

2017-12-28

Engineering the Electrochemical Capacitive Properties of Activated Carbon by Correct Selection of Ionic-Liquid Electrolytes

Qiu-hong ZHANG

Bao-shou SHEN

Song-lin ZUO

Jiangsu Key Laboratory of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; zslnl@njfu.com.cn

Xin-yu WEI

Recommended Citation

Qiu-hong ZHANG, Bao-shou SHEN, Song-lin ZUO, Xin-yu WEI. Engineering the Electrochemical Capacitive Properties of Activated Carbon by Correct Selection of Ionic-Liquid Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 684-693.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161215

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161215

Artical ID:1006-3471(2017)06-0684-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 684-693

Http://electrochem.xmu.edu.cn

离子液体电解质种类对活性炭电极超级电容器电化学性能的影响

张秋红, 申保收, 左宋林*, 卫歆雨

(南京林业大学化学工程学院, 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 江苏 南京 210037)

摘要: 本文将经水蒸气二次活化的椰壳活性炭(W-AC)作为电极材料, 选择 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM]BF₄)作为电解质, 结果表明 W-AC 电极的比电容量远高于未活化的椰壳活性炭(R-AC). 使用循环伏安、恒电流充放电、交流阻抗等方法研究了不同种类离子液体电解质对超级电容器电化学性能的影响. 不同阴阳离子组成的离子液体作为电解质, 直接影响着超级电容器的电化学性能. 研究表明, 由 EMIM⁺ 和 BMIM⁺ 阳离子与 BF₄⁻、TFSI⁻ 阴离子构成的离子液体电解质较适用于 W-AC 电极. 其中, 在 [EMIM]BF₄ 电解质中, 单片电极的比电容量可高达 153 F·g⁻¹; 在 1-丁基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)电解质中电位窗可达 3.5 V, 能量密度高达 57 Wh·kg⁻¹. 本研究对于构筑高性能超级电容器离子液体的选择提供参考, 以期满足不同应用领域需求.

关键词: 椰壳活性炭; 超级电容器; 离子液体

中图分类号: O646

文献标识码: A

环境污染、能源危机和全球变暖已成为人类面临的巨大挑战, 发展清洁、高效的能源转换/存储器件迫在眉睫^[1-2]. 超级电容器是利用双电层吸附、表面赝电容反应或电解质离子在电极材料体相的嵌脱反应实现能量存储的电化学储能设备. 与其它储能装置相比, 超级电容器具有工作温度范围宽、安全性好、充放电效率高和循环寿命长等优点, 广泛应用于备用电源系统、便携式电子设备、电动工具、电动汽车、智能电网等领域^[3-4]. 然而, 与电池等储能设备相比, 超级电容器能量密度较低, 应用受限^[5]. 根据能量密度计算公式: $E = (C \times \Delta V^2) / 2$ ^[6] (1). 其中, C 为电化学电容器的质量比电容量 (F·g⁻¹), ΔV 为电压窗口 (V), 提高电极材料的比电容量和电容器的电位窗是增加电容器能量密度的两条途径.

目前, 超级电容器使用的电极活性材料主要是碳纳米管、介孔炭材料、石墨烯、炭气凝胶和活性炭等炭材料^[7-10], 其中活性炭的应用已经商业化. 提高活性炭电极比电容量的关键是制造发达的与电解质离子尺寸相匹配的孔隙结构, 有关孔隙结构对超级电容器的比电容量的影响方面已经展

了大量的研究.

由于能量密度与电位窗的平方成正比, 提高超级电容器的电位窗是提升超级电容器能量密度更为有效的方法. 离子液体具有比水系电解质高得多的电位窗, 且化学性质稳定, 热稳定性好, 挥发性低, 不易燃^[11], 作为超级电容器的电解质已成为超级电容器研究开发主要方向. 目前, 使用的离子液体主要包括 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM]BF₄)^[12-14] 和 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([EMIM]TFSI)^[15-16]. 然而, 离子液体的种类对活性炭电极的电化学性能的影响却很少涉及. 本文采用工艺简单、清洁和环保的水蒸气活化法制备的生物质活性炭为电极材料, 对比分析了活性炭电极在不同离子液体电解质中的比电容量、电压窗口、能量密度和功率密度, 为离子液体电解质的筛选提供基础.

1 实验

1.1 活性炭的制备

椰壳活性炭的二次水蒸气活化是在回转炉 (HF-RZ 10.15 型气氛回转式电阻炉, 咸阳鸿峰窑

炉设备有限公司)中进行的.其具体过程如下:称取 20 g 原料炭,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至活化温度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 90 min,水蒸气流量为 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.待冷却到室温取出活化料,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl} + 5\%\text{ H}_2\text{O}_2$ (体积比 1:1)混合溶液超声洗涤除去灰分,然后在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h.干燥后的活性炭用玛瑙研钵研磨至小于 $3.8\times 10^{-2}\text{ mm}$.

1.2 活性炭的表征

使用 Autosorb-iQ₂ 型吸附仪(美国 Quantachrome 公司)在 77 K 下测定活性炭的氮气吸附等温线.所有样品吸附测定前在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下脱气 8 h.根据 Brunauer Emmet Teller (BET) 方程计算活性炭的比表面积(S_{BET});根据 Density Functional Theory (DFT) 方程分析活性炭的孔径分布;根据吸附等温线的相对压力为 0.99 处的氮气吸附量计算总孔容(V_{tot});根据 Dubinin Radushkevich (DR) 方程计算微孔孔容(V_{mic});由总孔容减去微孔孔容得到中孔孔容(V_{mes}).活性炭的 C、H 和 O 含量采用 VARIO EL-cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司)检测分析.活性炭的表面结构和形态通过 JSM-7600F 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社)进行检测.活性炭粒度分析采用美国 Microtrac 公司 S3500 系列激光粒度分析仪进行检测.X 射线光电子能谱(XPS)分析采用英国岛津/克雷托斯(Kratos)公司 AXIS Ultra DLD X 射线光电子能谱仪,使用 Al K_α 为 X 射线源.

1.3 超级电容器装置的制备和测试

将活性炭、聚四氟乙烯和乙炔黑按质量比 8:1:1 混合制成直径 11 mm 的电极圆片,然后在 5 MPa

下压力下压置到集流体泡沫镍上.在两片电极片夹入聚丙烯隔膜(日本 NKK 公司,MPF30AC100),用 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM]BF₄)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM]BF₄)、1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([HMIM]BF₄)、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([OMIM]BF₄)、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯盐([EMIM]EtSO₄)、1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([EMIM]TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]OAc)、1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺([EMIM]DCA)离子液体(上海成捷化学有限公司)作电解质组装成电容器,离子液体性能参数列于表 1.

使用 Thales 20426 型电化学工作站(德国 ZHAHER 公司),采用循环伏安法和交流阻抗(频率范围 10mHZ-600KHZ,施加的交流信号振幅为 5 mV)法测试电容器的循环伏安曲线和交流阻抗.在 BT-G-5V-5A-4 型恒电流充放电仪器(美国 Arbin 公司)测试电容器的恒电流充放电性能.基于恒电流充放电曲线,根据 $C_m = 4C = 4(I t_d)/(\Delta V_m)$ (2). 计算电极材料的比电容量^[17].式中, C_m 为单个电极的质量比电容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$); C 为电化学电容器的质量比电容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$); t_d 为放电时间(s); ΔV 为电势窗(V); m 为电容器双电极中活性成分活性炭的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 活性炭的物理性能

图 1A 是原料椰壳碳(R-AC)和水蒸气二次活化活性炭(W-AC)的氮气吸附-脱附等温线.根据 IUPAC 分类法,R-AC 的吸附等温线属于类型 I 型,W-AC 的吸附等温曲线属于类型 IV 型,说明水

表 1 离子液体物理性能参数

Tab. 1 Physical parameters of ionic liquids

Ionic liquid	Molecular formula	Molar mass/g	η_p/cp	$K/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
[OMIM]BF ₄	C ₁₂ H ₂₃ BF ₄ N ₂	282.13	440	-	1.11
[HMIM]BF ₄	C ₁₀ H ₁₉ BF ₄ N ₂	254.08	220	0.12	1.16
[BMIM]BF ₄	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂	226.03	180	-	1.21
[EMIM]BF ₄	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂	197.97	42	1.36	1.28
[EMIM]TFSI	C ₈ H ₁₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	391.32	33	0.912	1.52
[EMIM]EtSO ₄	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	236.29	97.58	-	1.24
[EMIM]OAc	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	170.21	91	0.28	1.03
[EMIM]DCA	C ₈ H ₁₁ N ₅	177.21	21	2.2	1.06

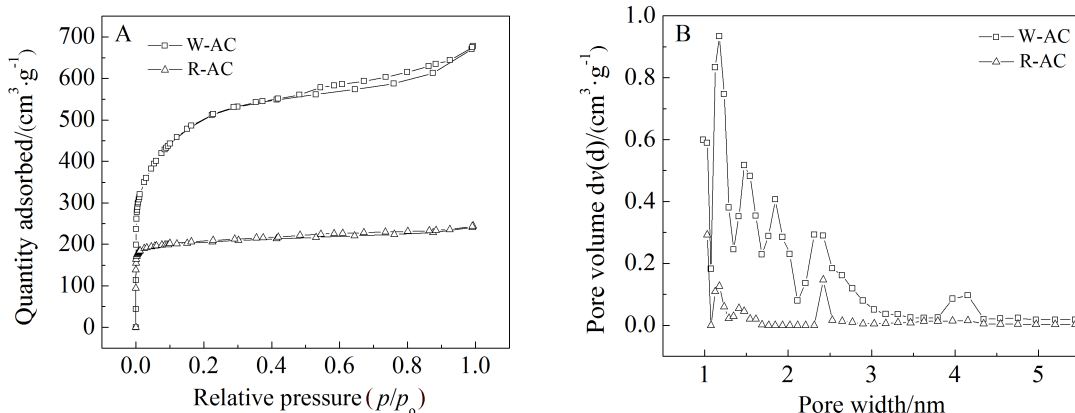


图 1 A. 活性炭的氮气(77 K)吸附/脱附等温线;B. 活性炭的孔径分布图
Fig. 1 A. Nitrogen(77 K)adsorption-desorption isotherms; B. Pore size distribution curves of the activated carbons

表 2 活性炭物理性能参数
Tab. 2 Physical parameters of the activated carbons

Sample	Element content/%				$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{tot}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{mes}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{ms}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Yield/%	Iodoine adsorption value/($mg \cdot g^{-1}$)
	C	H	O	Ash						
R-AC	86.01	1.62	11.59	0.78	828	0.371	0.327	0.044	-	759
W-AC	84.67	1.28	10.03	4.03	1913	1.13	0.808	0.322	17.87	1385

蒸气二次活化后的活性炭具有更加发达的中孔结构. 图 1B 是活性炭的孔径分布图, 由图可知, R-AC 的孔径分布主要在 0.99 ~ 2.55 nm 微孔区域内, W-AC 孔径分布主要在 0.97 ~ 4.36 nm 内, 这是由于活性炭在二次活化烧失率高达 82.13%, 活化过程在开创新孔的同时也拓宽了原有的微孔, 孔径尺寸也较 R-AC 大. 根据氮气吸附等温线计算得到两种活性炭的孔隙结构参数列于表 2, 结果表明原料椰壳活性炭经水蒸气二次活化后, 比表面积、比孔容明显增加, 说明孔隙结构更加发达. W-AC 与 R-AC 相比, 碘吸附值明显提高, 说明经过二次活化使活性炭大于 1 nm 的孔隙结构变得更加发达. 经水蒸气活化后的活性炭各元素含量均有所下降, 灰分含量升高, 这是由于在水蒸气二次活化过程中, 其他各元素在高温中会与水蒸气发生反应导致质量损失, 而灰分被完整地存留下来, 导致灰分相对含量比原料炭明显增加.

图 2 是 R-AC 和 W-AC 的 SEM 照片, 原料炭表面难以观察到较大尺寸的孔隙; 水蒸气二次活化的活性炭表面存在大量的孔隙, 表明孔隙高度发达. 图 3 是 R-AC 和 W-AC 的粒径分布图, 尽管

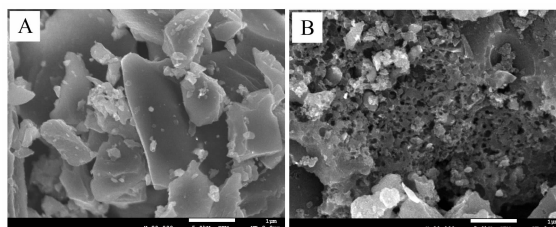


图 2 R-AC (A)和 W-AC(B)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of R-AC (A) and W-AC (B)

两种活性炭都经过玛瑙研钵研磨, 但很明显 W-AC 粒径分布更均匀, 峰值出现在 15.56 μm ; R-AC 由于没有经过水蒸气二次活化, 炭质地较硬, 经研磨后虽然也过了相同目数筛子, 但是分布不均匀, 粒径峰值出现在 22 μm .

图 4 是 XPS 对活性炭的表面 C 1s 和 O 1s 分析谱图, 表 3 列出了 XPS 图谱的拟合分析结果. 在活性炭表面的碳原子存在七种结合能, R-AC 中含有六种, 含有少量的 CF₂ 和 CF₃; W-AC 中含有五种结合能, 相较于 R-AC, C-OH 和 C=O 的含量有所下降, O-C=O 含量有明显的增加. 在活性炭表面的氧原子存在三种结合能, 它们分别是峰位于

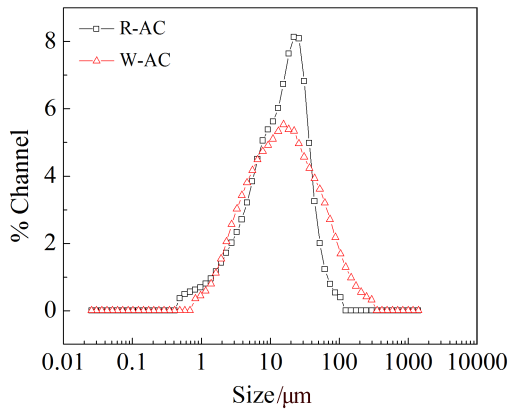


图 3 活性炭的粒度分布图
Fig. 3 Particle size distributions of the activated carbons

(531.2 ± 0.4) eV 的羰基氧 C=O、(532.2 ± 0.4) eV 的酚羟基 C-OH 或 C-O-C 醚结构中的单键氧和 (533.5 ± 0.4) eV 的羧基氧 COOH。

2.2 不同离子液体电解质循环伏安性能

R-AC 与 W-AC 电极在 [EMIM]BF₄ 电解质中的 CV 曲线如图 5 所示。与 R-AC 相比, W-AC 的 CV 曲线在低扫描速率和高扫描速率下 CV 面积均明显

增大,说明活化后比电容量显著提高。在 [EMIM]BF₄ 电解质中, W-AC ($244 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) 单片电极的比电容量远大于 R-AC ($26 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 表明经过水蒸气活化, 由于比表面积的增加和更多有效孔隙结构的形成, 更多电解质离子可以进入并吸附在电极材料表面形成更多的双电层电容。

图 6 为 W-AC 分别与 [EMIM]BF₄、[BMIM]BF₄、[HMIM]BF₄、[OMIM]BF₄ 电解质组成的超级电容器在不同扫描速率下的循环伏安 (CV) 曲线。根据 CV 曲线可得 [EMIM]BF₄、[HMIM]BF₄、[OMIM]BF₄ 的电位窗为 3.0 V, [BMIM]BF₄ 的电位窗为 3.5 V。[EMIM]BF₄ 和 [BMIM]BF₄ 的 CV 曲线呈现较规则的矩形, 特别是在扫描速率较小时, 平台电流比较明显, 说明在扫描电势窗内具有典型的双电层电容行为。而 [HMIM]BF₄ 和 [OMIM]BF₄ 的 CV 曲线呈斜矩形甚至梭形, 这主要是由于随着阳离子烷基链增加, 离子液体电解质粘度增加, 离子迁移率和电导率降低, 双电层上带电离子传输和电子传导跟不上外加电流变化速率, 从而导致 CV 矩形性不佳。

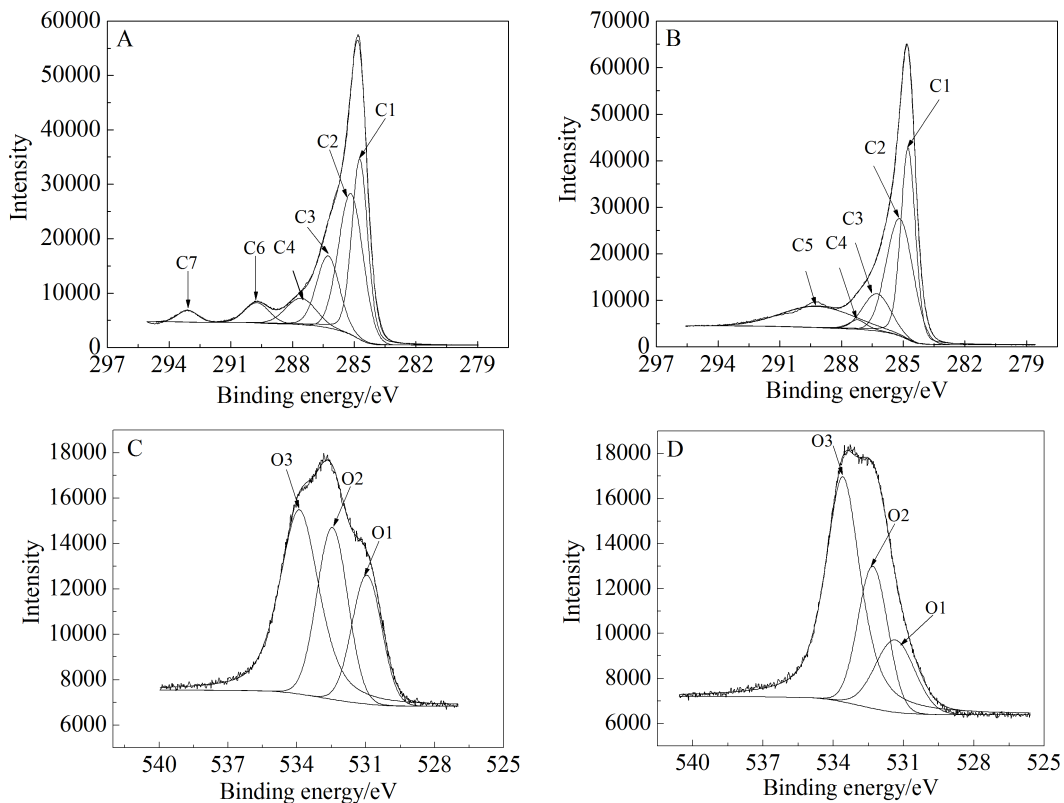


图 4 R-AC (A) 和 W-AC (B) 的 C 1s XPS 谱图以及 R-AC (C) 和 W-AC (D) 的 O 1s XPS 谱图
Fig. 4 The fitted O 1s XPS spectra of R-AC (A) and W-AC (B) and C 1s XPS spectra of R-AC (C) and W-AC (D)

表 3 由 O 1s 和 C 1s 得到活性炭 XPS 峰参数
Tab. 3 Fitting parameters of the activated carbons based on Fig. 4 and literatures

Peak	Species	Peak position/eV	Concentration/%	
			R-AC	W-AC
C1	C-C/C=C	284.7 ± 0.2 ^[18]	32.08	33.98
C2	C-O-C	285.4 ± 0.2 ^[18]	34.91	34.96
C3	C-OH	286.2 ± 0.1 ^[19]	17.46	11.58
C4	C=O	287.3 ± 0.3 ^[20]	8.14	2.34
C5	O-C=O	289.1 ± 0.2 ^[20]	-	17.13
C6	CF ₂	291.1	5.04	-
C7	CF ₃	293.3	2.37	-
O1	C=O	531.2 ± 0.4 ^[21]	21.06	16.52
O2	C-O-C/C-OH	532.2 ± 0.4 ^[22]	29.17	24.4
O3	COOH	533.5 ± 0.4 ^[22]	49.77	59.08

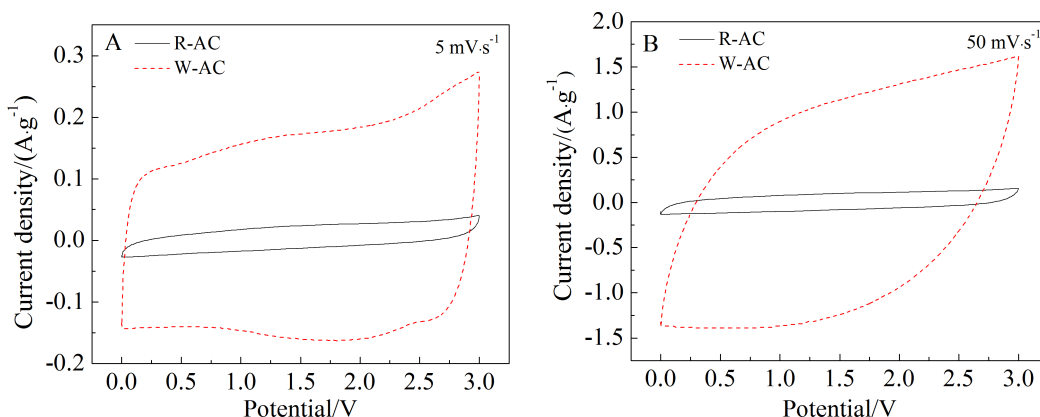


图 5 R-AC 和 W-AC 电极在[EMIM]BF₄ 电解质中的 CV 曲线
Fig. 5 CV curves of R-AC and W-AC electrodes recorded in [EMIM]BF₄ electrolyte

图 7 为 W-AC 与 [EMIM]TFSI、[EMIM]EtSO₄、[EMIM]OAC 和 [EMIM]DCA 四种电解液组成的超级电容器在扫描速率为 5 ~ 50 mV·s⁻¹ 下的循环伏安曲线. 根据循环伏安曲线可得 [EMIM]TFSI 和 [EMIM]EtSO₄ 的电位窗为 3.0 V, [EMIM]OAC 电位窗为 1.5 V, [EMIM]DCA 电位窗为 1.0 V. 由于 OAC⁻ 和 DCA⁻ 相比于其他三种阴离子抗氧化性差, 氧化还原电位低, 对于相同的阴极电位而言, 正负极之间电压窗口较低. [EMIM]BF₄ 和 [EMIM]-TFSI 的循环伏安曲线呈现较规则的矩形, 说明在扫描电位窗口范围内其具有典型的双电层电容行为. [EMIM]EtSO₄ 的电位窗也能达到 3.0 V, 但循环

伏安曲线呈斜矩形, 这主要是由于与 [EMIM]TFSI 相比, 其离子电导率较低, 粘度较大. 同时高扫描速率下曲线偏离矩形严重, 每当扫描速率增加一倍时, 从图中的曲线可看出电流没有成比例增加, 即超级电容器在大电流下的比电容量相对小电流时要小, 说明电解液离子电导率低, 组装成超级电容器时阻抗较大.

2.3 不同离子液体电解质恒电流充/放电性能

图 8 为 W-AC 与八种不同离子液体组成的超级电容器恒电流充放电曲线. 可以看出, W-AC 电极超级电容器恒流充放电曲线显示出较好的对称性, 表明该电容器具有好的可逆性和高的库仑效

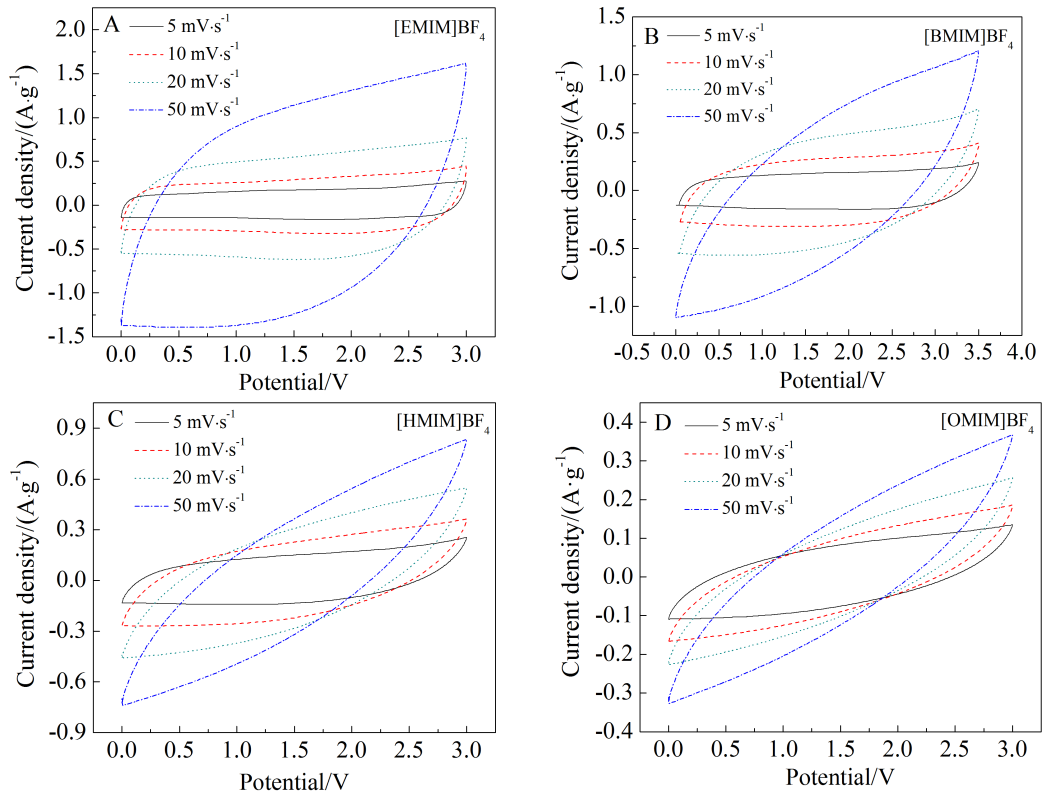


图 6 W-AC 电极在不同扫描速率下和不同离子液体电解质中的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of W-AC electrodes at various scan rates recorded in different ionic liquid electrolytes

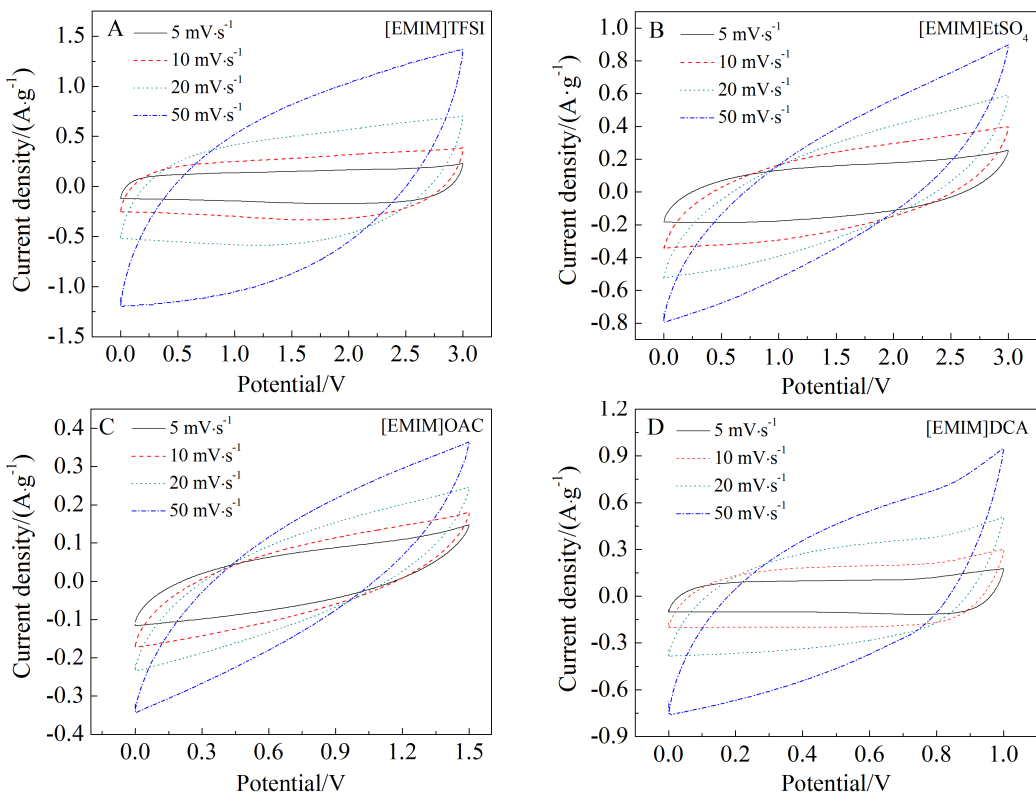


图 7 W-AC 电极在不同扫描速率下和不同离子液体电解质中的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of W-AC electrodes at various scan rates recorded in different ionic liquid electrolytes

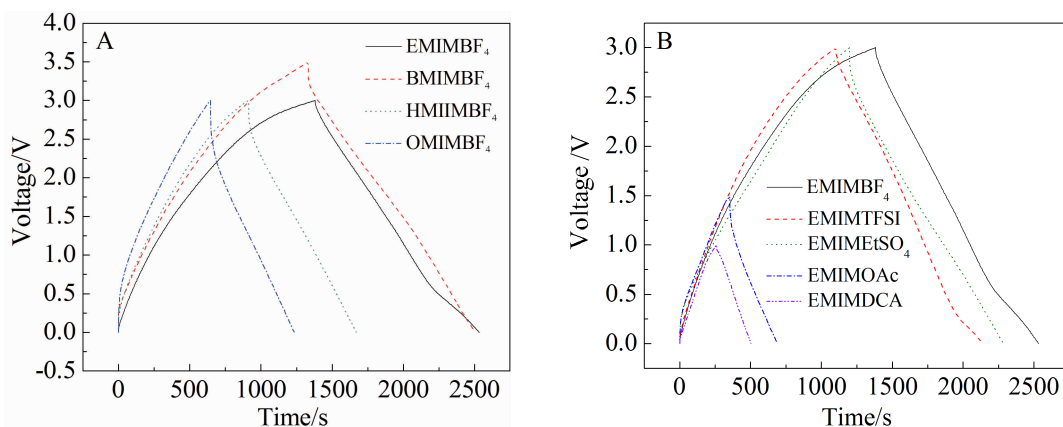


图 8 离子液体电解质 W-AC 电极超级电容器在电流密度 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下恒电流充/放电曲线

Fig. 8 The constant charge-discharge curves of W-AC electrode supercapacitor in different ionic liquid electrolytes at $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

表 4 离子液体电解质超级电容器比电容量和电位窗

Tab. 4 Specific capacitance and potential window of ionic liquids electrolyte supercapacitor

Ionic liquid	Specific capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)					Stable potential window/V
	$0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	
[OMIM]BF ₄	79	45	18	4	0.1	3
[HMIM]BF ₄	101	70	31	8	1	3
[BMIM]BF ₄	134	107	88	66	6	3.5
[EMIM]BF ₄	153	132	118	101	63	3
[EMIM]TFSI	138	121	107	85	41	3
[EMIM]EtSO ₄	145	117	77	32	3	3
[EMIM]OAc	89	61	28	8	0.1	1.5
[EMIM]DCA	98	84	74	53	15	1

率. 根据比电容量公式, 分别计算出椰壳活性炭与这 8 种离子液体电解液组成的超级电容器在不同电流密度下的比电容量, 列于表 4.

2.4 不同离子液体电解质交流阻抗性能

W-AC 电极离子液体电解质中的 Nyquist 交流阻抗图谱示于图 9. 从图谱中可见, W-AC 电极在高频区的阻抗图谱为一个半圆, 实部 Z_{Re} 轴上的截距为电容器内阻 (R_i), 包括电解液电阻、电极材料内阻以及电极材料与泡沫镍集流体间的接触电阻^[8]. 由表 5 可知 [EMIM]BF₄ 电容器的内阻较小, 为 3.55Ω . 与其他更长烷基链阳离子组成的离子液体相比, [EMIM]BF₄ 本身具有最小的离子电导率. 在高频区, 随着频率的逐渐降低, Nyquist 谱图中出现了半圆弧, 这是电极与电解液界面间的电荷转移阻抗所引起的, 且半圆的直径越大转移阻

抗越大. 此外, 活性炭表面含氧官能团的存在引起的赝电容反应也可能产生电荷转移阻抗^[9], 结合元素分析和 XPS 数据可知, W-AC 中含有 10% 左右的氧元素, 这些氧元素以 C=O、C-O 等多官能团种形式存在于活性炭电极中, 在电容器充放电过程中会和离子液体阴/阳离子作用, 从而贡献赝电容^[20-22]. 由图 8 在中频区出现一段 45° 的 Warburg 阻抗区, 这是电解质离子在活性炭孔隙中的扩散电阻 (R_w) 导致的, 对于相同的电极材料, 其大小与电解质的粘度有关, 粘度越小, R_w 越小. 在低频区, W-AC 电极在 [EMIM]BF₄ 电解质中表现为近似垂直的直线, 表明该电容器具有良好的电容特性.

2.5 不同离子液体电解质能量/功率密度性能

高比电容量和良好的倍率特性会使超级电容器拥有更高的能量密度和功率密度. 根据公式(1)

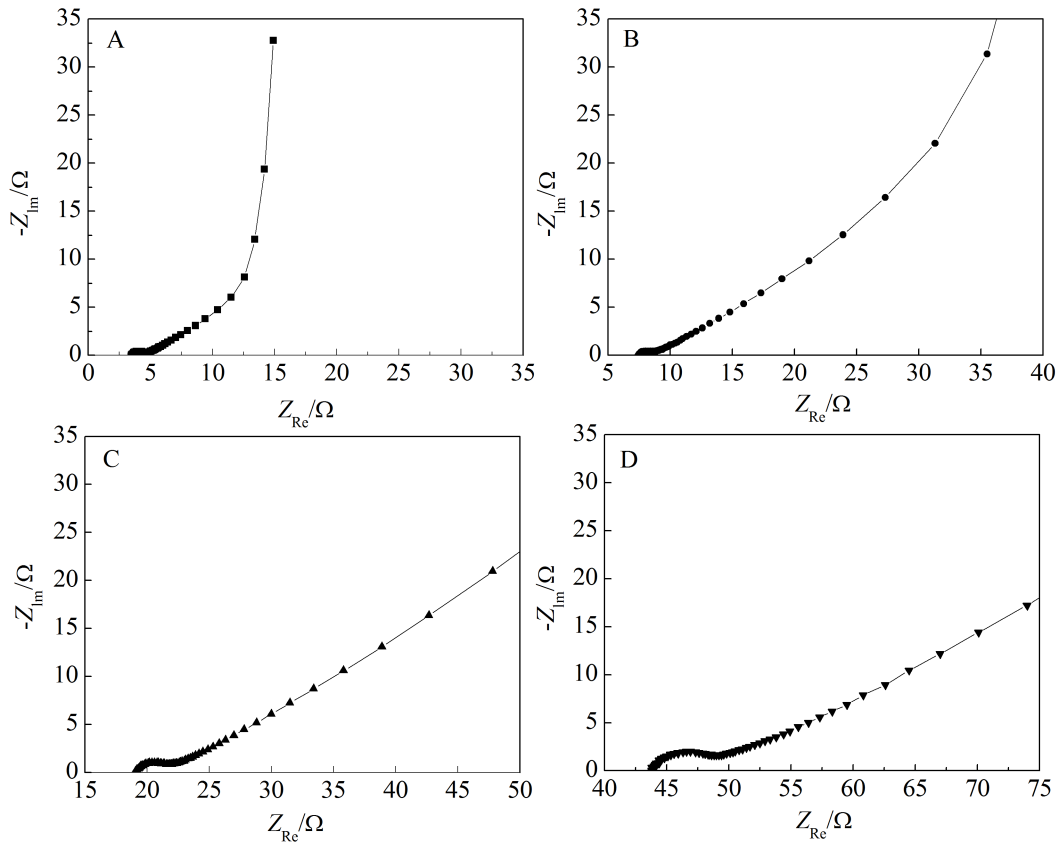


图 9 W-AC 电极在不同离子液体电解质中的交流阻抗图

Fig. 9 The EIS diagrams of W-AC electrode in different ionic liquid electrolytes

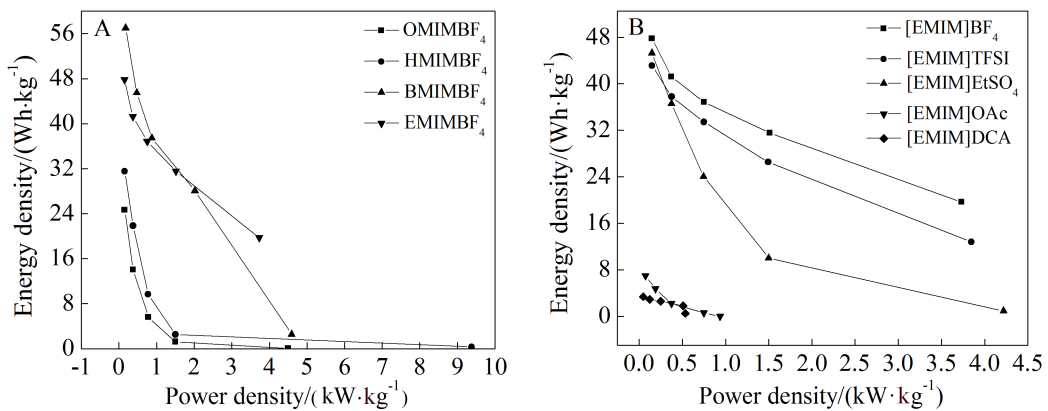


图 10 超级电容器的 Ragone 点图

Fig. 10 Ragone plots of W-AC electrode supercapacitors with various ionic liquid electrolytes

和(2)在电流密度 $0.5 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下得到超级电容器的 Ragone 点如图 10 所示. W-AC 电极超级电容器在 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{EMIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{EMIM}]\text{TFSI}$ 中能量密度分别为 $57, 48, 43 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Li 等^[23]采用 KOH 和 K_2CO_3 混合活化法制备的活性炭电极, 在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KOH 水系电解液超级电容器中, 尽管在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比电容量可以高达 $242 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 但能量密度仅为 $33.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zhao 等^[19]采用 KOH 活化法制备的活性炭电极, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4/\text{AN}$ 有机系电解液超级电容器中, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流

表 5 W-AC 电极的总电阻(R_t)、内电阻(R_i)、电荷转移电阻(R_{ct})和 Warburg 扩散电阻(R_w)

Tab. 5 The overall resistance (R_t), internal resistance (R_i), charge transfer resistance (R_{ct}) and Warburg diffusion impedance of the W-AC electrodes (R_w) measured in different electrolytes

Sample	R_t/Ω	R_i/Ω	R_{ct}/Ω	R_w/Ω
[EMIM]BF ₄	12.59	3.55	1.22	7.82
[BMIM]BF ₄	27.07	7.50	1.29	18.28
[HMIM]BF ₄	62.03	19.12	3.01	39.9
[OMIM]BF ₄	116.1	43.9	5.71	66.49

密度下能量密度仅为 31.3 Wh·kg⁻¹.

3 结 论

本论文采用商业化的椰壳活性炭为原料,通过水蒸气二次活化提高活性炭的比表面积和比孔容积,提高适合离子液体电解质体系的有效孔径的比例.在此基础上,研究离子液体电解质种类对活性炭电极的双电层特性、比电容量和阻抗、能量密度和功率密度性能进行分析,得到以下结论:

1)水蒸气二次活化后的改性活性炭电化学性能显著提高.活性炭比表面积从 828 m²·g⁻¹ 提高到 1913 m²·g⁻¹,孔容从 0.371 cm³·g⁻¹ 提高到 1.130 cm³·g⁻¹,在[EMIM]BF₄电解质中比电容量从 26 F·g⁻¹ 提高到 244 F·g⁻¹.

2)W-AC 电极在 [OMIM]BF₄、[EMIM]BF₄、[HMIM]BF₄、[BMIM]BF₄、[EMIM]TFSI、[EMIM]-EtSO₄、[EMIM]OAC 和[EMIM]DCA 电解质超级电容器中,都体现双电层电容性质.其中,在[EMIM]-BF₄作为电解质的超级电容器中比电容量最高,可达 153 F·g⁻¹.

3)采用[EMIM]BF₄、[BMIM]BF₄和[EMIM]TFSI 离子液体作为电解质的超级电容器的比电容量大,循环伏安扫描曲线呈现的矩形也比较好(电化学性质比较稳定),电位窗可达 3 V、3.5 V、3 V,能量密度分别为 48、57、43 Wh·kg⁻¹.综合各种优点,这三种离子液体比较适合水蒸气二次活化的椰壳活性炭电极超级电容器的电解质.

综上所述,选择大微孔和中孔含量高的活性炭做电极,选择[EMIM]BF₄、[BMIM]BF₄、[EMIM]-TFSI 这三种离子液体作为电解质得到比电容量

大、电化学窗口宽、能量密度较高的超级电容器.

参考文献(References):

- [1] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-377.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] Mastragostino M, Soavi F. Strategies for high-performance supercapacitors for HEV[J]. Journal of Power Source, 2007, 174(1): 89-93.
- [4] Huang P L, Luo X, Peng Y Y, et al. Ionic liquid electrolytes with various constituent ions for graphere-based supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2015, 161: 371-377.
- [5] Xu B, Wu F, Chen S, et al. High-capacitance carbon electrode prepared by PVDC carbonization for aqueous EDLCs[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(8): 2185-2189.
- [6] Tang Z, Tang C H, Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/carbon nanotube electrodes[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22: 1272-1278.
- [7] Lu W, Qu L T, Henry K, et al. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes[J]. Journal of Powers Sources, 2009, 189(2): 1270-1277.
- [8] Yan Y F, Cheng Q L, Wang G C, et al. Growth of polyaniline nanowhiskers on mesoporous carbon for supercapacitor application[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(18): 7835-7840.
- [9] Hwang S W, Hyun S H. Capacitance control of carbon aerogel electrodes[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 347(347): 238-245.
- [10] Chen J X, Zuo S L, Wang Y F, et al. Electrochemical properties of phosphoric acid active carbon modified by melamine[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2016, 36(2): 37-44.
- [11] Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 621-629.
- [12] Tooming T, Thomberg T, Kurig H, et al. High power density supercapacitors based on the carbon dioxide activated D-glucose derived carbon electrodes and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid[J]. Journal of Power Source, 2015, 280: 667-677.
- [13] Sillmars F B, Fletcher S I, Mirzaeian M, et al. Variation of electrochemical capacitor performance with room temperature ionic liquid electrolyte viscosity and ion size[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14 (17):

- 6094-6100.
- [14] Wei L, Sevilla M, Fuertes A B, et al. Polypyrrole-derived activated carbons for high performance electrical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(4): 827-834.
- [15] Li Z, Liu J, Jiang K R, et al. Carbonized nanocellulose sustainably boosts the performance of activated carbon in ionic liquid supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 161-169.
- [16] Xie H J, Gélina B, Rochefort D. Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 66: 42-45.
- [17] Seredych M, Hulicova-Jurcakova D, Gao Q L, et al. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance[J]. *Carbon*, 2008, 46(11): 1475-1488.
- [18] Liu H, Xu B, Jia M Q, et al. Polyaniline nanofiber/large mesoporous carbon composites as electrode materials for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 40-46.
- [19] Zhao Y Q, Lu M, Tao P Y, et al. Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 391-400.
- [20] Gu W T, Sevilla M, Magasinski A, et al. Sulfur-containing activated carbons with greatly reduced content of bottle neck pores for double-layer capacitors: A case study for pseudocapacitance detection[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2465-2476.
- [21] Liu H T, Zhu G Y. The electrochemical capacitance of nanoporous carbons in aqueous and ionic liquids[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(171): 1054-1061.
- [22] Sathyamoorthi S, Suryanarayanan V, Velayutham D. Electrochemical exfoliation and in situ carboxylic functionalization of graphite in non-fluoro ionic liquid for supercapacitor application[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(10): 2789-2796.
- [23] Li Y T, Pi Y T, Lu L M, et al. Hierarchical porous active carbon from fallen leaves by synergy of K_2CO_3 and their supercapacitor performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 519-528.

Engineering the Electrochemical Capacitive Properties of Activated Carbons by Correct Selection of Ionic-Liquid Electrolytes

ZHANG Qiu-hong, SHEN Bao-shou, ZUO Song-lin*, WEI Xin-yu

(*Jiangsu Key Laboratory of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*)

Abstract: In order to improve the electrochemical capacitive properties and to apply coconut shell activated carbon (AC) serving as electrode materials in ionic liquid (IL)-based supercapacitor (SC), the coconut shell AC material was re-activated using a steam as an activating agent in this work, forming a secondary AC (W-AC). The results showed that the specific capacitance of the W-AC electrode was much larger than that of the raw activated carbon electrode (R-AC) in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM]BF₄). The electrochemical techniques including cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) measurement, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to systematically study the capacitive properties of W-AC electrode in a series of ILs composed of different cations and anions. The electrochemical performances of the W-AC electrode using different ILs as electrolytes varied because of the different ion diameters, liquid viscosities and ionic conductivities for various ILs. Among them, the IL electrolytes composed of EMIM⁺, BMIM⁺ and BF₄⁻, TFSI⁻ were found to be most suitable for W-AC electrode. The specific capacitance of W-AC electrode reached 153 F · g⁻¹ in [EMIM]BF₄ IL electrolyte, and the as-assembled SCs could achieve a high energy density of 57 Wh · kg⁻¹ with a potential window of 3.5 V in [BMIM]BF₄. These results may provide valuable information for selecting appropriate ionic liquids and designing high-performance supercapacitors to meet different needs.

Key words: coconut shell activated carbon; supercapacitors; ionic liquids