

文章编号: 1007-8827(2017)02-0106-10

超级电容器电极材料与电解液的研究进展

焦 琛^{1,2}, 张卫珂¹, 苏方远², 杨宏艳^{1,2}, 刘瑞祥^{1,2}, 陈成猛²

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 中科院炭材料重点实验室, 山西 太原 030001)

摘 要: 超级电容器具有高功率密度、长循环寿命、良好的低温使用性能和安全性的优点,已经广泛应用到电子产品、能量回收和储能等领域。电极材料和电解液是决定超级电容器性能的两大关键因素,超级电容器常用的电极材料包括碳质材料(活性炭、碳纳米管、石墨烯、碳纤维、纳米洋葱碳等)、金属氧化物(金属氢氧化物)、导电聚合物及复合材料等;电解液主要有水系电解液、有机系电解液与离子液体。本文综述了超级电容器电极材料与电解液的研究现状,详细介绍了电极材料、电解液的性能及优缺点,并对新型电极材料和电解液的研究趋势提出展望。

关键词: 超级电容器; 电极材料; 电解液

中图分类号: TM53 **文献标识码:** A

收稿日期: 2016-12-30; 修回日期: 2017-3-31

基金项目: 山西省自然科学基金(2015021062)。

通讯作者: 张卫珂, 博士, 副教授. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn;

苏方远, 博士, 助理研究员. E-mail: sufangyuan@sxicc.ac.cn

Research progress on electrode materials and electrolytes for supercapacitors

JIAO Chen^{1,2}, ZHANG Wei-ke¹, SU Fang-yuan², YANG Hong-yan^{1,2},
LIU Rui-xiang^{1,2}, CHEN Cheng-meng²

(1. College of Environmental Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. CAS Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Supercapacitors have great potential applications for electronic devices, and energy recycling and storage areas owing to their high power density, long cycle life, high safety and excellent performance at low temperatures. The electrode materials and electrolytes are two key factors that influence their performance. The electrode materials used in supercapacitors include carbon materials such as activated carbons, carbon nanotubes, graphene, carbon nanofibers and carbon nano-onions, metal oxides, conductive polymers and their composites. The electrolytes are aqueous electrolytes, organic electrolytes or ionic liquids. Here research progress on the electrode materials and liquid electrolytes for supercapacitors is summarized, their advantages and disadvantages are analyzed, and new electrode materials and electrolytes are suggested.

Key words: Supercapacitor; Electrode materials; Electrolyte

Foundation item: Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (2015021062).

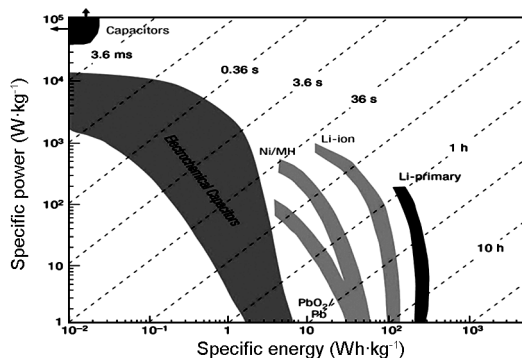
Corresponding author: ZHANG Wei-ke, Associate Professor. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn;

SU Fang-yuan, Assistant Researcher. E-mail: sufangyuan@sxicc.ac.cn

1 前言

超级电容器作为一种高效、清洁、可持续的能源设备,受到广泛关注。超级电容器具有功率密度高、低温性能好、使用寿命长和高安全性等优点^[1],能够广泛应用到电子产品及能量回收和存储领域。超级电容器与传统储能元件性能对比见图1^[2]。目前超级电容器主要分为三类:双电层超级电容器、赝电电容器及混合超级电容器。双电层超级电容器原理

是基于电极/电解液表面物理吸附与脱附,而赝电电容器是电极表面或体相发生可逆的化学吸附脱附或氧化还原反应。超级电容器主要结构包括电极活性材料、隔膜、电解液和集流体等。其中电极材料和电解液是超级电容器的主要组成部分,同时也是制约超级电容器性能的两大关键因素。本文就超级电容器电极材料和液态电解液的研究现状进行了总结和分析,并对其以后的发展进行展望。

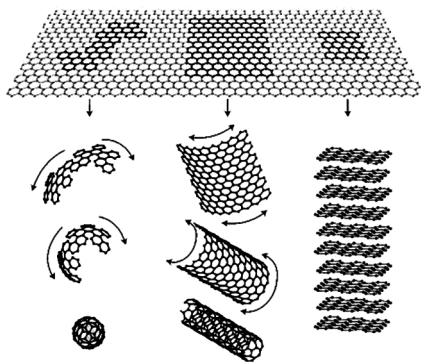
图1 常见储能元件性能参数比较^[2]Fig. 1 Performance of common energy storage elements^[2].

2 电极材料

电极材料性能直接决定了超级电容器输出性能的高低,现在常用的电极材料分为碳质材料、金属氧化物(金属氢氧化物)、导电聚合物及复合材料四类。

2.1 碳质材料

碳质材料由于具有大的比表面积,良好的电子导电性和高的化学稳定性^[3]等优点已被广泛应用到超级电容器。超级电容器常用的碳质材料主要有活性炭、碳纳米管、石墨烯、纳米洋葱碳等,常见碳质材料的形态见图2^[4]。

图2 常见碳质材料结构示意图^[4]Fig. 2 The structure of common carbon materials^[4].

活性炭是超级电容器应用最早的碳质材料,具有高比表面积、孔隙发达等优点。制备活性炭的原料丰富,而活性炭的性质取决于前驱体和特定的活化工艺,所制备活性炭的孔隙、比表面积、表面活性官能团等因素都会影响材料的电化学性能,其中高比表面积和发达的孔径结构是产生具有高比容量和快速电荷传递双电层结构的关键^[5]。Peng等^[6]利

用5种废茶叶,先经高温炭化再用KOH进行活化,所得的活性炭表现出典型的无定形炭特性,并具有比表面积为2 245~2 841 m²/g的多孔结构,所制成的活性炭做电极,用KOH水溶液做电解液,在电流密度为1 A/g时其最大比电容高达330 F/g,经2 000次循环后的电容变为初始电容的92%,循环性能好。郑冬芳等^[7]采用NaOH一步炭化-活化聚偏二氯乙烯(PVDC)简便制备出高比表面积、层次孔结构炭材料,其比表面达到2 815 m²/g,在6 mol/L KOH电解液中以0.05 A/g电流充放电测得的比电容高达376 F/g,电流密度增大到50 A/g时,比电容还保持在215 F/g;在有机电解液1 mol/L Et₄NBF₄/AN中的比电容也达到170 F/g(电流密度为0.05 A/g),电流密度增大到20 A/g时,比容量还保持在124 F/g。最近Teo等^[8]用大米壳合成活性炭,作为超级电容器电极表现出良好的电化学性能,850 ℃下制备活性炭在比表面积为2 696 m²/g时最大比电容为147 F/g,如图3所示。

碳纳米管自发现以来由于良好的导电性,大的比表面积被认为是理想的超级电容器电极材料,但碳纳米管作超级电容器电极材料所得比电容通常小于100 F/g,且存在充放电效率较低、自放电现象较严重以及易团聚等现象,不能较好地满足实际需要,因此需要对其进行表面活化及改性来增加其亲水性或结合金属氧化物制备复合材料。Huang等^[9]制备出二硫化钼与多壁碳纳米管(MoS₂/MWNTs)的复合材料,并将其用作超级电容器的电极材料,该复合材料与纯多壁碳纳米管和二硫化钼相比具有更优异的电化学性能,在1 A/g电流密度下的比电容为452.7 F/g,而纯MWCNT为69.2 F/g,纯MoS₂为149.6 F/g,此外循环测试显示1 000次循环后比电容的下降率仅为4.2%,循环性能稳定。

石墨烯具有最大的理论比表面积2 630 m²/g,是单壁碳纳米管的2倍,明显高于大多数炭黑和活性炭,同时具有导电导热性能优异和电子迁移率高等优点。石墨烯表面可以形成双电层,有利于电解液扩散,具有良好的电容性能。Wang等^[10]制备石墨烯并组装成超级电容器,其比电容可达205 F/g,能量密度和功率密度分别为28.5 Wh/kg和10 kW/kg,循环1 200次比电容变为原来的90%,说明石墨烯作电极材料具有较高的比电容、良好的功率性能和循环稳定性能。Chen等^[11]发现原始的G250的比电容为170.5 F/g,加热到1 000 ℃时比电容变为47.5 F/g,说明在较高的退火温度下,含

氧官能团逐渐减少,而含氧官能团的引入能够增加赝电容从而提高电容性能。Kong 等^[12]发现小尺寸的化学还原石墨烯氧含量更高,有更多的石墨烯边

缘,利于赝电容活性位点附着,比电容(192.1 F/g)大于普通的化学还原石墨烯(132.3 F/g)。

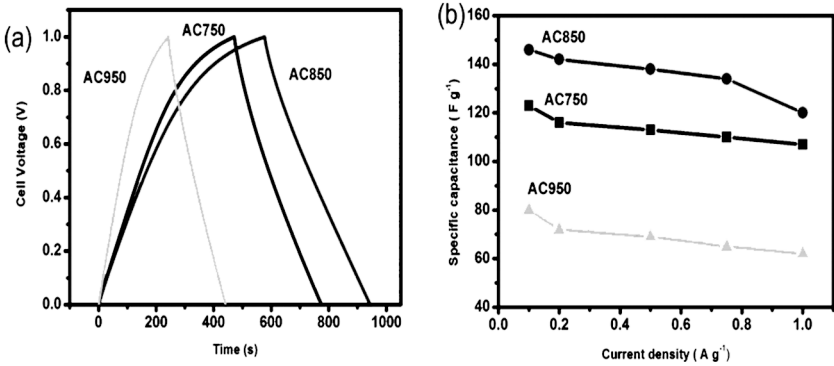


图 3 (a) 电流密度为 0.1 A/g 时 AC750, AC850, AC950 恒流充放电图, (b) AC750, AC850, AC950 循环性能^[8]

Fig. 3 (a) Charge discharge curves of AC750, AC850 and AC950 at a current density of 0.1 A/g and (b) plots of specific capacitance of AC750, AC850 and AC950 as a function of current density^[8].

炭纳米纤维化学性能稳定,大中小孔连接紧密,十分有利于电解液的传输和电荷的吸附,是优良的电极材料。Hsu 等^[13]制备炭纳米纤维,当聚丙烯腈/聚丙烯腈-丁二烯质量比为 9:1 时得到的炭纳米纤维比容量为 170.2 F/g。Ma 等^[14]利用电纺丝技术制备了微孔炭纳米纤维,当电流密度达到 0.2 A/g 时,在 6 mol/L KOH 水溶液中比电容达到了 256 F/g。

纳米洋葱碳(CNOs)作为研究最少的碳质纳米材料,由于其独特的 0 维结构、小的直径(<10 nm)、高导电率以及相对于一维纳米管和二维石墨烯而言易分散,在储能应用方面正受到越来越多的关注, CNOs 已被确认可作为电池负极材料、导电剂、超级

电容器电极材料、超级电容器高功率应用领域的活性材料和低温离子液体电解液活性材料并能表现出优异的性能,尤其是中空纳米洋葱碳较低的密度,较大的比表面积,稳定性能与良好的表面浸润性能在锂电池电极材料和超级电容器电极材料应用领域发挥重要作用。Gao 等^[15]研究发现 CNOs 以 2 mol/L 的 KNO₃ 为电解液,在 50 mV/s 的扫描速率、3 A/g 的电流密度条件下,比电容、功率密度和能量密度分别为 25.8 F/g、123 kW/kg 和 1.5 Wh/kg,通过 6 mol/L 的 KOH 溶液对 CNOs 进行活化处理能达到 122 F/g、153 kW/kg 和 8.5 Wh/kg,如图 4 所示。

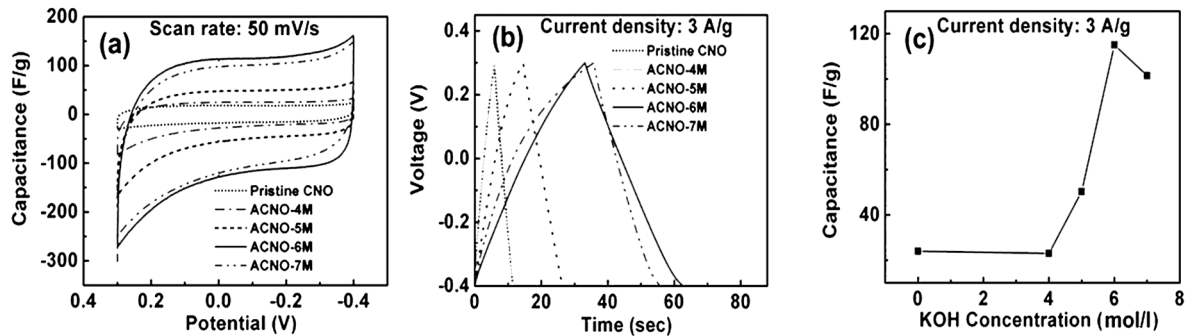


图 4 CNOs 在 2 mol/L KNO₃ 电解液的电化学性能: (a) 扫描速度为 50 mV/s 的循环伏安曲线; (b) 电流密度为 3 A/g 的恒电流充放电曲线; (c) 比容量随 KOH 浓度变化^[15]

Fig. 4 Electrochemical performance of CNOs in 2 mol/L KNO₃ electrolyte: (a) CV curves at a potential scan rate of 50 mV/s; (b) GCD curves at a current density of 3 A/g; (c) the capacitance as a function of the KOH concentration^[15].

目前市售超级电容器常用的碳质材料仍然主要以活性炭(日本可乐丽)为主,其他碳质材料还处于实验室研究阶段,研究重点在于制备具有更大比表面积、低电阻,具备一定形貌特征、孔隙结构和孔隙分布的碳质材料,同时研究与其他电极材料复合,整体提高超级电容器性能。

2.2 金属氧化物

金属氧化物由于具有高比电容、低电阻具有很高的容量,使其具有好的商业发展前景。 RuO_2 具有高比电容、循环寿命长、高电导率和良好的电化学可逆性以及其性能高效等特点被广泛应用, RuO_2 有多种形式如纳米针,纳米孔膜,纳米粒子。根据合成方法的不同, RuO_2 的性能存在差异,如 Hu 等^[16] 用模板法合成 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 比容量高达 1 300 F/g。而 Chang 等用溶胶-凝胶法合成含水 RuO_2 比电容仅为 390 F/g^[17]。氧化锰也常用于超级电容器做电极材料, Wang 等^[18] 制备 $\alpha\text{-MnO}_2$, 其表面积达到 284 m^2/g , 三维 MnO_2 电极比电容能够达到 200 F/g。然而 RuO_2 成本太高使其不能广泛应用,氧化锰性质高度依赖于晶体结构,而其结构种类繁多(如 α -, β -, γ -, α -, ξ - MnO_2)。氧化镍、氧化钴等也可应用于超级电容器, Kim 等^[19] 采用溶胶凝胶法制备花状纳米三维网状 NiO , 其具有较大的孔容,作为超级电容器电极材料性能良好,在电流密度为 0.5、1.0、2.0 和 5.0 A/g 时,其比电容分别为 480、381、333 和 252 F/g。Xia 采用水热法在泡沫镍上生长 Co_3O_4 纳米线阵列,当电流密度为 2 A/g 时,该电极材料比电容值为 754 F/g,当电流密度增大到 40 A/g 时,比电容值仍可达 610 F/g^[20]。近来研究趋势主要集中在探索其他过渡金属氧化物如 NiCo_2S_4 、 NiCo_2O_4 等, Pu 等研究发现 NiCo_2S_4 在 KOH 中电流密度为 1 A/g 时最大的比电容为 437 F/g^[21]。

2.3 导电聚合物

导电聚合物由于离子掺杂导致其物理结构发生变化,能够形成稳定的双电层超级电容器。导电聚合物作为超级电容器的电极材料,在聚合物中主要发生快速可逆的 n 型或 p 型掺杂或者去掺杂的氧化还原反应。导电聚合物具有储存能量大、廉价、易制备、质量轻和材料灵活性等优点,目前一般使用聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)和聚噻吩衍生物(PTh 衍生物)等聚合物作电极。聚苯胺有一些优越的特性,如高的电活性,好的掺杂效果,优越的稳定性,并且在酸性介质中比电容可达到 400 ~ 500 F/g。有报道称, Li 离子掺杂的聚苯胺作为阳

极,循环 5 000 次后比电容值的保留率为 70%。Ghennatian 等^[22] 用反向脉冲伏安法制备了自掺杂的聚苯胺碳纳米纤维,测得其比电容为 480 F/g。聚吡咯不会像聚噻吩衍生物一样发生 n 型掺杂,一般只是单阴离子掺杂并且作为阴极材料。Sharma 等^[23] 合成了聚吡咯膜,测得其比电容达到 400 F/g。由于其密度较高,聚吡咯的体积比电容一般比较高(400 ~ 500 F/cm^3)。总之,导电聚合物材料的制作成本低,制备工艺简单,与无机电池材料相比,具有更好的导电性以及更高的功率密度,但导电聚合物在充放电过程中将对应发生材料的膨胀或者收缩,且基于导电聚合物作为超级电容器电极材料的充放电机理,使得其循环稳定性不是很好。

2.4 复合材料

虽然金属氧化物和导电聚合物具有良好的电化学性能,但是存在电导率低的缺点,所以研究者将其与碳质材料进行复合,利用各组分之间的协同效应提高超级电容器的综合性能。现在常用的复合材料主要有:碳/金属氧化物复合材料、碳/导电聚合物复合材料、碳/金属氧化物/导电聚合物复合材料、金属氧化物/导电聚合物复合材料等。金属氧化物和导电聚合物材料组成的纳米复合材料能够解决电导率低的缺陷提高其导电性, Zhou 等^[24] 研究发现 CoO 复合 PPy 纳米线电极材料具有高的电容和良好的倍率性能,比容量高达 2 223 F/g,循环 2 000 次后比电容变为原来的 99.8%。Plonska-brzezinska 等^[25] 发现 CNOs-聚苯胺复合膜电化学电容(206.64 F/g)显著大于纯氧化 CNOs 膜(12.15 F/g)。Huq 等^[26] 将活性炭与碳纳米管复合制成超级电容器电极,经 11 000 次循环后,电容变为原来的 85%。王琴等^[27] 通过循环伏安法在多孔活性炭表面沉积了聚苯胺膜,聚苯胺/活性炭复合电极与活性炭电极相比具有更高的容量,与聚苯胺电极相比具有更好的循环稳定性,聚苯胺/活性炭复合电极的比电容为 587 F/g,而活性炭电极仅为 140 F/g,经 50 次充放电循环后聚苯胺电极比电容从 513 F/g 降至 334 F/g,而聚苯胺/活性炭复合电极从 415 F/g 下降为 385 F/g。Xie 等^[28] 将石墨烯与 Co_3O_4 复合,合成三维 Co_3O_4 -RGO 气凝胶,当电流密度达到 0.5 A/g 时,比容量达到 660 F/g。Xu 等^[29] 成功合成镍钴氧化物/石墨烯氧化物($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$)复合材料,并发现其比电容高且循环性能好,在 1 A/g 和 10 A/g 的比容量分别是 1 211.25 F/g, 687 F/g,如图 5 所示。

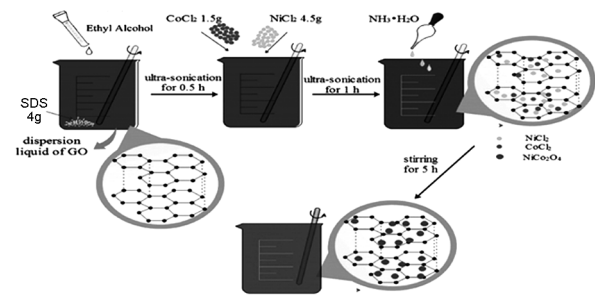


图 5 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 制备过程示意图^[29]

Fig. 5 Schematic illustration of preparation process of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}$ composite^[29].

3 电解液

电解液也是超级电容器的重要组成部分,超级电容器电解液主要分为三类:水系电解液、有机电解液、离子液体,如图 6 所示。超级电容器电解液要求

包括:工作电压窗口宽、电化学稳定性高、离子浓度高、溶剂化离子半径小、电阻率低、黏度低、低挥发性、毒性低、成本低、电解液纯度高。但到目前为止还没有一种完美的电解液能够满足现在需求,每种电解液都有自己的优点和缺点,各种电解液的对比见表 1。

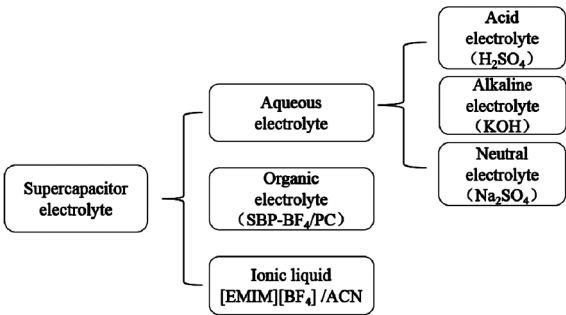


图 6 超级电容器电解液分类

Fig. 6 Classification of electrolytes for supercapacitors.

表 1 典型电解液性质对比

Table 1 Property comparison of typical electrolytes.

Electrolyte	ESPW (V)	σ (mS/cm)	η (cP)	Cost	Assembly gas	Toxicity	Advantages	Disadvantages
Aqueous electrolyte	≤ 1.2	high	low	low	air	low	high conductivity, large capacitance	low ESPW
Organic electrolyte	2.5-2.8	low	medium/high	medium/high	inert gas	medium/high	high ESPW, almost non corrosive	large electrolyte ions, low conductivity, high demand for external environment
Ionic liquid	2-6	very low	high	very high	inert gas	low	almost no vapor pressure, high thermal stability and chemical stability, wide ESPW, etc.	high viscosity, high demand for external environment

Note: ESPW, electrochemical stable potential window; σ , ionic conductivity at 20 °C; η , viscosity at 20 °C.

3.1 水系电解液

水系电解液(如硫酸、KOH、 Na_2SO_4 和 NH_4Cl 水溶液等)具有离子浓度高、离子半径小、内阻低的优点。水系电解液具有高导电率(例如浓度为1 mol/L的 H_2SO_4 在25 °C时电导率为0.8 S/cm),至少高于其他电解液一个数量级^[30],这能够有效降低等效串联电阻,更好的进行功率输出。此外水系电解液的制备和组装过程不需要严格控制条件,操作简单(有机电解液和离子液体通常需要在真空手套箱中进行操作避免引入水分、氧气造成影响)。

然而水系电解液存在一个严重缺陷-工作电压窗口低(一般小于1.2 V),很难提高能量密度和功率密度,制约水系电解液的发展和推广。

水系电解液分为酸性电解液、碱性电解液和中性电解液三类。硫酸是最常用的酸性电解液,具有非常高的离子电导率(1 mol/L的 H_2SO_4 在25 °C下为0.8 S/cm),电导率的强弱还与硫酸浓度有关。文献报道水系电解液的比电容在100 ~ 300 F/g之间^[31,32],高于有机电解液。研究发现使用 H_2SO_4 作电解液时超级电容器的比电容高于中性电解液^[33]。

与中性电解液相比由于 H_2SO_4 具有较高的离子电导率,使用 H_2SO_4 的超级电容器的等效串联电阻低于中性电解液^[32]。研究发现即使使用相同的电极材料, H_2SO_4 体系超级电容器比电容高于有机电解液体系。但是硫酸具有强腐蚀性,容易腐蚀电极材料和壳体,如果泄露腐蚀性加剧,超级电容器性能变差不能很好使用。在各种碱性电解液中 KOH 由于其高离子电导率(6 mol/L 在 25 °C 下最大为 0.6 S/cm)被广泛使用,NaOH、LiOH 水溶液也可做为超级电容器的电解液,然而碱性电解液易泄漏,Sun 等^[34] 研究发现使用小分子凝胶化合物在 KOH 水溶液中自组装形成的凝胶电解质的超级电容器循环 150 次后比电容高达 158.8 mAh/g,相同条件下使用 6 mol/L KOH 溶液的超级电容器比电容为 156.6 mAh/g,解决泄露问题的同时还具有优良的化学性质。碱性电解液(KOH)超级电容器比电容和能量密度与 H_2SO_4 电解液相近。中性电解液的腐蚀性弱,主要以钠盐、钾盐和锂盐为主, Na_2SO_4 是最常用的中性电解液,Zhao 等^[35] 利用氮气和氧气掺杂炭纳米纤维作电极以 1 mol/L Na_2SO_4 作电解液时工作电压高达 1.8 V,能量密度为 29.1 Wh/kg,功率密度为 450 W/kg。通过比较研究发现中性电解液超级电容器的比电容低于 H_2SO_4 电解液或 KOH 电解液^[33],然而中性电解液操作电压要高于酸性和碱性电解液,Demarconnay 等^[36] 以 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液为电解液,以活性炭为正负极,制备的超级电容器的分解电压能够达到 1.6 V,明显高于 H_2SO_4 电解液以及 KOH 电解液。

总体而言,水系电解液分解电压低(水的理论分解电压是 1.23 V)且酸性和碱性电解质具有腐蚀性,封装较困难,对电容器的制备工艺要求较高,但水系电解液具有环保无毒、低成本和高电导率等优点,因此在未来仍拥有一定的应用前景。

3.2 有机电解液

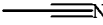
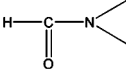
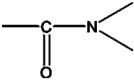
尽管超级电容器大多采用水系电解液进行学术研究,但占据商业市场主导地位的是有机电解液(工作电压在 2.5 ~ 2.8 V)。操作电压的增加可以明显改善超级电容器的能量和功率密度,使其性能显著提高。此外有机电解液可以使用比重较小的材料(Al)做集流体,可提高能量密度。目前商业常用的有机电解液是将导电盐(四氟硼酸四乙基铵盐、四氟硼酸三乙基甲基铵盐等)溶入有机溶剂(乙腈、聚碳酸酯等)制成。与水系电解液相比,超级电容器使用有机电解液时比电容低,成本高,溶液的导电

性差以及存在可燃性、挥发性和毒性相关的安全问题等。此外超级电容器使用有机电解液需要在真空条件下操作,防止水、 O_2 等杂质对其影响。

有机电解液通常由有机溶剂、电解质盐和添加剂组成。乙腈(AN)和碳酸丙烯酯(PC)是有机电解液最常用的溶剂。与其他有机溶剂相比乙腈能溶解大量的盐,但存在毒性污染环境,应用受到限制(在日本禁止使用乙腈作有机溶剂)。碳酸丙烯酯(PC)电位窗口宽、导电性好、温度适应范围广且环境友好被广泛使用。除此之外 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、环丁砜(SL)、γ-丁内酯(GBL)、碳酸乙烯酯(EC)也常作有机溶剂。超级电容器常见有机溶剂的性能参数见表 2^[37-40]。然而单一溶剂的有机电解液黏度较大,导电性低,电阻大于水系电解液,Galin'ski 等^[30] 发现浓度为 1 mol/L 的 $\text{TEA-BF}_4/\text{ACN}$ 电解液离子电导率是 0.06 S/m,明显低于质量分数 30% 的 H_2SO_4 电解液(0.73 S/cm),因此降低有机电解液黏度提高导电性成为后续研究重点。Yu 等^[41] 研究发现单个 PC 溶剂体系电解液的黏度大,当添加低黏度溶剂碳酸二甲酯(DMC)时,二元溶剂体系电解液的黏度明显降低,导电性增加。EC 具有高介电常数和较高的黏度,被添加到二元体系中获得三元溶剂电解液的导电性最高,黏度较高,满足高工作电压的需求。Shi 等^[42] 发现在较宽的温度范围内三元溶剂体系(PC+DMC+EC)电导率最高,其次是二元体系和单一溶剂体系,如图 7 所示,这为降低有机电解液的黏度提供思路。电解质盐种类繁多,季铵盐应用广泛,常见的季铵盐包括链状和环状两类,链状季铵盐主要包括四氟硼酸四乙基铵盐(TEA-BF_4)、四氟硼酸三乙基甲基铵盐(TEMA-BF_4)等,四氟硼酸双吡咯烷螺环季铵盐(SBP-BF_4)是常见的环状季铵盐。Ue 等^[38] 研究发现浓度为 0.65 mol/L 的 $\text{TEMA-BF}_4/\text{PC}$ 电解液的电导率为 10.68 mS/cm,高于同浓度下 $\text{TEA-BF}_4/\text{PC}$ 电解液的 10.55 mS/cm。由于分子对称性低 TEMA-BF_4 在溶液中的溶解度高于 TEA-BF_4 。 TEMA-BF_4 离子半径与质量相近,形成的双电层对称性好, MeEt_3N^+ 与 Et_4N^+ 相比具有更多的正电荷和较强的极化率,溶解度更高,使得 $\text{TEMA-BF}_4/\text{PC}$ 的比容量要高于 $\text{TEA-BF}_4/\text{PC}$ 。Lai 等^[43] 将四乙基铵盐与含硼阴离子双氟草酸硼酸根配对得到电解质盐,1.6 mol/L PC 电解液体系,电导率可达 14.46 mS/cm。以 1 A/g 的电流在 0 ~ 2.5 V 充放电,比电容为 21.4 F/g,高于同等条件下 1 mol/L

表 2 常见有机溶剂的物理和电化学常数^[37-40]

Table 2 Physical and electrochemical properties of common organic solvents^[37-40].

Solvents	Molecular structure	ϵ_r	η (cp)	mp (°C)	bp (°C)	σ (mS/cm)	Ered (V vs. SCE)	Eox (V vs. SCE)
Propylene carbonate (PC)		65	2.5	-49	242	10.6	-3.0	3.6
Acetonitrile (AN)		36	0.3	-49	82	49.6	-2.8	3.3
γ -Butyrolactone (GBL)		42	1.7	-44	204	14.3	-3.0	5.2
N,N-Dimethylformamide (DMF)		37	0.8	-61	153	22.8	-3.0	1.6
N-Methylpyrrolidone (NMP)		32	1.7	-24	202	8.9	-3.0	1.6
N,N-Dimethylacetamide (DMA)		38	0.9	-20	166	15.7		
γ -Valerolactone (GVL)		34	2.0	-31	208	10.3	-3.0	5.2

Note: ϵ_r , relative permittivity; η , viscosity; mp, melting point; bp, boiling point; σ , ionic conductivity; Ered, limiting reduction potential; Eox, limiting oxidation potential (glassy carbon electrode was used as a working electrode to measure the Ered and Eox); using organic solvents containing 0.65 mol/L TEA-BF₄, 25 °C.

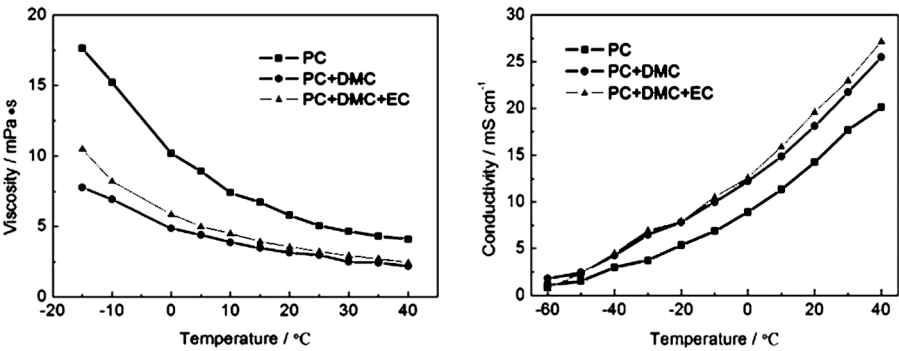


图 7 黏度、导电率随温度变化曲线^[42]

Fig. 7 Curves of viscosity and conductivity changing with temperature^[42].

TEA-BF₄/PC 电解液体系的 19.6 F/g。四氟硼酸双吡咯烷螺环季铵盐 (SBP-BF₄) 因具有螺环分子结构,分子尺寸小,电化学性能稳定,可在有机溶剂中获得更高的浓度和更稳定的电化学性能。Zhou 等^[44]发现 SBP-BF₄/AN 电阻小于 TEMA-BF₄/AN,原因是 SBP-BF₄/AN 的离子迁移率和电导率优于

TEMA-BF₄/AN;与此同时 SBP-BF₄/AN 的界面电阻也小于 TEMA-BF₄/AN,可能是因为 SBP-BF₄/AN 流动性较高,具有更好的分离能力和较小的阳离子粒径,这有助于离子进入活性炭的孔结构中,减小界面电阻。Nono 等^[45]研究发现以微孔活性炭为电极,在 0 ~ 2.7 V 进行循环伏安扫描,SBP-BF₄/PC

的比容量略高于 TEA-BF₄/PC。除了季铵盐外有机电解液常用的电解质盐还有金属阳离子电解质盐、含硫阳离子电解质盐等, Yu 等^[46]用活性炭做电极、LiClO₄/乙腈(AN)作电解液,用 0.5 A/g 的电流在 -1.25 ~ 1.25 V 充放电,超级电容器比能量可达 54.46 Wh/kg。Orita 等^[47]合成含硫阳离子,并与 BF₄⁻组合成电解质盐,研究发现比容量和内阻性能均优于 TEMA-BF₄/PC 体系,但是含硫有机盐的电化学稳定性差,循环寿命较短。

3.3 离子液体

离子液体(ILs,也称为低温或室温熔融盐)完全由离子(阳离子和阴离子)组成且熔点低于 100 ℃。ILs 通常由不对称的有机阳离子和有机或无机阴离子组成,特殊的阴阳离子组合能够降低熔点。ILs 由于独特的结构和性能现在广泛应用到超级电容器中,通常情况下 ILs 具有电化学性能稳定、热稳定性好、无挥发、不易燃、工作电压窗口宽(2~6 V)等优点。Lewandowski 等^[48]用活性炭布作超级电容器电极研究发现:电解液为离子液体时,工作电位高达 3.5 V,有机电解液(AN、PC)为 3 V,水系电解液仅为 1 V,说明离子液体的工作电位窗口最大。Liu 等^[49]用石墨烯作为超级电容器的电极材料,选用 EMIMBF₄ 离子液体作电解液,其工作电压可达 4.5 V,显著高于水系电解液的 1.2 V,在 1 A/g 电流密度下能量密度为 85.6 Wh/kg。阴阳离子自由组合导致离子液体的种类繁多,且能基本满足超级电容器工作电压、温度范围、等效串联电阻与离子电导率等要求。但是到目前为止应用到超级电容器中的离子液体种类较少,仅限于咪唑鎓盐、吡咯烷鎓(盐)、氨基盐、磷阳离子等,阴离子主要有 BF₄⁻、PF₆⁻、二氟胺等。然而 ILs 高黏度、离子电导率低和成本高等缺陷限制其实际应用。研究发现离子液体的电导率为 10 mS/cm^[30],低于水系电解液。Rennie 等^[50]将含有醚键与不含醚键的一系列离子液体作对比,发现含有醚键的离子液体黏度和熔点更低,用于超级电容器电解液时,在相同测试条件下,含有醚键的离子液体的比电容是不含醚键的两倍,说明引入氧原子能够改善其性能。

4 总结与展望

通过对目前电极材料和电解液领域的研究进展分析,超级电容器研究领域的发展趋势主要集中在以下几个方面:

电极材料方面:(1)高的比表面积;(2)合适孔结构、孔隙大小及分布,促进离子的扩散;(3)低电阻复合材料:将碳质材料、金属氧化物、导电聚合物等材料以复合、掺杂等方式制备复合材料,提高材料电导率;(4)具有与电解液良好相容的表面化学结构,改善超级电容器的循环寿命。

电解液方面:(1)提高电化学工作窗口进而提高能量密度;(2)提高电解液的纯度,减少杂质对工作电压窗口和循环寿命的影响;(3)研究制备低黏度高离子导电率电解液降低等效串联电阻,提高功率密度;(4)研究制备新型的电解质盐,降低阴阳离子水化半径的大小,充分利用材料比表面。

同时,为了提高电容器的性能,除了单从电极材料和电解液两方面考虑之外,还应该注重改善电极材料和电解液之间的匹配性研究,从电极材料孔结构、表面化学与电解液离子尺寸、盐及溶剂的化学反应性的相关性出发寻找最优的组合方式,并且探讨使用不同电极材料和电解液时超级电容器适宜组装工艺和方式。

参考文献

- [1] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] Li Y F, Liu Y Z, Zhang W K, et al. Green synthesis of reduced graphene oxide paper using Zn powder for supercapacitors[J]. Materials Letters, 2015, 157: 273-276.
- [4] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(3): 183-191.
- [5] Raymundo-Pinero E, Azais P, Cacciaguerra T, et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation[J]. Carbon, 2005, 43(4): 786-795.
- [6] Peng C, Yan X B, Wang R T, et al. Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes[J]. Electrochim Acta, 2013, 87(1): 401-408.
- [7] 郑冬芳,贾梦秋,徐斌,等.高性能超级电容器用高比表面积层次孔结构炭材料的简便制备[J].新型炭材料,2013,28(2): 151-155.
(ZHENG Dong-fang, JIA Meng-qiu, XU Bin, et al. The simple preparation of a hierarchical porous carbon with high surface area for high performance supercapacitors[J]. New Carbon Materials, 2013, 28(2): 151-155.)
- [8] Teo E Y L, Muniandy L, Ng E P, et al. High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode[J]. Electrochim Acta, 2016, 192: 110-119.

- [9] Huang K J, Wang L, Zhang J Z, et al. One-step preparation of layered molybdenum disulfide/multi-walled carbon nanotube composites for enhanced performance supercapacitor[J]. *Energy*, 2014, 67(1): 234-240.
- [10] Wang Y, Shi Z Q, Huang Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(30): 13103-13107.
- [11] Chen C M, Zhang Q, Yang M G, et al. Structural evolution during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors[J]. *Carbon*, 2012, 50(10): 3572-3584.
- [12] Kong Q Q, Chen C M, Zhang Q, et al. Small particles of chemically-reduced graphene with improved electrochemical capacity[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(30): 15496-15504.
- [13] Hsu Y H, Lai C C, Ho C L, et al. Preparation of interconnected carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 127(1): 369-376.
- [14] Ma C, Song Y, Shi J L, et al. Preparation and one-step activation of microporous carbon nanofibers for use as supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2013, 51(1): 290-300.
- [15] Gao Y, Zhou Y S, Qian M, et al. Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes[J]. *Carbon*, 2013, 51(1): 52-58.
- [16] Hu C C, Chang K S, Lin M C, et al. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors[J]. *Nano Lett*, 2006, 6(12): 2690-2695.
- [17] Chang K H, Hu C C, Chou C Y. Textural and pseudocapacitive characteristics of sol-gel derived RuO₂·xH₂O: Hydrothermal annealing vs. annealing in air[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(3): 978-983.
- [18] Wang Y T, Lu A H, Zhang H L, et al. Synthesis of nanostructured mesoporous manganese oxides with three-dimensional frameworks and their application in supercapacitors[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(13): 5413-5421.
- [19] Kim S I, Lee J S, Ahn H J, et al. Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(5): 1596-1603.
- [20] Xia X, Tu J, Zhang Y, et al. Freestanding Co₃O₄ nanowire array for high performance supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(5): 1835-1841.
- [21] Pu J, Cui F, Chu S, et al. Preparation and electrochemical characterization of hollow hexagonal NiCo₂S₄ nanoplates as pseudocapacitor materials[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(4): 809-815.
- [22] Ghennatian H R, Mousavi M F, Kazemi S H, et al. Electrochemical investigations of self-doped polyaniline nanofibers as a new electroactive material for high performance redox supercapacitor[J]. *Syn Metals*, 2009, 159(17-18): 1717-1722.
- [23] Sharma R K, Rastogi A C, Desu S B. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor[J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10(2): 268-272.
- [24] Zhou C, Zhang Y, Li Y, et al. Construction of high-capacitance 3D CoO@ polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(5): 2078-2085.
- [25] Plonska-Brzezinska M E, Julita M, Barbara P, et al. Preparation and characterization of composites that contain small carbon nano-onions and conducting polyaniline[J]. *Chem Eur J*, 2012, 18(9): 2600-2608.
- [26] Huq M M, Hsieh C T, Ho C Y. Preparation of carbon nanotube-activated carbon hybrid electrodes by electrophoretic deposition for supercapacitor applications[J]. *Diam Relat Mater*, 2015, 62: 58-64.
- [27] 王 琴, 李建玲, 高 飞, 等. 超级电容器用聚苯胺/活性炭复合电极的研究[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(3): 275-280. (WANG Qin, LI Jian-Ling, GAO Fei, et al. Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors[J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(3): 275-280.)
- [28] Xie L J, Su F Y, Xie L F, et al. Self-assembled 3D graphene-based aerogel with Co₃O₄ nanoparticles as high-performance asymmetric supercapacitor electrode[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(17): 2917-2926.
- [29] Xu Y, Wang L, Cao P, et al. Mesoporous composite nickel cobalt oxide/graphene oxide synthesized via a template-assistant co-precipitation route as electrode material for supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2016, 306: 742-752.
- [30] Galin'ski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(26): 5567-5580.
- [31] Jin Z, Yan X D, Yu Y H, et al. Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(30): 11706-11715.
- [32] Jimenez-Cordero D, Heras F, Gilarranz M, et al. Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes[J]. *Carbon*, 2014, 71(7): 127-138.
- [33] Torchala K, Kierzek K, Machnikowski J. Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 86(4): 260-267.
- [34] Sun S J, Song J, Shan Z Q, et al. Electrochemical properties of a low molecular weight gel electrolyte for supercapacitor[J]. *J Electroanal Chem*, 2012, 676(1): 1-5.
- [35] Zhao L, Qiu Y, Yu J, et al. Carbon nanofibers with radially grown graphene sheets derived from electrospinning for aqueous supercapacitors with high working voltage and energy density[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 4902-4909.
- [36] Demarconnay L, Raymundo-Piñero E, Béguin F. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution[J]. *Electrochem Commun*, 2012, 12(10): 1275-1278.
- [37] *Catalog Handbook of Fine Chemicals*[M]. Aldrich Chemical Company, Gillingham, Kent, 1993.
- [38] Ue M, Ida K, Mori S. Electrochemical properties of organic

- liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141 (11): 2989-2996.
- [39] Coetzee J E. Commission on Electroanalytical Chemistry International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities [M]. Pergamon Press, New York, 1982.
- [40] Barthel J, Gores H J, Schmeer G et al. Nonaqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology [M]. Springer, Berlin, Heidelberg, 1983.
- [41] Yu X W, Wang J, Wang C L, et al. A novel electrolyte used in high working voltage application for electrical double-layer capacitor using spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate in mixtures solvents [J]. Electrochim Acta, 2015, 182: 1166-1174.
- [42] Shi Z, Yu X W, Wang J, et al. Excellent low temperature performance electrolyte of spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate by tunable mixtures solvents for electric double layer capacitor [J]. Electrochim Acta, 2015, 174: 215-220.
- [43] Lai Y Q, Chen X, Zhang Z, et al. Tetraethylammonium difluoro (oxalato) borate as electrolyte salt for electrochemical double-layer capacitors [J]. Electrochim Acta, 2011, 56(18): 6426-6430.
- [44] Zhou H M, Sun W J, Li J. Preparation of spiro-type quaternary ammonium salt via economical and efficient synthetic route as electrolyte for electric double-layer capacitor [J]. J Cent South Univ, 2015, 22(7): 2435-2439.
- [45] Nono Y, Kouzu M, Takei K, et al. EDLC performance of various activated carbons in spiro-type quaternary ammonium salt electrolyte solutions [J]. Electrochemistry, 2010, 78(5): 336-338.
- [46] Yu H, Wu J, Fan L, et al. An efficient redox-mediated organic electrolyte for high-energy supercapacitor [J]. J Power Sources, 2014, 248(4): 1123-1126.
- [47] Orita A, Kamijima K, Yoshida M, et al. Application of sulfonium-, thiophenium-, and thioxonium-based salts as electric double-layer capacitor electrolytes [J]. J Power Sources, 2010, 195(19): 6970-6976.
- [48] Lewandowski A, Olejniczak A, Galinski M, et al. Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes [J]. J Power Sources, 2010, 195(17): 5814-5819.
- [49] Liu C, Yu Z, Neff D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density [J]. Nano Lett, 2010, 10(12): 4863-4868.
- [50] Rennie A J, Sanchezramirez N, Torresi R M, et al. Ether-bondcontaining ionic liquids as supercapacitor electrolytes [J]. J Phys Chem Lett, 2013, 4(17): 2970-2974.

欢迎使用《新型炭材料》网上平台

网址: <http://xxtcl.sxicc.ac.cn>

阅读《新型炭材料》各期文章,了解期刊最新动态,请登陆期刊网上平台。给《新型炭材料》的投稿、审稿全面在网上平台进行,请您认真阅读使用帮助后在线进行注册投稿,审稿专家收到送审 E-mail 提示后在线登陆审稿,谢谢合作。鼓励英文来稿,同等水平下英文文章优先发表。(最好使用普通 IE 内核浏览器进行在线投稿,如使用 Chrome、傲游 3、360 极速版、IE10 等浏览器可能会出现异常情况。)

如有问题请咨询编辑部, Tel: 0351-2025254, E-mail: tcl@sxicc.ac.cn

《新型炭材料》编辑部