

## 炭化对沥青基活性炭纤维的结构和超级电容器性能影响

张业琼<sup>1</sup> 丛 野<sup>\*1</sup> 张 静<sup>1</sup> 李轩科<sup>\*1,2</sup> 董志军<sup>1</sup> 袁观明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 武汉科技大学化学与化工学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

(<sup>2</sup> 湖南大学, 先进炭材料及应用技术湖南重点实验室, 长沙 410082)

**摘要:** 以 450 °C 低温炭化的各向异性中间相沥青基碳纤维为原料, 先通过 KOH 化学活化方法制备出活性炭纤维(ACFs), 再对 ACFs 进行炭化改性, 以提高 ACFs 的导电率, 系统地研究了炭化温度对 ACFs 微观形貌、结晶度、孔结构和超级电容器性能的影响。结果显示: 经过 1 200 °C 炭化处理的 ACFs (ACFs-1200) 电极具有优异的电化学性能, 在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下比容量高达 204 F·g<sup>-1</sup>, 1 000 次循环后电容保持率达到 97.0%; 且电流增至 20 A·g<sup>-1</sup> 时依然具有高比容量(149 F·g<sup>-1</sup>), 表明 ACFs-1200 电极相比于未炭化的 ACFs, 其导电率、大电流密度下的比容量、循环保持率均显著提高。

**关键词:** 活性炭纤维; 结晶度; 孔结构; 炭化; 超级电容器

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)08-1430-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.159

## Effect of Carbonization on the Structure and Supercapacitive Performance of Pitch-Based Activated Carbon Fibers

ZHANG Ye-Qiong<sup>1</sup> CONG Ye<sup>\*1</sup> ZHANG Jing<sup>1</sup> LI Xuan-Ke<sup>\*1,2</sup> DONG Zhi-Jun<sup>1</sup> YUAN Guan-Ming<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Wuhan University of Science and Technology, College of Chemical Engineering,

Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, China)

(<sup>2</sup>Hunan University, Hunan Province Key Laboratory of Advanced Carbon Materials and

Applied Technology, Changsha 410082, China)

**Abstract:** The porous activated carbon fibers (ACFs) were obtained by the anisotropic mesophase pitch carbon fibers carbonized at 450 °C through a simple KOH chemical activation method. In order to improve the degree of crystallinity of the ACFs, the as-prepared ACFs were modified by carbonization. The effects of carbonization temperatures on the morphology, crystallinity, pore structure and supercapacitive performances of ACFs were systematically investigated. The ACFs carbonized at 1 200 °C (ACFs-1200) electrodes exhibit excellent electrochemical performance with a specific capacity of 204 F·g<sup>-1</sup> at 0.1 A·g<sup>-1</sup>, which show a capacity retention of 97.0% after 1 000 cycles. Even at 20 A·g<sup>-1</sup>, the electrodes maintain a high specific capacity of 149 F·g<sup>-1</sup>. The results show that the ACFs-1200 electrodes deliver ultrahigh conductivity, high rate capacity and exceptional cycle stability compared with the non-carbonized ACFs electrodes.

**Keywords:** activated carbon fibers; crystallinity; pore structure; carbonization; supercapacitor

作为一种新型储能装置, 超级电容器具有功率高、成本低、容量大、充放电寿命长及安全性能高等

优点<sup>[1-3]</sup>, 因此被广泛应用于航天航空、电动汽车等现代高科技领域<sup>[4-5]</sup>。而电极材料对超级电容器的性能

收稿日期: 2018-02-05。收修改稿日期: 2018-04-11。

国家自然科学基金(No.51472186, 51402221)和湖北省教育厅中青年人才项目(No.Q20151109)资助。

\*通信联系人。E-mail: congye626@126.com, xkli524@sina.com

起着决定性的作用,因此电极材料的选取受到了越来越多的重视。理想的炭电极材料,不仅要求具有高的比表面、好的化学稳定性,而且还要具备较低的内阻<sup>[6-8]</sup>。活性炭纤维因具有高的比表面积、发达的孔隙、良好的化学以及热稳定性,已成为备受关注的超级电容器电极材料<sup>[9]</sup>。

活性炭纤维的性质主要取决于碳的结晶度和孔结构。而现有的活性炭纤维材料结晶度普遍较低,因此导电率较低,不利于电子的传输。同时,其表面多为全微孔结构,不利于电解质溶液中离子的嵌入和脱出,这些都会影响活性炭的电容性能<sup>[10-11]</sup>。研究表明<sup>[12]</sup>,高温炭化石墨化(一般为2 000~3 000 ℃)可以有效提高炭材料结晶度。然而,高温炭化石墨化也存在一定的缺陷,如高温会造成活性炭纤维的孔结构坍塌甚至消失以及活性炭纤维中碳原子的重组,均将导致活性炭纤维比表面积的大幅减小<sup>[12-13]</sup>,不能提供足够的表面使电解质离子形成双电层结构,这会直接造成电化学性能的大幅度下降。因此,探究适合的炭化温度对改善活性炭纤维结构及其电化学性能具有重要意义。Xu等<sup>[14]</sup>对PAN基炭纤维布在不同温度下进行炭化处理,通过在900 ℃下CO<sub>2</sub>活化制得系列不同比表面积和孔径分布的活性炭纤维,在6 mol·L<sup>-1</sup> KOH的电解液中测试超级电容器电化学性能,发现在600 ℃炭化的活性炭纤维电化学性能最好,且在10 A·g<sup>-1</sup>的电流密度下仍能得到129 F·g<sup>-1</sup>的比容量,功率特性非常高。Su等<sup>[15]</sup>采用静电纺丝技术,将聚丙烯腈制成薄膜,经过预氧化、炭化、活化后得到活性炭纤维体材料,比电容达到167 F·g<sup>-1</sup>比容量经过1 000次循环几乎没有衰减。

为了得到性能优异的电极材料,本文着重研究了炭化温度(1 000~2 400 ℃)对ACFs结构和电化学性能的影响,通过调节炭化温度实现对ACFs比表面积、孔径及结晶度等微观结构的控制,以期制得具有高性能超级电容器电极材料。令人惊喜的是,在1 200 ℃低炭化温度炭化后ACFs在高电流密度为20 A·g<sup>-1</sup>时,比容量达到149 F·g<sup>-1</sup>,高于大多数已报导的纯碳电极<sup>[16]</sup>,显示出优异的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

实验所用原料中间相沥青基炭纤维(CFs)是以日本三菱化学株式会社生产的AR中间相沥青经熔融纺丝制得。熔融纺丝所用喷丝板为多孔喷丝板,共

255孔,其喷丝板长为0.5 mm,直径为0.3 mm。熔融纺丝条件为:纺丝温度324 ℃,喷丝板温度312 ℃,纺丝速率100 m·min<sup>-1</sup>。将CFs剪成长度为3 cm短纤维,称量1 g短纤维将其添加到40 mL 10%(w/w)的KOH溶液中,超声1 h使两者混合均匀,干燥(100 ℃,12 h)处理后将KOH与CFs混合物放入熔盐炉中进行活化处理,在N<sub>2</sub>(400 mL·min<sup>-1</sup>)气氛下,以3 ℃·min<sup>-1</sup>的升温速率升温至活化温度750 ℃,保温1 h。待炉体降至常温后,用10%(w/w) HCl溶液反复洗涤样品,再用蒸馏水洗至上层清液pH≈7,样品干燥后制得活性炭纤维(ACFs)。最后将制得的ACFs放入炭化炉中,分别进行1 000、1 200、1 800和2 400 ℃炭化处理,得到的样品表示为ACFs-*T*,其中*T*表示相应的炭化温度。

### 1.2 样品的分析与表征

采用TESCAN VEGA 3型扫描电子显微镜(SEM)对ACFs的微观形貌进行分析,工作电压为20 kV。采用高分辨率透射电镜(HR-TEM) JEM-2100对其微观结构进行表征,工作电压为200 kV。采用Philips X Pert MPD Pro型转靶衍射仪对ACFs的晶体结构进行表征,工作电流和电压分别为30 mA和40 kV,阳极Cu靶K $\alpha$ 辐射线( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ )为辐射源,扫描速率为5°·min<sup>-1</sup>,扫描范围为10°~90°。采用RenishawRM-1000型激光显微拉曼光谱仪进一步分析样品结晶度。使用氦氛激发器,激发波长为532 nm。采用Micromeritics ASAP 2020型物理吸附仪对样品进行N<sub>2</sub>吸附-脱附测试。测试前,将样品在真空条件下加热至350 ℃脱气8 h。根据N<sub>2</sub>吸附-脱附数据,应用Brunauer-Emmet-Teller(BET)方程、density function theory(DFT)公式和Horvaih-Kawazoe(HK)方法计算比表面积(SSA)和平均孔径(*D*),微孔体积(*V*<sub>micro</sub>)和微孔比表面积(*S*<sub>micro</sub>)采用厚度法(*t*-plot)来确定,总孔体积(*V*<sub>t</sub>)用最大相对压力下的N<sub>2</sub>的吸附量来计算。

### 1.3 电极的制备与电容器组装

将样品、导电炭黑和聚四氟乙烯(PTFE,60%(w/w))以质量比80:10:10在玛瑙研钵中混合研磨,磨成糊状后置于对辊机上压至薄膜(厚度约为6 μm),将薄膜放置在泡沫镍上冲成12 mm直径的电极,再将极片和泡沫镍在粉末压片机上用约10 MPa的压力下压10 s,之后放入60 ℃的真空干燥箱中烘12 h。干燥完成后,称量极片质量,将2个质量相近的极片作为对电极在6 mol·L<sup>-1</sup> KOH溶液中真空浸泡12

h. 经计算, ACFs、ACFs-1000、ACFs-1200、ACFs-1800、ACFs-2400 极片的面积密度分别为 51.44、33.80、28.08、39.89、52.91  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。用  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液作电解质, 聚丙烯膜作隔膜, CR2016 扣式电池壳组装成模拟超级电容器, 静置 48 h。

#### 1.4 电化学测试

电化学性能测试在两电极体系中测试。恒电流充电/放电测试在 0~1 V 的电位范围内在 Neware 电池测试系统上进行, 电流密度分别为 0.1、0.2、0.5 和  $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。比电容( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )是根据除导电剂和粘合剂以外的每单位质量活性物质的容量来计算的<sup>[17]</sup>:

$$C = \frac{2I\Delta t}{\Delta V} \quad (1)$$

其中  $C$  是双电极超级电容器的比容量( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $I$  是放电电流密度( $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $\Delta V$  为放电时间  $\Delta t$  的电压变化。

采用 CHI660D 电化学工作站, 测试循环伏安(CV), 扫描范围为 0~1 V, 扫描速率按分别为 1、2、5 和  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 交流阻抗(EIS), 测试频率范围为  $10^{-2}$ ~ $10^5\text{ Hz}$ , 振幅为 5.0 mV; 恒流充放电(GCD), 电流密度分别为 2、5、10 和  $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , 所有的电化学测量都在  $(24\pm 1)^\circ\text{C}$  下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭化温度对活性炭纤维结构的影响

图 1a 为 ACFs 和 ACFs- $T$  的 XRD 图。从图中可以看出, 所有样品在衍射角  $2\theta \approx 26^\circ$  处均出现衍射峰, 对应于石墨的(002)晶面。ACFs 仅有一个宽泛的 002 峰, 表明这时其内部相对无序。ACFs-2400 在  $2\theta \approx 26^\circ$  和  $54^\circ$  附近出现了尖峰, 分别对应于石墨的(002)和(004)晶面。ACFs-1200 相比 ACFs 中(002)晶面的衍射峰强度( $I_{002}$ )变强, 峰型尖锐。ACFs-2400 显

示出极强的石墨(002)晶面衍射峰, 峰型尖锐且对称性好。表明 ACFs-2400 具备极好的晶体取向和完善的晶体结构。随着炭化温度的升高, 石墨(002)晶面衍射峰的角度略向右移, 峰型变窄, 衍射强度变强。说明活性炭纤维中的微晶随温度的升高逐渐发育长大且晶体结构不断完善。

图 1b 为 ACFs 和 ACFs- $T$  的 Raman 光谱, 如图所示, 在  $500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  范围内, 所有光谱均在  $\sim 1340$  和  $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$  处出现 2 个峰, 分别对应为碳的 D 峰和 G 峰。G 峰是  $sp^2$  杂化的碳原子面内伸缩振动产生的, 代表一阶  $E_{2g}$  平面声子振动。D 峰则代表了晶体的紊乱程度, 在完美的石墨晶体中不会出现, 只有无序结构存在时才会变得活跃<sup>[18]</sup>。通常可以用 D 峰和 G 峰的强度比值( $I_D/I_G$ )来表示材料的无序性。从图中可以清晰地看出, 随炭化温度升高, 对应的  $I_D/I_G$  呈减小趋势, 这表明, 随着炭化温度的增加, 活性炭纤维的有序性增强, 高温促进了无定形碳与石墨片层结构碳之间的转变和碳晶体的生长; 且经  $1200^\circ\text{C}$  炭化处理后, 在  $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$  处出现对应碳的 2D 峰, 随着炭化温度的增加 2D 峰逐渐增强, 这归因于碳晶体的生长和较高温度下碳层堆积的增加。Raman 光谱分析结果与 XRD 一致。

图 2a 为未活化纤维的 SEM 照片, 从图中可以看出纤维表面光滑, 无孔洞结构; 经活化处理后(图 2b), 仍保有纤维形态, 其表面具有明显孔洞结构, 是活化过程中碳与 KOH 反应发生化学刻蚀所致<sup>[19]</sup>。ACFs 经  $1000$ 、 $1200^\circ\text{C}$  低温炭化后, 纤维仍保有纤维形态(图 2(c,d))。图 2(e,f)分别为 ACFs 经  $1800$ 、 $2400^\circ\text{C}$  高温炭化的 SEM 照片。从图中可以看出, ACFs 经过高温炭化, 原有纤维结构遭到破坏, 这是由于高温使 ACFs 孔结构坍塌甚至消失及微晶发育

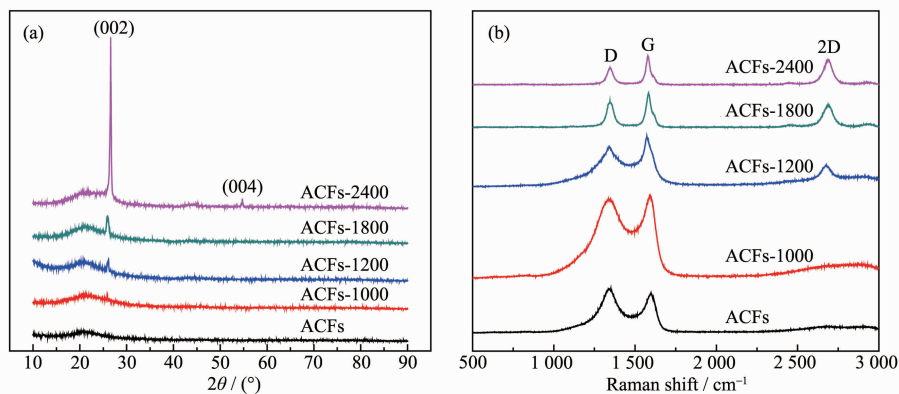


图 1 ACFs 和 ACFs- $T$  的(a) XRD 图和(b) 拉曼光谱

Fig.1 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of ACFs and ACFs- $T$

碳原子重组造成。为了进一步观察 ACFs、ACFs-1200、ACFs-2400 的微观结构,对其进行 TEM 分析。图 3a 为 ACFs 的 TEM 照片,可观察到碳层取向杂乱无序,说明 ACFs 为无定型碳结构。图 3b 为 ACFs-1200 的 TEM 照片,与 ACFs 相比,ACFs-1200 出现了大量被无定型碳包围的石墨微晶,碳层部分短程有序,(002)晶面层间距为 0.374 nm,表明活性炭纤维仍为无定型碳结构。ACFs 经 2 400 °C 炭化后,纤维内部石墨片层部分长程有序,(002)晶面层间距减

小至 0.352 nm,石墨烯片层堆积高度增加,表明经高温炭化活性炭纤维内部石墨微晶发育长大,且具有较高结晶度。上述结果表明,炭化温度升高促进了活性炭纤维内部石墨微晶发育长大,微晶尺寸逐渐增大,微晶排布更加有序,这与 XRD 结果一致。

图 4a 为 ACFs 和 ACFs-*T* 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,ACFs 和 ACFs-*T* 的吸附等温线表现出典型的 I 型曲线特征<sup>[20]</sup>,即低相对压力( $P/P_0 < 0.1$ )阶段,吸附量

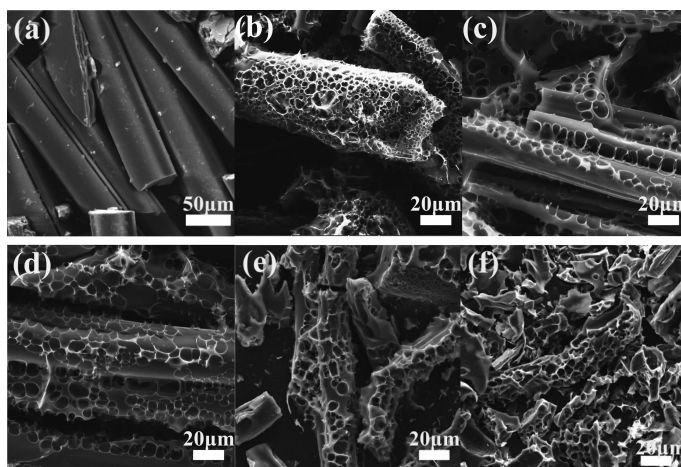


图 2 (a)未活化碳纤维, (b) ACFs, (c) ACFs-1000, (d) ACFs-1200, (e) ACFs-1800 和(f) ACFs-2400 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a) original CFs, (b) ACFs, (c) ACFs-1000, (d) ACFs-1200, (e) ACFs-1800 and (f) ACFs-2400

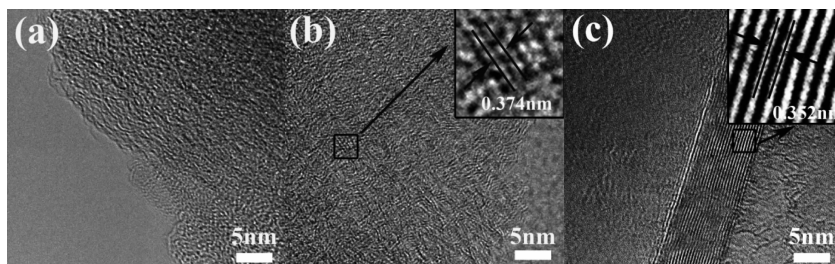


图 3 (a) ACFs, (b) ACFs-1200 和(c) ACFs-2400 的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of (a) ACFs, (b) ACFs-1200 and (c) ACFs-2400

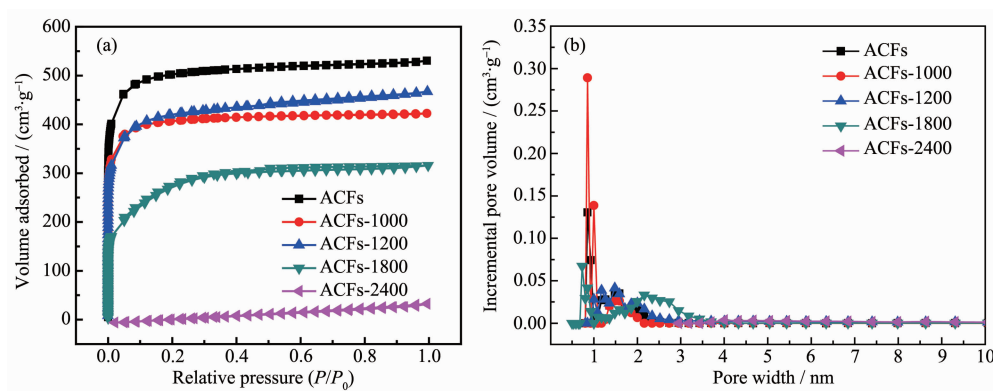


图 4 ACFs 和 ACFs-*T* 的(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和(b) 孔径分布图

Fig.4 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of ACFs and ACFs-*T*

表 1 ACFs 和 ACFs-*T* 的比表面及孔结构参数  
Table 1 Pore structural parameters of ACFs and ACFs-*T*

| Sample    | SSA /<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | <i>S</i> <sub>micro</sub> /<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | <i>S</i> <sub>micro</sub> / SSA | <i>V</i> <sub>t</sub> /<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | <i>V</i> <sub>micro</sub> /<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | <i>V</i> <sub>micro</sub> / <i>V</i> <sub>t</sub> | <i>D</i> / nm |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------|
| CFs       | 1 753                                       | 1 535                                                             | 87.6%                           | 0.73                                                           | 0.61                                                               | 83.6%                                             | 0.86          |
| ACFs-1000 | 1 506                                       | 1 302                                                             | 86.5%                           | 0.65                                                           | 0.54                                                               | 83.1%                                             | 0.82          |
| ACFs-1200 | 1 443                                       | 1 060                                                             | 73.5%                           | 0.72                                                           | 0.48                                                               | 66.7%                                             | 2.00          |
| ACFs-1800 | 774                                         | 467                                                               | 60.3%                           | 0.49                                                           | 0.06                                                               | 12.2%                                             | 2.53          |
| ACFs-2400 | 34                                          | 3                                                                 | 8.8%                            | 0.05                                                           | 0                                                                  | 0                                                 | —             |

迅速上升,且吸附和脱附曲线基本重合,表明样品主要含微孔。随着炭化温度增加,N<sub>2</sub>吸收量逐渐减小,比表面积相应减小。这是由于高温造成活性炭纤维孔结构坍塌甚至消失及碳原子的重组造成孔部分闭合导致比表面积减小<sup>[12]</sup>。由表 2 可观察到,*S*<sub>micro</sub>/SSA 和 *V*<sub>micro</sub>/*V*<sub>t</sub> 比值逐步减小,表明随炭化温度的升高,微孔率在逐渐降低。

## 2.2 炭化温度对活性炭纤维电化学性能影响

图 5a 为 ACFs 和 ACFs-*T* 在 1 mV·s<sup>-1</sup> 扫描速率下的 CV 曲线,曲线中没有明显的氧化还原峰,近似矩形,这表明样品具有良好的双电层电容特性<sup>[21]</sup>。随着炭化温度增加,CV 曲线面积逐渐减小,表明比容量也在逐渐减小,这是由于样品主要为双电层储能,样品比容量主要与比表面积有关。根据孔结构分析,随炭化温度升高,活性炭纤维比表面积逐渐减小,导致比容量逐渐变小。图 5b 为 ACFs 和 ACFs-*T* 在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 下的充放电曲线,曲线呈对称性的三角形,表明电极反应的可逆性好,无氧化还原反应<sup>[22]</sup>; ACFs、ACFs-1000、ACFs-1200、ACFs-1800、ACFs-2400 的充放电曲线中在电压转换时压降分别为 0.000 3、0.000 3、0.000 3、0.000 9、0.058 9 V。ACFs-1200 的压降很小,表明 ACFs-1200 内阻很小导电率好<sup>[23]</sup>。随着炭化温度增加放电时间逐渐减小,即比容量逐渐

减小,根据公式(1)计算可得 ACFs、ACFs-1200、ACFs-1800、ACFs-2400 的比容量分别为 224、204、39、1 F·g<sup>-1</sup>,ACFs-1200 与 ACFs 相比比容量只是略有减小,这与 CV 曲线结果一致。

图 6(a,b)为 ACFs 和 ACFs-*T* 的倍率性能图。随着电流密度增大,比容量值减小,这是因为进行恒电流充放电时,选择端电压作为截止条件,由于浓差极化产生过电压,电流密度越大,充电时截止电压低于设定值,而放电时实际的截止电压则高于设定值,因此比容量值减小<sup>[24]</sup>。同低电流密度下,ACFs-1200 的比容量略低于 ACFs,但远远高于 ACFs-1800 和 ACFs-2400,这是因为 ACFs-1200 的比表面积只是略低于 ACFs,而过高炭化温度将导致碳原子重新结合,使孔闭合,导致其比表面积减小,进而导致比容量低。在高电流密度 20 A·g<sup>-1</sup> 下,ACFs-1200 比容量为 149 F·g<sup>-1</sup> 高于 ACFs,这是因为电流密度过高时,电解液难以完全浸润微孔,只能在电极表面进行吸附<sup>[24]</sup>,且经 1 200 °C 炭化后,ACFs 中碳的结晶度增大,导电率提高,有利于电荷和离子的传输<sup>[25]</sup>,由结构分析可知,ACFs-1200 微孔率低于 ACFs 且结晶度高于 ACFs。图 6c 为 ACFs 和 ACFs-1200 在 0.1 A·g<sup>-1</sup> 下经 1 000 次充放电循环的循环性能图。经过 1 000 次循环后,ACFs-1200 依然保留 206 F·g<sup>-1</sup> 的

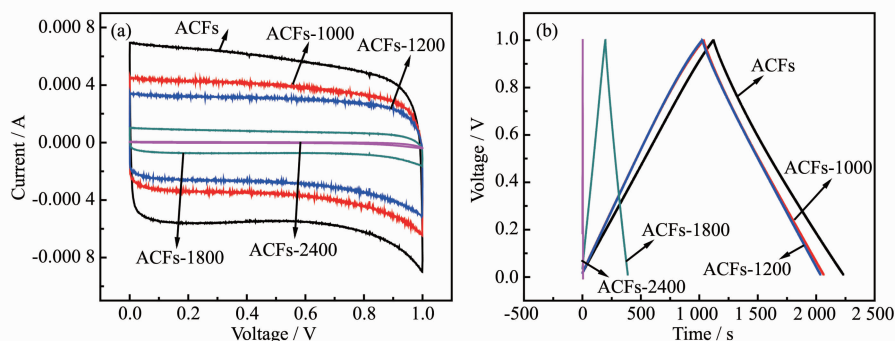


图 5 ACFs 和 ACFs-*T* 的(a) CV 曲线和(b) 恒流充放电曲线

Fig.5 (a) CV curves and (b) charge/discharge curves of ACFs and ACFs-*T*

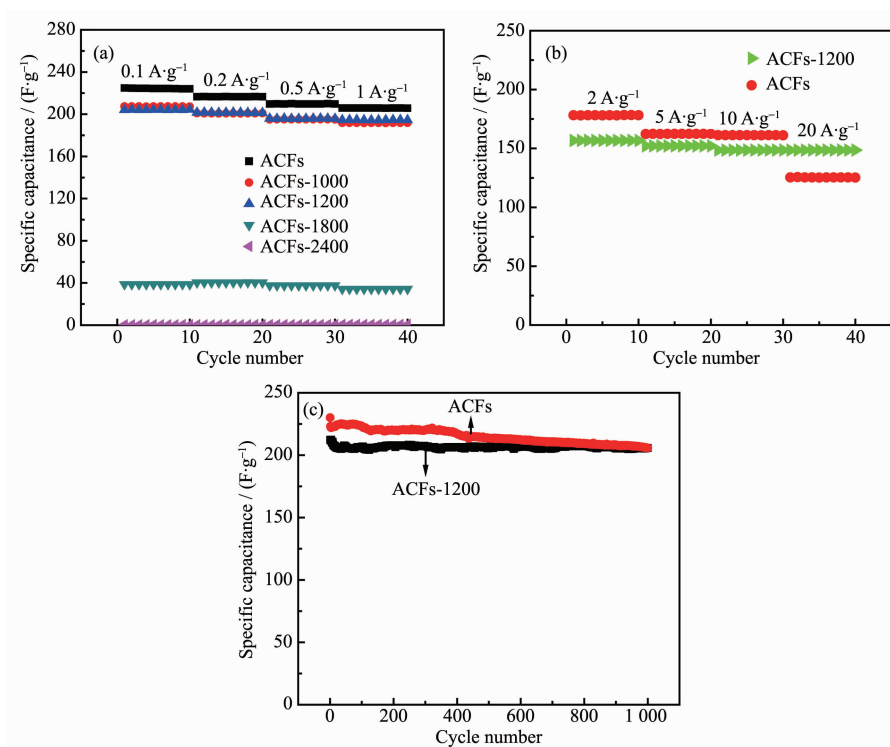


图 6 (a) ACFs 和 ACFs-*T* 倍率性能图; (b) ACFs 和 ACFs-1200 的高电流密度下的倍率性能图; (c) 循环性能图

Fig.6 (a) Rate performances of ACFs and ACFs-*T* electrodes; (b) GCD curves at different current densities, (c) Cycling performances of ACFs and ACFs-1200

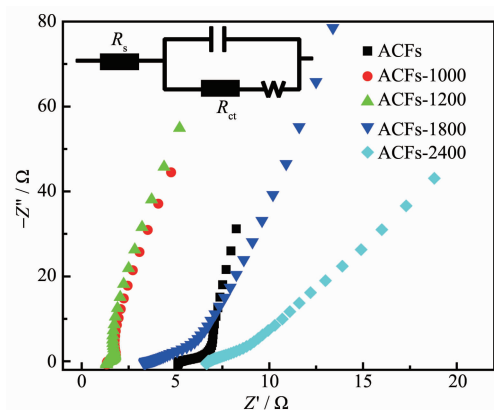
比容量,容量保持率高达 97.0%高于 ACFs,反映了良好的电化学循环稳定性。这是因为 ACFs-1200 相比 ACFs 孔径扩大有利于加速离子的扩散和传输,电荷可逆性增加。

图 7 为 ACFs 和 ACFs-*T* 的交流阻抗图谱。低频区的直线可反映固相扩散电阻,其斜线斜率与电极在充放电过程中固相离子扩散速率成正比。ACFs-1200 的斜率大于其他电极,与纵轴趋于平行,表

明其固相扩散电阻最小。中频区的“半圆”表示电荷转移电阻( $R_{ct}$ ),ACFs、ACFs-1000、ACFs-1200、ACFs-1800、ACFs-2400 的  $R_{ct}$  值分别为 1.51、0.36、0.25、3.33、3.07  $\Omega$ 。ACFs-1200 电极半圆直径最小,表现出低的电荷转移电阻( $R_{ct}=0.25 \Omega$ ),这由于 ACFs-1200 孔径扩大有利于改善电解液的浸润性、加快电荷的传导和离子的扩散速率<sup>[26]</sup>。在高频区域,实轴截距表示隔膜、电解液和集流体的总电阻,即欧姆电阻( $R_s$ )。ACFs、ACFs-1000、ACFs-1200、ACFs-1800、ACFs-2400 的  $R_s$  值分别为 5.34、1.41、1.40、3.61、6.82  $\Omega$ 。ACFs-1200 的  $R_s$  为 1.41  $\Omega$ ,低于其他样品,这是由于相比 ACFs-1800、ACFs-2400,ACFs-1200 保有纤维形态,纤维形态有利于电荷传导<sup>[27]</sup>;而相比 ACFs,ACFs-1200 晶体结晶度高,可以提高电极材料的导电率,更有利于电荷和离子的迅速传导<sup>[28]</sup>。

### 3 结 论

通过调控炭化温度(1 000~2 400  $^{\circ}\text{C}$ )对活性炭纤维的结晶度、孔径分布、孔结构和电化学行为进行分析,得出随着炭化温度增加,活性炭纤维结晶度显著增加,比表面积下降微孔率减小;结晶度和孔径的分布都会影响电子和离子的传导和运输进而影响超级



Inset is the equivalent circuit model

图 7 ACFs 和 ACFs-*T* 的交流阻抗图

Fig.7 Nyquist plots of ACFs and ACFs-*T*

电容器的电化学性能。1 200 ℃为最佳炭化温度,因为 ACFs-1200 相比 ACFs 既保留了大部分孔结构,又使其导电性大大提高,以致于电化学性能显著提高。ACFs-1200 电极相比 ACFs 电容内阻显著降低( $R_{ct}=0.25\ \Omega$ ;  $R_s=1.41\ \Omega$ ), 倍率性能提高在高电流密度  $20\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  时具有高比容量( $149\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 循环性能也有所提高, 1 000 次循环后容量保持率可达 97.0%。

#### 参考文献:

- [1] Vilella P C, Lira J A, Azevedo D C S, et al. *Ind. Crops Prod.*, **2017**,**109**:134-140
- [2] Moreira R D F M, Humeres E, Berger C, et al. *J. Photochem. Photobiol., B*, 2017,174:261-268
- [3] Liu Y, Zhao Y, Li K X, et al. *J. Power Sources*, **2018**,**378**:1-9
- [4] LI Xin(李祥), ZHENG Feng(郑峰), LUO Yuan(罗援), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2017**,**48**(8):8186-8189,8196
- [5] Balogun M S, Qiu W, Wang W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**3**(4):1364-1387
- [6] Sun F, Gao J H, Zhu Y W, et al. *Sci. Rep.*, **2017**,**7**:40990-41000
- [7] Peng L, Liang Y, Dong H W, et al. *J. Power Sources*, **2018**, **377**:151-160
- [8] Guo Y, Shi Z Q, Chen M M, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **252**:235-243
- [9] Huang Y X, Peng L L, Liu Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(24):15205-15215
- [10] Shi H. *Electrochim. Acta*, **1996**,**41**(10):1633-1639
- [11] Gao B F, Zhou H T, Chen D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **420**:535-541
- [12] Hanzawa Y, Hatori H, Yoshizawa N, et al. *Carbon*, **2002**,**40** (4):575-581
- [13] ZHONG Jia-Liang(仲佳亮), GUO Feng-Jiao(郭凤娇), MI Hong-Yu(米红宇). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(11):2128-2134
- [14] Xu B, Wu F, Chen S, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**(13): 4595-4598
- [15] Su L J, Li B H, Zhao D Y, et al. *Pigm. Resin Technol.*, **2016**,**45**(3):164-171
- [16] Wang Q, Yan J, Fan Z J. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(3): 729-762
- [17] Zhong C, Deng Y D, Hu W B, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**(21):7484-7539
- [18] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2000**,**61**(20):14095-14107
- [19] Guo N N, Li M, Sun X K, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2017**, **201**:399-407
- [20] Kim S T, Coplen T B, Horita J, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**,**158**(1):276-289
- [21] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(5):3263-3271
- [22] Basri N H, Deraman M, Kanwal S, et al. *Biomass Bioenergy*, **2013**,**59**(1):370-379
- [23] Wei L, Sevilla M, Fuertes A B, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2011**,**1**(3):356-361
- [24] YU Yan-Yan(于艳艳), GUAN Yun-Feng(关云锋), CONG Ye(丛野), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(5):853-859
- [25] Du B, Hong C Q, Wang A Z, et al. *Ceram. Int.*, **2018**,**44**(1): 563-570
- [26] Xie X J, Gao N Y, Deng R R, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, **45**(10):1759-1769
- [27] Wang K, Song Y, Yan R, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**394**: 569-577
- [28] Ma C, Wang R R, Xie Z Y, et al. *J. Porous Mater.*, **2017**,**24**: 1437-1445