

# 正硅酸四乙酯改性活性炭电极材料及其电化学性能测试研究

张秀华<sup>1,2</sup>, 张著森<sup>1\*</sup>, 郎小玲<sup>1,2</sup>, 吴铎斌<sup>1</sup>

(1.龙岩学院,福建 龙岩 364012; 2.福建省清洁能源材料重点实验室,福建 龙岩 364012)

**摘要:**以正硅酸四乙酯(TEOS)为改性剂,在常温下对竹炭表面处理,并对处理前后的材料进行扫描电子显微镜(SEM)、N<sub>2</sub>吸附脱附、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等结构表征。将改性材料制成电极,以1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为电解液进行循环伏安(CV)、交流阻抗和恒流充放电等测试;其结果显示,在20 mV/s的扫描速率下,经0.50%的TEOS改性的竹炭中制成的电极材料的电化学性能较好。与改性前相比,当电流密度为1 A/g时,比容量达到76.5 F/g,比电容提高了80%。TEOS改性成本较低,简便易行,效果显著。

**关键词:**正硅酸四乙酯;竹炭;电化学;表面改性

**中图分类号:**TQ424.1;O646 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1891(2018)01-0030-04

## Study on Modification of Activated Carbon by Tetraethyl Silicate and Its Electrochemical Performance

ZHANG Xiu-hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhu-sen<sup>1\*</sup>, LANG Xiao-ling<sup>1,2</sup>, WU Duo-bin<sup>1</sup>

(1.Longyan University, Longyan, Fujian 364012, China;

2.Fujian Provincial Key Laboratory of Clean Energy Materials, Longyan, Fujian 364012, China)

**Abstract:** In this experiment, the surface modification of bamboo charcoal was carried out by using tetraethyl silicate (TEOS) aqueous solution at different concentrations. The materials modified or not were characterized by SEM, FTIR and N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The electrode materials were determined by cyclic voltmeter and AC impedance test and constant current charge discharge test. As shown in electrochemical tests, the electrode materials which is prepared by the modified bamboo charcoal reveals obvious pseudo capacitance property. The specific capacitance can reach 76.5 F/g at 1 A/g in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution, 80% higher than that of unmodified bamboo charcoal with a specific capacitance of 42.5 F/g.

**Keywords:** tetraethyl silicate (TEOS); bamboo charcoal; electrochemistry; surface modification

## 0 引言

随着经济和社会的快速发展,煤、石油等资源日益枯竭,生态环境日益加剧;人们对绿色高性能能源的需求越来越大<sup>[1-2]</sup>。超级电容器具有电容量大、功率密度高、充电速度快、工作温度范围广、循环寿命长、经济环保等优点,被用作后备电源、替换电源和主电源,广泛应用于电子产品、电动汽车与混合动力汽车、太阳能及风力发电及其他工业领域,并引起了更广泛的重视<sup>[3-4]</sup>。

超级电容器有两种储能机理,双电层电容和法拉第准(赝)电容<sup>[5-6]</sup>。双电层电容的能量储存,主要是通过电解液中的离子在电极表面的可逆静电吸

附形成的双电层来储存电荷<sup>[7]</sup>,常用电极材料为活性炭、碳纤维、碳纳米管、碳气凝胶、介孔碳等多种炭材料。炭材料具有导电性好,比表面积大等优点,但是比电容较小<sup>[8-9]</sup>;而法拉第准(赝)电容通过一定电势范围之内,电极表面及近表面发生快速并且可逆的法拉第反应,从而实现存储能量,常用材料为过渡金属氧化物或氢氧化物等,比电容较大,但导电性相对较差<sup>[10]</sup>。

活性炭表面有很多剩余的悬键,很容易因吸附或物理化学处理形成有机官能团,这些官能团可能通过提高材料表面的润湿性能或通过自身氧化还原反应提供赝电容,从而改善材料的电容性能<sup>[11-12]</sup>;不过官能团的法拉第反应可能会增加电容器的漏

电流<sup>[13]</sup>。

活性炭导电性好,性能稳定是制备超级电容器电极的首选材料<sup>[14-15]</sup>,是最早实现工业化的电极材料,但是活性炭的比容量较小,极大的限制其应用,目前人们广泛研究碳基电极材料的改性与应用<sup>[16]</sup>,但是大都成本较高,工艺复杂。因而一些低成本,简便易行的碳材料改性显得尤其具有重要的现实意义。

本文采用常用的硅氧烷偶联剂TEOS对竹炭进行表面改性,通过SEM,FTIR等对材料进行表征,并将改性材料制成电极,重点考察了在1.0 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中不同浓度TEOS改性电极所表现出的电化学性能的差异。

## 1 材料、方法

### 1.1 主要材料与仪器

主要材料:竹炭(福建龙能有限公司);聚四氟乙烯(傲蓝环保工业有限公司);泡沫镍(力元新材料股份有限公司);正硅酸乙酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

主要仪器:实验型对辊机(JK-GYJ-100A,深圳晶科电子有限公司);电化学工作站(CHI660C,上海辰华仪器有限公司);电池测试仪(BTS-5V50mA,深圳新威尔电子有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 竹炭的预处理

取适量的竹炭于球磨机研磨2 h,取出过74 μm筛,加入足量的蒸馏水,浸泡一定时间后、洗涤抽滤,反复浸泡洗涤至pH约为7,放入真空干燥箱中100 °C烘干12 h,取出待用。

#### 1.2.2 竹炭的改性

TEOS改性:分别配制质量分数为0.00%、0.25%、0.50%、0.75%、1.00%的TEOS水溶液,取10 mL配置好的溶液于100 mL的烧杯中再加入2 g预处理的竹炭,于30 °C恒温磁力搅拌12 h后,抽滤、洗涤,反复多次,至洗液pH值稳定在6.0,放入真空干燥箱中125 °C烘干12 h。取出干燥后的竹炭,用玛瑙研钵研磨约1 h,备用。

#### 1.2.3 电极的制备

将活性物质(改性竹炭粉末)、乙炔炭黑与黏结剂聚四氟乙烯溶液(质量分数8%)按85%:10%:5%的质量比混合均匀,用无水乙醇作为溶剂搅拌混匀后,用玛瑙研钵研磨30 min,取出研磨好的复合材料放置于干净无染的玻璃片上,用玻璃棒擀成“布”状

后用刀片裁成3 mm×3 mm的极片。然后,在10 Mpa的压力下,将辊压在已经预处理过的镍泡沫上,做成电极,烘干,备用。按改性TEOS的浓度从0.00%、0.25%、0.50%、0.75%、1.00%对所制成电极依次编号AC-a, AC-b, AC-c, AC-d, AC-e。

#### 1.2.4 结构表征

扫描电子显微镜(SEM):采用S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)对竹炭进行形貌表征,观察其孔径大小及分布情况。

红外光谱(FTIR):处理好备用的粉末样品通过溴化钾压片法,采用傅立叶变换红外光谱仪360 FTIR对材料进行红外分析,分析改性对竹炭表面官能团有何影响。

比表面积及孔隙测试:采用Tristar 3030比表面积及孔隙度分析仪分析偶联剂表面改性是否会影影响竹炭的比表面积及孔径分布。

#### 1.2.5 电化学性能的测试

(1)循环伏安测试:在CHI660C电化学工作站上,以改性电极为工作电极,选用铂片作为辅助电极,参比电极选用饱和甘汞电极,形成三电极体系,选用1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中性水系溶液作为电解液,进行循环伏安测试。测试电压范围为0~0.8 V。在5个不同的扫描速率下进行测试,分别为10、20、30、40以及50 mV/s,得到的曲线进行比较,分析材料的电化学性能。所有的测试数据在循环20次以后进行记录测定。测试实验的温度均为室温。

(2)交流阻抗测试:在CHI660C电化学工作站上,采用与循环伏安测试相同的三电极体系及电解液,进行交流阻抗测试。该方法可以分析和检测出超级电容器的频率响应特征的电化学性能。分析改性对电极阻抗有何影响。

(3)恒流充放电测试:在新威尔电池测试系统上,电解液为1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中性水系溶液,以改性电极为工作电极,以泡沫镍作为对电极,参比电极选用饱和甘汞电极,电流密度为1 A/g,电压范围应为0~0.8 V进行恒流充放电测试。根据放电曲线按公式计算出比容量:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

式(1)中,  $C$  为超级电容器的比容量,单位为F/g;  $I$  为放电电流,单位为A;  $\Delta t$  为放电时间,单位为s;  $\Delta V$  为放电过程所对应的电位差,单位V;  $m$  为电极的平均质量,单位g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌结构测试

图 1 为竹炭的电镜扫描图,从图上可看出所用竹炭为多孔结构,其孔径较小,主要为纳米级。图 2 进一步验证了竹炭表面微孔主要分布在 0~5 nm 之间,孔径较小。图 3 为改性活性炭与未改性活性炭吸附脱附曲线图,为 IV 曲线,曲线在相对压力  $p/p_0$  较高处出现明显滞后环,表明样品含有介孔结构。其中改性活性炭比表面积为  $1\ 003.06\ \text{m}^2/\text{g}\cdot\text{K}$ ,而未改性活性炭为  $1\ 016.87\ \text{m}^2/\text{g}\cdot\text{K}$ ,改性前后活性炭比表面积变化不明显,仅是略微变小,可能 TEOS 水解产物堵住了部分微孔及介孔,这与材料孔分布图一致。

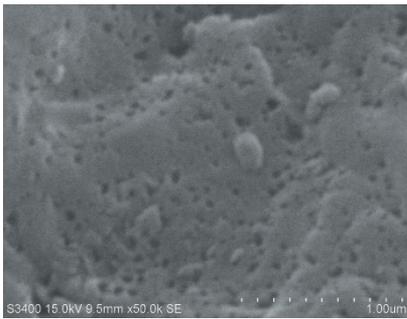


图 1 竹炭电镜扫描

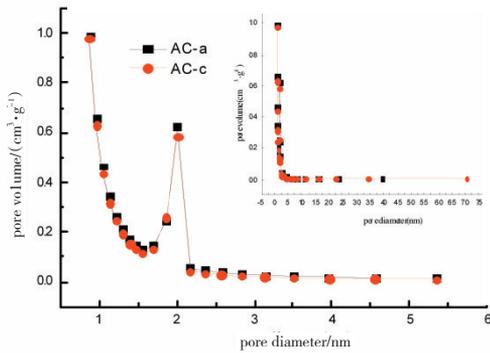


图 2 改性前后活性炭孔径分布图

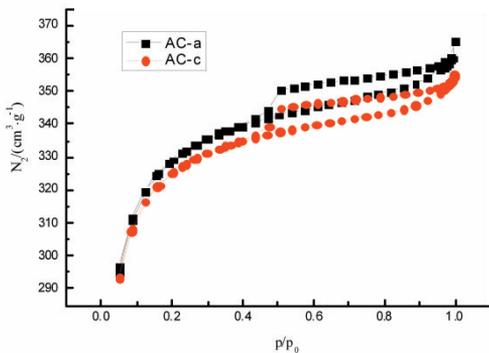


图 3 改性活性炭与未改性活性炭吸附脱附曲线图

### 2.2 红外光谱分析

用 0.50%TEOS 处理竹炭表面前后的红外光谱

如图 4 所示。改性后的竹炭红外谱图较改性前的有所变化。改性后的竹炭,  $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$  处特征峰增强, 对应为 Si-O-C 的不对称伸缩振动峰的形成;  $3\ 300\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  左右 -OH 振动峰宽泛化, 可能是 TEOS 水解产生硅羟基的影响。FTIR 结果表明: TEOS 改性可改变竹炭材料表面官能团状态。

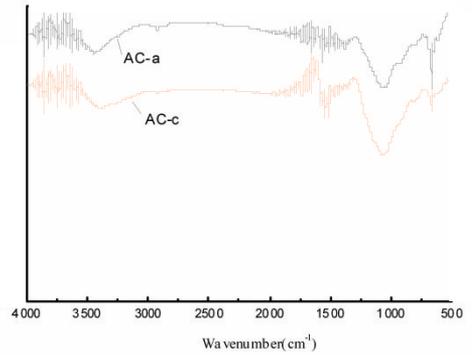


图 4 改性竹炭与未改性竹炭的 FTIR

### 3.3 电化学性能分析

#### 3.3.1 循环伏安测试

图 5 是 AC-c 在 10、20、30、40、50 mV/s 扫描速率下超级电容器的循环伏安曲线图,曲线对称性较好,说明材料可逆性较好<sup>[17]</sup>。在 0~0.8 V 的窗口内, AC-c 竹炭电极的电流密度随着扫描速率的增大而增大,改性电极可以在一定范围内实现快速充放电。

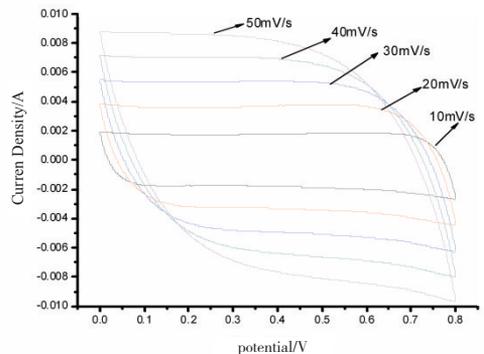


图 5 AC-c 碳电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线

图 6 为采用不同浓度的 TEOS 改性的碳电极材料在 20 mV/s 下的循环伏安特性曲线。在 0~0.8 V 范围内,未改性竹炭循环伏安曲线矩形性较好,表现了理想的双电层电容器循环伏安特性。在相同扫描速率下,曲线所围成的曲线面积越大,则表明比电容越大<sup>[18]</sup>,从上图可看出 TEOS 改性,可以提高竹炭材料的电容性能,其中 AC-c 碳电极材料具有较高的比电容。当 TEOS 较高时,改性效果所有降低,可能是因为活性炭的部分孔隙被水解产物堵塞,电极与电解质的有效接触比表面积减少,使得活性炭

的利用率降低了<sup>[19-20]</sup>。另外从循环曲线可看出, 电位方向改性瞬间, 电流发生急剧变化, 表现一定的赝电容特性。这可能是改性后材料表面官能团有所变化引起的。

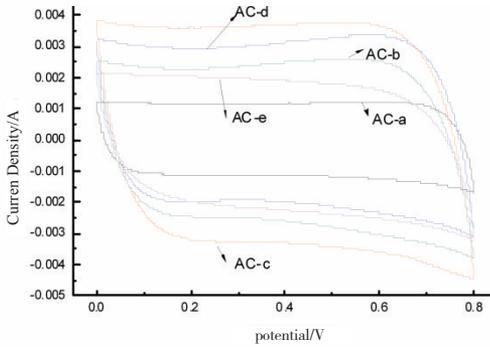


图 6 不同碳电极的循环伏安曲线

### 2.3.2 交流阻抗测试

图 7 为电极材料交流阻抗图, 从图上可看出未改性竹炭低频区为近乎与纵坐标轴平行的直线, 表现出理想的电容特性; 在高频部分出现的半圆, 对应着超级电容器体系的法拉第阻抗, 可能碳材料表面有一定残余官能团, 表现出一定的赝电容特性。在中频区域, AC-a 没有表现出一段  $45^\circ$  的 Warburg 阻抗区而是近乎呈垂直上升趋势, 表明所得电极材料具有很小的扩散阻抗, AC-c 曲线上具有一段  $45^\circ$  的 Warburg 阻抗区, 这是在电极空隙中电解质离子扩散的电阻, 这可能是改性后, 材料表面覆盖水解产物, 增加了扩散电阻。从阻抗分析可知未改性竹炭表现较好的双电层电容特性, 改性后电极表现了一定的法拉第赝电容特性。

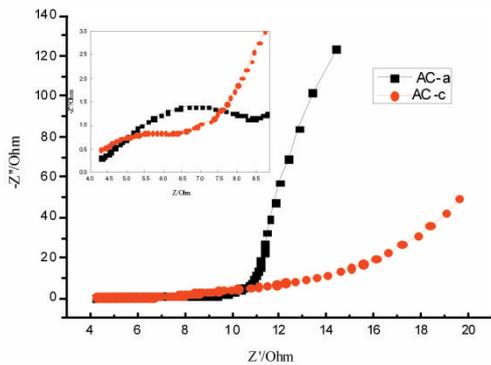


图 7 改性前后竹炭在频率为 0.01 Hz 的交流阻抗谱图

### 2.3.3 恒流充放电性能测试

从图 8 中可以看出, 充电曲线与放电曲线具有较好的对称性, 即电极在  $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  中所进行的反应是可逆的。改性过后的竹炭电极完成一次循环的时间更久, 所能储存的容量也更大。0.50%

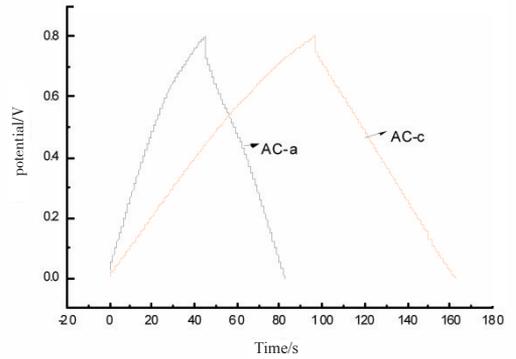


图 8 电流密度在  $1 \text{ A/g}$  时改性前后竹炭电极的一次循环恒流充放电图

TEOS 处理过后的竹炭, 由未改性时的  $42.5 \text{ F/g}$  增加到了  $76.5 \text{ F/g}$ 。

在电流密度为  $1 \text{ A/g}$  的条件下进行恒流充放电测试, 循环次数为 1 000 次, 研究其循环稳定性。由图 9 可以看出, 经过 1 000 次循环, 未改性电极放电比电容变化不大, 还有  $42.5 \text{ F/g}$ ; TEOS 改性电极也很稳定, 比电容还有  $76.5 \text{ F/g}$ 。两种电极的库伦效率极为稳定, 循环 1 000 次后, 未改性竹炭所制成的电极库伦效率为 82.2%, 改性后为 84.5%, 稍有增加, 且比电容有大幅度提升, 体现更好的电化学性能。

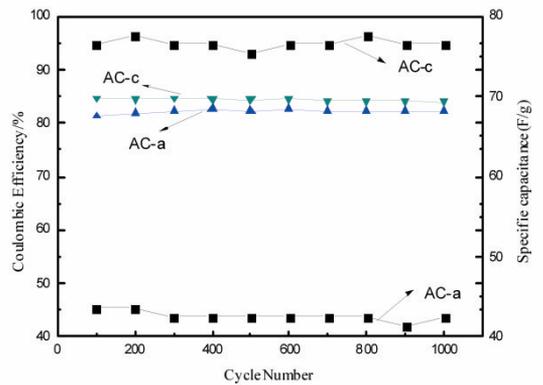


图 9 恒流充放电曲线

## 3 结论

本实验通过对 TEOS 改性炭、未改性炭的电化学性能进行了研究, 结果表明: 改性后电极材料表现出较好电化学性能, 比电容有了较大的提升, 由改性前的  $42.5 \text{ F/g}$  提高到  $76.5 \text{ F/g}$ , 库伦效率均很稳定, 改性后略有提升, 由原来的 82.2%, 提高到 84.5%。根据红外分析及电化学性能测试可推测, 改性后材料表面官能团发生变化, 材料具有一定的赝电容特性, 从而比电容提高。说明采用 TEOS 对活性竹炭进行改性, 条件温和, 效果显著。

最后通过一定的方法表现出来,同时这些信息是否符合伦理也通过自己的感知来判断。

2)沟通能力中的传达能力与信息素养中的信息检索、信息评价与分析有正的影响,从概念来讲,传达能力和信息表现有很大的相似之处,但是传达能力是一种表现和传达给他人的一种能力。由于要将合适的信息用合适的方法传达给别人,必须要对信息进行

检索,对检索到的信息进行评价以及分析,这样才能将选择合适的信息以及方法进行传递。

3)沟通能力中的接受能力对信息素养没有影响,接受能力是一种从外部环境接收信息的一种能力,这种能力与学习能力类似,也就是说,对于信息素养来说,大学生的学习能力基本已经可以满足信息时代的要求。

参考文献:

[1] 文炯.大学生信息素养水平与就业能力的相关性研究[J].图书馆学研究,2013(5):24-28.

[2] 焦海霞,张晓阳,左健民.基于引文与多目标决策的研究生学术信息素养评价研究[J].情报杂志,2014(5):170-174+124.

[3] 赵飞,肖琬.大学生信息素养评测研究[J].图书馆论坛,2016(2):106-113+135.

[4] 吕娜娜,闫微,邓小茹,等.项目教学法在信息素养教学改革中的应用[J].中华医学图书情报杂志,2017(1):75-78.

[5] 李谦.减缓学生心理和精神上压力的对策[A].中国心理卫生协会青少年心理卫生专业委员会.中国心理卫生协会青少年心理卫生专业委员会第八届全国学术会议论文集[C].中国心理卫生协会青少年心理卫生专业委员会,2002:2.

[6] KIM J, HAN, SANGWOO, *et al.* Invention of the Self-appraisal Model for Assessing Communicative Competence[J]. Korean Journal of Rhetoric, 2015(23): 389-442.

[7] RHEE H. The Study on Development of Information Literacy Scales for Undergraduates[D].Korea:Chung-Ang University,2008.

(上接第33页)

参考文献:

[1] 夏婧竹,王立伟,胡仁之.表面官能团化增强碳纳米笼超级电容器性能[J].无机化学学报,2014,30(9):2099-2104.

[2] CAO Z, WEI B. A Perspective:Carbon Nanotube Macro-films for Energy Storage [J].Energy Environ.Sci.2013,6(11):3183-3201.

[3] 谢小英,张辰,杨全红.超级电容器电极材料研究进展[J].化学工业与工程,2014,31(1):63-71.

[4] 咸绪刚,杜伟,王美丽,等.碳/导电聚合物复合电极材料的研究进展[J].材料导报,2014,28(13):141-144

[5] 刘玉荣.碳材料在超级电容器中的应用[M].北京:国防工业出版社,2013.

[6] GAO R, ZHANG Q,SOYEKWO F,*et al.* Novel Amorphous Nickel Sulfide@Cos Double-shelled Polyhedral Nanocages for Supercapacitor Electrode Materials with Superior Electrochemical Properties[J]. Electrochimica Acta, 2017(237):94-101.

[7] CHIA Y Y,LEE L H,SHAFIABADY N,*et al.* A Load Predictive Energy Management System for Supercapacitor-battery Hybrid Energy Storage System in Solar Application Using the Support Vector Machine[J].Appl. Energy, 2015(137):588-602.

[8] WU Z,ZHU Y,JI X. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based Materials for Electrochemical Supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,2(36):14759-14772.

[9] SIMON P,GOGOTSI Y.Charge Storage Mechanism in Nanoporous Carbons and Its Consequence for Electrical Double Layer Capacitors [J]. Philos. Trans., 2010,368 (1923):3457-3467.

[10] PANDOLFO A G,HOLLENKAMP A F.Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors[J]. J. Power Sources, 2006,157(1):11-27.

[11] LANG J W, YAN X B, LIU W W,*et al.* Influence of Nitric Acid Modification of Ordered Mesoporous Carbon Materials on Their Capacitive Performances in Different Aqueous Electrolytes[J].J. Power Sources,2012,204(1):220-229.

[12] 夏婧竹,王立伟,胡仁之,等.表面官能团化增强碳纳米笼超级电容器性能无机化学学报,2014,30(9):2099-2104.

[13] 庄新国,杨裕生,杨冬平,等.表面官能团对活性炭性能的影响[J].电池, 2003,33(4):199-202.

[14] 李晶,赖延清,李劼,等.超级电容器用高比表面活性炭的制备与电化学表征[J].材料与冶金学报,2008,7(1):33-38.

[15] SOLUM M S, PUGMIRE R J, JAGTOYEN M,*et al.* Angew. Evolution of Carbon Structure in Chemically Activated Wood [J].Carbon,1995,33(9):1247-1254.

[16] 韩严和,全燮,薛大明,等.活性炭改性研究进展[J].环境污染治理与设备,2003,4(1):33-37.

[17] 潘学松.活性炭基超级电容器的制备及应用研究[D].北京:清华大学,2012.

[18] 叶晓丹,潘雁红,黄宛真,等.竹基活性炭表面改性及电化学性能研究[J].材料导报,2014,28(22):44-48.

[19] YUAN G H, JIANG Z H, ARAMATA A, *et al.* Electrochemicalbehavior of Activated-carbon Capacitor Material Loaded Withnickel Oxide [J]. Carbon,2005(43):2913-2917.

[20] TAI Y L, TENG H. Modification of Porous Carbon with Nickeloxide Impregnation to Enhance the Electrochemical Capacitance and Conductivity [J].Carbon,2004(42):2329-2366.