有限公司生产;二甲基亚砜是天津化学试剂一厂产品,分析纯;高氯酸银为 Aldrich 产品,99.9%;碳酸丙烯酯(PC)由天津化学试剂研究所生产,使用前进行二次减压蒸馏;二茂铁为 Fulka 产品.其它化学试剂均为分析纯.

2 片状聚丙烯腈多孔材料制备

将适量的聚丙烯腈溶于二甲基亚砜(1.5 g 聚丙烯腈溶于 30 mL 的二甲基亚砜)后流延到市售碳纸上,然后在 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 水浴箱中放置 2 h,利用相转移法形成微孔膜.将此微孔膜浸在无水乙醇中,过夜后取出,真空干燥.然后,用 Co 源以 246.30 Gy/min 的剂量率对其进行辐照交联,辐照总剂量为 300 kGy .以碳纸支撑的交联聚丙烯腈微孔膜在 220°C 的空气氛中氧化 24 h,然后在 850°C 的高纯氮气氛中碳化 2 h,再在 850°C 的二氧化碳气氛中活化 2 h,即制得片状聚丙烯腈多孔材料.

* 2003-02-18 收稿,2003-03-18 修稿; ** 通讯联系人

3 实验方法

用北京大学技术物理系的钴源对以碳纸支撑的片状聚丙烯腈微孔膜进行辐照交联.这种片状聚丙烯腈多孔材料的形貌由 JSM-6301F 型场发射扫描电子显微镜观察,二氧化碳活化前后多孔材料的 BET 比表面积委托清华大学热能系用 ASAP2010 比表面积测试仪测定.各项电化学测试在高纯氮气保护下,用上海辰华仪器公司产 CHI660a 电化学工作站进行.以非水溶液为电解质时,参比电极由银丝-0.1 mol/L 高氯酸银-0.1 mol/L 高氯酸锂-碳酸丙烯酯溶液组成.非水参比电极标定时^[13],以铂片为工作电极和对电极,浸入 0.1 mol/L 高氯酸锂、5 mmol/L 二茂铁碳酸丙烯酯溶液,进行循环伏安测试,扫描速度为 25 mV/s,氧化还原峰的中点为 -0.425 V.

4 片状聚丙烯腈多孔材料的形貌观察与比表面积测试

由扫描电镜观察得知,未经辐照交联与经 γ 射线辐照交联的碳化 PAN 多孔材料在形貌方面稍有差别.相对而言,前者的表面裂口稍多、裂口宽度稍大、片材变形较明显,后者则相当平整.可见辐照交联的主要作用是使 PAN 多孔材料在碳化与活化过程中能够保持形状,从而得到相当平整的片材.在低倍的 SEM 照片中,可以看到在制得的片材中有一些表面裂口.这些表面裂口不同于通常的材料裂纹,因为这些裂口不是空的,而是有许多碳纤维填充在其中,它们把邻近的小块连接在一起.再加上表面裂口下面尚有未裂的体层,使整个片状聚丙烯腈多孔材料具有一定的力学强度.它们的基本特征如图 1 所示.但这些表面裂口并不是这种多孔材料的孔,它们的微孔处于未裂口的小块中,图 2 是小块 A 的放大像.可以看出,碳化后的聚丙烯腈形成密密麻麻的网络,整个材料具有很高的孔隙率和比表面积.

测试表明,CO₂ 活化处理对碳化聚丙烯腈多孔材料的比表面积有很大的影响.在 CO₂ 活化处理前,其 BET 比表面积仅为 15 ~ 20 m²/g,经高温 CO₂ 活化处理后,可大幅度提高到 500 m²/g.这是因为在 PAN 多孔材料中碳化不完全的部分可以在高温下被 CO₂ 氧化,并产生大量新的微孔,同时高温下 CO₂ 的活化在 PAN 多孔材料的表面形成了新的含氧基团^[14],这将增大在 BET 比表面测定中对氮气的吸附量,从而提高比表面积的测试

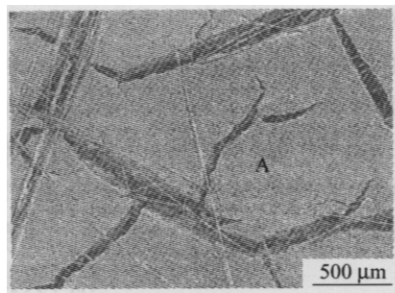


Fig. 1 A SEM micrograph of the resulted carbon foam based on cross-linked PAN supported with carbon paper

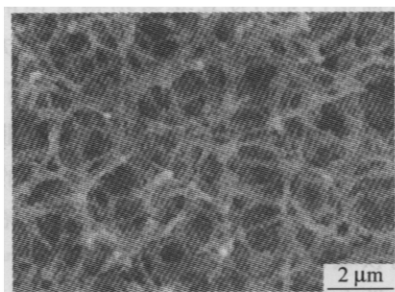


Fig. 2 The enlargement of region "A" in Fig. 1

值.

辐照交联则可防止 PAN 微孔膜在氧化和碳化过程中发生孔道坍塌.图 1 是以碳纸支撑的未交联 PAN 微孔膜碳化后形成的 PAN 泡沫碳材料的扫描电镜照片.

5 片状聚丙烯腈多孔材料的电化学特性

碳化聚丙烯腈多孔材料经 CO₂ 高温活化处理后提高了比表面积,这有助于提高其双电层电容量,活化中新的含氧基团的形成也有助于提高其在硫酸等水溶液电解质中的电容量.用制得的片状聚丙烯腈多孔材料作工作电极,以铂片为对电极,以银-氯化银-饱和氯化钾为参比电极组成电化学电解池,分别以 1 mol/L 硫酸水溶液、1 mol/L 氢氧化钾水溶液和 1 mol/L 氯化钾水溶液为电解质,测试它们的循环伏安特性.从图 3(a)可见,以 1 mol/L 氯化钾、氢氧化钾和硫酸水溶液为电解质时,碳化 PAN 多孔材料的循环伏安曲线呈矩形,表明其有明显的双电层电容^[6].尤其是以 1 mol/L 硫酸水溶液为电解质时,其有较大的双电层电容量.这种电极的电容量可以依据循环伏安曲线由 $C = i/(dV/dt)$ 式求得,式中 i 为一定电位时的电流, dV/dt 为电压扫描速度.本文参照文献 [14 ~ 16] 的方法计算电容量,并求得在 0 V 时其比电容量为 174 F/g.表明该片状聚丙烯腈多孔碳

材料经 CO₂ 活化处理后具有较高的比电容量,是较有前景的储能碳材料.在以 0.2 mol/L 高氯酸锂-碳酸丙烯酯溶液为非水电解质时,换以银-高氯酸银-碳酸丙烯酯溶液为参比电极.此时, PAN 多孔材料电极也同样带有双电层电容量.随着扫描速度的提高,呈矩形的循环伏安曲线要发生变形,但仍可看出其具有明显的双电层电容量,如图 3(b)所示.

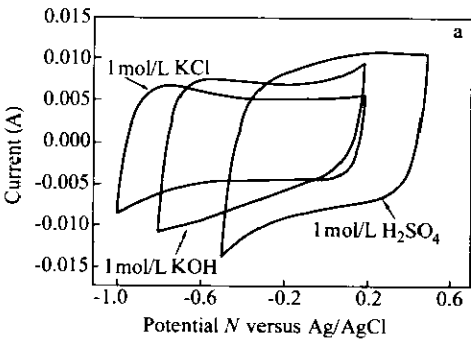


Fig. 3(a) Cyclic voltammograms of the resulted carbon foam electrodes in aqueous solutions of 1 mol/L KCl, 1 mol/L KOH, and 1 mol/L H₂SO₄

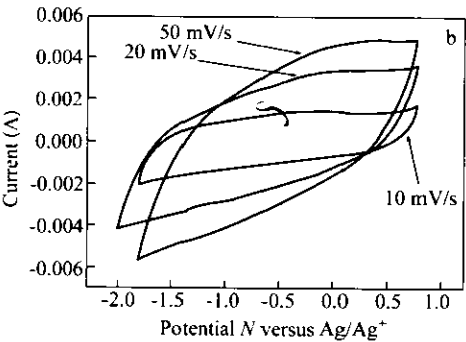


Fig. 3(b) Cyclic voltammograms of the resulted carbon foam electrodes in propylene carbonate solution of 0.2 mol/L LiClO₄ with different scan rates

用上述结构的电解池进行交流阻抗谱测试时,从图 4(a)和图 4(b)可见, PAN 多孔材料电极在以 1 mol/L 硫酸和 1 mol/L 氢氧化钾水溶液体系中的工作电极与对电极间的等效串联电阻为 6 Ω 左右;而在 0.2 mol/L 高氯酸锂-碳酸丙烯酯溶液中的等效串联电阻约为 70 Ω,远大于前者.对于有机溶液体系而言,其具有较宽的稳定电化学电位,有利于电极储存较多的电量,但其电解液的电阻相对较大,不利于电化学电容器的电能释放.

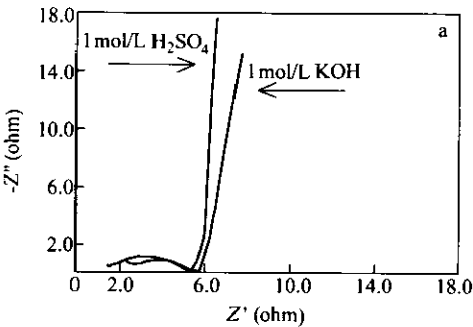


Fig. 4(a) Impedance spectra of the resulted carbon foam (frequency from 100 kHz to 10 mHz, E = 0 V versus AgCl/Ag)

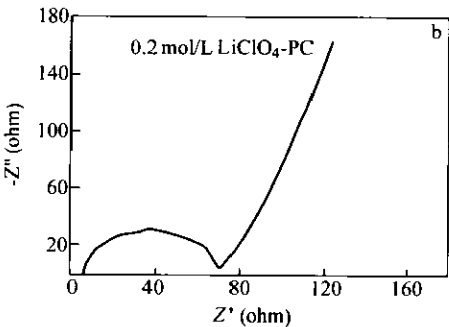


Fig. 4(b) Impedance spectra of the resulted carbon foam (Frequency from 100 kHz to 10 mHz, E = 0 V versus Ag⁺ / Ag)

6 片状聚丙烯腈多孔材料为电极的原型电化学电容器性能

以片状聚丙烯腈多孔材料为电极,以马来纸为电容器隔膜,分别以 5 mol/L 硫酸水溶液、0.5 mol/L 高氯酸锂碳酸丙烯酯溶液为电解质组成电容器,采用恒电流充放电技术测试它们的性能,结果如图 5(a),图 5(b)所示.当充放电的电流密

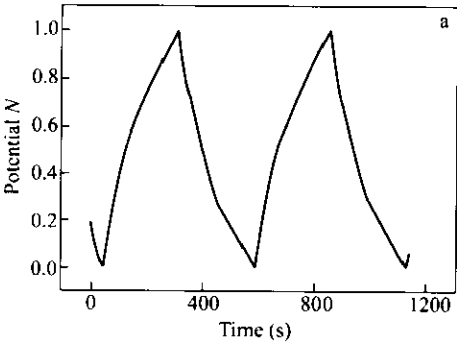


Fig. 5(a) Galvanostatic cycling of the prototype electrochemical capacitor in 5 mol/L H₂SO₄ electrolyte at 1.6 mA/cm² charge/discharge rate

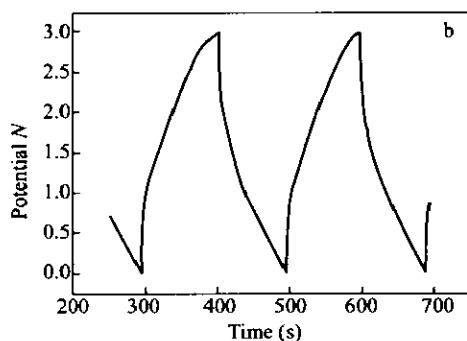


Fig. 5 (b) Galvanostatic cycling of the prototype electrochemical capacitor in 0.5 mol/L LiClO_4 -PC electrolyte at 1.6 mA/cm^2 charge/discharge rate

度是 $1.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时,以 PAN 多孔材料的质量为基准,以 5 mol/L H_2SO_4 为电解质组成的电容器的能量密度是 $4.4 \text{ Wh}/\text{kg}$,功率密度是 $58.4 \text{ W}/\text{kg}$;以 0.5 mol/L LiClO_4 -PC 为电解质的模型电容器的能量密

度是 $4.0 \text{ Wh}/\text{kg}$,功率密度是 $158.4 \text{ W}/\text{kg}$.有机溶液体系的稳定电化学电位的范围要比水溶液体系的大,因此,选择适当的有机溶剂及电解质种类对于提高电化学电容器的性能十分重要.

总之,进一步优化实验条件,比如,优化片状聚丙烯腈多孔材料的碳化与活化过程、电解质的浓度、电解液的种类等,有望提高 PAN 多孔材料电化学电容器的性能.同时,PAN 多孔材料还有望作为电极材料用于导电高分子的电化学聚合,从而有助于进一步提高聚合物型电化学电容器的性能.

致谢 本课题得到湖南湘怡中元科技股份有限公司的资助,在此我们深表谢意.同时还要感谢北京大学技术物理系魏根栓教授在聚丙烯腈辐射交联方面的有益指导,感谢清华大学化工系陈翠仙教授及北京化工大学碳纤维及复合材料研究所杨小平教授和刘淑金老师所提供的帮助.

REFERENCES

- 1 Zhang Qingwu(张庆武),Zhou Xiao(周啸),Tang Xiaoping(汤孝平),Cao Yuming(曹玉明).Electronic Components & Materials(电子元件与材料),2002,21(5):21~26,30
- 2 Burke Andrew. Journal of Power Sources,2000,91(1):37~50
- 3 Jiang Qi(江奇),Qu Meizhen(瞿美臻),Zhang Bolan(张伯兰),Yu Zuolong(于作龙).Journal of Inorganic Materials(无机材料学报),2002,17(4):649~656
- 4 Gamby J,Taberna P L,Simon P,Fauvarque J F,Chesneau M. Journal of Power Sources,2001,101(1):109~116
- 5 Tian Yanhong(田艳红),Fu Xutao(付旭涛),Wu Borong(吴伯荣).Chinese Journal of Power Sources(电源技术),2002,26(6):466~469,479
- 6 Frackowiak Elzbieta,Beguoin Francois. Carbon,2001,39(6):937~950
- 7 Yu Mingxin(于明昕),Shi Qiao(石桥),Zhou Xiao(周啸),Yan Yushun(严玉顺),Wan Chunrong(万春荣).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(5):665~669
- 8 Ye Siyu,Vijh Ashok K,Dao Le H. Journal of the Electrochemical Society,1996,143(1):L7~L9
- 9 Ye Siyu,Vijh Ashok K,Dao Le H. Journal of the Electrochemical Society,1997,144(1):90~95
- 10 Ye Siyu,Vijh Ashok K,Dao Le H. Journal of the Electrochemical Society,1997,144(5):1734~1738
- 11 Ye Siyu,Vijh Ashok K,Dao Le H. Journal of Electroanalytical Chemistry,1996,415(1-2):115~121
- 12 Simandl Ronald F,Brown John D. US pat,5,268,395. 1993-12-07
- 13 Gofer Y,Killian J G,Sarker H,Poehler T O,Searson P C. Journal of Electroanalytical Chemistry,1998,443(1):103~115
- 14 Gouerec P,Talbi H,Miousse D,Tran-Van F,Dao L H,Lee K H. Journal of the Electrochemical Society,2001,148(1):A94~A101
- 15 Liu Chongyang,Bard Allen J,Wudl Fred,Weitz Iris,Heath James R. Electrochemical and Solid-State Letters,1999,2(11):577~578
- 16 Barisci Joseph N,Wallace Gordon G,Baughman Ray H. Journal of The Electrochemical Society,2000,147(12):4580~4583

CARBON FOAM MATERIALS PREPARED FROM POLYACRYLONITRILE AND THEIR APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

ZHANG Qingwu, ZHOU Xiao, YANG Hongsheng

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Porous membranes of polyacrylonitrile were prepared directly on carbon paper with the phase inversion method, and then cross-linked under γ -ray radiation. Carbon foam materials were obtained from these cross-linked composite porous membranes after oxidation at 220°C in air, carbonization at 850°C in nitrogen and activation at 850°C in CO₂. Morphologies of the carbon foam materials were observed with scanning electron microscopy, and the specific surface area was measured with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) technique. It was found that the network structure of the carbon foam materials was affected by γ -ray radiation, and that the BET value could reach a high value of 500 m²/g after treatment with CO₂ at 850°C. These carbon foam materials can be used directly as electrodes of electrochemical capacitors in suitable shapes and size. Cyclic voltammetry, AC impedance spectrum and galvanic cycles of the carbon foam electrode were tested both in aqueous and organic media for evaluating its electrochemical performance. The results show that the specific capacitance of such a carbon foam electrode in 1 mol/L aqueous solution of sulfuric acid is 174 F/g, which is at the high level of carbon electrodes.

Key words Polyacrylonitrile, Porous membrane, Electrochemical capacitors, γ -Ray radiation