

胶体离子超级电容器的比容量评价

陈昆峰 薛冬峰*

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 胶体离子超级电容器作为一种新型的超级电容器,其同时具有能量密度和功率密度高的独特优势。目前已经发展了包括多种过渡金属阳离子和稀土阳离子,例如 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的胶体离子超级电容器体系。在电化学反应中,识别出电活性物质的存在形式对研究电极反应机理和提高比容量具有重要价值。本文主要通过对电活性物质比容量的探讨,理解这种新型胶体离子超级电容器的电化学储能机理。评述了胶体离子超级电容器的比容量核算方式,提出了以阳离子为标准核算比容量的原因,并与传统超级电容器的核算方式进行了比较,表明胶体离子超级电容器在提高能量密度方面具有潜在优势,有望突破现有电化学储能设备的技术瓶颈,实现下一代高能量储能器件的开发。

关键词 比电容评价;胶体离子超级电容器;赝电容;法拉第反应

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)01-0018-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.01.150308

随着不可再生能源的逐渐枯竭,人类对可再生能源的需求与日俱增,电能是目前人类广泛使用的能源形式,能量转化设备可以将其它形式的能量(太阳能、风能、核能等)转化为电能供人类使用^[1-3]。但是人类对电能的使用往往是间歇性的,为了能够高效的使用电能,能量储存设备显得尤为重要。目前广泛使用的电化学能量储存设备主要包括一次电池、锂离子电池、超级电容器、镍氢电池等^[4-5]。其中超级电容器具有功率密度大、循环寿命长、使用温度范围宽等优点,成为电化学储能领域的研究热点之一。超级电容器也叫电化学电容器,包括双电层电容器和赝电容电容器。双电层电容器的主要电极材料是碳材料,如活性炭、石墨烯、碳纳米管等。赝电容电容器的电极材料主要包括过渡金属氧化物、氢氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、导电聚合物等^[6-7]。目前对超级电容器的要求是在保持其高功率密度的同时尽量具有大的能量密度,最好可以接近商业电池的能量密度。赝电容电极材料通过氧化还原反应储存电能,而双电层电极材料主要通过活性材料的双电层来储存电能,因此赝电容的能量密度比双电层电容的大^[8]。开发具有高能量密度的赝电容材料成为解决超级电容器瓶颈的一个重要途径。目前对赝电容电极材料的研究主要集中在:1)开发新的高电压、高容量电极材料,2)合成各种纳米结构电极材料,3)制备各种杂化复合物材料。然而目前这些电极材料还不能满足超级电容器对能量密度的要求^[9-10]。

无机赝电容电极材料的电能储存机理主要是基于多价态阳离子的氧化还原反应,如果电极材料中的阳离子能够完全参与法拉第反应,无机赝电容电极材料的利用率将能够达到100%,同时将产生足够大的能量密度^[11-12]。电极材料中阳离子如能以准离子态形式存在,其氧化还原反应将能够得以充分发生,电子转移和离子扩散距离也将减小,电化学反应动力学将大幅提升,此时电极材料将同时具有较大的能量密度和功率密度。因此超级电容器电极中电活性物质的存在形态显得尤为重要,它将直接影响超级电容器的电化学性能。作为一种新型的超级电容器系统,胶体离子超级电容器具有独特的电极结构:具有准离子态的电活性胶体,并原位生长在导电碳表面上。因此,胶体离子超级电容器同时具有高的功率密度和高的能量密度,将成为下一代高能量超级电容器的发展方向。本文从胶体离子超级电容

2015-08-25 收稿,2015-10-08 修回,2015-11-16 接受

国家自然科学基金项目(51125009,91434118)、国家自然科学基金创新研究群体项目(21221061)、中国科学院国际合作局对外合作重点项目(121522KYS820150009)、中国科学院“百人计划”择优支持

通讯联系人:薛冬峰,研究员;Tel:0431-85262207;E-mail:dongfeng@ciac.ac.cn;研究方向:人工晶体、电化学储能

器的比容量评价标准出发,探讨胶体离子超级电容器中电活性物质的存在形态及其法拉第反应过程,从赝电容反应的本源角度研究提高超级电容器能量密度的方法。

1 原位化学沉淀反应合成电活性胶体

胶体离子超级电容器的另一个主要优势是巧妙的将材料合成反应和法拉第电化学反应融合在一个步骤中,不需要额外的材料合成步骤,同时在中场中原位形成了有利于电化学反应的结构,使得胶体离子超级电容器表现出高的电化活性。首先将金属无机盐(MCl_x)、导电碳和粘结剂混合后涂覆在泡沫镍电极表面形成金属盐电极,然后将该电极浸入 KOH 电解液中,同时进行循环伏安(CV)扫描,经过多个 CV 循环后,在电极上原位形成了具有高电活性的胶体电极,由该电极和电解液构成了胶体离子超级电容器系统^[13-16]。在这个联合反应过程中发生了电场诱导的沉淀反应和法拉第反应(图 1),其包含的化学反应主要包括:

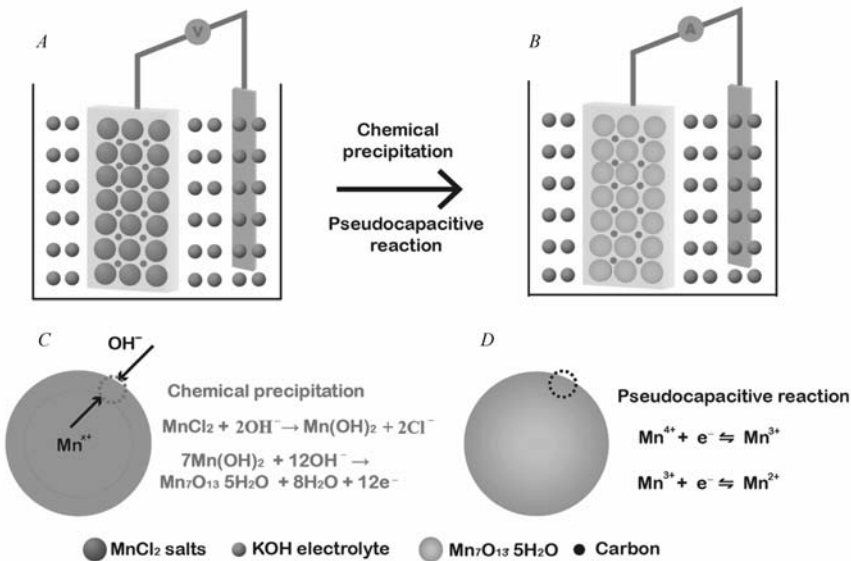


图 1 Mn 基胶体离子超级电容器的化学反应过程^[17]

Fig. 1 Schematic drawing shows chemical processes of a colloidal electrode in the KOH aqueous electrolyte^[17]
A. after $MnCl_2$ electrode is inserted into KOH electrolyte, electrochemical measurement is performed to this electrode immediately;
B. after undergoing chemical and electrochemical reactions, electroactive $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ colloids form in electrode; C. $Mn(OH)_2$ and highly electroactive $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ colloids are synthesized by electric field assisted chemical precipitation; D. faradaic reactions of electroactive $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ colloids occur at the same time and electrode, with the corresponding cation reactions of $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ and $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$

经过电场诱导的沉淀反应,电活性胶体就嵌入在导体碳和粘结剂形成的基质中,该独特的电极结构能够保证电活性胶体和导体碳的紧密接触,减小电极的接触电阻,同时缩短了电子转移和离子扩散距离。形成活性电极和发生储存电能的法拉第反应发生在相同的化学反应体系中,保证了外部环境的一致性,从而使得原位形成的胶体保持有最优电化活性的结构,具有最好的电化性能。图 1 表示 Mn 基胶体离子超级电容器的原位化学反应过程及储存电能的法拉第反应^[17]。由于具有不同的化学性质,不同阳离子在原位电化学反应过程中,可能生成氢氧化物或氧化物等活性胶体物质(XRD 和 TEM 表征详见文献[13,17])。在法拉第反应中,传统的赝电容电极材料存在电化学反应“死区”导致材料利用率

低,而胶体离子超级电容器中准离子态的电活性胶体可以较完全的参加法拉第反应,从而可以完全地释放其储存的电能,得到高的比容量。

2 胶体离子超级电容器的比容量

在电化学催化反应、电池系统、超级电容器系统中,寻找电活性物质的存在形式一直是研究的主要方向之一,筛选出确切的电活性物质对设计高性能催化剂和电极材料至关重要。根据赝电容的反应机理,电极材料表面发生的氧化还原反应是赝电容材料储存电能的主要形式,而在这些材料中发生氧化还原反应的确切位置是具有多个氧化态的金属阳离子。在胶体离子超级电容器中,电活性物质主要以准离子态的胶体形式存在,为了更准确的核算以及更好的评价金属阳离子的利用率及其电化学反应机理,我们以阳离子质量为标准核算胶体离子超级电容器的比容量。同时与以氢氧化物和氧化物为标准核算的比容量进行了对比,最终结果证明以离子形式核算的比容量,可以使我们很容易地评价出超级电容器中电极材料是否发生一电子或多电子法拉第反应。

2.1 以阳离子为标准的比容量

当 X 和 V 呈线性关系时,超级电容器的比容量 ($C_m, \text{F/g}$) 可以表示为^[3]:

$$C_m = (\frac{nF}{m}) \frac{X}{V} \tag{5}$$

式中, X 是材料表面或内部结构被电活性物质的覆盖程度, F 是法拉第常数 (96485 C/mol), n 是转移电子数, m 是电活性物质质量, V 是超级电容器的工作电压。通过恒电流充放电曲线来计算比容量时,通常简化成方程(6)的形式:

$$C_m = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta V} \tag{6}$$

式中, $i(\text{A})$ 是施加的电流, Δt 是放电过程的时间, $m(\text{g})$ 是活性材料的质量, $\Delta V(\text{V})$ 是工作电压区间。因为赝电容的 X - V 曲线不呈线性关系,通常用方程(6)来近似计算赝电容材料的比容量。以阳离子为标准计算比容量时, m 是阳离子的质量。图 2 为典型的胶体离子超级电容器的恒电流充放电曲线图,其曲线偏离理想的双电层电容,表现出赝电容特征^[18]。不同阳离子的胶体离子超级电容器的比电容值列于表 1^[19-22]。

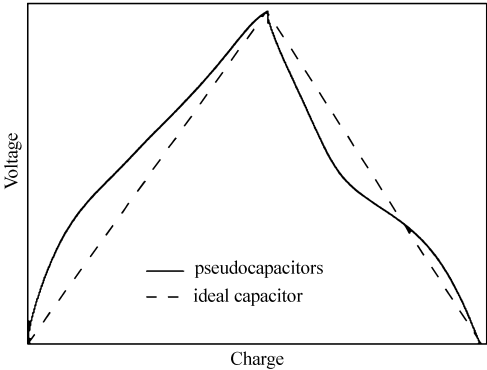


图 2 Co 基胶体离子超级电容器的恒电流充放电曲线图^[18]
Fig. 2 Charge-discharge curves of a Co-based colloidal ionic supercapacitor^[18]
Black solid line is the measured curve and red dashed line is the ideal supercapacitor curve based on electrical double-layer capacitance

表 1 胶体离子超级电容器的理论和实际阳离子比容量及阳离子利用率

Table 1 Theoretical and practical ionic capacitance data of typical rare earth and transitional metal cations, and their cation utilization ratios

Active ion	One-electron theoretical ionic capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current density/($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Practical ionic capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$) (initial salt)	Cation utilization ratio/%
Ce ³⁺	1 719(0.4 V)	3	2 060(Ce(NO ₃) ₃)	120 ^[16]
Yb ³⁺	1 358(0.41 V)	1	2 210(YbCl ₃)	163 ^[14]
Er ³⁺	1 047(0.55 V)	3	1 811(ErCl ₃)	173 ^[15]
Mn ²⁺	2 192(0.8 V)	5	2 518(MnCl ₂)	115 ^[17]
Fe ³⁺	3 833(0.45 V)	3	4 729(FeCl ₃)	123 ^[12]
Co ²⁺	3 898(0.42 V)	1	1 962(CoCl ₂)	50 ^[18]
Cu ²⁺	5 061(0.3 V)	1	5 442(CuCl ₂)	108 ^[22]
Sn ⁴⁺	1 803(0.45 V)	1	2 241(SnCl ₄)	124 ^[13]

活性阳离子的理论比电容可以表示为:

$$C_m = \frac{nF}{MV}$$

(7)

式中, M 是阳离子的摩尔质量, V 是工作电压窗口。表 1 也同时列出了不同阳离子的一电子理论比电容值。从表 1 可以看出,按阳离子转移一个电子计算,除 Co^{2+} 的阳离子利用率是 50% 外,其它胶体离子超级电容器中阳离子利用率都超过了 100%。 Co^{2+} 胶体离子超级电容器中发生的法拉第反应是单电子过程。铜离子利用率达到 108%,该反应包括 1 电子反应和 2 电子反应。一般情况下电极材料的容量不会超过其理论容量,因此除 Co^{2+} 以外的其它离子的法拉第反应都包括多电子过程。通过设计金属阳离子在电极中的存在形态,充分利用金属阳离子的 2 电子或 3 电子反应,可以将超级电容器的能量密度提高 2 到 3 倍,从而可以解决超级电容器能量密度低的问题。

2.2 以氢氧化物为标准的比容量

在胶体离子超级电容器系统中,阳离子首先和碱性电解液反应生成氢氧化物胶体,因此我们首先计算了以氢氧化物为标准的比容量。将方程(6)中的 $m(\text{g})$ 换算成氢氧化物的质量,得到以氢氧化物为标准的比容量(表 2)。在相同的工作电压条件下,除 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 外其它胶体离子超级电容器的比容量仍然大于其对应氢氧化物的理论比容量。这个结果进一步证明,胶体离子超级电容器具有高效的电活性材料利用率以及优越的电化学活性。但是通过以氢氧化物为标准的比容量不能直接判断法拉第反应过程中转移电子的数目,因为该比容量中涉及到了氢氧根离子的干扰。相关文献中报道了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的比容量大于其理论容量^[23],同时也有文献^[24]报道了氧也可以储存电能($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-}$)的例子,因此以阳离子为标准的比容量核算最能说明其真实容量。

表 2 金属氢氧化物的理论比容量和以氢氧化物为标准的胶体离子超级电容器的实际比容量
Table 2 Theoretical and practical hydroxides capacitances of colloidal ionic supercapacitor

Electrode materials	Voltage/V	One-electron theoretical capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Practical capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
Ce(OH) ₃	0.40	1 262	1 510
Yb(OH) ₃	0.41	1 051	1 707
Er(OH) ₃	0.55	804	1 388
Mn(OH) ₂	0.80	1 357	1 555
Fe(OH) ₃	0.45	2 008	2 471
Co(OH) ₂	0.42	2 473	1 244
Cu(OH) ₂	0.30	3 299	3 544
Sn(OH) ₄	0.45	1 148	1 425

2.3 以氧化物为标准的比容量

进一步,我们计算了胶体离子超级电容器以氧化物为标准的比容量。将方程(6)中的 $m(\text{g})$ 换算成氧化物的质量,得到以氧化物为标准的比容量(表 3)。除了 CoO 材料外,胶体离子超级电容器的比容量

表 3 金属氧化物的理论比容量和以氧化物为标准的胶体离子超级电容器的实际比容量
Table 3 Theoretical and practical oxides capacitances of colloidal ionic supercapacitors

Electrode materials	Voltage/V	One-electron theoretical capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Practical capacitance/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
CeO ₂	0.40	1 402	1 677
Yb ₂ O ₃	0.41	1 194	1 935
Er ₂ O ₃	0.55	917	1 583
MnO ₂	0.80	1 388	1 591
Fe ₂ O ₃	0.45	1 343	1 653
CoO	0.42	3 067	1 543
CuO	0.30	4 045	4 347
SnO ₂	0.45	1 423	1 765

均大于其对应的氧化物的理论 1 电子比容量。但是因为氧化物材料中可能包含氧离子的储能反应,使得以氧化物为标准的比容量不能直接判断法拉第反应过程中转移电子的数目^[24]。同时相对于传统的过渡金属氧化物电极材料,胶体离子超级电容器表现出超大的比容量,作为高能超级电容器具有显著的优势^[25-27]。

图 3 为在不同电流密度条件下 Cu 基胶体离子超级电容器的离子比容量和氧化铜比容量^[22]。以不同测算标准得出的比容量,电容值随电流密度的变化趋势是一致的。胶体离子超级电容器的充放电速率达到 20 A/g 时,其比容量还可以达到 600 F/g,具有很好的功率性能。在超级电容器器件中,往往需要核算整体器件的重量比容量,评价其整体性能。无论是以铜离子还是氧化物为测算标准,胶体离子超级电容器均表现出高的电化学比容量。该结果证明胶体离子超级电容器除了可以用于研究电化学反应机理外,其也表现出很好的实际应用价值,具有很好的能量、倍率性能。以离子形式测算的比容量更有利于我们直接评估胶体离子超级电容器的离子利用率,以及真实的电化学反应机理(1 电子或多电子反应),帮助我们优化设计电极材料中活性物质的存在形态,从而得到高能量密度和高功率密度的超级电容器新体系。

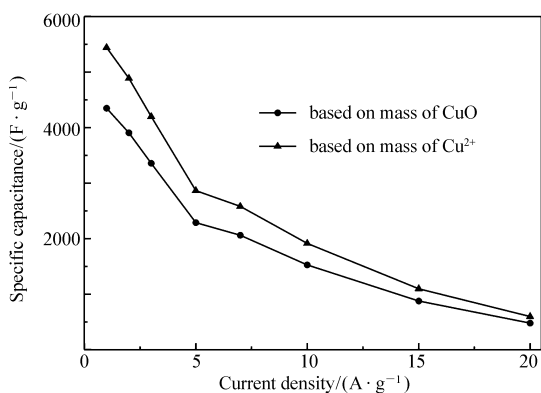


图 3 Cu 基胶体离子超级电容器的比容量^[22]

Fig.3 The specific capacitance of Cu-based colloidal ionic supercapacitor calculated based on the CuO active material and Cu²⁺ active ion

3 结论和展望

通过以阳离子为标准的比容量,我们可以直接判断胶体离子超级电容器的真实法拉第电化学机理,并进一步证明了胶体离子超级电容器中的电活性物质存在形式更接近于离子态。而以氢氧化物或氧化物为标准的比容量,因为可能包含氧离子的储能反应,不能直接判断法拉第反应过程中阳离子转移电子的数目。根据阳离子比容量测算,在胶体离子超级电容器系统中,还可能发生着 2 电子或者 3 电子法拉第氧化还原反应,对于设计高能量超级电容器来说,除了设计电极材料结构、尺寸,设计电极材料的法拉第反应也将成为一个新的研究方向。利用多价态金属阳离子的多电子氧化还原反应,赝电容器的能量密度将可以提高 2 倍或者 3 倍,从而解决超级电容器目前面临的关键问题。作为一种新型的超级电容器系统,胶体离子超级电容器直接从无机盐出发,在电极上原位得到电活性胶体,并形成独特的电极结构,使得该超级电容器同时具有高功率密度和高能量密度,有望发展成为下一代高性能超级电容器。

参 考 文 献

- [1] Chen K, Song S, Liu F, *et al.* Structural Design of Graphene for Electrochemical Energy Storage[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(17): 6230-6257.
- [2] XU Guorong, LI Yubing, DONG Wenhao, *et al.* Preparation of Mn₃O₄ Nanoparticles in Alkaline Solution and Their Application in Supercapacitor[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(6): 701-707 (in Chinese).
徐国荣, 李钰冰, 董文豪, 等. 碱性介质中制备纳米四氧化三锰及其超级电容特性[J]. *应用化学*, 2015, **32**(6): 701-707.
- [3] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(5): 1597-1614.
- [4] CHEN Kunfeng, XUE Dongfeng. Chemical Reaction and Crystallization Control on Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage[J]. *Sci China: Technol Sci*, 2015, **45**(1): 36-49 (in Chinese).
陈昆峰, 薛冬峰. 化学反应和结晶控制的电化学储能电极材料[J]. *中国科学: 技术科学*, 2015, **45**(1): 36-49.
- [5] HU Xiaozhou, WANG Jing, TANG Jing. Synthesis of Mixture Salt Activated Porous Carbon from Scaphium Scaphigerum and

- Its Performance as Super Capacitor Electrode Material[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(5):591-596 (in Chinese). 呼小洲,王静,唐靖. 混合盐活化胖大海基多孔炭的制备及超级电容器电极材料性能[J]. *应用化学*, 2015, **32**(5):591-596.
- [6] CHEN Kunfeng, YANG Yangyang, CHEN Xu, *et al.* Study of Transition Metal-Based Material for Electrochemical Energy Storage[J]. *J He'nan Univ (Nat Sci)*, 2014, **44**(4):398-415 (in Chinese). 陈昆峰,杨阳阳,陈旭,等. 过渡金属材料的电化学储能性能研究[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2014, **44**(4):398-415.
- [7] LIU Yaliu, YUAN Zhongzhi, LIU Liling. Preparation and Electrochemical Characteristics of Manganese Dioxide/graphene Composite Paper Electrode[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(7):843-848 (in Chinese). 刘亚柳,袁中直,刘俐伶. 二氧化锰/石墨烯纸电极的制备及其电化学性能[J]. *应用化学*, 2015, **32**(7):843-848.
- [8] Chen K F, Xue D F. Rare Earth and Transitional Metal Colloidal Supercapacitors[J]. *Sci China Technol Sci*, 2015, **58**:1768-1778.
- [9] Chen K F, Xue D F. Searching for Electrode Materials with High Electrochemical Reactivity[J]. *J Materiomics*, 2015, **1**(3):170-1787.
- [10] Lu Q, Chen J, Xiao J. Nanostructured Electrodes for High-Performance Pseudocapacitors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(7):1882-1889.
- [11] Chen K F, Xue D F. Ionic Supercapacitor Electrode Materials: A System-Level Design of Electrode and Electrolyte for Transforming Ions into Colloids[J]. *Colloid Interface Sci Commun*, 2014, **1**(1):39-42.
- [12] Chen X, Chen K F, Wang H, *et al.* Crystallization of Fe^{3+} in an Alkaline Aqueous Pseudocapacitor System[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, **16**(29):6707-6715.
- [13] Chen K F, Xue D F. Crystallization of Tin Chloride for Promising Pseudocapacitor Electrode[J]. *CrystEngComm*, 2014, **16**(21):4610-4618.
- [14] Chen K F, Xue D F. YbCl_3 Electrode in Alkaline Aqueous Electrolyte with High Pseudocapacitance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, **424**(1):84-89.
- [15] Chen K F, Xue D F. Formation of Electroactive Colloids *via In-Situ* Coprecipitation under Electric Field: Erbium Chloride Alkaline Aqueous Pseudocapacitor[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, **430**(1):265-271.
- [16] Chen K F, Xue D F. Water-Soluble Inorganic Salt with Ultrahigh Specific Capacitance: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ Can be Designed as Excellent Pseudocapacitor Electrode[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, **416**(1):172-176.
- [17] Chen K F, Xue D F, Komarneni S. Colloidal Pseudocapacitor: Nanoscale Aggregation of Mn Colloids from MnCl_2 under Alkaline Condition[J]. *J Power Sources*, 2015, **279**(1):365-371.
- [18] Chen K F, Yang Y, Li K, *et al.* CoCl_2 Designed as Excellent Pseudocapacitor Electrode Materials[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, **2**(3):440-444.
- [19] Chen X, Chen K F, Wang H, *et al.* Functionality of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Salts as Both Positive and Negative Pseudocapacitor Electrodes in Alkaline Aqueous Electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2014, **147**(1):216-224.
- [20] Chen X, Chen K F, Wang H, *et al.* A Colloidal Pseudocapacitor: Direct Use of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Electrode can Lead to a High Performance Alkaline Supercapacitor System[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, **444**(1):49-57.
- [21] Chen K F, Yin S, Xue D F. Binary A_xB_{1-x} Ionic Alkaline Pseudocapacitor System Involving Manganese, Iron, Cobalt, and Nickel: Formation of Electroactive Colloids *via In-Situ* Electric Field Assisted Coprecipitation[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(3):1161-1166.
- [22] Chen K F, Song S, Li K, *et al.* Water-Soluble Inorganic Salts with Ultrahigh Specific Capacitance: Crystallization Transformation Investigation of CuCl_2 Electrodes[J]. *CrystEngComm*, 2013, **15**(47):10367-10373.
- [23] Lu Z, Chang Z, Zhu W, *et al.* Beta-phased $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanowall Film with Reversible Capacitance Higher than Theoretical Faradic Capacitance[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(34):9651-9653.
- [24] Sathiya M, Rousse G, Ramesha K, *et al.* Reversible Anionic Redox Chemistry in High-Capacity Layered-Oxide Electrodes [J]. *Nat Mater*, 2013, **12**(9):827-835.
- [25] Simon P, Gogotsi Y. Materials for Electrochemical Capacitors[J]. *Nat Mater*, 2008, **7**(11):845-854.
- [26] Beidaghi M, Gogotsi Y. Capacitive Energy Storage in Micro-Scale Devices: Recent Advances in Design and Fabrication of Microsupercapacitors[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(3):867-884.
- [27] Aravindan V, Gnanaraj J, Lee Y, *et al.* Insertion-Type Electrodes for Nonaqueous Li-Ion Capacitors[J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(23):11619-11635.

Evaluation of Specific Capacitance of Colloidal Ionic Supercapacitor Systems

CHEN Kunfeng, XUE Dongfeng*

(*State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract Although they show high power density, supercapacitors often suffer from low energy density. As a new kind of supercapacitors, colloidal ion supercapacitors that include various transition metal cations and rare earth cations, such as Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , etc, show both high energy density and high power density. Proper evaluation of specific capacitance of colloidal ion supercapacitors can deepen our understanding of the electrochemical mechanism of electroactive cations in pseudocapacitive electrode materials. This review firstly outlines the basic concept of colloidal ion supercapacitors and *in situ* coprecipitation synthesis methods. Then the specific capacitance based on active cations (named cationic capacitance) is used to evaluate the performance of colloidal ion supercapacitors. We then calculate the specific capacitances on the basis of hydroxides and oxides (named hydroxide capacitance and oxide capacitance), which are traditional evaluation methods for supercapacitors. Compared with three kinds of specific capacitances, cationic capacitance can really reflect the intrinsic reaction mechanism of pseudocapacitive materials. It is expected that colloidal ion supercapacitors can overcome the technical bottleneck of the existing electrochemical energy storage devices and be the next-generation high-energy storage devices.

Keywords capacitance evaluation; colloid ionic supercapacitor; pseudocapacitance; Faradic reaction

Received 2015-08-25; Revised 2015-10-08; Accepted 2015-11-16

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51125009, No. 91434118), the the National Natural Science Foundation for Creative Research Group (No. 21221061), the External Cooperation Program of BIC, Chinese Academy of Sciences (No. 121522KYS820150009), the Hundred Talents Program of the Chinese Academy of Sciences

Corresponding author: XUE Dongfeng, professor; Tel: 0431-85262207; E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn; Research interests: crystal growth, electrochemical energy storage