胶体超级电容电池

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

* E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-08-10; 接受日期: 2018-10-25; 网络版发表日期: 2018-12-13

国家自然科学基金(批准号: 21601176, 21521092)、吉林省科技发展计划(编号: 20160520002JH)和吉林省青年人才托举工程(编号: 181901)资助项目

摘要 兼具高功率密度与高能量密度的储电技术是电化学储能领域的终极目标, 寻找新型储电体系成为实现这一目标的重要策略. 超级电容电池融合二次电池和超级电容器的优势, 实现高功率密度和高能量密度在同一时空的统一. 作为关键电极材料, 超级电容电池型电极材料具有快速的电子和离子传输通道, 在热力学、动力学允许条件下实现最大化利用氧化还原活性阳离子. 目前开发的胶体离子超级电容电池能量密度可以达到350 Wh/kg, 功率密度达到2 kW/kg. 超级电容电池储电设备特别适合应用于脉冲电源、电磁弹射、能量回收、启停电源等领域.

关键词 电化学储能, 电极材料, 超级电容器, 电池, 胶体

1 引言

世界经济的现代化离不开化石能源的广泛投入应用, 化石资源的日渐紧张、环境污染等问题要求可再生新能源及先进储能技术的发展^[1]. 电力的发明和应用掀起了第二次科技革命和工业化高潮. 而电能的使用, 使电能的需求日趋紧张. 节约电能、提高能源的利用率是重要的解决方法, 关键在于先进的能源存储与能源管理技术的发展. 从1801年意大利科学家伏打发明伏打堆开始, 电池及储电设备已经发展了200多年(图1), 从早期的好奇心驱使到现在的社会、环境需求驱使, 电能的可控利用彻底改变了人们的生活方式, 移动电子设备、电动交通工具、电动工具等

使我们的生活更方便、快捷. 20世纪90年代以来, 随着电动汽车、高能脉冲电源等的发展, 人们对储电设备提出了更高的需求: 充电速度更快和用电时间更长, 即具有高的能量密度和功率密度^[2]. 可充电电池具有能量密度大的优点, 如铅酸电池(40~45 Wh/kg)、镍氢电池(65 Wh/kg)、锂离子电池(100~240 Wh/kg)等, 但功率密度普遍较小^[3,4]. 超级电容器具有高的功率密度, 包括双电层型(EDLC)和赝电容型. 双电层型超级电容器是利用电极/电解液界面电荷分离所形成的双电层实现储能, 而赝电容型超级电容器借助电极表面快速的氧化还原反应所产生的法拉第“准电容”来实现能量储存^[5]. 双电层型超级电容器能量密度较小, 如美国Maxwell超级电容器产品能量密度为6 Wh/kg(功率

引用格式: 陈昆峰, 薛冬峰. 胶体超级电容电池. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 175–181

Chen K F, Xue D F. Colloidal supercapattery (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 175–181, doi: 10.1360/N092018-00269

密度为12 kW/kg和15.485 kW/L), 美国CORNING公司超级电容器产品能量密度为9 Wh/kg(功率密度为7 kW/kg和9 kW/L), 韩国NESSCAP公司超级电容器产品能量密度为10 Wh/kg(功率密度为10 kW/kg和12 kW/L).

之间存在动力学不匹配的问题。中国科学院兰州化学物理研究所研究人员开发的高比表面积多孔炭正极//3D氮化钒/石墨烯复合负极锂离子电容器工作电位窗口可达4 V, 能量密度高达162 Wh/kg^[12]。在新型钠离子混合电容器方面, 合成了结构稳固并兼具快速动力学特征的TiO₂/C纳米复合负极材料和具有高比表面积的3D分级纳米多孔碳正极, 在NaClO₄/EC-PC有机电解液体系, 功率密度为25 kW/kg时能量密度达到142.7 Wh/kg^[13]。通过利用3D框架碳阳极和纳米多孔碳阴极构筑了高能量功率密度和长寿命钠离子混合电容器^[14]。

除了设计新的储电体系, 为了实现储电器件同时具有高的能量密度和功率密度, 最新的研究也集中寻找嵌入型电极材料^[15~18], 纳米化、复合化电极材料等^[18], 例如石墨烯, VN, Nb₂O₅, MoO₃, MOF等材料被发现具有高功率充放电性能^[19~22]. 美国宾州大学和德雷赛尔大学的研究者报道了一种200 μm厚的MXene垂直排列的超级电容器, 在扫描速度为2 V/s条件下容量可以达到200 F/g^[23]. 法国图卢兹第三大学和美国德雷赛尔大学的研究者开发的Ti₃C₂T_x MXene膜超级电容器展示出超高的充电速率, 在扫描速度为10 V/s条件下容量可以达到210 F/g, 同时MXene水凝胶超级电容器的体积容量达到1500 F/cm³^[24]. 加州大学洛杉矶分校的研究人员在设计了一种三维多孔石墨烯/Nb₂O₅复合物电极结构, 不但可以提高电极的负载量, 保证能量密度, 还能够实现高倍率能量储存. 在负载量为11 mg/cm²条件下, 比容量可以达到182 mAh/g (0.2 A/g)和139 mAh/g (20 A/g)^[25]. 中国科学院上海硅

酸盐研究所的科研人员合成了一种有序介孔少层碳的新型材料, 比容量高达855 F/g, 所研制的水溶液对称器件能量密度为41 Wh/kg, 功率密度达到26 kW/kg^[26]. 2017年报道了将具有巨大比表面积的导电MOF材料应用于超级电容器, 展现出高的面积比电容, 这一工作开拓了超级电容器材料的选择范围^[27,28]. 2018年剑桥大学研究团队证明微米级的铌钨氧化物材料($\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$)具有高速的充放电性能, 这一成果打破了通过构造纳米结构材料来优化离子扩散速率的传统方法, 只要具有合适的晶格结构, 材料的尺寸、形貌、多孔性均不影响其高速充放电性质, 为制备高功率密度和高能量密度电池提供了新的策略^[29]. 目前研发主要集中在识别合适的目标材料、新材料体系制备与基于应用的器件开发.

无论赝电容型超级电容器、混合电容器, 还是电池等至少有一个电极通过发生氧化还原反应来储存电能. 在高功率放电条件下, 基于阳离子氧化还原化学的赝电容和电池型材料, 其阳离子的利用率仍然不能达到100%, 因此能量密度较小. 这主要因为目前的设计没有从本质上改变电化学储能反应的热力学和动力学条件, 没有实现电极材料动力学和热力学的匹配^[30,31]. 为了实现兼具高功率密度和高能量密度的储电技术, 研究人员设计了高能量密度的混合电容器和高功率型电池, 促进了这一领域的发展. 电化学储电体系已经发展200多年, 为了能够实现储电体系的跨越式发展, 需要更加创新、颠覆的材料体系、器件系统.

2 胶体超级电容电池定义

2013年中国科学院长春应化所薛冬峰研究员团队提出利用胶体材料体系来构筑兼具高功率密度和高能量密度的储电体系^[32,33]. 介于溶液离子和晶态材料之间的胶体材料体系摆脱晶态材料中的阳离子扩散限制和低的阳离子利用率低等缺点, 实现电极材料动力学和热力学的匹配. 胶体电极将离子簇、离子和纳米材料等多尺度物质整合成一个胶体体系, 并包含静电、范德瓦尔斯力和化学键等多种相互作用, 从而形成许多氧化还原反应活性位点, 达到高功率高能量储电目的^[30]. 2018年该团队通过提高单个氧化还原阳离子的利用率, 得到能量密度为300 Wh/kg(基于活性材料, 功率密度2 kW/kg)的超级电容电池^[34].

胶体超级电容电池兼具电池和超级电容器优点的新型储电器件, 其能量密度>100 Wh/kg, 功率密度>1 kW/kg, 充电速率>1 A/g, 正负极材料都是超级电容电池型材料(图2), 可实现高充放电速率下的电极材料100%利用, 达到理论储电极限^[35-37]. 不同于混合电容器, 一个电极是电池材料, 另一个电极是电容材料, 超级电容电池型材料的主要特征包括具有快速离子扩散通道, 阳离子扩散快速和阳离子利用率高, 电化学氧化还原反应可以在短时间内最大程度进行. 胶体电极是由多价态氧化还原阳离子(如 Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , V^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 等)和电解质经过活化耦合原位在电极上形成的无定形M-OH- H_2O 簇、离子氛、氢氧化

图2 (网络版彩图)超级电容电池特征(a)及电极材料结构(b)

物等的混合物^[31,37]。由于具有较高反应活性以及较多的氧化还原反应活性位点, 这些胶体材料可以发生多电子氧化还原反应, 从而实现超高的能量密度。

3 胶体超级电容电池电极材料及电极特点

在电极材料设计及电极结构设计方面, 超级电容电池型电极材料必须具有快速的电子、离子传输通道, 保证电化学反应快速进行。电池型电极材料由于致密的晶体结构限制, 电化学反应受离子扩散的影响, 充放电速度慢。电容型电极材料具有高的比表面积, 表面氧化还原反应速度快, 因此充电速度快。超级电容电池型电极材料介于溶液离子和晶态材料之间的材料体系, 克服晶态材料中的阳离子扩散限制和低的阳离子利用率等问题^[38-40]。中国科学院长春应用化学研究所科研人员发现包含活性氧化还原阳离子的胶体材料是一种理想的超级电容电池型电极材料。胶体体系将离子簇、离子和纳米材料等多尺度物质整合成一个胶体体系, 并包含静电、范德瓦尔斯力和化学键等多种相互作用, 从而形成许多氧化还原反应活性位点, 摆脱晶态材料中的阳离子扩散限制和低的阳离子利用率^[30]。研制的柔性Ni//Fe胶体超级电容电池, 放电比容量达到1130 F/g(电流密度3 A/g), 能量密度高达353 Wh/kg(2 kW/kg), 优于其他电极材料体系(图3)^[34]。同时, Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} , V^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 过渡金属和稀土基的胶体离子超级电容电池型电极的比容量都大于其理论电子容量, 储电量比普通电极材料提高2~3倍^[31,41,42]。

在超级电容电池电极结构设计方面, 电极材料应具有较小的离子/电子扩散距离和较大的扩散系数, 实现在较短的充电时间内达到热力学电量最大值。如图4所示, 不同类型的导电基底和电活性离子构建独立通道, 活性材料和导电相的复合实现离子和电子快速输运到所有活性位点。将氧化还原活性阳离子固定在三维、二维、一维通道中, 构建独立的离子、电子通道, 进一步构建离子、电子传输网络。类似于信息高速公路的网络结构, 通量和速度得到极大提高, 使得电化学反应可以快速进行, 实现功率密度和能量密度在时空上的统一。对于胶体离子超级电容电池, 其活性胶体材料-电极是一体化的, 通过原位活化方式构建。具体过程包括: 将商业金属盐溶液和导电集流体(或是炭

图3 (网络版彩图)Ni//Fe胶体超级电容电池能量密度对比图^[34]

图4 (网络版彩图)超级电容电池电极结构

黑、黏结剂混合物)混合形成非活性电极, 将非活性电极和碱性电解液混合, 同时进行电化学活化得到电活性电极, 金属阳离子在电极上原位转化成电活性胶体并形成胶体离子超级电容器^[42,43]。一体化电极设计使得胶体材料可以达到电化学反应热力学与动力学的匹配, 实现电子转移扩散、离子扩散速度与充放电速度匹配。

4 结论

超级电容电池融合二次电池和超级电容器的优势, 实现高功率密度和高能量密度的统一。“胶体”电活性材料继承了自由离子和晶态材料的优点, 使得离子利用率和迁移速度达到最大化, 提高氧化还原阳离子

的储电能力. 超级电容电池储电设备特别适合应用于能量回收、启停电源等民用领域以及舰载电磁炮、舰载电磁弹射器、水下电磁发射、无人机电磁发射等的

高功率脉冲电源. 军事方面, 还可满足野战条件下电能快速补充与应急保障, 同时减轻单兵携带电源的重量.

参考文献

- 1 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- 2 尹蔚. 电池200年发展简史. 今日科苑, 2012, 10: 68–70
- 3 郭炳焜, 李新海, 杨松青. 化学电源-电池原理及制造技术. 长沙: 中南大学出版社, 2012
- 4 Li M, Lu J, Chen Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800561
- 5 Yu M, Lin D, Feng H, et al. Boosting the energy density of carbon-based aqueous supercapacitors by optimizing the surface charge. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5454–5459
- 6 Ding J, Wang H, Li Z, et al. Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy-power rivals lithium ion capacitors. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 941–955
- 7 Wang H, Zhu C, Chao D, et al. Nonaqueous hybrid lithium-ion and sodium-ion capacitors. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702093
- 8 Zhang L, Wilkinson D P, Chen Z, et al. Lithium-Ion Supercapacitors: Fundamentals and Energy Applications. Boca Raton: CRC Press, 2018
- 9 Amatucci G G, Badway F, Du Pasquier A, et al. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A930
- 10 Klumpner C, Asher G, Chen G Z. Selecting the power electronic interface for a supercapattery based energy storage system. In: PowerTech 2009, 28 June–2 July 2009, Bucharest, Romania. New York: IEEE, 2009
- 11 Yu L, Chen G Z. Redox electrode materials for supercapatteries. *J Power Sources*, 2016, 326: 604–612
- 12 Wang R, Lang J, Zhang P, et al. Fast and large lithium storage in 3D porous VN nanowires-graphene composite as a superior anode toward high-performance hybrid supercapacitors. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2270–2278
- 13 Li H, Lang J, Lei S, et al. A high-performance sodium-ion hybrid capacitor constructed by metal-organic framework-derived anode and cathode materials. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800757
- 14 Yang B, Chen J, Lei S, et al. Spontaneous growth of 3D framework carbon from sodium citrate for high energy- and power-density and long-life sodium-ion hybrid capacitors. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702409
- 15 Ma Y, Chang H, Zhang M, et al. Graphene-based materials for lithium-ion hybrid supercapacitors. *Adv Mater*, 2015, 27: 5296–5308
- 16 Augustyn V, Come J, Lowe M A, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance. *Nat Mater*, 2013, 12: 518–522
- 17 Kim H S, Cook J B, Lin H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} . *Nat Mater*, 2017, 16: 454–460
- 18 Liu B T, Shi X M, Lang X Y, et al. Extraordinary pseudocapacitive energy storage triggered by phase transformation in hierarchical vanadium oxides. *Nat Commun*, 2018, 9: 1375
- 19 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
- 20 Choi D, Blomgren G, Kumta P. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. *Adv Mater*, 2006, 18: 1178–1182
- 21 Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chem Mater*, 2004, 16: 3184–3190
- 22 Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1597–1614
- 23 Xia Y, Mathis T S, Zhao M Q, et al. Thickness-independent capacitance of vertically aligned liquid-crystalline MXenes. *Nature*, 2018, 557: 409–412
- 24 Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nat Energy*, 2017, 2: 17105

- 25 Sun H, Mei L, Liang J, et al. Three-dimensional holey-graphene/niobia composite architectures for ultrahigh-rate energy storage. *Science*, 2017, 356: 599–604
- 26 Lin T, Chen I W, Liu F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science*, 2015, 350: 1508–1513
- 27 Sheberla D, Bachman J C, Elias J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat Mater*, 2017, 16: 220–224
- 28 Feng D, Lei T, Lukatskaya M R, et al. Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance. *Nat Energy*, 2018, 3: 30–36
- 29 Griffith K J, Wiaderek K M, Cibir G, et al. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. *Nature*, 2018, 559: 556–563
- 30 陈昆峰, 薛冬峰. 离子的胶体状态与其电化学储能极限. *应用化学*, 2018, 35: 1067–1075
- 31 Chen K, Xue D. Colloidal supercapattery: Redox ions in electrode and electrolyte. *Chem Rec*, 2018, 18: 282–292
- 32 Chen K, Song S, Li K, et al. Water-soluble inorganic salts with ultrahigh specific capacitance: Crystallization transformation investigation of CuCl_2 electrodes. *CrystEngComm*, 2013, 15: 10367–10373
- 33 Chen K, Xue D. Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 416: 172–176
- 34 Liang X, Chen K, Xue D. A flexible and ultrahigh energy density capacitor via enhancing surface/interface of carbon cloth supported colloids. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703329
- 35 Chen K F, Xue D F. Rare earth and transitional metal colloidal supercapacitors. *Sci China Tech Sci*, 2015, 58: 1768–1778
- 36 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. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45: 40–53
- 37 Chen K, Xue D. Colloidal paradigm in supercapattery electrode systems. *Nanotechnology*, 2018, 29: 024003
- 38 Chen K, Xue D. High energy density hybrid supercapacitor: *In-situ* functionalization of vanadium-based colloidal cathode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29522–29528
- 39 Chen K, Xue D, Komarneni S. Colloidal pseudocapacitor: Nanoscale aggregation of Mn colloids from MnCl_2 under alkaline condition. *J Power Sources*, 2015, 279: 365–371
- 40 Chen K, Xue D. Materials chemistry toward electrochemical energy storage. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7522–7537
- 41 Xue D F, Sun C T. 4f chemistry towards rare earth materials science and engineering. *Sci China Tech Sci*, 2017, 60: 1767–1768
- 42 Chen K, Xue D. *In situ* electrochemical activation of Ni-based colloids from an NiCl_2 electrode and their advanced energy storage performance. *Nanoscale*, 2016, 8: 17090–17095
- 43 Chen K, Xue D. Colloidal supercapacitor electrode materials. *Mater Res Bull*, 2016, 83: 201–206

Colloidal supercapattery

CHEN KunFeng & XUE DongFeng

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

Electrical storage technology with both high power density and high energy density is the ultimate goal in the field of electrochemical energy storage. Finding novel electrical storage system that combines the advantages of supercapacitor and battery has become the key strategy to achieve this ultimate goal. The supercapattery combines the advantages of battery and the supercapacitor to achieve unification of high power density and high energy density in the same time and space. Served as key electrode materials, supercapattery-type electrode materials possess fast electron and ion transfer channel, which can maximize the utilization of the redox-active cation under the permissible conditions of thermodynamics and dynamics. Developed supercapattery can show energy density of 350 Wh/kg and power density of 2 kW/kg. Supercapattery device can be applied in pulse power supply, electromagnetic ejection, energy recovery, start and stop power and so on.

electrochemical energy storage, electrode materials, supercapacitor, battery, colloid

doi: [10.1360/N092018-00269](https://doi.org/10.1360/N092018-00269)