石墨烯/离子液体体系静电吸附机理及非平衡热力学模型

薄拯, 杨锦渊, 杨化超*, 厉昌文, 严建华, 岑可法

浙江大学能源工程学院热能工程研究所, 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: huachao@zju.edu.cn

2020-08-08 收稿, 2020-09-01 修回, 2020-09-02 接受, 2020-09-03 网络版发表

国家自然科学基金(51722604, 51906211)、浙江省自然科学基金(LR17E060002)和中国博士后科学基金(2020T130574, 2019M662048)资助

摘要 超级电容是基于固液界面静电吸附原理的先进储能技术. 石墨烯和高浓度离子液体被认为是超级电容储能的理想材料和电解液工质, 但是其静电吸附过程中能量载体间具有复杂交互作用、纳米尺度效应和非平衡热力学特征, 显著区别于常规低浓度、低黏度和非受限体系, 无法通过经典理论和模型进行解释. 本文通过分子动力学模拟, 结合恒定电势和热力学方法, 系统研究了离子液体在石墨烯纳米通道内的静电吸附机理, 包括热力学平衡态结构和非平衡传递过程; 提出了可在分子动力学模拟中量化离子传递的判据, 发现离子液体在纳米通道内传递与电势、受限效应、粒子间交互作用密切相关; 基于时间微元原理, 建立了描述纳米通道静电吸附过程的非平衡热力学模型, 更为真实地描述了静电吸附充/放电过程; 发现纳米受限状态下高密度异性离子和低密度同性离子间相界面的形成会阻碍同性离子的传输, 进而造成高充/放电速率下储能容量下降, 不同于传统观点所提出的异性离子吸附滞后的机理. 研究结果揭示了高浓度离子液体在纳米通道内的特殊静电吸附机理, 为构筑高性能超级电容提供了理论指导.

关键词 固液界面静电吸附, 石墨烯纳米通道, 高浓度离子液体, 非平衡热力学离子传输, 热力学平衡态离子排布, 分子动力学模拟

固液界面静电吸附是一种基本的物理现象. 它是指在固体与液体相接触的体系中, 荷电固体表面吸附聚集异性离子(counter-ion, 与固体表面所带电荷符号相反的离子), 同时排斥同性离子(co-ion, 与固体表面所带电荷符号相同的离子)的现象, 该现象最终在固液界面处形成具有定向排布的双电层结构. 基于固液界面静电吸附现象的一个典型应用是超级电容储能, 它具有功率密度高(大于 10 kW/kg)、充/放电速度快(<30 s)和循环寿命长(>10⁵次)等优点^[1-3], 被广泛应用于电力交通、新能源发电系统、港口机械和国防军事等领域.

近些年, 以石墨烯为代表的新型纳米材料在超级电容储能应用中引起了广泛关注^[4,5]. 单层石墨烯具有超高的比表面积(2675 m²/g, 在所有碳材料中最高^[6])、优异的电子迁移率(20000 cm² V⁻¹ s⁻¹, 是硅的140倍^[7])和超高的机械强度(42 N/m^[7])等优点, 理论质量比电容高达550 F/g^[8], 被认为是超级电容储能的理想电极材料. 新型电解液室温离子液体(room-temperature ionic liquids, RTILs; 简称“离子液体”)具有电化学稳定性高、热稳定性好、蒸气压低、不易燃和工作电压窗口宽(4~6 V)等优点^[9], 被认为是极具发展潜力的下一代高性能电解液. 将两者有机结合有望进一步拓宽超级

引用格式: 薄拯, 杨锦渊, 杨化超, 等. 石墨烯/离子液体体系静电吸附机理及非平衡热力学模型. 科学通报, 2021, 66: 1091-1100

Bo Z, Yang J Y, Yang H C, et al. Electrosorption mechanism and nonequilibrium thermodynamics model of room-temperature ionic liquids within graphene nanochannels (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1091-1100, doi: [10.1360/TB-2020-0998](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0998)

电容能量密度和功率密度。

由石墨烯和离子液体组成的静电吸附储能新体系具有高浓度、高黏度、没有溶剂分子以及复杂阴-阳离子相互作用(如氢键、特性吸附、强烈静电作用、短程范德瓦耳斯力)等特征^[10],其静电吸附过程表现出显著的纳米尺度效应(如双电层重叠)和非平衡热力学特征。例如,相比于非受限空间,纳米通道内比电容异常增加(~2倍)^[11~13],离子扩散异常增强^[14~16]。但是,基于连续介质假设的德拜-休克尔近似和静电吸附理论(Gouty-Chapman-Stern)仅限于描述低浓度体系和非受限空间,无法对上述现象做出准确描述。因此,需要重新理解新体系中的能质传递机理,构建其界面静电吸附热力学传递模型,为实现高性能超级电容储能提供理论指导。

分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟能够提供实验中无法直接观测的纳米层级信息,被广泛应用于研究固液界面现象及静电吸附微观机理。He等人^[17]发现,充电过程中异性离子吸附主导了单层石墨烯纳米通道(正极)内的界面传递过程。Kondrat等人^[16]的研究表明,离子液体在单层石墨烯亚纳米通道内的扩散速率比体相电解液中快一个数量级。Mo等人^[18]揭示,单层石墨烯纳米通道内离子传输速率随着层间距的增加呈现震荡变化趋势。Breitsprecher等人^[19]发现,单层石墨烯纳米通道内的离子间相互作用会显著影响离子的传输速率。虽然已有不少研究探索了石墨烯/离子液体体系中的界面传递过程,但是其中一些关键的静电吸附机理仍不清晰。例如,石墨烯平板(非受限)和纳米通道(受限)静电吸附过程中离子微观排布、运动及传递的区别,实际储能过程中电势和充/放电速率对上述规律的影响等。

本文以更接近真实情况的多层石墨烯纳米通道作为电极,以离子液体作为电解液,通过分子动力学模拟,研究了热力学平衡态下静电吸附储能过程中的离子微观排布特性和传输机制,对比并揭示了非受限和纳米受限效应以及电势对上述规律的作用原理。通过热力学方法,构建了描述离子液体在纳米受限空间内静电吸附过程的非平衡热力学模型,更为精确地描述了界面传递过程。

1 分子动力学模拟方法

在分子动力学模拟中,以多层石墨烯纳米通道作为电极,1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄])

作为电解液。如图1(a)所示,石墨烯纳米通道电极由一层完整的石墨烯片和两层有裂缝孔的石墨烯组成。使用两个特征参数来描述多层石墨烯纳米通道的微观形貌,即层间距(d)和裂缝宽度(l)^[10,20]。本文中,层间距和裂缝宽度均设置为7.8 Å,该数值与EMIM⁺离子和BF₄⁻离子的尺寸相当(三个维度中的最大尺寸分别为7.6和5.2 Å),有助于研究纳米受限空间对离子排布特性和传输机制的影响^[17]。模拟体系在 x 、 y 和 z 方向上的长度分别为76.695、31.980和131.5 Å。其中,负极和正极关于 $z=0$ 对称,两者的距离为100 Å。该距离能够确保静电吸附过程中多层石墨烯纳米通道电极对中间区域体相电解液浓度的作用可忽略不计^[11,21]。

针对石墨烯/离子液体体系,考虑粒子之间的静电库仑作用和范德瓦耳斯作用。其中,范德瓦耳斯作用采用Lennard-Jones模型描述,具体势函数表达式如下:

$$U = \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, q_i 表示第 i 个原子的电荷量, r_{ij} 表示第 i 和 j 个原子间的距离, ϵ_{ij} 表示第 i 和 j 个原子间的最低势能, σ_{ij} 表示势能为零时第 i 和 j 个原子间的距离。

不同粒子间势函数参数采用Lorentz-Berthelot混合规则。石墨烯电极中碳原子保持刚性,并且固定不动,其势函数参数来自Cheng和Steele^[22]的研究。该模型已经被广泛用于模拟石墨烯体系中固液界面相互作用、电解液离子的微观排布特性以及相关动力学性质等^[11,21]。为了降低计算成本,模拟中[EMIM][BF₄]选用粗粒化模型。如图1(b)所示,EMIM⁺离子被简化成由3个不同基团(简称为C1、C2和C3)组成,BF₄⁻离子则被简化成由1个基团(简称为A)组成。该粗粒化模型最早来自Roy和Maroncelli^[23]的研究工作,后经Merlet等人^[24]的发展和完善,能够准确地描述[EMIM][BF₄]离子液体的密度、蒸发焓、固液界面行为、储能容量和其他动力学性质。

采用恒电势分子动力学模拟方法,使用正则系综(NVT)。在 x 和 y 方向上设置周期性边界条件,在 z 方向上设置非周期性边界条件。由于[EMIM][BF₄]离子液体电解液黏度高,通过Nose-Hoover热浴法将体系温度控制在400 K以节约计算时间,该设定已被分子动力学模拟研究广泛采用^[25]。静电库仑作用采用particle-particle particle-mesh(PPPM)方法计算,精度设置为 10^{-6} 。短程截断半径设置为12 Å。采用Verlet算法求解牛顿运动方

图1 (网络版彩色)分子动力学模拟体系。(a) 多层石墨烯纳米通道电极和离子液体电解液模型图。(b) [EMIM][BF₄]离子液体电解液粗粒化模型。其中, 区域1表示石墨烯平板表面, 区域2表示石墨烯纳米通道

Figure 1 (Color online) Molecular dynamics simulation system. (a) Representative snapshot of multi-layer graphene nanochannel electrodes and RTILs. (b) Coarse-grained model of RTILs ([EMIM][BF₄]). The region 1 and region 2 show the graphene plane surface and graphene nanochannel, respectively

程, 时间步长设置为2 fs^[25]。

2 结果与讨论

2.1 热力学平衡态下离子微观分布特性

超级电容储能性能与固液界面双电层微观结构密切相关^[11,21,26]。本文首先通过分析离子数密度曲线 $n(z)$ 和离子电荷密度曲线 $q(z)$, 从原子层级揭示热力学平衡态下石墨烯平板和纳米通道内的双电层结构。采用恒电势分子动力学模拟进行以下模拟: 先在0 V条件下运行5 ns使系统达到热力学平衡态, 然后在不同电势条件下运行5 ns, 即0 V→±0.25 V过程运行5 ns, ±0.25 V→±0.5 V过程运行5 ns, 以此类推(间隔±0.25 V), 直至电势达到±3 V。取各电势下后2 ns的模拟数据做统计平均, 用于数据分析。

将阴离子和阳离子在 z 位置处的数密度 $n(z)$ 定义为^[11,21,26]

$$n(z) = \frac{1}{L_x L_y \Delta z} \sum_i \delta(z - z_i), \quad (2)$$

式中, L_x 和 L_y 分别表示石墨烯纳米通道电极沿 x 和 y 方向的长度, $\sum_i \delta(z - z_i)$ 表示沿 z 方向长度为 Δz 的区域内阴离子或阳离子的总数量。

图2(a)和(b)表示在不同电势下EMIM⁺离子(C1基团)和BF₄⁻离子(A基团)在石墨烯平板负极表面的数密度分布曲线。在0 V条件下, 离子在界面处呈现出显著的分层排布现象, 这主要是由石墨烯与离子间的特性吸附所致^[27,28]。随着电势的升高, 上述层状排布结构在

静电库仑力的作用下更为显著。石墨烯正极表面阴阳离子同样呈现显著的双电层结构(图S1(a)和(b))。在距离石墨烯平板表面约15 Å处, 离子的数密度分布回归到体相状态。该现象与之前石墨烯固液界面相关的模拟研究结果一致^[21,29,30], 验证了模拟的可靠性。

根据Gouy–Chapman–Stern双电层理论, 双电层微观结构可以分为紧密层(compact layer, 也称Helmholtz layer)和扩散层(diffusion layer)。其中, 紧密层对静电吸附储能性能有着重要影响^[31], 它是指异性离子数密度分布沿远离电极方向第一个峰与电极表面之间的区域。当表面存储负电荷时, EMIM⁺离子被吸附(图2(a)), 同时BF₄⁻离子被排开(图2(b))。其中, 紧密层中EMIM⁺离子数密度随着电势的增加而增加。当电势为-3.0 V时, 其数密度峰值是0 V时的~1.67倍, 并且峰的位置也更靠近石墨烯平板表面。与此同时, 紧密层中BF₄⁻离子数密度随着电势的增加而减小, 当电势为-3.0 V时, 其数密度几乎降为0。由于静电库仑作用, 该部分BF₄⁻离子在靠近紧密层附近形成显著的分布峰(图2(b))。当表面存储正电荷时, 阴阳离子也呈现出类似的双电层结构(图S1(a)和(b))。图S2显示了EMIM⁺离子中C2基团和C3基团在石墨烯平板表面的数密度分布曲线。其分布与EMIM⁺离子C1基团相似, 验证了上述分析。

研究表明, 纳米受限空间内离子会表现出与非受限空间明显不同的微观排布特性^[11,12]。考察不同电势条件下阴阳离子在负极(图2(c)和(d))和正极(图S1(c)和(d))纳米通道内的数密度分布曲线。可以看出, 在两个平行的二维纳米通道内, 离子的数密度分布高度一致, 并呈现

图2 (网络版彩色) 负极石墨烯平板表面和纳米通道内离子微观排布特性. 负极表面EMIM⁺离子(C1基团)(a)和BF₄⁻离子(A基团)(b)的数密度分布曲线. 负极纳米通道内EMIM⁺离子(C1基团)(c)和BF₄⁻离子(A基团)(d)的数密度分布曲线

Figure 2 (Color online) Ion distribution at the graphene plane surface and nanochannel with negative polarization. The number density profiles of EMIM⁺ ion (C1 group) (a) and BF₄⁻ ion (A group) (b) on the negative surface. The number density profiles of EMIM⁺ ion (C1 group) (c) and BF₄⁻ ion (A group) (d) inside the negative nanochannel

与非受限石墨烯平板和Gouy–Chapman–Stern理论完全不同的单层排布特性, 没有扩散层. 另外, 纳米通道内的离子数密度远大于非受限石墨烯平板以及体相电解液, 进而导致更高的储能比容量, 主要原因是纳米受限通道内石墨烯和离子之间强烈的相互作用使得离子被“挤”在一起, 排布更为规则. 在负极纳米通道内, EMIM⁺离子的数密度峰值随着电势的升高缓慢增加(在电势升高至-1.5 V过程中增加~26.2%), 同时BF₄⁻离子的数密度峰值快速减少(在电势升高至-1.5 V过程中减小~91.8%). 不同的是, 在正极纳米通道内, EMIM⁺离子的数密度峰值随着电势的升高减小(在电势升高至+1.5 V过程中减小~54.4%), 同时BF₄⁻离子的数密度峰值增加(在电势升高至+1.5 V过程中增加~71.8%). 上述热力学平衡态下, 负极和正极纳米通道内离子数密度随电势演化规律的不同归结于阴阳离子几何尺寸和交互作用的差异^[32,33]. 此外, 图S3表示EMIM⁺离子中C2基团和C3基团在石墨烯纳米通道内的数密度分布曲线. 结果显示, C3基团的排布特性与C1基团相近. 然而C2基团的排布特性与C1基团不同, 原因在于C2基团的尺寸较小(仅包含-CH₃), 可以发生转动, 进而形成双层排布.

根据上述阴阳离子的数密度 $n(z)$ 排布特性, 可以计

算石墨烯平板和纳米通道内的电荷密度 $q(z)$ 分布, 它被定义为^[11]

$$q(z) = Z_i \times n(z), \quad (3)$$

式中, Z_i 表示第 i 种离子的化合价, 即单个离子所带的电荷量.

如图S4(a)和(b)所示, 不同电势条件下石墨烯平板表面的离子电荷密度分布曲线呈现显著的多层结构, 这与图2中离子的数密度分布曲线一致. 随着电势的升高, 固液界面电解液侧积累的电荷量越大, 电荷分布曲线的振荡也更剧烈, 这与离子液体电解液中的过屏蔽现象相吻合^[34,35]. 图S4(c)和(d)显示了纳米通道内的离子电荷密度分布曲线. 纳米通道内离子的电荷密度比平板更高, 但是不同于纳米通道内离子数密度曲线的单层排布, 离子电荷密度曲线在低电势条件下呈现双层排布特性, 原因在于此时纳米通道内仍存在部分同性离子.

2.2 热力学平衡态下离子微观传输机制

基于上述微观排布结构, 本文进一步探究了离子的界面传递机理. 在电势为0 V条件下, 石墨烯平板和纳米通道内存在数量近似相等的阴阳离子, 这之前

的模拟研究报道一致^[33]. 当增加电势时, 固液界面静电吸附过程中的离子传输机制可能有以下3种: 异性离子吸附、同性离子脱附和离子交换. 根据Forse等人^[33]在

$$X(V, V_0) = \frac{N(V_1) - N(V_0)}{(N_{\text{counter-ion}}(V_1) - N_{\text{co-ion}}(V_1)) - (N_{\text{counter-ion}}(V_0) - N_{\text{co-ion}}(V_0))}, \quad (4)$$

式中, $N(V_0)$ 和 $N(V_1)$ 分别表示电势为 V_0 和 V_1 时, 石墨烯平板或纳米通道内阴阳离子的总数量; $N_{\text{counter-ion}}(V)$ 和 $N_{\text{co-ion}}(V)$ 分别表示电势为 V 时, 石墨烯平板或纳米通道内异性离子和同性离子的数量. 当 $X=1$ 时, 表示静电吸附过程仅靠异性离子吸附实现; 当 $X=-1$ 时, 表示静电吸附过程仅靠同性离子脱附实现; 当 X 介于两者之间时, 表示静电吸附过程依靠异性离子和同性离子交换实现, 其中 $X>0$ 表示异性离子吸附占比更高, $X<0$ 表示同性离子脱附占比更高.

我们计算了石墨烯平板第一层阴阳离子(距离表面~5 Å范围)和纳米通道内阴阳离子在不同电势条件下的数量(图3(a)和(b)), 并结合式(3)获得了热力学平衡态下静电吸附能质传递过程中 X 数值随电势的变化规律(图3(c)). 在负极石墨烯平板和纳米通道, 离子传输机制随着电势的升高可分为两个阶段: 第一阶段的电势范围约为0~1.5 V, 离子传输机制为以 BF_4^- 离子脱附主导的离子交换; 第二阶段的电势范围约为-1.5~3 V, 离子传输机制为以 EMIM^+ 离子吸附主导的离子交换. 由于 BF_4^- 离子的几何尺寸较小, 其平动或转动所受的空间位阻较小, 因此在电场作用下的响应比几何尺寸较大的 EMIM^+ 离子更快, 能质传递过程中 BF_4^- 离子脱附所占比例较大. 随着电势的不断升高, 石墨烯平板和纳米通道内 EMIM^+ 离子的数密度显著增加, 在离子间静电

分子动力学模拟和核磁共振检测中所采用的离子传输机制判断方法, 提出了可在分子动力学模拟中量化离子传递过程的新判据, 它被定义为

吸引作用下, BF_4^- 离子不易离开石墨烯平板和纳米通道, 因此离子传输机制转变为以 EMIM^+ 离子吸附主导的离子交换. 另外, 当纳米通道内所有的离子均被排出时, 静电吸附能质传递仅靠吸附 EMIM^+ 离子实现, 即 $X \approx 1$ (当电势为2.75和3.0 V时).

在正极石墨烯平板, 整个静电吸附过程中离子传输机制均为以 BF_4^- 离子主导的离子交换, 进一步验证了上述分析中所提到的 BF_4^- 离子对电势的响应比 EMIM^+ 离子更快. 正极石墨烯纳米通道内的离子传输机制是随着电势的升高, “以 BF_4^- 离子吸附主导的离子交换($0 < X < 1$)”和“以 EMIM^+ 脱附主导的离子交换($-1 < X < 0$)”两种离子传输机制交替发生, 主要原因是纳米通道内空间受限, 在一个或多个“以 BF_4^- 离子吸附主导的离子交换”传输机制之后, 需要一个或多个“以 EMIM^+ 离子脱附主导的离子交换”传输机制, 以避免石墨烯纳米通道内过度拥挤. 因此, 高浓度离子液体在纳米通道静电吸附过程中的传递机制更为复杂, 不同于低浓度电解液在多孔碳中异性离子吸附主导的储能机理, 这主要与电势、离子本身尺寸、受限效应、阴-阳离子间以及离子-壁面强烈交互作用有关.

2.3 界面静电吸附非平衡热力学模型

为了更好地描述实际情况, 本文通过恒电势方法

图3 (网络版彩色)静电吸附能过程离子传输机制系数. 石墨烯平板(a)和纳米通道(b)内阴阳离子数目随电势变化曲线. (c) 离子传输机制系数随电势变化曲线

Figure 3 (Color online) The ion transport parameter during the electrostatic adsorption process. The number of anions and cations on graphene plane (a) and inside nanochannel (b) at various potentials. (c) The ion transport parameter at various potentials

开展了不同充/放电速率下静电吸附过程的分子动力学模拟. 静电吸附储能过程通过模拟循环伏安方法实现, 具体流程如下: 先在0 V下运行5 ns使得模拟体系达到热力学平衡态. 从 $t=0$ 开始, 多层石墨烯纳米通道电极的电势从0 V逐渐增加到 ± 3 V, 然后再逐渐减小至0 V. 其中, 电势增加或减小的速度(简称为扫速, s)设置为1、2、5和10 V/ns. 每个扫速条件下进行连续两次循环伏安模拟. 虽然模拟中所设置的扫速大小比实际实验过程中所设置的扫速高几个数量级, 但是考虑到模拟体系中电极的几何尺寸仅有几纳米, 如此高扫速下的充/放电模拟仍能够探索石墨烯纳米通道/离子液体体系中的离子传输机制^[17].

通过热力学方法, 本文基于时间微元的原理, 建立了纳米通道静电吸附过程中界面离子传输的非平衡热力学模型. 针对静电吸附能质传递过程, 以电势差 ΔU 为推动力, 多层石墨烯纳米通道电极存储电荷量 J_q 和离子通量 J_{ion} 可表述为

$$J_q = K_q \times (U_{t(2)} - U_{t(1)}), \quad (5)$$

$$J_{\text{ion}} = K_{\text{ion}} \times (U_{t(2)} - U_{t(1)}), \quad (6)$$

式中, K_q 和 K_{ion} 分别表示电荷和离子传递系数, $U_{t(1)}$ 和 $U_{t(2)}$ 分别表示 $t(1)$ 和 $t(2)$ 时刻的电势大小.

由于电势 U 与时间 t 一一对应(图S5), 因此电极存储的电荷量和阴阳离子进出电极的通量可以与时间相关联, 进而可以考察充/放电速率对静电吸附能质传递过程的影响. 图S6(a)~(d)表示不同扫速条件下, 石墨烯纳米通道电极存储电荷量随时间(电势)变化曲线. 当扫速为1 V/ns时, 连续两个充/放电循环过程中, 电极电荷密度随时间(电势)变化具有高度可逆性. 另外, 在该充/放

电速率下, 电极电荷密度相比于热力学平衡态下的电荷密度仅存在微弱的滞后, 这说明此时离子所处状态接近热力学平衡态. 随着扫速的增加, 电极电荷密度随时间(电势)变化与热力学平衡态相比表现出明显的滞后现象, 并且每个充/放电循环结束后, 电极电荷密度开始偏离初始值.

对多层石墨烯纳米通道电极电荷随时间(电势)的变化进行微分, 可以获得其电荷传递系数 K_q 随时间(电势)的变化曲线, 如图4所示. 可以看出, 即便是在热力学平衡态下, 电荷传递系数也随时间(电势)变化而变化. 具体而言, 随着充/放电的进行, 电极电荷传递系数经历了先增加后减小最后再增加的变化过程. 造成该现象的主要原因是不同时间(电势)电极电荷对电势的响应能力不同. 在较低电势条件下, 电势的升高使得电极对异性离子的吸引力增强, 电荷传递系数也随之增加. 随着电势升高至某一临界值, 电极已经吸附大量异性离子, 在离子间静电排斥(由异性离子造成)和空间位阻(由异性离子和同性离子共同造成)的共同作用下, 体相电解液中的异性离子需要克服更大的阻力才被电极吸附, 电荷传递系数也随之减小. 继续升高电势, 电极内部同性离子被完全排出, 使得空间位阻减小, 电荷传递系数也有一定的增加. 由于处于热力学平衡态, 因此放电是充电的逆向过程, 即相同电势条件下的电荷传递系数相同.

在较低扫速条件下(1 V/ns, 图4(a)), 多层石墨烯纳米通道电极电荷传递系数 K_q 与热力学平衡态下的非常接近. 随着扫速的增加, 电极电荷传递系数增加, 但同时开始偏离热力学平衡态. 在较高扫速条件下(2、5和10 V/ns, 图4(b)~(d)), 电极电荷传递系数在充/放电初始阶段偏离热力学平衡态的程度明显大于最终阶段, 可

图4 (网络版彩色)不同扫速下, 电荷传递系数随时间(电势)的变化曲线. (a) 1 V/ns; (b) 2 V/ns; (c) 5 V/ns; (d) 10 V/ns. 其中, 短虚线表示热力学平衡态下的电荷传递系数

Figure 4 (Color online) The transfer coefficient of charge as a function of time (potential) at different scanning rates. (a) 1 V/ns; (b) 2 V/ns; (c) 5 V/ns; (d) 10 V/ns. The short-dotted line represents the transfer coefficient of charge under the thermodynamic equilibrium state

能原因是充/放电初始阶段电势较低/高,不利于电极电荷的存储/释放.此外,在高扫速条件下,电极周围的环境变化更迅速,使得电荷传递广义推动力与阻力之间的相互关系不断发生变化,因此电极电荷传递系数在充/放电过程中的变化更剧烈.这说明离子传输不畅通,是造成储能容量下降的主要原因.

本文进一步根据以下公式计算了不同扫速条件下负极和正极的面积比电容数值(图S7):

$$C_a = \frac{Q}{U}, \quad (7)$$

式中, Q 表示负极或正极在电压为 U (-3 或 $+3$ V) 时存储的电荷量. 在热力学平衡态下, 负极和正极的面积比电容分别为 5.01 和 $4.98 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 这与其他报道中的数值较为接近^[36-38]. 非平衡热力学下的面积比电容比平衡态小, 并且随着扫速的增大, 面积比电容逐渐减小. 当扫速为 10 V/ns 时, 其面积比电容约为热力学平衡态下的 65% .

由于模拟中设置了石墨烯纳米通道电极的电阻为零, 因此静电吸附能质传递过程中电极电荷密度的变化由阴阳离子的传输决定. 图S8显示了不同扫速条件下石墨烯平板表面(距离表面 $5 \text{ \AA}$ 范围)和纳米通道内阴阳离子数目随时间(电势)的变化曲线. 当扫速为 1 V/ns 时, 电极内异性离子数目随电势增加逐渐增加, 同时同

性离子数目随电势增加逐渐减小. 其中, 异性离子通量随时间(电势)变化曲线与热力学平衡态下几乎完全相同, 但是同性离子通量随时间(电势)变化曲线相比热力学平衡态出现较小的滞后现象. 因此, 多层石墨烯纳米通道电极存储电荷量随时间(电势)变化的滞后现象主要由同性离子造成. 随着扫速的增加, 异性离子随时间(电势)响应也开始偏离热力学平衡态, 但其偏离程度明显好于同性离子. 由此可知, 在上述体系中, 高充/放电速率条件下, 静电吸附储能容量下降的主要原因是同性离子的传输严重受阻, 不同于传统观点所提出的异性离子吸附滞后的机理.

上述现象主要由以下两方面原因造成. 首先, 离子液体电解液中离子间的相互作用很强, 使得多层石墨烯纳米通道电极内高密度的异性离子和低密度的同性离子形成相界面, 造成同性离子传输阻力显著增加^[19]. 其次, 根据之前研究可知, 静电吸附能质传递过程中的离子传输与离子密度密切相关, 高离子密度有利于实现大的离子通量^[16,17]. 同性离子由于发生脱附, 在多层石墨烯纳米通道电极内浓度降低, 进而通量降低, 偏离热力学平衡态.

类似地, 对多层石墨烯纳米通道阴阳离子进出电极随时间(电势)的变化进行微分, 可以获得阴阳离子传

图5 (网络版彩色)不同扫速下, 阴阳离子传递系数随时间(电势)的变化曲线. (a, e) 1 V/ns ; (b, f) 2 V/ns ; (c, g) 5 V/ns ; (d, h) 10 V/ns . 其中, 短虚线表示热力学平衡态下的阴阳离子传递系数

Figure 5 (Color online) The ion transfer coefficient as a function of time (potential) at different scanning rates. (a, e) 1 V/ns ; (b, f) 2 V/ns ; (c, g) 5 V/ns ; (d, h) 10 V/ns . The short-dashed line represents the ion transfer coefficient under the thermodynamic equilibrium state

递系数 K_{ion} 随时间(电势)的变化曲线,如图5所示。可以看到,在热力学平衡态下,阴阳离子传递系数随时间(电势)变化而变化,表明不同时间(电势)条件下阴阳离子传输对电势的响应能力不同。在较低扫速条件下(1 V/ns),阴阳离子传递系数与热力学平衡态下的非常接近。随着扫速的增加,阴阳离子传递系数也随之增加,但同时开始逐渐偏离热力学平衡态,呈现出与电荷传递系数类似的变化规律。

3 结论

综上所述,本文揭示了热力学平衡态下石墨烯纳米通道内显著区别于非受限平板和经典双电层理论的单层排布和数密度增强现象,为纳米材料储能容量增加提供了理论解释;发现高浓度离子液体在纳米通道静电吸附过程中的传递机制更为复杂,与电势、通道

尺寸密切相关,显著区别于低浓度电解液在非受限体系的储能机理(即异性离子吸附主导)。在此基础上,通过热力学方法,本文基于时间微元的原理,建立了电极存储电荷量 J_q (或离子通量 J_{ion})与推动力电势差 ΔU 的关联,揭示了充/放电过程中电荷传递系数 K_q (或离子传递系数 K_{ion})变化规律,进而建立了纳米通道静电吸附过程中界面离子传输的非平衡热力学模型。我们发现,纳米受限状态下高密度异性离子和低密度同性离子间形成的相界面会阻碍同性离子的传输,进而造成高充/放电速率下储能容量下降。高浓度离子液体在石墨烯纳米通道内特殊的排布和传递规律主要归咎于受限效应、强烈的阴-阳离子间以及离子-壁面间交互作用。研究成果揭示了高浓度离子液体在纳米通道内的静电吸附机理,为构筑高性能超级电容电化学储能器件提供了理论指导。

参考文献

- 1 Ji C C, Mi H Y, Yang S C. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 9–34 [季辰辰, 米红宇, 杨生春. 超级电容器在器件设计以及材料合成的研究进展. 科学通报, 2019, 64: 9–34]
- 2 Wang F, Wu X, Yuan X, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6816–6854
- 3 Yu Z, Tetard L, Zhai L, et al. Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 702–730
- 4 Yoon Y, Lee K, Baik C, et al. Anti-solvent derived non-stacked reduced graphene oxide for high performance supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 25: 4437–4444
- 5 Yang X, Cheng C, Wang Y, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. *Science*, 2013, 341: 534–537
- 6 Liu C, Yu Z, Neff D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Lett*, 2010, 10: 4863–4868
- 7 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- 8 Chen K, Song S, Liu F, et al. Structural design of graphene for use in electrochemical energy storage devices. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6230–6257
- 9 Yu L, Chen G Z. Ionic liquid-based electrolytes for supercapacitor and supercapattery. *Front Chem*, 2019, 7: 272
- 10 Koltonow A R, Huang J X. Two-dimensional nanofluidics. *Science*, 2016, 351: 1395–1396
- 11 Bo Z, Yang H, Zhang S, et al. Molecular insights into aqueous NaCl electrolytes confined within vertically-oriented graphenes. *Sci Rep*, 2015, 5: 14652
- 12 Feng G, Cummings P T. Supercapacitor capacitance exhibits oscillatory behavior as a function of nanopore size. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2859–2864
- 13 Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 2006, 313: 1760–1763
- 14 Gao J, Feng Y, Guo W, et al. Nanofluidics in two-dimensional layered materials: Inspirations from nature. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5400–5424
- 15 Cheng C, Jiang G, Simon G P, et al. Low-voltage electrostatic modulation of ion diffusion through layered graphene-based nanoporous membranes. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 685–690
- 16 Kondrat S, Wu P, Qiao R, et al. Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nat Mater*, 2014, 13: 387–393
- 17 He Y, Huang J, Sumpter B G, et al. Dynamic charge storage in ionic liquids-filled nanopores: Insight from a computational cyclic voltammetry study. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 22–30
- 18 Mo T, Bi S, Zhang Y, et al. Ion structure transition enhances charging dynamics in subnanometer pores. *ACS Nano*, 2020, 14: 2395–2403
- 19 Breitsprecher K, Holm C, Kondrat S. Charge me slowly, I am in a hurry: Optimizing charge-discharge cycles in nanoporous supercapacitors. *ACS Nano*, 2018, 12: 9733–9741
- 20 Cheng C, Jiang G, Garvey C J, et al. Ion transport in complex layered graphene-based membranes with tuneable interlayer spacing. *Sci Adv*, 2016,

2: e1501272

- 21 Zhang S, Bo Z, Yang H, et al. Insights into the effects of solvent properties in graphene based electric double-layer capacitors with organic electrolytes. *J Power Sources*, 2016, 334: 162–169
- 22 Cheng A, Steele W A. Computer simulation of ammonia on graphite. I. Low temperature structure of monolayer and bilayer films. *J Chem Phys*, 1990, 92: 3858–3866
- 23 Roy D, Maroncelli M. An improved four-site ionic liquid model. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 12629–12631
- 24 Merlet C, Salanne M, Rotenberg B. New coarse-grained models of imidazolium ionic liquids for bulk and interfacial molecular simulations. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 7687–7693
- 25 Péan C, Merlet C, Rotenberg B, et al. On the dynamics of charging in nanoporous carbon-based supercapacitors. *ACS Nano*, 2014, 8: 1576–1583
- 26 Yang H, Yang J, Bo Z, et al. Edge effects in vertically-oriented graphene based electric double-layer capacitors. *J Power Sources*, 2016, 324: 309–316
- 27 Kamalakannan S, Prakash M, Chambaud G, et al. Adsorption of hydrophobic and hydrophilic ionic liquids at the Au(111) surface. *ACS Omega*, 2018, 3: 18039–18051
- 28 Si X, Li S, Wang Y, et al. Effects of specific adsorption on the differential capacitance of imidazolium-based ionic liquid electrolytes. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 1671–1676
- 29 Uralcan B, Aksay I A, Debenedetti P G, et al. Concentration fluctuations and capacitive response in dense ionic solutions. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 2333–2338
- 30 Méndez-Morales T, Carrete J, Pérez-Rodríguez M, et al. Molecular dynamics simulations of the structure of the graphene–ionic liquid/alkali salt mixtures interface. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 13271–13278
- 31 Feng G, Huang J, Sumpter B G, et al. A “counter-charge layer in generalized solvents” framework for electrical double layers in neat and hybrid ionic liquid electrolytes. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 14723–14734
- 32 Griffin J M, Forse A C, Tsai W Y, et al. *In situ* NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors. *Nat Mater*, 2015, 14: 812–819
- 33 Forse A C, Merlet C, Griffin J M, et al. New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5731–5744
- 34 Bazant M Z, Storey B D, Kornyshev A A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 046102
- 35 Mao X, Brown P, Červinka C, et al. Self-assembled nanostructures in ionic liquids facilitate charge storage at electrified interfaces. *Nat Mater*, 2019, 18: 1350–1357
- 36 Noh C, Jung Y J. Understanding the charging dynamics of an ionic liquid electric double layer capacitor *via* molecular dynamics simulations. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 6790–6800
- 37 Docampo-Álvarez B, Gómez-González V, Cabeza O, et al. Molecular dynamics simulations of novel electrolytes based on mixtures of protic and aprotic ionic liquids at the electrochemical interface: Structure and capacitance of the electric double layer. *Electrochim Acta*, 2019, 305: 223–231
- 38 Li S, Feng G, Fulvio P F, et al. Molecular dynamics simulation study of the capacitive performance of a binary mixture of ionic liquids near an onion-like carbon electrode. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2465–2469

补充材料

图S1 正极石墨烯平板表面和纳米通道内离子微观排布特性

图S2 石墨烯平板表面(非受限)的离子微观排布特性

图S3 石墨烯纳米通道内的离子微观排布特性

图S4 离子电荷密度排布特性

图S5 不同扫速下, 电极电势和模拟时间的关系

图S6 不同扫速下, 电极电荷密度随时间(电势)的变化曲线

图S7 不同扫速下, 负极和正极的面积比电容

图S8 不同扫速下, 阴阳离子通量随时间(电势)的变化曲线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “石墨烯/离子液体体系静电吸附机理及非平衡热力学模型”

Electrosorption mechanism and nonequilibrium thermodynamics model of room-temperature ionic liquids within graphene nanochannels

Zheng Bo, Jinyuan Yang, Huachao Yang^{*}, Changwen Li, Jianhua Yan & Kefa Cen

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

^{*} Corresponding author, E-mail: huachao@zju.edu.cn

Supercapacitor, an advanced energy-storage technique based on ion electrostatic adsorption at the solid–liquid interface, exhibits fast charge–discharge rates, high power density, high rate ability, and long cycle life. Two-dimensional nanomaterials (e.g., graphene) and room-temperature ionic liquids (RTILs) have been considered potential electrode and electrolyte candidates, respectively, for supercapacitors. However, their high concentration, nanosized confined space, and complex molecular structure/intermolecular interactions make the ion packing structure and electrosorption process substantially different from that in conventional dilute electrolytes (e.g., aqueous solution and organic electrolyte) near the nonconfined space, which cannot be interpreted by the Gouy–Chapman–Stern model and Debye–Huckel approximation based on the continuous medium hypothesis.

In this study, molecular dynamics simulations are employed to comprehensively explore the in-depth mechanisms of ion distribution at equilibrium and ion transport at nonequilibrium within the multilayer graphene nanochannel/RTILs system. The ion layer structure and its number density inside the graphene nanochannels are significantly enhanced compared with the nonconfined graphene plane. Moreover, the position of counter-ion within the graphene nanochannel is much closer to the charged wall, indicating better charge-storage capability. These phenomena are mainly attributed to the more prominent interactions between graphene and ions inside the confined space.

In addition, the ion transport behaviors inside the graphene nanochannel are strongly dependent on the electrode potential and channel widths. In particular, an anion adsorption-dominated charging mechanism is recognized on the graphene plane, whereas confined graphene nanochannels exhibit more complex ion transport behaviors, i.e., the anion adsorption-dominated and cation desorption-dominated behaviors alternate with increasing potential. The ion transport mechanism is highly related to the confinement, potential, ion–ion interaction, and ion–electrode interaction.

Finally, an interfacial ion transport model based on nonequilibrium thermodynamics theory is proposed to analyze the real-time flux of anions and cations within the electrodes in the nonequilibrium state. It is found that the decreased charge storage at high charge–discharge rates is mainly attributed to the significant hindrance of co-ion transport, which is quite different from the traditional view (i.e., the hindrance/hysteresis of counter-ion adsorption). Such a phenomenon can be interpreted as follows. First, the transient formation of crowded counter-ions and dilute co-ions inside the graphene nanochannel leads to slower transport of the co-ions. Second, the decreasing number density of co-ions inside the graphene nanochannel also hinders the flux of co-ions in and out of the electrode.

These insights reveal the energy and mass transfer mechanisms during the electrostatic adsorption process within complex graphene nanochannel/RTILs systems, which can potentially guide the design and fabrication of electrode materials and electrolytes for high-performance supercapacitors.

electrostatic adsorption at solid–liquid interface, graphene nanochannel, highly concentrated room-temperature ionic liquid, ion transport at nonequilibrium thermodynamics state, ion distribution at equilibrium thermodynamics state, molecular dynamics simulation

doi: [10.1360/TB-2020-0998](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0998)