

多孔碳在不同电解液中的电容性能研究

熊 枫, 杨梦召, 刘庆雷

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 多孔碳材料凭借其低成本和高循环稳定性的优势成为目前商业双电层超级电容器 (electrical double-layer supercapacitor, EDLC) 的主要活性材料, 其孔结构对容量和倍率性能有着决定性影响。在保持测试条件一致的前提下, 系统地比较了 5 种不同孔径分布的多孔碳在水系电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$)、有机电解液 (ACN/EMIMBF₄) 和离子液体电解液 (EMIMBF₄) 中的性能差异。研究结果表明, 微孔和介孔分别在提高比容量和倍率性能上具有各自的优势。此外, 研究还发现向纯离子液体中添加乙腈 (ACN) 溶剂不仅可以整体提高 5 种多孔碳的倍率性能, 同时还能在一定程度上缩小微孔碳材料与介孔碳材料在容量保持率上的差距, 弥补微孔材料倍率性能上的不足。当混合电解液中 ACN 的比例增加时, 多孔碳材料的倍率性能逐渐提升, 并在 ACN 和 EMIMBF₄ 的体积比为 3:1 时达到稳定值; 而容量则是先增大后减小, 在 ACN 和 EMIMBF₄ 体积比为 1:3 时达到最大值。本研究为目前以微孔活性炭为主的超级电容器的性能提升提供了借鉴。

关键词: 双电层超级电容器; 多孔碳; 孔结构; 离子液体; 有机溶剂

中图分类号: TB332; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)09-0732-08

引用格式: 熊枫, 杨梦召, 刘庆雷. 多孔碳在不同电解液中的电容性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(9): 732-739.

XIONG F, YANG M Z, LIU Q L. Study on Capacitive Performance of Porous Carbons in Different Electrolytes[J]. Materials China, 2023, 42(9): 732-739.

Study on Capacitive Performance of Porous Carbons in Different Electrolytes

XIONG Feng, YANG Mengzhao, LIU Qinglei

(The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Due to their advantages of low cost and high cycle stability, porous carbons have dominated the active material market of commercial electrical double-layer supercapacitor (EDLC). Their pore structures definitely have a critical impact on the capacitance and rate performance. Based on the same test conditions, here we systematically tested the capacitive performance of five kinds of porous carbons with different pore size distribution in aqueous electrolyte ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$), organic electrolyte (ACN/EMIMBF₄) and ionic liquid electrolyte (EMIMBF₄). The results show that micropores and mesopores have their own advantages in improving specific capacitance and rate performance, respectively. Additionally, we found that adding ACN solvent to pure ionic liquid can not only improve the rate performance of five kinds of porous carbons, but also narrow the gap in capacitance retention between microporous carbons and mesoporous carbons. When the volume ratio of ACN in mixed electrolyte increases, the rate performance gradually improves and reaches a stable value when the volume ratio of ACN and EMIMBF₄ is 3:1; the capacitance increases at first and then decreases, the maximum value corresponds to the volume ratio of ACN and EMIMBF₄ reaching 1:3. This study provides a reference for the works mainly based on microporous activated carbon to improve the performance of supercapacitors.

Key words: electrical double-layer supercapacitor (EDLC); porous carbon; pore structure; ionic liquid; organic solvent

收稿日期: 2021-09-22 修回日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51772187, 52072241); 上海市科委基础研究项目 (18JC1410500)

第一作者: 熊 枫, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘庆雷, 男, 1979 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: liuqinglei@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109027

1 前 言

减少化石燃料的消耗符合当前可持续发展的战略目标, 利用可再生能源发电和提高能源利用效率是实现这一目标的有效策略^[1,2], 因此社会发展需要更高效的能源储存与转换设备。双电层超级电容器 (electrical double-layer capacitor, EDLC) 通过带电离子在电极表面的静电吸

附与脱附来储存和释放电能,具有功率密度高、维护成本低、循环寿命长等特点,是一种极具前途的能源储存器件^[3,4]。常见的 EDLC 电极材料有多孔碳^[5]、石墨烯^[6]、碳纳米管^[7]等,其中多孔碳材料因比表面积大、成本低、循环稳定性好等优势成为目前主要的商业超级电容器活性材料。根据 EDLC 的能量存储机理,多孔碳的孔结构(孔径分布、比表面积等)对其容量和倍率性能起着关键影响作用^[8]。尽管多孔碳在水系电解液中的性能已经得到了广泛的研究^[9,10],但随着社会的不断发展,研究多孔碳在不同体系电解液中的性能有望进一步提高 EDLC 的能量密度和功率密度。

电解液是 EDLC 器件的重要组成部分,对器件性能(如容量、倍率性能和安全性等)起着至关重要的作用。目前超级电容器使用的主流电解液分为水系电解液和非水系电解液,其中非水系电解液包括有机电解液和室温离子液体(ionic liquid, IL)电解液。水系电解液具有离子导电率高、离子半径小、价格低廉、对实验操作环境要求低等优势,因此使用水系电解液往往可以获得高的容量。大量研究表明,多孔碳的孔结构以及孔结构与水合离子半径的匹配程度直接影响电容大小^[11-13]。然而,水的分解电压仅为 1.23 V,根据 EDLC 能量密度与电压窗口的关系($E=0.5 CV^2$),分解电压的大小严重影响着 EDLC 的能量密度,限制了 EDLC 的商业化应用。有机电解液的电压窗口一般在 2.5~2.8 V^[14],与水系电解液相比,可大大提高器件的能量密度,因而得到了广泛的商业化应用。有机电解液的溶剂化离子尺寸通常较大,导致离子导电率较低,以常用的有机溶剂乙腈(ACN)为例,大多数离子尺寸超过 1 nm。此外,有机电解液还存在挥发性和易燃性相关的安全问题^[7,15]。室温离子液体电解液全部由离子组成,具有超高电压窗口(3.5~4.0 V),且几乎不具有挥发性^[14]。然而,离子液体电解液存在一些非常明显的缺点,如离子导电率低、粘度高、成本高等。离子液体电解液的离子大小通常介于水系电解液和有机电解液之间^[16,17]。为了提高离子液体电解液的导电性,研究者们探究了一类既包含离子液体又包含有机溶剂的特殊有机电解液(也称混合电解液)^[18,19]。探究混合电解液中不同离子液体和有机溶剂的种类与比例,对提高电极材料性能至关重要。

根据孔径大小,多孔碳中的孔结构可分为大孔(50 nm 以上)、介孔(2~50 nm)和微孔(2 nm 以下)。前期大量研究表明,微孔可以为电荷储存提供更多的活性位点进而提高多孔碳的能量密度,而介孔和大孔则充当快速转移离子的通道来提高倍率性能^[20,21]。譬如,Okali 等^[22]利用原位核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)技

术比较传统纳米多孔碳和碳化物衍生碳,研究了多孔碳结构对离子传输和存储机理的影响。结果表明,多孔碳材料微孔所占比例越大,越有利于离子充放电过程中与碳材料形成对称的电容行为,从而提高材料的存储容量。Karthik 等^[23]探究了介孔有序化对超级电容器倍率性能的影响,研究发现有序介孔碳材料可以为离子传输提供长程高度有序的直通道,从而提高材料倍率性能,在高电流密度下($50 A \cdot g^{-1}$),其电容保持率达到 80%。然而,过往研究往往只关注了多孔碳在某一种电解液中的性能,在比较多孔碳在不同电解液中的性能时往往需要借助不同研究成果中的数据,这就面临如活性材料粒径、电极片厚度、测试装置等实验条件无法统一等问题,影响可比性。

综上所述,有必要在保证实验条件相同的情况下,研究不同孔结构的多孔碳在不同体系电解液中的电容性能。本文系统地比较了 5 种孔分布不同的多孔碳样品(以微孔为主的商用活性炭 AC,兼具微孔和介孔的褐藻碳 AHPC 和 AHPC-2,以介孔为主的商用有序介孔碳 MeC 和 MeC-2)在 3 种电解液体系(水系电解液 $1 mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 、有机电解液 ACN/EMIMBF₄ 和离子液体电解液 EMIMBF₄)中的性能。实验结果证实了微孔含量越多的材料越易于提高比容量,介孔含量越多的材料越易于提升倍率性能。实验还发现向离子液体中添加 ACN 有机溶剂不仅可以提高不同孔结构多孔碳材料的倍率性能,还能缩小微孔材料与介孔材料在容量保持率上的差距。与介孔材料相比,ACN 的添加可以在一定程度上弥补微孔碳材料在倍率性能上的不足。此外,本文还以 AHPC 为电极材料,通过改变 ACN/EMIMBF₄ 电解液的配比,发现随着 ACN 的体积比例增加,多孔碳的倍率性能不断提高,增长达到上限后趋于稳定,而多孔碳的比容量则会出现先增大后减小的变化。

2 实验

2.1 材料制备

使用裙带菜(山东蓝润蔚蓝谷海洋科技有限公司)作为原料,将烘干的裙带菜在管式炉中 600 或 900 °C(分别对应于 AHPC 和 AHPC-2)下炭化 3 h,加热速率设定为 $10 ^\circ C \cdot min^{-1}$,炭化过程由 N₂(99.99%)气氛保护。所得产物在 60 °C 下用浓盐酸($5 mol \cdot L^{-1}$)搅拌洗涤 12 h,然后用去离子水反复冲洗,直到洗涤液 pH~7 后在真空干燥箱干燥。将 1 g 干燥产物分散在含有 4 g 氢氧化钾的水溶液中得到混合溶液,搅拌混合溶液并在 100 °C 下蒸发干燥。将蒸发干燥产物在管式炉中 750 °C 活化 1 h,加热速率仍设定为 $10 ^\circ C \cdot min^{-1}$,活化过程由 N₂(99.99%)气氛保护。活化产物在 60 °C 下用浓盐酸($5 mol \cdot L^{-1}$)搅拌洗涤 12 h,然后用去离子水反复冲洗,直到洗涤液 pH~7,

将干燥后的样品在玛瑙研钵中研磨成粒径小于 10 μm 的粉末,即获得最终产品。

微孔活性炭 AC 由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供,两种有序介孔碳 MeC 和 MeC-2 分别由南京先丰纳米材料科技有限公司和安徽泽升科技有限公司提供。上述试剂均未作其他处理。

2.2 材料表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, Sirion 200) 表征多孔碳的微观形貌。采用 Micromeritics Autosorb iQ 设备进行 N_2 吸附/脱附测试从而获得多孔碳孔结构分布等相关信息。使用 Senterra R200-L 设备进行拉曼光谱测试 (激光波长 633 nm)。使用 D/max 2550 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测得多孔碳的 XRD 图谱 (扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 、步长为 $0.02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)。

2.3 电化学测试

将多孔碳材料 (80%, 质量分数, 下同)、聚四氟乙烯 (PTFE, 10%) 和炭黑 (10%) 研磨混合均匀并辊压至薄膜状。从薄膜样品上裁下直径为 7 mm 的电极片并将它使用压力机在 10 MPa 的压力下保压 1 min。平均每个电极片的质量在 2.0~3.0 mg 之间,厚度约为 160 μm 。将两个质量相近的电极片和一层隔膜 (水系为 NKK-MPF30AC-100, 非水系为 Whatman GF/D) 组装成电容器,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 、EMIMBF₄ 和 ACN/EMIMBF₄, 使用两电极法进行测试。

所有的电化学测试均在室温条件下利用 Biologic VMP3 电化学工作站完成。水系电解液、有机电解液和离子液体电解液的电压窗口分别设定为 0~1 V, 0~2 V

和 0~3 V, 扫速范围为 $2 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试频率范围为 10 mHz~500 kHz, 偏振电压为 10 mV。

利用循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 曲线计算样品的质量比电容 C , 具体计算方法如式 (1)^[24]:

$$C = \frac{2 \int I dV}{mv \Delta V} \quad (1)$$

其中, I 代表电流, m 表示单个电极所含活性材料的质量, v 表示扫速, ΔV 表示电压窗口。

使用 Dunn 法对 CV 曲线进行定量电容分解可以对活性材料的表面电容容量贡献和扩散控制容量贡献进行定量比较^[25], 方法如式 (2):

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (2)$$

其中, $i(V)$ 是固定电压下的电流大小, k_1 和 k_2 分别对应表面电容容量因子和扩散容量因子。由此, 表面电容贡献和扩散控制贡献分别可以用 $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 来定量比较。

3 结果与讨论

3.1 物理形态结构表征

如图 1 所示, 5 种多孔碳样品的颗粒大小比较均一, 直径在 2~5 μm 之间。此外, 5 种多孔碳的形貌没有明显差异, 碳颗粒呈现出不规则的形状。5 种多孔碳的 XRD 图谱 (图 2a) 在约 22° (002) 处均可以观察到一个宽的特征峰, 说明 5 种材料均为无定形结构^[26]。AC, MeC 和 MeC-2 在约 44° (100) 处观察到的特征峰特别微弱, 而另两种多孔碳甚至观察不到, 说明这 5 种多孔碳材料的

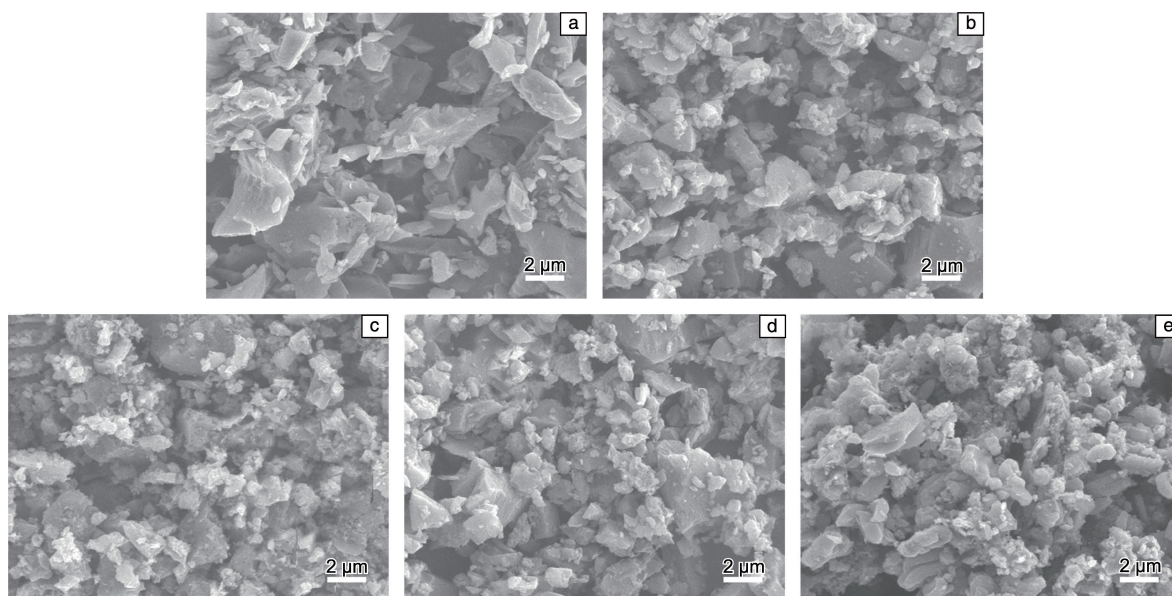


图 1 5 种多孔碳样品 AC(a)、AHPC(b)、AHPC-2(c)、MeC(d)和 MeC-2(e)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of five kinds of porous carbon samples named AC (a), AHPC (b), AHPC-2 (c), MeC (d) and MeC-2 (e)

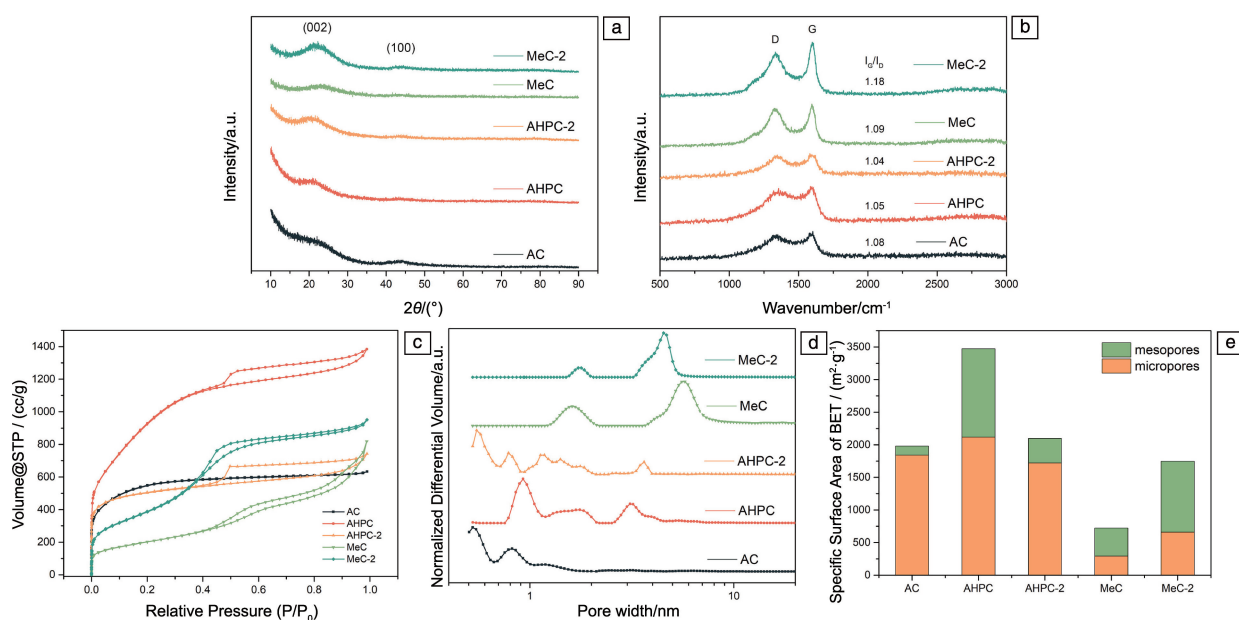


图2 AC、AHPC、AHPC-2、MeC 和 MeC-2 的 XRD 图谱(a)、拉曼光谱(b)、 N_2 吸附/脱附曲线(c)、孔尺寸分布曲线(d)和 BET 比表面积(e)

Fig. 2 XRD patterns (a), Raman spectra (b), N_2 adsorption-desorption isotherms (c), the pore size distribution curves (d) and the specific surface area from BET (e) of AC, AHPC, AHPC-2, MeC and MeC-2

石墨化程度都比较低。此外,低角散射区的峰值强度越高,微孔密度越高,能为电荷存储提供更多的活性中心^[26]。AC 和 AHPC 在低角散射区的强度明显高于其他 3 种多孔碳,而 MeC 的强度最低,这说明 AC 和 AHPC 能够提供更多的活性位点。在图 2b 中,所有样品的拉曼光谱在约 1330 和 1590 cm^{-1} 处出现典型的 D 带和 G 带峰,其中 D 带和 G 带分别代表了石墨平面的无序度和 sp^2 碳原子的面内振动^[27, 28]。碳材料的 I_D/I_G 值可以用来反映石墨化程度,比值越高则说明石墨化程度越高,材料越有序。AC、AHPC、AHPC-2、MeC 和 MeC-2 这 5 种材料的 I_D/I_G 比值分别为 1.08, 1.05, 1.04, 1.09 和 1.18,说明 5 种多孔碳材料的平均石墨化程度相差不大,与 XRD 图谱分析结论一致。

图 2c 的 N_2 吸附/脱附等温线显示了 5 种碳材料的孔隙结构之间的差异。在相对压力较低时,AC 对 N_2 的吸附量迅速增加,当压力增长到一定时吸附达到饱和,吸附量不再增加,这种等温线为典型的 I 型等温线,表明 AC 中存在大量微孔,这与大多数商用活性炭性质一致。AHPC 和 AHPC-2 的 N_2 吸附/脱附等温线显示了线性单层-多层吸附性质和滞后回环的特性,这种曲线可归类为 IV 型等温线^[29],两种多孔碳中都存在一定量的介孔。在不同相对压力下,AHPC 的吸附量均高于 AHPC-2。MeC 和 MeC-2 的吸附量在低压下极低,且吸附量增加缓慢,两条曲线均具有滞后回环,属于 V 型等温线^[30]。当相对

压力接近 1 时,MeC 的 N_2 吸附量出现明显上升,表明 MeC 中存在比 MeC-2 中尺寸更大的介孔。

表 1 为根据图 2c 计算得出的这 5 种多孔碳材料的孔结构详细参数,图 2e 为根据表 1 数据绘制的碳材料微孔和介孔比表面积柱状图。可以看出,AHPC 的 BET 比表面积最大($3473.6 m^2 \cdot g^{-1}$),而 MeC 的比表面积最小($724.4 m^2 \cdot g^{-1}$),微孔贡献的比表面积结果与上文中的 XRD 图谱分析结论一致。此外,AC 介孔比表面积与微孔比表面积的比值(S_{mes}/S_{mic})仅为 0.08,说明其介孔比表面积几乎可以忽略不计。MeC 和 MeC-2 的 S_{mes}/S_{mic} 均超过 1,符合介孔碳的特征。此外,AC 与 AHPC-2 的总比表面积相近,但 AHPC-2 中介孔比例更高,更有利于降低离子传输阻力并改善材料的润湿性。

此外,通过密度泛函理论(DFT)确定了材料的孔径分布(图 2d)。从微孔分布来看,AC 和 AHPC-2 表现出相似的特性,主要集中在 0.4~0.8 nm 之间,属于超小微孔;AHPC 微孔孔径的分布主要在 0.8~1.0 nm 之间,略大于 AC 和 AHPC-2;MeC 和 MeC-2 材料的微孔分布均超过 1 nm。在介孔方面,AC 几乎没有介孔,AHPC 和 AHPC-2 的介孔尺寸约为 2~3 nm,而 MeC 和 MeC-2 的介孔尺寸明显较高,达到 5~6 nm。值得注意的是,尽管 MeC 中大于 10 nm 的孔含量较低,占比约为 0.07,但与其他 4 种材料相比(占比约为 0.005),MeC 中 10 nm 左右的介孔含量较多,这与前文分析一致。

表 1 5 种多孔碳材料的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the five kinds of porous carbon materials

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{DFT}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{ap}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$V_{\text{p}}^{\text{b}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}^{\text{c}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mes}}^{\text{d}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mes}}/S_{\text{mic}}$
AC	1983.2	1696.5	0.56	0.87	1843.1	140.1	0.08
AHPC	3473.6	2530.7	0.93	1.93	2118.6	1355.0	0.64
AHPC-2	2098.0	1907.1	0.62	1.17	1723	375.0	0.22
MeC	724.4	674.3	5.67	1.09	294.7	429.7	1.46
MeC-2	1747.6	1472.9	4.52	1.60	661.4	1086.2	1.64

Note: a—average pore diameter, b—pore volume, c—micropore specific surface area, d—mesopore specific surface area.

3.2 电化学性能表征

图 3a~3c 比较了上述 5 种碳材料在 3 种电解液体系 (EMIMBF₄、ACN/EMIMBF₄ 和 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄) 中扫速为 2 mV · s⁻¹ 下测得的 CV 曲线。可以看出, 所有 CV 曲线形状均呈类矩形且没有氧化还原峰, 表现出较为理想的双电层电容特性。这 5 种多孔碳在 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄

电解液中的容量均是 3 种电解液中最高的, 这是因为 H₂SO₄ 离子尺寸小、导电性高, 同时存在去溶剂效应^[12]。图 3d~3f 为计算后不同扫速下电极的质量比容量, 在 2~200 mV · s⁻¹ 扫速范围内, 这 5 种多孔碳的比容量在 3 种不同电解液中大小关系始终与图 3a~3c 中的规律保持一致, 即 AHPC>AC>AHPC-2>MeC-2>MeC, 与比

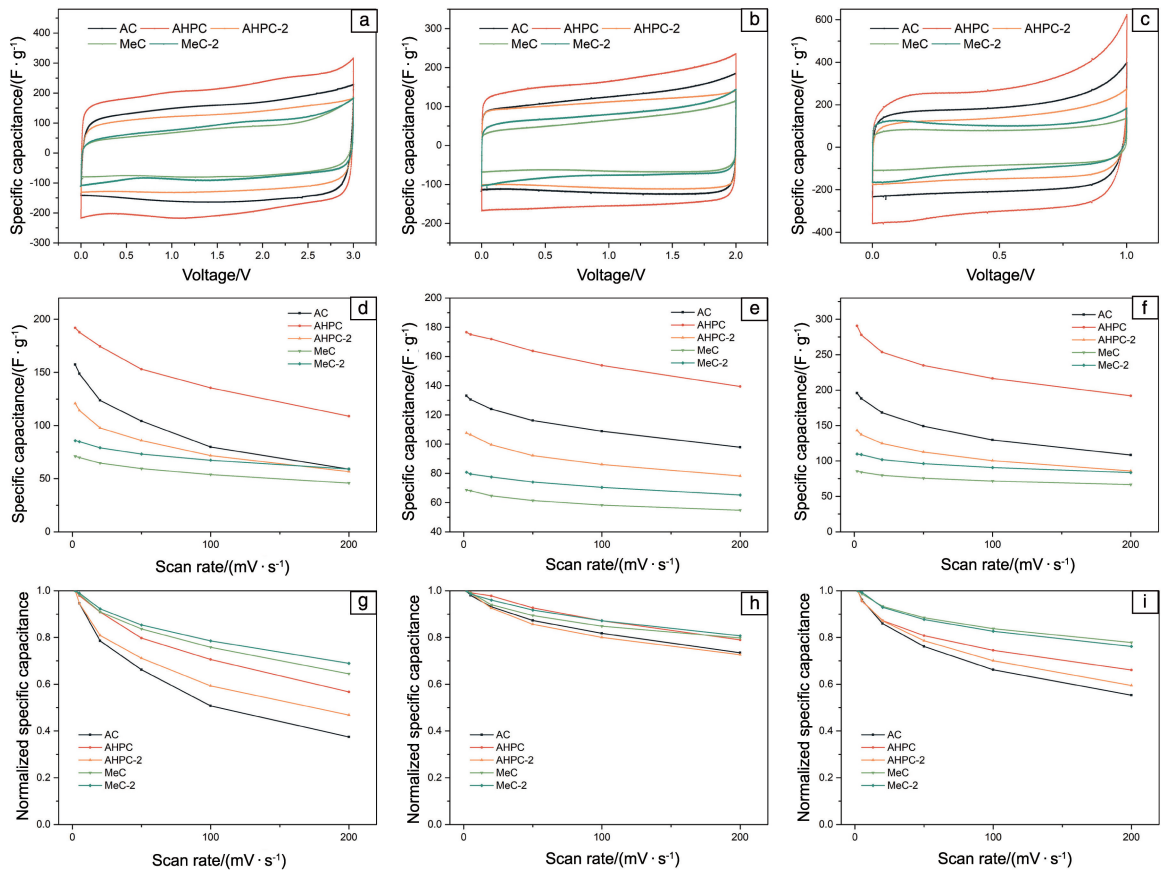


图 3 5 种多孔碳在 EMIMBF₄(a, d, g), ACN/EMIMBF₄(b, e, h) 和 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄(c, f, i) 电解液下的电化学性能: (a~c) 2 mV · s⁻¹ 扫速下的 CV 曲线; (d~f) 质量比容量与扫速间的关系; (g~i) 以 2 mV · s⁻¹ 扫速下比容量为基准, 归一化后的质量比容量与扫速间的关系

Fig. 3 Electrochemical characterization of the supercapacitors with five kinds of porous carbons in EMIMBF₄(a, d, g), ACN/EMIMBF₄(b, e, h) and 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄(c, f, i) electrolyte: (a~c) CV curves at scan rate of 2 mV · s⁻¹; (d~f) specific capacitance versus scan rate; (g~i) normalized specific capacitance versus scan rate, based on the capacitance at 2 mV · s⁻¹

表面积大小基本一致。其中, AC 与 AHPC-2 的比表面积相差不大, 其质量比容量差异可能是由于表面官能团或者孔结构形状和连通度等因素引起的。值得注意的是, 尽管 MeC-2 的比表面积是 MeC 的 2 倍多, 但其质量比容量只略高于后者; MeC-2 的比表面积为 AC 的 88%, 只略低于后者, 但质量比容量明显低于 AC。这说明微孔更有助于提高多孔碳的有效比表面积, 在提升容量上更具优势。当扫速超过 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 后, 不同多孔碳材料比容量下降的幅度不同, 尤其是以微孔为主的 AC 比容量下降明显。值得一提的是, 根据计算结果, $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下多孔碳在离子液体 EMIMBF₄ 中的容量高于添加 ACN 的有机电解液, 这可能是因为扫速过低导致离子半径取代了离子动力学传输成为了控制容量的主导因素, 也可能是因为两者电压窗口的差异 (EMIMBF₄: 3 V vs. ACN/EMIMBF₄: 2 V)^[31, 32]。总之, 造成这一现象的原因有待进一步研究。

为了研究材料的倍率性能, 根据图 3d~3f 中的结果, 以 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下计算的比容量作为基准, 对比容量数据进行归一化处理, 得到图 3g~3i 中的结果。在 EMIMBF₄ 离子液体电解液中, 当扫速由 2 到 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (提高 100 倍) 后, AC、AHPC、AHPC-2、MeC 和 MeC-2 的容量保持率分别为 38%, 56%, 46%, 64% 和 68%, 孔结构以微孔为主的 AC 倍率性能最差, 以介孔为主的 MeC 和 MeC-2 的倍率性能最好, 而兼具微孔和介孔的 AHPC 和 AHPC-2 的倍率性能介于上述两者之间。这种规律在 3 种不同的电解液中均有所体现, 说明介孔可以为

离子提供传输阻碍更小的通道, 这种通道比微孔传输通道更好地缓解了材料在高扫速下的比容量衰减, 从而保持更好的倍率性能。尤其是小于 10 nm 的介孔碳材料在 3 种电解液中的倍率性能均较好, 因此从倍率角度看, 介孔相较于微孔更具优势。在 ACN/EMIMBF₄ 有机电解液中, 当扫速由 2 提升至 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (提升了 100 倍) 后, AC、AHPC、AHPC-2、MeC 和 MeC-2 的容量保持率分别为 73%, 78%, 72%, 79% 和 80%。与 EMIMBF₄ 纯离子液体电解液相比, 加入 ACN 有机溶剂后, 每种多孔碳材料的倍率性能都有不同程度的提高, 这体现了混合电解液比纯离子液体电解液导电率更高的优势。不同于离子液体电解液中 5 种材料在倍率性能上的显著差异, 它们在有机电解液中的容量保持率集中在 70%~80%, 倍率性能较为接近, 这说明在纯离子液体电解液中添加有机溶剂有望在一定范围内缩小微孔材料与介孔材料在容量保持率上的差距, 缓解微孔传输通道对倍率性能的不利影响, 弥补微孔材料倍率性能的不足。此外, 5 种材料在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 电解液中的倍率性能也均高于在纯离子液体 EMIMBF₄ 中的倍率性能。与离子液体相比, 在 H_2SO_4 电解液下, 微孔材料与介孔材料的容量保持率差距也得到缩小 (AC 与 MeC 之间的容量保持率差距由 30% 变化到 20%)。

图 4a~4c 给出了 5 种多孔碳材料在 3 种电解液下的 Nyquist 谱图, 低频区的类垂直曲线反映出 5 种多孔碳材料的电容性能较为理想^[33], 小半圆的直径表示电荷转移

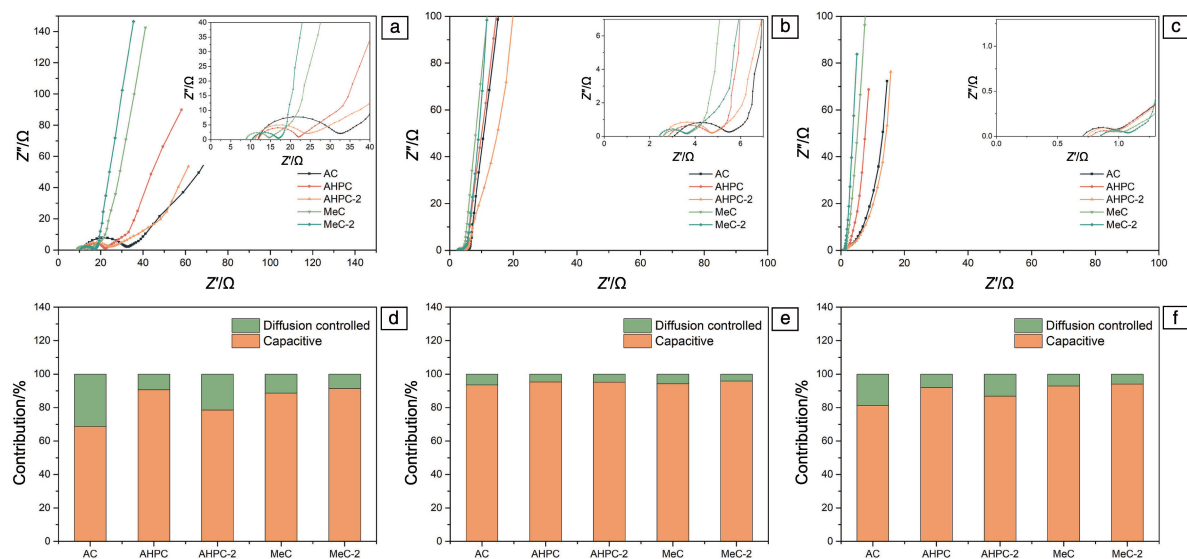


图 4 5 种多孔碳在 EMIMBF₄(a, d), ACN/EMIMBF₄(b, e) 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (c, f) 电解液中的 Nyquist 谱图(a~c)和根据 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线计算得到的容量贡献图(d~f)

Fig.4 Nyquist plots (a~c) and capacitance contribution from CV curves at scan rate of $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (d~f) of five kinds of porous carbons in EMIMBF₄(a, d), ACN/EMIMBF₄(b, e) and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (c, f) electrolyte

电阻(R_{ct}), 高频区域曲线与 x 轴的交点为内阻(R_i)。由图可知, 5 种多孔碳在有机电解液中的 R_i 和 R_{ct} 比在纯离子液体电解液中的电阻小, 这可以归功于 ACN 溶剂加入后对离子迁移率的提升。AC 在 EMIMBF₄ 电解液中的 R_{ct} 明显大于其他 4 种碳材料, 这可能与其中几乎没有介孔的特点有关。但 AC 与其他多孔碳 R_{ct} 的差距在添加 ACN 溶剂后的电解液中明显缩小(AC 与 MeC 的 R_{ct} 之差缩小 70% 以上), 这与图 3g~3i 中的结论一致。

电容分解法是比较倍率性能与存储机制相关性的定量方法, CV 曲线计算的电容可以分为表面电容容量贡献和扩散控制容量贡献^[25]。因为扩散控制过程在大扫速下的稳定性低于电容过程, 所以扩散控制容量越大说明材料对离子传输动力依赖越大, 其倍率性能越差。与另外 3 种材料的扩散控制容量贡献较低相比, AC 和 AHPC-2 在 EMIMBF₄ 电解液(图 4d)中展现出超过 20% 的扩散控制容量贡献, 而在 ACN/EMIMBF₄(图 4e)中展现的扩散控制容量贡献与另外 3 种材料几乎相等, 所占比例均小于 10%。在 H₂SO₄ 电解液(图 4f)中, 微孔材料与介孔材料的扩散控制容量贡献差距(相较于离子液体电解液)同样也得到缩小。这个结果进一步证明了可以通过向离子液体中添加 ACN 有机溶剂来提升材料的倍率性能, 而且这种提升在一定程度上可以缩小微孔材料与介孔材料在

倍率性能上的差距。

为了研究 ACN 溶剂对电解液离子传输性能的影响, 以 AHPC 作为电极材料, 比较了一系列不同体积比例的有机溶剂(ACN)和离子液体(EMIMBF₄)电解液, AEx:y 表示 ACN 与 EMIMBF₄ 的体积比例为 $x:y$ 。图 5a 给出了 2 mV · s⁻¹ 扫速下 AHPC 在 AE1:6、AE1:3、AE1:1、AE3:1 和 AE6:1 不同体积比例混合有机电解液中的 CV 曲线, 可以看出所有曲线均展现了良好的电容特性。随着 ACN 所占比例的增大, AHPC 的质量比容量呈现先增加后减小的趋势(图 5b), 在 ACN 和 EMIMBF₄ 体积比为 1:3 时最大, 为 189.7 F · g⁻¹。电解液浓度过高或过低都会导致比容量下降, 这说明 ACN 的加入存在一个最佳浓度。当 ACN 含量过高时, 用来传输的电解液浓度不够, 因此没有足够多的离子吸附在材料表面; 当 ACN 含量过低时, 电解液的导电性较差, 因此带电离子无法及时传输转移^[34, 35]。图 5c 直观地比较了 AHPC 在上述 5 种混合电解液与纯离子液体电解液中的倍率性能。随着 ACN 体积比例的增加, 材料在混合电解液中的倍率性能相比在纯离子液体中有明显提升, 容量保持率从 56% 提升至 80%。但当 ACN 与 EMIMBF₄ 体积比超过 1:3 后, 材料倍率性能保持稳定, 无法进一步得到明显的提高。

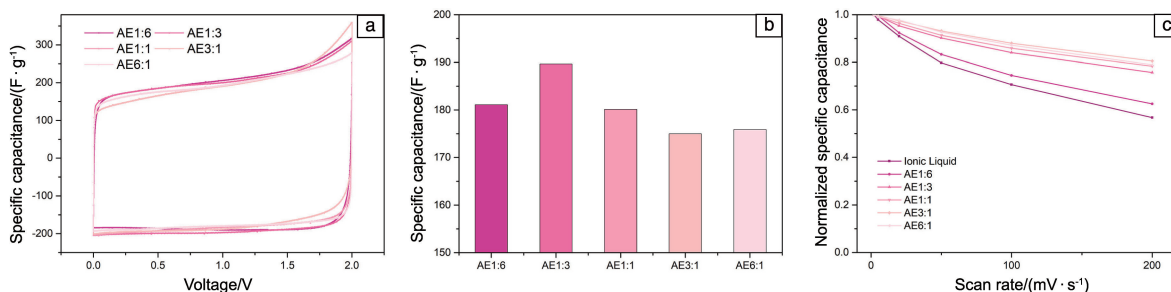


图 5 2 mV · s⁻¹ 扫速下, AHPC 在不同体积比例 ACN/EMIMBF₄ 电解液中的 CV 曲线(a); 根据 Fig. 5a 计算得到的容量柱状图(b); 电极材料 AHPC 在不同体积比例 ACN/EMIMBF₄ 电解液与纯离子液体电解液中归一化质量比容量与扫速间的关系(c)

Fig. 5 CV curves at 2 mV · s⁻¹ of AHPC in different volume ratio of ACN/EMIMBF₄(a); specific capacitance histogram calculated in Fig. 5a (b); normalized specific capacitances versus scan rate of AHPC in pure EMIMBF₄ and different volume ratio of ACN/EMIMBF₄(c)

4 结 论

本文尽可能在相同的实验条件下, 研究了 5 种不同孔径分布的多孔碳样品(AC 以微孔为主, AHPC 和 AHPC-2 兼具微孔和介孔, MeC 和 MeC-2 以介孔为主)在 3 种不同电解液体系(1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 水系电解液、ACN/EMIMBF₄ 有机电解液和 EMIMBF₄ 离子液体电解液)中的电化学性能。研究比较发现, 在不同电解液中微孔含量较多的碳材料有利于为离子提供更多的活性位

点, 在比容量上具有优势; 而介孔含量较多的碳材料能够为离子提供阻碍更小的传输通道, 从而减少高扫速下的容量衰减, 在倍率性能上具有优势。此外, 研究还发现向离子液体中添加 ACN 有机溶剂不仅可以提高 5 种多孔碳材料的倍率性能, 同时还能缩小以 AC 为代表的微孔碳材料与介孔碳材料在容量保持率上的差距, 一定程度上弥补微孔材料在倍率性能上的不足。随着混合电解液中 ACN 体积比例的增加, AHPC 的倍率性能不断提高, 当 ACN 和 EMIMBF₄ 的体积比增大到 3:1 时倍率

性能增长达到稳定; AHPC 的比容量会出现先增大后减小的变化, 并在 ACN 和 EMIMBF₄ 体积比为 1:3 时达到最大。

参考文献 References

- [1] SHAHZAD M W, BURHAN M, ANG L, *et al.* Desalination[J], 2017, 413: 52–64.
- [2] SHAO H, WU Y C, LIN Z, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2020, 49(10): 3005–3009.
- [3] DUBEY R, GURUVIA H V. Ionics[J], 2019, 25(2): 1419–1445.
- [4] ERDEM E, NAJIB S. Nanoscale Advances[J], 2019, 1: 2817–2827.
- [5] RICHEY F W, DYATKIN B, GOGOTSI Y, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(34): 12818–12826.
- [6] SALUNKHE R R, LEE Y H, CHANG K H, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2014, 20(43): 13838–13852.
- [7] ZHANG B, LIANG J, XU C L. Materials Letters[J], 2001, 51(6): 539–542.
- [8] ZHANG L, GUO Y, SHEN K, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(15): 9163–9172.
- [9] LI X, XING W, ZHUO S, *et al.* Bioresource Technology[J], 2011, 102(2): 1118–1123.
- [10] ZHAI Y P, DOU Y Q, ZHAO D Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2011, 23(42): 4828–4850.
- [11] QIANG L, JIANG R, DOU Y, *et al.* Carbon[J], 2011, 49(4): 1248–1257.
- [12] ZANG X, SHEN C, SANGHADASA M, *et al.* ChemElectroChem[J], 2019, 6(4): 954–957.
- [13] ZHANG H, LIU X, LI H, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 60(2): 598–616.
- [14] CHENG Z, DENG Y, HU W, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2015, 44(21): 7484–7539.
- [15] HAN P, XU G, HAN X, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(26): 1801243.
- [16] FRANCIS K A, LIEW C W, RAMESH S, *et al.* Ionics[J], 2016, 22(6): 919–925.
- [17] HANDA N, SUGIMOTO T, YAMAGATA M, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2008, 185(2): 1585–1588.
- [18] MAHANTA U, VENKATESH R P, SUJATHA S, *et al.* Journal of Solution Chemistry[J], 2019, 48: 1119–1134.
- [19] NISHIDA T, TASHIRO Y, YAMAMOTO M. Journal of Fluorine Chemistry[J], 2003, 120(2): 135–141.
- [20] LEE G J, PYUN S I. Langmuir[J], 2006, 22(25): 10659–10665.
- [21] ZHOU L, ZHANG K, HU Z, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(6): 1701415.
- [22] OUKALI G, SALAGER E, AMMAR M R, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(11): 12810–12815.
- [23] KARTHIK M, REDONDO E, GOIKOLEA E, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(48): 27715–27720.
- [24] WANG P, ZHOU H, MENG C, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 369: 57–63.
- [25] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Energy & Environmental Science[J], 2014, 7(5): 1597–1614.
- [26] ZHAO Y, ZHANG X. Scientific Reports[J], 2021, 11: 6825.
- [27] SUN N, LI Z, ZHANG X, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(9): 8735–8743.
- [28] WU X L, WEN T, GUO H L, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(4): 3589–3597.
- [29] URITA K, URITA C, FUJITA K, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(40): 15643–15649.
- [30] SI W J, XING W, ZHUO S P. Chinese Journal of Inorganic Chemistry[J], 2009, 25(7): 1159–1164.
- [31] LEISTENSCHNEIDER D, JCKEL N, HIPPAUF F, *et al.* Beilstein Journal of Organic Chemistry[J], 2017, 13(1): 1332–1341.
- [32] LI Z, GADIPELLI S, LI H, *et al.* Nature Energy[J], 2020, 5(2): 1–9.
- [33] LUFRANO F, STAITI P, MINUTOLI M. Journal of Power Sources[J], 2003, 124(1): 314–320.
- [34] CHABAN V V, VOROSHYLOVA I V, KALUGIN O N, *et al.* The Journal of Physical Chemistry B[J], 2012, 116(26): 7719–7727.
- [35] ZHANG X, ZHAO D, ZHAO Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(11): 3706–3712.

(编辑 吴 锐)