

# 微晶碳电活化过程中离子尺寸效应研究

孙刚伟, 宋文华, 成 果, 乔文明, 凌立成\*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 以石油焦基微晶碳作为电极材料, 并由  $N_2$  吸附 X 射线衍射 (XRD) 表征其孔结构和微晶结构. 研究了 4 种电解液  $Et_4NBF_4/PC$  (四乙基铵四氟硼酸盐/碳酸丙烯酯)、 $Et_4NBF_4/AN$  (四乙基铵四氟硼酸盐/乙腈)、 $Bu_4NBF_4/PC$  (四丁基铵四氟硼酸盐/碳酸丙烯酯) 和  $Bu_4NBF_4/AN$  (四丁基铵四氟硼酸盐/乙腈) 的微晶碳电容器特性. 结果表明: 电解质离子与溶剂 AN 的溶剂化半径较小, 容易嵌入类石墨微晶碳层, 其于 AN 的电活化电位比在 PC 中的低, 致使电活化程度更深, 材料的表面利用率更高, 电容量较大. 电解质阳离子 ( $Et_4N^+$ ,  $Bu_4N^+$ ) 大小对电活化影响不大. 电活化使材料类石墨微晶层间距 ( $d_{002}$ ) 变大, 离子尺寸越大, 层间距增加越明显.

**关键词:** 微晶碳; 电化学活化; 有机电解液

**中图分类号:** TQ152

**文献标识码:** A

活性碳已成为超级电容器最广泛采用的电极材料, 但其能量密度较低<sup>[1-2]</sup>. 为此, 高比能量碳材料的开发已成为该领域的研究热点<sup>[3]</sup>.

Okamura<sup>[4]</sup>采用微晶碳 (CC) 作为电极材料开发的“纳米门电容器”比能量高达  $27 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 微晶碳含有大量类石墨微晶结构, 其微晶生长较完整,  $d_{002}$  晶面层间距在  $0.34 \sim 0.38 \text{ nm}$  之间, 比表面较小, 振实密度可达  $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[5]</sup>. 微晶碳因其低的悬键和活性官能团, 使它在有机电解液中有更高的工作电压 ( $4.0 \text{ V}$ ) 和较大能量密度. 微晶碳电容器工作初始须经历电活化, 尔后以双电层充放电模式工作, 电活化电位 ( $V_e$ ) 被视为微晶碳电容器的重要参数. 从实用化的角度而言, 微晶碳仍存在较严重的膨胀<sup>[4]</sup>, 但其高能量密度仍不失为一种有价值的新型储能材料. Mochida 等<sup>[5-6]</sup>使用 NaOH 制备了具有“电活化特性”的中等比表面 ( $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的活性碳球, 表现出最佳的体积比电容 ( $35 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ ); 曹高萍等<sup>[7]</sup>考察了石油焦原料对微晶碳结构及电化学性能的影响, 石墨化程度较低的石油焦更宜作为制备微晶碳的原材料; 时志强等<sup>[8]</sup>分析了微晶碳的电极阻抗、功率及循环性能. 然而有关微晶碳电活化这一重要过程的研究现今相对较少.

本文以石油焦原料制备微晶碳, 选取不同阳离子大小的电解质 ( $Et_4N^+$ ,  $Bu_4N^+$ ) 及物性差异较大的溶剂 (PC, AN) 相互配制成 4 种电解液, 考察离子尺寸及溶剂类型对电活化过程的影响, 寻求适于微晶碳电容器的电解液.

## 1 实验部分

### 1.1 微晶碳的制备

石油焦 (CPC) 先经碳化处理 ( $800^\circ\text{C}$ ,  $12 \text{ h}$ ) 后, 再与 KOH 反应 ( $800^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ h}$ , 碱碳质量比 2:1). 刻蚀样品经盐酸中和、蒸馏水洗涤至中性、过滤、干燥得到微晶碳 (CC).

### 1.2 结构表征

使用 ASAP2020M 物理全自动吸附仪 (美国 Micromeritics) 测定样品的氮吸脱附等温线. 实验前样品脱气 ( $473 \text{ K}$ ,  $5 \text{ h}$ ), 脱除杂质和水分. 由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面, DFT (密度函数理论) 模型拟合样品的孔径分布.

用 D4 Tools X 射线粉末衍射仪 (德国布鲁克公司) 分析样品微晶结构, 衍射谱经背底扣除、洛伦兹偏正因子校正、VOIGT 函数分峰拟合, 得出试样的 002、100 衍射峰位、峰强和半峰宽等参数. 根据 Scherrer 公式 (1) 计算该类石墨微晶  $a$  轴方向的

平均宽度  $L_{100}$   $c$  轴方向的平均厚度  $L_{002}$

$$L_{(hkl)} = K\lambda / \beta \cos \theta \tag{1}$$

式中  $L_{(hkl)}$ : 垂直于  $(hkl)$  晶面的微晶尺寸  $\lambda$ : 入射线波长  $\theta$ : Bragg 角(用弧度表示)  $K$ : 晶体的形状因子 对  $L_{002}$  和  $L_{100}$  计算  $K$  分别取 1 和 1.77.

类石墨微晶层间距  $d_{002}$  则由 Bragg 公式计算

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \tag{2}$$

1.3 超级电容器组装及测试

微晶碳、导电碳黑、聚四氟乙烯乳液(60% ,by mass) 按 85: 10: 5( by mass) 取量 ,加入适量异丙醇搅拌均匀 ,经辊压机压成厚度 ~200  $\mu\text{m}$  的膜 ,裁取  $\Phi$  为 13 mm 的膜作电极片 ,置于真空烘箱中干燥( 120  $^{\circ}\text{C}$  ,12 h) . 以浓度均为 1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 、  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ 、  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 、  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$  作为电解液 ,将碳电极和聚丙烯( PP) 隔膜在手套箱中组装成三明治结构的模拟电容器. 选取 6 个不同电压区间 ( 分别为 0.9、1.3、1.8、2.3、4、3.5 V) ,用 Arbin 电化学测试系统测试恒流充放电曲线 ,计算材料的比电容.

2 结果与讨论

2.1 微晶碳结构特征

1) 孔结构

图 1 给出了微晶碳的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线和孔径分布曲线 ,其等温线呈现 I 和 II 之混合型 ,从低压区起就有较大的吸附量 ,中高压区吸附量显著增加 ,且有末端后翘和脱附滞后现象 ,说明孔径分布较宽. 如从孔径分布看 ,则大部分处在 1.5 ~ 4.0 nm 和 20 ~ 200 nm 之间 ,小孔径源于 KOH 刻蚀而产生 ,大孔径则是由于类石墨微晶单元间无规则堆积形成的( 孔隙) . 碳化处理使得材料的类石墨微晶结构更加完整 ,低碱碳比对材料的刻蚀作用较轻微 ,以致材料的比表面( 136.6  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 及微孔容积( 0.01  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 都低于活性炭( 见表 1) .

表 1 微晶碳的比表面和孔结构参数

Tab.1 Pore structure parameters of micro-crystallite carbon

$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}} / S_{\text{BET}}$	$V_{\text{mic}} / V_{\text{tot}}$	$D_{\text{BJH}} / \text{nm}$
137	14.3	0.10	0.01	10.5	10.0	5.9

$S_{\text{BET}}$ : BET 比表面  $S_{\text{mic}}$ : 微孔比表面  $V_{\text{tot}}$ : 总孔容  $V_{\text{mic}}$ : 微孔孔容  $D_{\text{BJH}}$ : 中孔平均孔径.

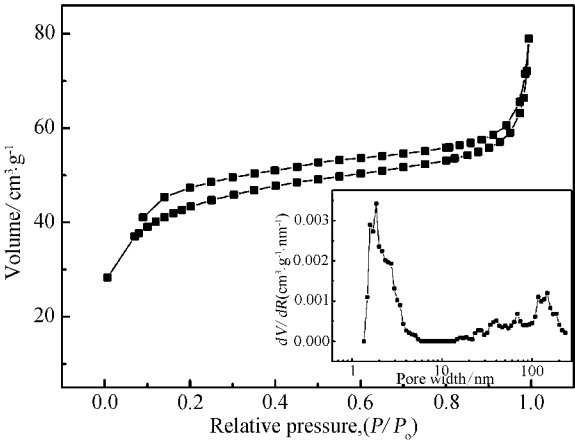


图 1 微晶碳  $\text{N}_2$  吸脱附等温线及孔径分布曲线  
Fig. 1 The  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm of micro-crystallite carbon and pore-size distribution obtained by DFT model( inset)

2) 微晶结构

图 2 给出由碳化石油焦( CPC) 和 KOH 刻蚀得到的微晶碳( CC) 的 XRD 谱图( 微晶参数列于表 2) . 从图看出 ,微晶碳呈现出较明显的 002 和 10 衍射峰 ,与 CPC 相比 ,其 002 衍射峰的强度降低 ,且向低角度偏移 ,KOH 刻蚀后 ,类石墨微晶的数量及微晶层间距增大 , $d_{002}$  由刻蚀前 0.346 nm 增大到 0.364 nm ,微晶单元的堆积高度(  $L_c$ ) 略有减小 ,而微晶尺寸(  $L_a$ ) 稍有增加. 这是由于小尺寸微晶体被刻蚀而消失 ,大尺寸微晶单元却能够保留的缘故 ,然而微晶碳的类石墨微晶结构仍较普通活性炭完整.

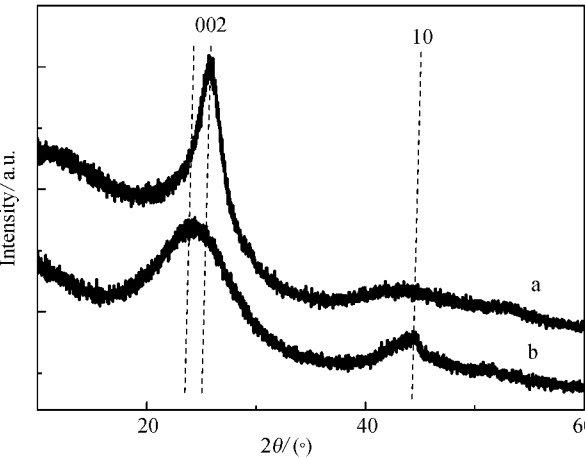


图 2 碳化石油焦( a) 和微晶碳( b) 的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of the CPC ( a) and CC ( b)

表 2 样品微晶结构参数

Tab. 2 Micro-crystallite structure parameters determined by XRD

Sample	$d_{002}/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$
CPC	0.346	3.732	3.076
CC	0.364	5.561	1.229

## 2.2 电化学性能

### 1) 微晶碳电容特性

图 3 示出以  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$  作电解液的微晶碳电容器的充放电曲线. 如图 3a, 首次充电, 充电曲线斜率初始接近  $90^\circ$ , 随后斜率迅速变小, 此过程被认为发生了“电化学活化”<sup>[9]</sup> (拐点对应了电活化电位). 电活化发生前, 电容器主要通过双电层存储, 由于材料比表面较低, 电容量很小. 电活化后,

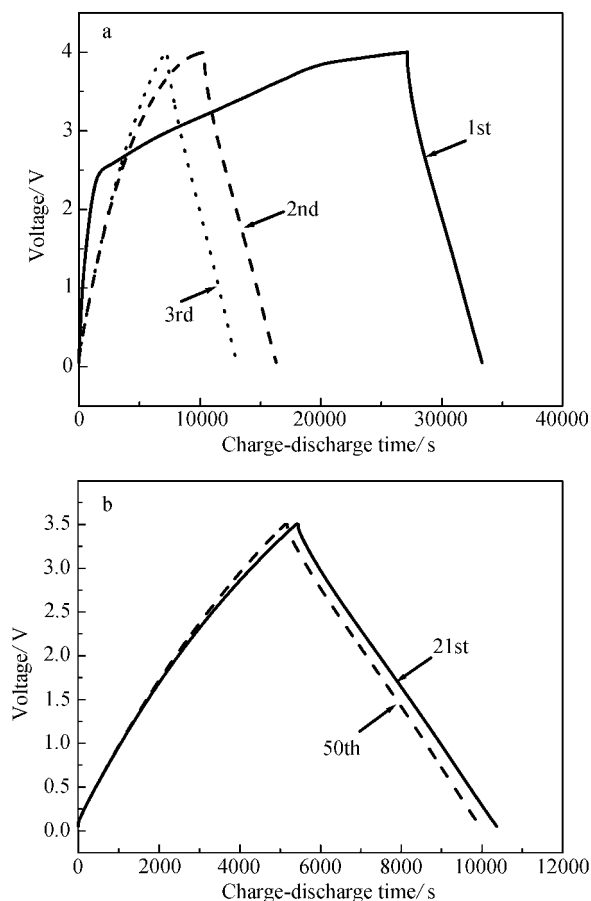


图 3 微晶碳电容器恒流充放电曲线

电解液  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$  a.  $0 \sim 4.0 \text{ V}$ , b.  $0 \sim 3.5 \text{ V}$

Fig. 3 Constant current charge/discharge curves of supercapacitors at different voltage range electrolyte:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ , a.  $0 \sim 4.0 \text{ V}$ , b.  $0 \sim 3.5 \text{ V}$

电解液离子在电位差推动力的作用下嵌入类石墨微晶层, 消耗大量的充电能量. 第 2 次充电时间大大缩短, 线性更好. 经历了第 1 次的电活化, 微晶碳层孔道已被打开, 离子易进入碳层, 但曲线末端仍有弯曲, 电活化仍在继续. 20 个循环后, 充放电曲线呈对称的三角形. 为了防止高电压对材料微晶结构破坏和电解液的分解, 此后均选取  $3.5 \text{ V}$  为充电电压上限, 即如图 3b 所示, 在整个电压区间内均表现出双电层过程.

### 2) 离子尺寸对电活化电位影响

实验表明, 使用相同的电解质, 以 AN 溶剂的电容器首次充电时间明显长于 PC 体系 (图 4a), 这是由于 AN 形成的溶剂化离子半径较小, 单位碳层表面存储的电荷密度更高. 其次, 由于前者的电

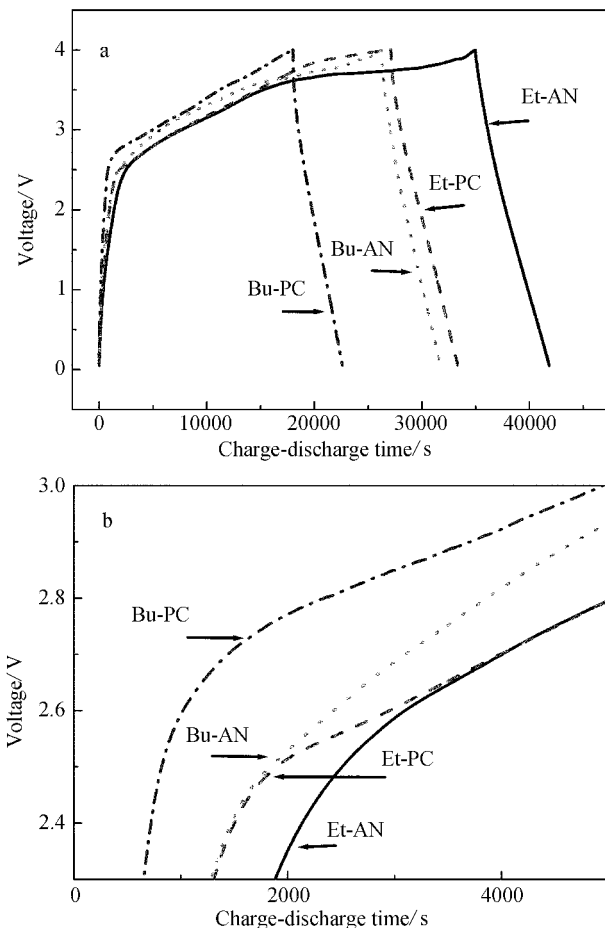


图 4 不同电解液体系微晶碳电容器的首次充放电曲线对比 (a) 及局部充电放大图 (b)

Fig. 4 Comparison of constant current charge/discharge curves for the CC capacitors at 1st cycle with different electrolytes (a) and a magnified view of graph (b)

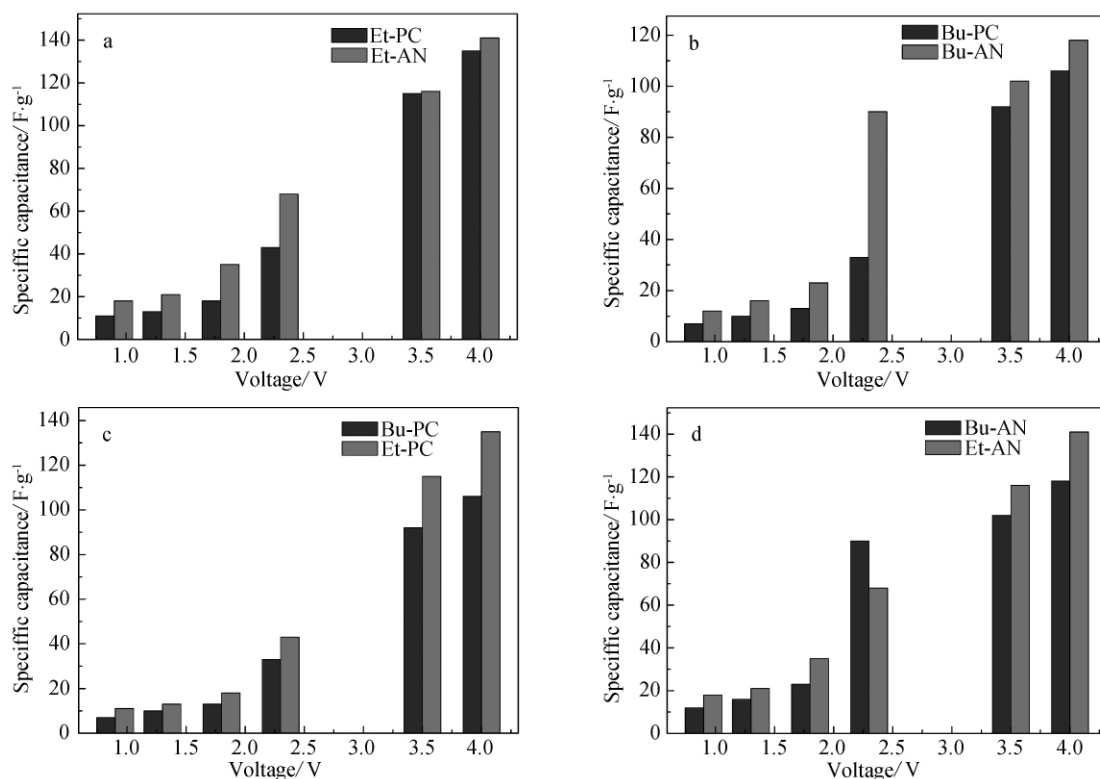


图5 微晶碳电容量随电压变化

Fig. 5 Variations of specific capacitances with charge-discharge voltage for the CC capacitors

活化电位较低(参见图4b分析),在相同的工作电压下,电压推动力更大,促使溶剂化离子的运动速率加快,从而其于微晶碳层中的传输路径会更长,利于接触更大的碳层表面,可存储较多电荷,低活化电位对于提高微晶碳电容器的容量十分有利.此外, $\text{Bu}_4\text{N}^+$ 离子半径较大,从电荷存储密度和表面利用率考虑,以其组装的电容器存储电量当小于 $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ 中的.

AN体系电容器充电电压随时间的变化更加缓和,没有明显的充电斜率转折点,电活化更易,PC体系电活化电位较高(如图4b箭头所示).由于溶剂AN电导率高于PC,而且形成的溶剂化离子半径较小( $\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot 7\text{AN}$  (1.30 nm) <  $\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot 4\text{PC}$  (1.35 nm))<sup>[10]</sup>,可在较低电位下嵌入微晶碳层发生电活化.同样, $\text{Et}_4\text{N}^+$ 的离子尺寸也明显小于 $\text{Bu}_4\text{N}^+$ 的尺寸,电活化更为容易.

选取不同的充电电压(0.9, 1.3, 1.8, 2.3, 3.5, 4.0 V),比较电容量随工作电压的变化关系,结果如图5所示.可看出,充电电压在1.8 V以下,电容量极小,变化不大,此时电容主要来源于材料极少微孔的双电层电容,而当充电电压超过1.8 V

时,发生了电活化导致电容量急剧增加.

从溶剂角度(图5a, b)看,AN体系在较低电压下就可发生电活化以使电容量增加.提高工作电压,活化程度加深,电容量仍可进一步增加,但增加程度缓慢. PC体系,电活化的电位较高,且受电解液分解电压制约,电活化程度不足,只在较高电压下电容量才有显著增加.不同溶剂造成电活化程度的差异在离子半径较大的 $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 电解质中尤为突出(见图5b).还可发现(图5c, d)电解质不同致使电活化电位差别不如溶剂明显.由于电解质嵌入微晶碳速率缓慢<sup>[8]</sup>,因此降低活化电位、提高电压推动力、增加活化深度对于材料的表面利用率及电容量的提高都将十分有利.微晶碳单位面积比电容约为 $90 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,是活性碳比电容的10倍<sup>[11]</sup>.活性碳呈不规则的多孔状,内部会形成岛状的电荷区域,储存电荷难以放出,造成电容量较低.

### 2.3 电活化对材料微晶结构影响

图6为微晶碳电极在 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ 电解液中电活化前后的XRD谱图.其中,18°衍射峰是粘结剂(PTEF)产生的,24°衍射峰对应于

微晶碳 002 晶面. 从图中看出, 充放电后 002 晶面的衍射峰向低角度偏移, 发生了溶剂共嵌入导致该晶面间距扩大. 此外, 由于阳离子的溶剂化离子半径(  $\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot 7\text{AN}$ , 1.30 nm) 较阴离子的(  $\text{BF}_4^- \cdot 9\text{AN}$ , 1.16 nm) <sup>[12]</sup> 大, 负极的微晶碳层间距的增大幅度比正极明显( 分别为 9.61 % 和 6.30%, 见表 3);  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  的尺寸大于  $\text{Et}_4\text{N}^+$  的, 在电解液  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$  中负极微晶  $d_{002}$  变化幅度比在  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$  的大( 分别为 15.7 % 和 9.61 %). 充放电前后微晶结构的变化说明电活化确实发生了溶剂的共嵌入, 而溶剂特性及离子尺寸对这一过程产生很大影响.

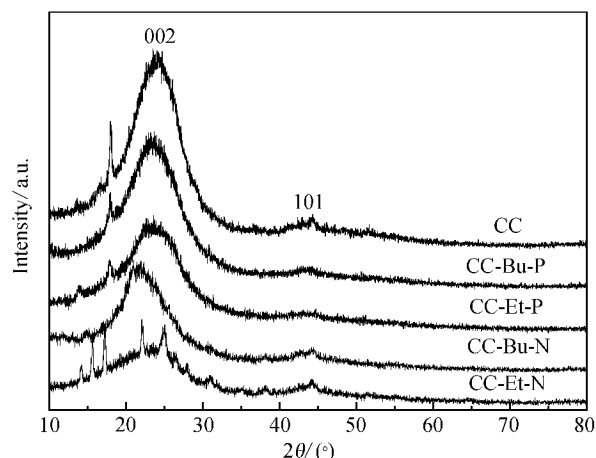


图 6 微晶碳电容器充放电前后 CC 电极的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of electrode materials before and after charge-discharge for the CC capacitors

表 3 微晶碳电容器充放电前后电极材料的微晶结构参数  
Tab. 3 Micro-crystallite parameters of electrode materials before and after charge-discharged for the CC capacitors

Sample	$2\theta/(\circ)$	$d_{002}/\text{nm}$	$(\Delta d/d)/\%$
CC	24.32	0.3657	0.00
CC-Bu-P	23.34	0.3808	4.14
CC-Et-P	22.86	0.3887	6.30
CC-Bu-N	20.98	0.4231	15.7
CC-Et-N	22.16	0.4008	9.61

P. anode, N. cathode

### 3 结 论

由微晶碳电极,  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 、 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$  电解液构成的模拟电

容器, 具有非常高的单位面积比电容(  $90 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  ). 微晶碳在 AN 溶剂中电活化电位比在 PC 中的低, 在相同的工作电压下, 电活化程度较深, 材料的表面利用率更高, 有利于实现大容量. 原因在于当电解质离子与 AN 形成的溶剂化离子半径较小, 易于嵌入类石墨微晶碳层, 并使微晶碳层间距(  $d_{002}$  ) 变大. 就电解质离子而言,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  比  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  的阳离子尺寸大, 所以前者溶剂化离子嵌入类石墨微晶层引起的层间距变化更为明显( 分别为 15.7 % 和 9.61 % ).

### 参考文献( References ):

- [1] Frackowia E. Carbon material for supercapacitor application [J]. Physical Chemistry Chemical Physics 2007 9: 1774-1785.
- [2] Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors [J]. Journal of Power Sources 2006 157: 11-27.
- [3] Raymundo Piñero E, Leroux F, Béguin F. A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer [J]. Advanced Materials 2006 18: 1877-1882.
- [4] Takeuch M, Koike K, Maruyama T, et al. Electrochemical intercalation of tetraethylammonium tetrafluoroborate into the KOH-treated carbons consist of multi-graphene sheets for electric double-layer capacitor [J]. Electrochemistry, 1998 66( 12 ): 1311-1317.
- [5] Mitani S, Lee S I, Mochida I, et al. Contrast structure and EDLC performances of activated spherical carbons with medium and large surface areas [J]. Electrochimica Acta 2006 51( 25 ): 5487-5493.
- [6] Lee S I, Mitani S, Yoon S H, et al. Preparation of spherical activated carbon with high electric double-layer capacitance [J]. Carbon 2004 42( 11 ): 2332-2334.
- [7] Zhu C Y, Xu M, Cao G P, et al. Effect of petroleum coke on the structure and performance of crystallite carbon [J]. Functional Materials 2007 38: 677-680.
- [8] Shi Z Q( 时志强 ), Chen M M( 陈明鸣 ), Zhao S( 赵朔 ), et al. Structure and electrochemical capacitive behavior of novel crystallite carbon [J]. Acta Physico-Chimica Sinica( 物理化学学报 ), 2008, 24( 2 ): 237-242.
- [9] Bok H K, Seung M O. Electrochemical activation of expanded graphite electrode for electrochemical capacitor [J]. Journal of Electrochemical Society 2008 155( 9 ): A685-A692.

- [10] Lin R, Taberna P L, Chmiola J, et al. Microelectrode study of pore size, ion size, and solvent effects on the charge/discharge behavior of microporous carbons for electrical double-layer capacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society* 2009, 156(1): A7-A12.
- [11] Chmiola J, Largetot C, Taberna P L, et al. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory [J]. *Angew Chem Int Ed* 2008, 47: 3392-3395.
- [12] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer [J]. *Science* 2006, 313: 1760-1763.

## Influence of Ions Dimension on the Electric Field Activation of Micro-Crystallite Carbon

SUN Gang-wei, SONG Wen-hua, CHENG Guo, QIAO Wen-ming, LING Li-cheng\*

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

**Abstract:** Micro-crystallite carbon (CC) was synthesized by KOH activation of carbonized petroleum coke precursors. The porous properties structure and crystallite structure were characterized by  $N_2$  adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD) measurements. The capacitive behavior of CC was investigated in the electrolyte of  $Et_4NBF_4/PC$ ,  $Et_4NBF_4/AN$ ,  $Bu_4NBF_4/PC$  and  $Bu_4NBF_4/AN$ , respectively. Results showed that the lower potential of electric field activation (EFA) was obtained in the solvent of AN than in PC, which was ascribed to the fact that smaller solvated ions dimension in AN facilitating the intercalation of the solvated ions into micro-crystallite interlayer. The extent of EFA was more remarkable in AN under the same operating voltage due to its lower EFA potential; and consequently, produced the higher specific capacitance. With regarding to the  $Bu_4NBF_4$  and  $Et_4NBF_4$ , little effect of cations size on the EFA process was observed, compared with that of solvent. After charge-discharged, micro-crystallite interlayer of CC swelled, indicating that the ion intercalation occurred during the EFA. And the interlayer expansion increased to a greater extent when the dimension of intercalated-ion was larger.

**Key words:** micro-crystallite carbon; electric field activation; organic electrolyte