

电解液离子与炭电极双电层电容的关系*

文越华 曹高萍 程杰 杨裕生

(北京防化研究院, 北京 100083)

摘要 以酚醛树脂基纳米孔玻态炭(NPGC)为电极, 通过微分电容伏安曲线的测试, 研究了水相体系电解液离子与多孔炭电极双电层电容的关系. 结果表明, 稀溶液中, 多孔炭电极的微分电容曲线在零电荷点(PZC)处呈现凹点, 电容降低, 双电层电容受扩散层的影响显著; 若孔径小, 离子内扩散阻力大, 电容下降更为迅速, 扩散层对双电层电容的影响增大. 而增大炭材料的孔径或电解液浓度, 可明显减弱甚至消除扩散层对电容的影响. 炭电极的单位面积微分电容高, 仅表明孔表面利用率高, 如欲获得高的电容量, 还要有大的比表面积. 离子水化对炭电极的电容产生不利影响, 选用大离子和增大炭材料的孔径, 可有效降低离子水化对炭电极电容性能的影响.

关键词: 电解液离子, 炭电极, 双电层电容

中图分类号: O646

双电层电容器是通过固体电极/溶液界面形成双电层实现储能的. 因此, 固体电极以及溶液离子的性质、界面电荷及其分布情况, 对双电层都有很大的影响^[1-2]. 对于固体炭电极材料的结构和性质, 已有较多研究^[3-6]. 但与界面电荷及分布密切相关的电解液离子对双电层电容的影响则研究甚少.

水相体系双电层电容器常采用酸、碱溶液作电解液, 但由于在酸、碱液中受到不可逆副反应的影响, 以及可能有准电容的形成^[7], 因此, 有人用中性溶液探讨炭电极的双电层电容特性. Salitra 等^[8]以微孔活性炭布为对象, 研究了在碱金属氯化物稀溶液中离子与孔的关系, 得出水化离子最小的 K⁺更利于提高炭电极电容量的结论; 并认为可有效形成双电层的最小孔径为 0.36 nm, 电解液离子与其大小相近的小孔径微孔最匹配, 小微孔炭电极的单位面积电容最高. 然而, 由于电解液都有一定粘度, 特别是较高浓度的电解液, 为了减少离子扩散、迁移的阻力, 炭电极的孔径一般不应低于离子直径的 2~4 倍^[9]. 为此, 中孔炭气凝胶因良好的电容性能而被竞相研究.

我们以自行研制的纳米孔玻态炭(NPGC)^[10-11]为电极, 对具有微孔和中孔特征的 NPGC 系列样品分别在稀、浓 KCl 溶液中的双电层电容特征进行研究,

然后以同族元素 Li⁺、Na⁺和 K⁺为水溶液中的阳离子探针, 进一步探讨水化离子影响炭电极电容性能的有关因素, 以期对双电层电容器用无机电解液的应用研究提供一定的理论指导.

1 实验部分

1.1 样品制备

炭电极为自行研制的纳米孔玻态炭材料^[10-11]. 简述如下: 热固化处理后的酚醛树脂, 粉碎压片, 置于管式炉中, 氮气保护下加热至 600 °C 炭化, 之后通入 CO₂, 继续加热至 900 °C 分别活化 5~35 min, 即得不同孔结构特征的炭电极样品 (at0~at35, 其中的数字表示活化时间).

1.2 测试方法

用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型气体吸附仪测定样品的 N₂ 吸脱附等温线, 比表面积和中孔孔容分别采用多点 BET 法和 BJH 法计算得到.

用英国 Solartron 公司的 1280Z 电化学工作站, 在三电极体系中进行微分比电容(CV)测试, 工作温度为 25 °C, 扫描速率均为 1 mV·s⁻¹. 对电极和研究电极皆为 NPGC 电极, 以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.

2004-10-12 收到初稿, 2004-11-19 收到修改稿. 联系人: 曹高萍(E-mail: Yangyush@public. bta. net. cn; Tel: 010-66705840; Fax: 010-

66748574). * 国家高技术研究发展规划(863 项目)(2002AA302405)资助

2 结果与讨论

2.1 孔结构特征

图 1 为不同活化时间的 NPGC 样品的 N_2 吸脱附等温线. 可以看出, 未活化样品 at0 和活化时间短于 25 min 的 at5、at15 样品, N_2 吸脱附等温线呈微孔 I 型特征; at0 的 N_2 吸附在较低压下已趋近饱和, 表明其微孔孔径最小; 随着活化时间的延长, 不仅吸附量增大, 而且较高气压下, 也有较为明显吸附, 说明比表面积和孔容增加, 微孔孔径有所增大. 活化时间 ≥ 25 min, 样品 at25 和 at35 的 N_2 吸脱附等温线出现滞后回线, 呈中孔 IV 型特征, 但 at25 的吸附量低, 比表面积和孔容小; at35 的吸附量高, 比表面积和孔容大.

为更好地体现随活化时间的延长, 活化造孔和扩孔作用强弱的对比, 可以样品的总孔容与比表面积之比 r 考察此特性^[8]. 表 1 为各样品的孔结构参数及 r 值随活化时间的变化. 可见, 对活化短于 25 min 的 NPGC 样品, 延长活化时间, 中孔孔容缓慢增加, r 值变化不大, 表明活化以造孔为主, 由微孔的增加使样品的比表面积和孔容增大. 当活化时间长至 25 min, at25 的 r 值和中孔孔容都迅速增大, 比表面随之降低, 说明活化已转为以扩孔为主; 活化时间进一步延长至 35 min, at35 的比表面和孔容都有明显提高, 而 r 值与样品 at25 相同, 表明由于活化剂气体更易于向内扩散, 活化造孔作用又得以增强, 微孔随之有所增多, N_2 吸脱附等温线不仅呈中孔 IV 型特征, 而且吸附量增大, 孔容和比表面积提高.

2.2 双电层电容特征与孔结构的关系

图 2(a)和图 2(b)分别为不同活化时间的 NPGC

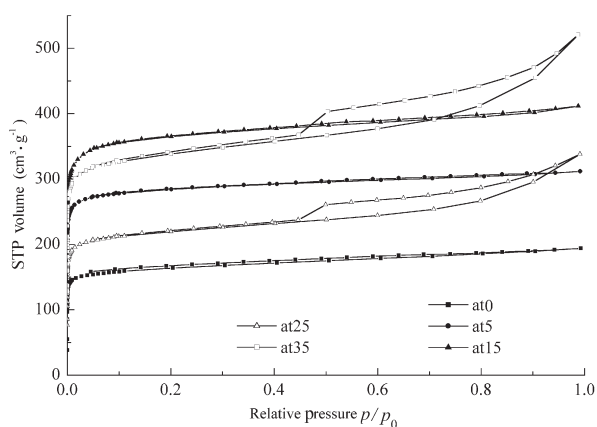


图 1 不同活化时间制得 NPGC 的 N_2 吸脱附等温线
Fig.1 N_2 adsorption isotherms at 77 K on NPGCs with different activation times

at0~at35: the numbers are the activation times in min.

表 1 NPGCs 的孔结构参数及总孔容与比表面积之比(r)
Table 1 Pore structure data and the ratio of total pore volume to specific surface area (r) for NPGCs

Samples	Activation time (min)	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$V(\text{pore})$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$V(\text{mesopore})$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	r nm
at0	0	629	0.30	0.043	0.48
at5	5	1107	0.48	0.045	0.43
at15	15	1418	0.57	0.069	0.40
at25	25	837	0.52	0.24	0.62
at35	35	1299	0.81	0.36	0.62

电极在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液中, 测得的面积和质量微分比电容(CV)曲线. 可以看出, 正/负极化区 CV 曲线对称, 表明在所测电位范围内未发生法拉第反应, 为双电层电容特征. 但在 -0.2 V ($vs \text{ SCE}$) 附近, 各 CV 曲线不同程度地出现与平板电极类似的凹点^[1], 此凹点为零电荷点(PZC). 稀溶液中, 双电层具有最扩散的结构, 电容出现最低值. 样品 at0 的微孔孔径最小, 离子向孔内扩散的阻力大, 更加剧了在

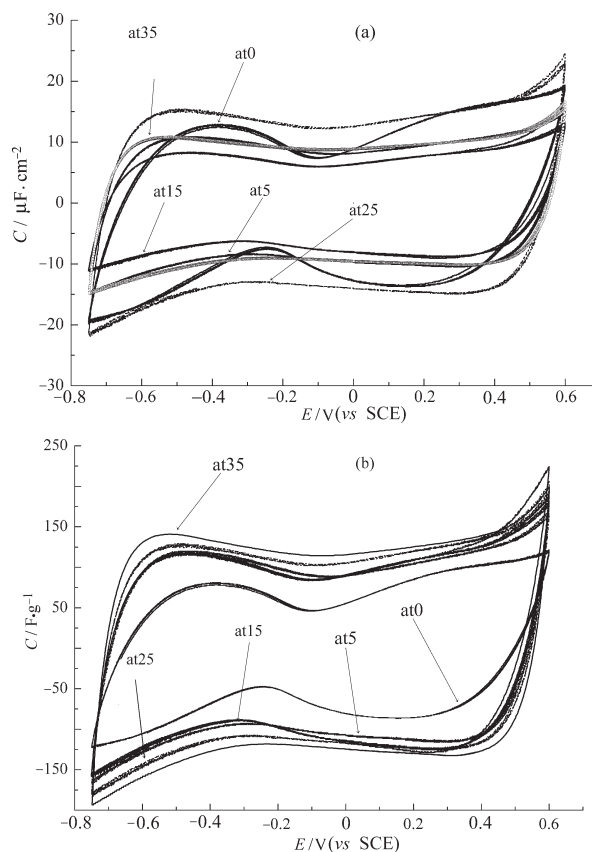


图 2 不同活化时间的 NPGC 电极的单位面积(a)和质量(b)微分比电容曲线

Fig.2 CV curves of specific capacitance of unit surface area (a) and weight (b) for NPGC electrodes

scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous KCl solution

PZC 点双电层的扩散, 其 CV 曲线的凹点最低, 以致矩形特征的 CV 曲线弯曲变形; 而在 PZC 点的两端, at0 样品的单位面积微分电容迅速提高, 孔表面表现出很高的利用率. 随着活化时间的延长, 炭电极孔径逐渐增大, 离子向孔内扩散的阻力迅速降低, 电极表面电荷密度增大, PZC 点双电层的扩散减弱, 电容增大, CV 曲线的凹点渐趋模糊. 活化时间短于 25 min, 微孔炭的比表面随活化时间延长而增大, 但电容量并未同比增长, 导致单位面积微分电容即孔表面的利用率降低, 表明活化过程中有更多不能有效形成双电层的小微孔形成. 而活化延长至 25 min 时, 样品 at25 呈中孔结构, 单位面积微分电容达到最大, 孔表面的利用率迅速提高. 活化进一步延长至 35 min, 由于受增加的微孔影响, 单位面积微分电容与样品 at25 相比有所下降, 孔表面的利用率有所降低.

由图 2(b)质量微分比电容曲线可看出, 炭化样品 at0 虽然孔表面利用率高, 但比表面最低, 其质量比电容也最小. 经 CO_2 活化后, 样品 at5 的质量比电容随比表面增大而迅速提高; 随着活化时间的延长, 微孔炭 at15 由于孔表面利用率低, 其质量比电容只略有增加; 而中孔炭 at25、at35 的比表面虽低于 at15, 但孔表面利用率高, 质量比电容继续随活化时间的延长而增大. 但是, Salitra 等^[9]研究微孔活性炭布孔与离子的关系, 认为活化时间最短的样品孔径与离子大小相近, 彼此交相互作用强, 具有最高的孔表面比电容, 性能最优. 然而, 上述研究表明, 多孔炭电极的面积微分比电容仅表明孔表面利用率的高低, 比容量还取决于其比表面积的大小.

综上所述, 稀溶液中, 多孔炭电极的孔径减小, 离子向孔内扩散的阻力增大, 加剧在 PZC 点双电层的扩散, 电容迅速降低, 致使微分电容曲线严重变形. 且多孔炭电极的面积微分比电容 (孔表面利用率) 并不能完全决定其电容量的高低.

将 KCl 电解液浓度增大至 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 各 NPGC 电极微分比电容曲线的变化见图 3. 可以看出, 经活化处理的各样品的 CV 曲线趋于水平, 表明电极表面的电荷密度因电解液浓度的增大而迅速提高, PZC 点双电层的扩散得以明显减弱, 双电层电容已基本不受其影响. 然而, 炭化样品 at0 的 CV 曲线仍在 PZC 点出现凹点, 这是由于其孔径过小, 离子在孔内扩散阻力太大, 即使在浓溶液中, PZC 处双电层仍具有明显的扩散特征. 各样品微分比电容与在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液所测相比, 大小顺序相同.

2.3 阳离子水化对双电层电容的影响

半径小的电解液离子更易于向孔内迁移, 扩散双电层的结构特征不明显, 双电层电容得以提高. 然而, 水相体系中, 离子大多以水化的形式存在, 因此, 水化离子大小决定了形成双电层的离子有效半径. 离子的水化主要取决于离子的大小及与 H_2O 分子间作用力的强弱. 离子越小, 与 H_2O 分子间作用力越强, 离子水化越趋严重.

图 4 为样品 at0 和中孔炭 at25 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiCl、NaCl 和 KCl 电解液中测得的 CV 曲线. 可以看出, 样品 at0 的孔径与离子大小接近, 对离子的尺寸更为敏感, “分子筛”的作用表现明显. 在阳离子进行吸脱附的负极极化区, CV 曲线表现出较大的差别. 由于水合离子的大小顺序为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, 负

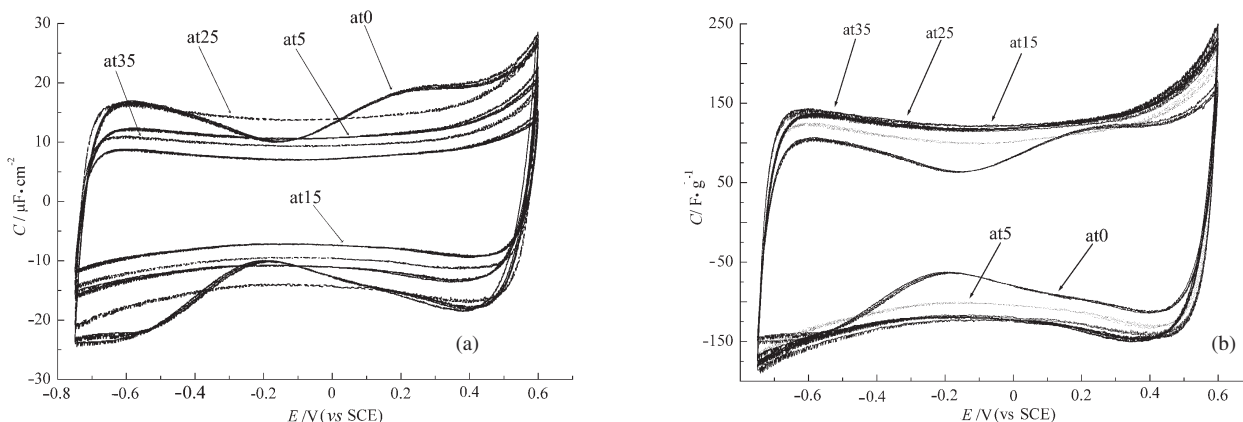


图 3 不同活化时间的 NPGC 电极的单位面积(a)和质量(b)微分比电容曲线

Fig.3 CV curves of specific capacitance of unit surface area (a) and weight (b) for NPGC electrodes

scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous KCl solution

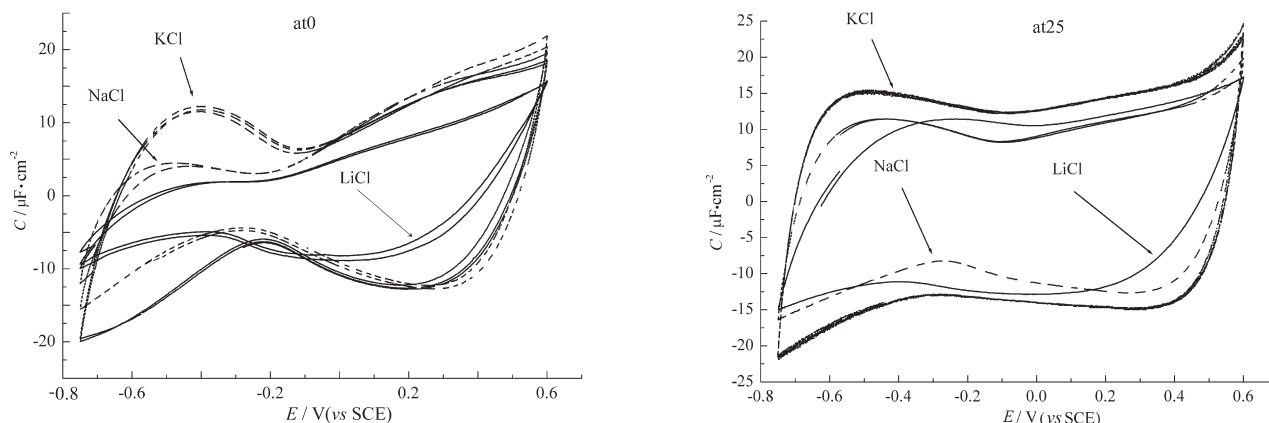


图4 样品 at0 和 at25 分别在 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiCl、NaCl 和 KCl 溶液中的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of NPGC electrode (at0 and at25) in $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCl, NaCl and KCl aqueous solution

scan rate: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

极极化区的电容以在 KCl 溶液中所测最高, 并与正极大化区的电容相近, CV 曲线最为对称, 说明 Cl^- 与 K^+ 由于离子大小及与 H_2O 分子间的作用力近似, 因此具有相同的水化机制和水化程度. 而表现 Cl^- 吸附的正极大化区, 在 NaCl 和 KCl 溶液中所测的 CV 曲线基本重合; 在 LiCl 溶液中, 充、放电容量有所减小, 这可能是由于 Li^+ 的离子半径过小, 水化作用非常强, Li^+ 水化离子对水化阴离子 Cl^- 在炭电极表面的吸附也造成了一定影响, 使正极大化区的充放电容量降低. 中孔炭 at25 的孔径大, 水化离子进出的阻力大为降低, 负极极化区充、放电容量的差别缩小, 离子水化对双电层电容的影响显著减弱, 但仍以 KCl 溶液中所测电容最高; 且与样品 at0 相比, 稀溶液中, 在 PZC 点双电层的扩散减弱, 微分比电容曲线的凹点已表现不明显.

3 结论

(1) 孔径小的微孔炭电极, 离子内扩散阻力大, 更加剧了在零电荷点(PZC)双电层的扩散, 电容出现最低值. 而增大炭电极的孔径或电解液浓度, 双电层的扩散可得以明显减弱.

(2) 炭电极的单位面积微分比电容高, 仅表明孔表面利用率高. 多孔炭电极既有高的孔表面利用率, 又有大的比表面积, 方可获得高的电容量.

(3) 离子水化对炭电极的双电层电容产生了不利影响. 离子半径大, 电荷密度低, 水化程度小; 另

外, 孔径大, 水化离子进出的阻力小, 则会降低离子水化对电容的影响.

References

- 1 Yang, H.; Lu, W. Q. *Electrochemistry for application*. Beijing: Science Press, 2001:31 [杨辉, 卢文庆. 应用电化学. 北京: 科学出版社, 2001:31]
- 2 Zha, Q.X. *Instruction of electrode process dynamics (3rd edition)*. Beijing: Science Press, 2002:15 [查全性. 电极过程动力学导论(第三版). 北京: 科学出版社, 2002:15]
- 3 Qu, D. Y.; Shi, H. *J. Power Sources*, **1998**, **74**:99
- 4 Endo, M.; Maeda, T.; Takeda, T.; Kim, Y. J.; Koshiba, K.; Hara, H.; Dresselhaus, M. S. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**:A910
- 5 Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**:3639
- 6 Zhuang, X.G.; Yang, Y.S.; Ji, Y.J.; Yang, D.P.; Tang, Z.Y. *Acta Phys.-Chim. Sci.* **2003**, **19**(8):689 [庄新国, 杨裕生, 嵇友菊, 杨冬平, 唐致远. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2003**, **19**(8):689]
- 7 Pillay, B.; Newman, J. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(6):1806
- 8 Salitra, G.; Soffer, A.; Eliad, L.; Cohen, Y.; Aurbach, D. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:2486
- 9 Ma, R.Z. Ph. D. Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2000 [马仁志, 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2000]
- 10 Wen, Y.H.; Cao, G.P.; Cheng, J.; Yang, Y.S. *New Carbon Materials*, **2003**, **18**:219 [文越华, 曹高萍, 程杰, 杨裕生. 新型炭材料(Xinxing Tan Ciliao), **2003**, **18**:219]
- 11 Wen, Y.H. Ph. D. Dissertation. Beijing: Beijing Chemical Defense Institute, 2004 [文越华. 博士学位论文. 北京: 北京防化研究院, 2004]

Relationship between Electrolyte Ion and Double-layer Capacitance of Carbon Electrode *

WEN, Yue-Hua CAO, Gao-Ping CHENG, Jie YANG, Yu-Sheng

(Beijing Chemical Defense Institute, Beijing 100083)

Abstract Nanoporous glassy carbons(NPGCs) with different pore structures were prepared from phenolic-resin by carbonization at 600 °C, followed by CO₂-activation at 900 °C for different times. Specific surface areas and characteristic pore sizes obtained from gas adsorption isotherms were correlated with ion electroadsorption at the electrical double layer obtained from the data of specific capacitance(CV). Results show that in dilute aqueous solution, there is no ion electroadsorption in the minimum region of CV curves of carbon electrode, which should be close to the point of zero charge (PZC), leading to remarkable diffusion of electrical double layer and a decrease in capacitance. Further, the smaller the pore sizes of carbon electrodes, the more diffusible electrical double layer is, resulting in a sharp decrease in capacitance. But, the effect of diffusible double-layer on double layer capacitance is reduced and even eliminated through increasing pore sizes of carbon electrodes or electrolyte concentration. The high specific capacitance of unit surface area of carbon electrodes merely indicates a high utilization ratio of specific surface area. Only with high capacitance of unit area and large specific surface area, can carbon electrode have high double-layer capacity. Hydration of ion has bad influences on double-layer capacitance of carbon electrode, which can be reduced effectively by selecting large ion or increasing pore size of carbon electrode.

Keywords: Electrolyte ion, Carbon electrode, Double-layer capacitance