[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201112131

www.whxb.pku.edu.cn

活性炭基 Li_2SO_4 水系电解液超级电容器

孙现众 张 熊 张大成 马衍伟*

(中国科学院电工研究所, 北京 100190)

摘要: 采用中性 Li_2SO_4 水溶液代替 H_2SO_4 和 KOH 作为电解液制备了活性炭(AC)基对称型超级电容器, 使水系超级电容器的工作电压由 1.0 V 提高到了 1.6 V. 采用循环伏安和充放电测试研究了电容器的稳定电化学窗口. 电化学充放电测试表明电容器在 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下单电极比容量可达 $129 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在功率密度为 $160 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时能量密度达到 $10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以正负极活性物质的总质量计). 1.6 V 恒压充电 1 h 后电容器漏电流为 0.22 mA. 超级电容器的库仑效率接近 100%, 充放电循环 5000 次后容量仍可保持在 92% 以上. 研究了电解液的浓度对电容器电化学性能的影响, 发现随着 Li_2SO_4 浓度的增大电容器的电荷转移电阻显著减小, 大电流充放电性能提高. 活性炭基 Li_2SO_4 水系电解液超级电容器具有工作电压高、能量密度高和对环境友好等优点, 因此有很好的产业化前景.

关键词: 超级电容器; 活性炭; 中性水系电解液; Li_2SO_4

中图分类号: O646

Activated Carbon-Based Supercapacitors Using Li_2SO_4 Aqueous Electrolyte

SUN Xian-Zhong ZHANG Xiong ZHANG Da-Cheng MA Yan-Wei*

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

Abstract: In this work, we prepared activated carbon-based symmetric supercapacitors using Li_2SO_4 aqueous electrolyte instead of H_2SO_4 and KOH , and obtained devices with an improved working voltage of 1.6 V from 1.0 V. Cyclic voltammetry and galvanostatic charging/discharging measurements were used to study the electrochemical properties. The results showed that the electrode specific capacitance can reach $129 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, and the energy density can be as high as $10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ at a power density of $160 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Electrochemical impedance analysis measurements showed that the charge-transfer resistance of the capacitors decreased markedly with the increase of the concentration of Li_2SO_4 , and the rate capability improved accordingly. The leakage current of the supercapacitor was 0.22 mA after constant-voltage charging at 1.6 V for 1 h, and the columbic efficiency was nearly 100%. The capacitance of the supercapacitor remained above 90% after 5000 charge-discharge cycles. Activated carbon-based supercapacitors using Li_2SO_4 aqueous electrolyte have many advantages, such as high working voltage, high energy density, and environmental compatibility, and therefore have good industrialization prospects.

Key Words: Supercapacitor; Activated carbon; Neutral aqueous electrolyte; Li_2SO_4

Received: October 11, 2011; Revised: December 7, 2011; Published on Web: December 13, 2011.

*Corresponding author. Email: ywma@mail.iese.ac.cn; Tel: +86-10-82547129; Fax: +86-10-82547137.

The project was supported by the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (KJCX2-YW-W26), Science and Technology Project of Beijing, China (Z111100056011007), and National Natural Science Foundation of China (21001103, 51025726).

中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-YW-W26), 北京市科技计划项目(Z111100056011007)和国家自然科学基金(21001103, 51025726)资助

1 引言

超级电容器也称电化学电容器,是一种新型的储能元件,兼有常规电容器的功率密度大和化学电源能量密度高的优点,可快速充放电,使用寿命长,既可以单独使用作为主要的储能器件,也可以与充电电池组成复合电源系统,在新能源发电、电动汽车、信息技术、航空航天和国防等领域都有广阔的应用前景。¹⁻⁴

超级电容器根据电解液的不同可分为有机体系和水溶液体系超级电容器,^{3,5}前者电化学窗口较大(工作电压2-4 V),但电解液价格比较昂贵,制作电容器时需要干燥的生产环境,工艺成本比较高;而水系电解液成本较低,电容器的生产工艺简单,但电解液电化学窗口较小,工作电压一般为1.0 V.根据公式 $E=1/2CU^2$ 可知,超级电容器的能量密度 E 与电容 C 成正比,与电压 U 的平方成正比,因此要提高超级电容器的能量密度,可以从提高电极材料的比容量和超级电容器的工作电压两个方面入手.前者可以通过高比容量电极材料的制备和改性来提高材料的比容量和能量密度,⁶⁻¹³后者则可通过采用水系非对称结构(如活性炭(AC)/ MnO_2 ,^{14,15} AC/ MoO_3 ,^{16,17} AC/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$,¹⁸ AC/ LiMn_2O_4 ,¹⁹ WO_3/VO_x ,²⁰ $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ²¹等)或者有机体系来提高电容器的电压窗口.

活性炭基超级电容器的水系电解液通常采用 H_2SO_4 和 KOH 水溶液,而中性电解液如碱金属硫酸盐的水溶液则是用于非对称超级电容器中.^{22,23} Qu等²⁴采用三电极体系研究了活性炭电极在中性的 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 水溶液中的电化学性能,发现在三种电解液中电极的容量和循环性能差别不大,而 K_2SO_4 水溶液中电极的大电流放电性能较好. Demarconnay等²⁵从AC/ MnO_2 非对称型超级电容器的工作中得到启发,首次将 Na_2SO_4 电解液应用于制备活性炭对称型超级电容器,由于电极在中性电解液中的析氧/析氢过电位与在 H_2SO_4 和 KOH 水溶液中不同,从而可将水系超级电容器的工作电压由1.0 V提高至1.6 V.由于 Na_2SO_4 在水中的溶解度较低,且随温度变化比较大($1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C ; $0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0°C),限制了其在低温环境中的应用.为此,本文选择了溶解度更高且低温溶解度稳定的 Li_2SO_4 ($3.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C ; $3.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0°C)作为超级电容器的电解质盐,制备了电容器的器件,并研究了其电化学性能.

2 实验

电容器的正负极活性物质均采用上海合达炭素材料有限公司生产的比表面积为 $2500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活性炭,导电剂为上海荣仲实业有限公司提供的50%压缩乙炔黑,粘结剂选用Aldrich公司提供的浓度为60%的聚四氟乙烯乳液,隔膜为深圳市比源电子有限公司提供的超级电容器用聚丙烯隔膜,电解液为采用广东光华化学厂生产的分析纯一水合硫酸锂配制成的 $0.5\text{--}2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li_2SO_4 水溶液(若无特别说明,浓度均为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).超级电容器的制备方法为:先将活性炭、乙炔黑和聚四氟乙烯按70:20:10的质量比混合均匀,加入异丙醇搅拌成糊状,加热至 60°C 破乳,用手动轧机擀成薄膜压覆在不锈钢网上,放入真空干燥箱中在 120°C 下干燥8 h,冲制成直径为14 mm的极片.将极片和隔膜放入扣式电池壳中,滴加电解液后封口组装成扣式电容器.

在上海辰华公司CHI660c电化学工作站上对电容器进行了电化学阻抗、循环伏安等测试.电化学阻抗测试采用的交流信号振幅为5 mV,频率范围为0.01-100 kHz;循环伏安测试采用的扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描的起始电压为0 V,截止电压为1.0-2.0 V.电容器的恒流充放电、循环性能和漏电流测试均采用了美国Arbin公司MSTAT 4电化学测试系统.漏电流的测试方法为先用恒流方法将电容器充电至1.6 V,然后用恒压充电的方法充电1 h,恒压充电过程中的电流即为漏电流.采用两电极系统 and 三电极系统测试了在充电过程中电位变化的过程以及活性炭电极的循环伏安曲线,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)并转化为相对于标准氢电极的电位(vs NHE),三电极系统的对电极为铂片.

3 结果与讨论

图1所示为不同截止电压下电容器的循环伏安曲线,可以看到截止电压在1.0-1.6 V范围内循环伏安曲线都为近似对称的矩形曲线,表明该电容器具备良好的电容特性.扫描过程中未出现明显的氧化-还原峰,这说明电容器电荷的存储是双电层机制.随着电容器的充电截止电压增大2.0 V,正向电流显著增加,在反向扫描过程中也出现了相应的电流增大部分,这表明电容器的正极和/或负极发生了氧化还原反应.

图2所示为相应的不同截止电压下的恒流充放

电曲线, 电流密度为 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (以正负极活性物质的总质量计). 可以看到, 在较小的电压窗口下充放电曲线表现为良好的线性特性和对称性等双电层电容的特征; 随着充电电压大于 1.8 V , 充电曲线斜率逐渐增加而偏离了线性特性, 这表明电极表面在发生双电层电荷存储的同时还发生了部分的电化学氧化还原反应.

为了研究超级电容器的充放电过程, 我们利用两电极系统在对电容器充电的同时还监测了正负极电位的变化, 如图3所示. 在充电过程中电容器电压从 0 V 增大到 2.0 V , 相应的, 相对于 NHE 参比电极, 正极电位从 $+0.29 \text{ V}$ 升高到 $+1.14 \text{ V}$, 同时负极电位从 $+0.29 \text{ V}$ 降低到 -0.86 V , 据此, 我们利用三电极系统测试了活性炭电极在 $-0.86 - +1.14 \text{ V}$ (vs NHE) 范围内的循环伏安曲线(图4). 从图3中发现, 在 $0-1.7 \text{ V}$ 的电压范围内电极的电位与电容器的电压成线性关系, 但是电压超过 1.7 V 后正极电位开始出现电位平台; 由循环伏安曲线可以看到, 正向扫描

过程中当电极电位高于 $+1.1 \text{ V}$ (对应于图3所示 1.7 V 充电电压下的正极电位) 时响应电流显著增大, 这表明在正极发生了活性炭电极的氧化反应. 在反向扫描过程中, 当电极电位低于 -0.65 V (对应于 1.7 V 充电电压下的负极电位) 时, 响应电流迅速增大, 表明发生了水的分解和在活性炭中氢的化学吸附,^{25,26} 这一过程可以表示为: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$ 和 $\text{C} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_{\text{ad}}$, 其中 H_{ad} 为活性炭的吸附氢. 为此, 为了提高电容器的库仑效率, 避免电极发生的不可逆氧化反应降低电容器的循环性能, 我们选定 Li_2SO_4 体系电容器的稳定电化学窗口为 $0-1.6 \text{ V}$.

图5所示为电容器的特征的最初三个循环的充放电曲线($0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$). 在第一个充放电循环, 电荷效率较低, 这可以归结为活性炭材料表面含氧基团发生了不可逆的氧化反应.²⁷ 经首次电化学活化后, 电容器充放电过程的电荷效率大大提高, 充放电曲线具有良好的三角形对称性分布, 电容器电压随充放电时间的变化呈线性关系.

图1 1.0–2.0 V 截止电压下电容器的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of capacitor with cut-off voltages from 1.0 to 2.0 V

图2 1.0–2.0 V 截止电压下电容器的恒流充放电曲线

Fig.2 Galvanostatic charge/discharge curves of capacitor varied with cut-off voltages from 1.0 to 2.0 V

图3 充电过程中正、负极电位相对于电容器电压的变化

Fig.3 Potential plots of the positive and negative electrodes vs voltage during charging process

图4 三电极体系活性炭电极在 Li_2SO_4 电解液中的循环伏安曲线

Fig.4 Three-electrode cyclic voltammograms of activated carbon electrode in Li_2SO_4 electrolyte

图5 电容器的恒流充放电曲线

Fig.5 Galvanostatic charge/discharge curves of capacitor

图6所示为不同浓度 Li_2SO_4 电解液的电容器电化学阻抗谱图. 电容器的阻抗谱由高频区的半圆弧、中低频区中倾角约为 45° 的斜线和低频区与虚轴接近平行的直线等三部分组成. 通常认为半圆弧主要对应于电解液和电极的本征阻抗和电荷转移阻抗, 半圆弧在实轴的截距为电容器的内阻 R_s , 其值包括溶液电阻、活性炭材料的电阻和电极片与集流体之间以及活性炭颗粒与导电剂之间的接触电阻等; 半圆弧的直径为电荷转移电阻 R_{ct} , 代表在电极/电解液界面电荷转移的动力学电阻或电解液和多孔电极的本征电荷转移电阻. 中低频区的斜线对应于离子在固体颗粒内有限长度扩散的Warburg阻抗 Z_w . 低频区的直线部分代表了器件的电容特性, 斜率越大表示越接近于理想电容.²⁸从图中可以看出, 超级电容器的谱图在低频段趋近于与实轴垂直, 对应于 $0.5\text{--}2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li_2SO_4 电解液谱图低频段与实轴的夹角分别为 84.5° 、 85.8° 、 86.0° 和 86.6° , 表明活性炭电极趋于完全极化状态, 显示了良好的电容特

图6 电容器的电化学阻抗谱图和高频区的放大图(插图)

Fig.6 Nyquist plots of capacitors and enlarged high-frequency parts (inset)

图7 采用不同浓度 Li_2SO_4 电解液的活性炭电极的比容量与放电电流密度关系曲线Fig.7 Relationship between the specific capacitance of AC electrode in Li_2SO_4 electrolyte with different concentrations and discharging current density

性, 并且随电解液浓度的增加电容特征更为显著, 同时Warburg阻抗减小. 图6插图显示, 随着电解液浓度的增加, 阻抗谱半圆弧的直径显著减小, 表明随着电解质离子浓度的增加, 电极的电荷转移电阻 R_{ct} 减小.

根据公式 $C=4It/(M\Delta U)$ 可以计算出电容器电极的比容量, 其中, I 为放电电流, t 为放电时间, ΔU 为充放电的电压窗口, M 为正、负极活性物质的总质量.²⁵在 $0.25\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下电极比容量可达 $129\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 在低电流下电极比容量比较接近, 但由于阻抗的差异, 随着放电电流的增加, 低浓度电解液的电容器比容量下降较快, 而采用高浓度电解液的电容器的比电容仍能保持较高的值(见图7). 根据公式 $P=\Delta UI/2M$ 和 $E=Pt$ 可以计算出电容器的功率密度 P 和能量密度 E ,²⁸由图8所示的电容器的Ragone图可以看出, 电容器的能量密度可达 $10\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 随着放

图8 不同浓度 Li_2SO_4 电解液电容器的Ragone曲线Fig.8 Ragone plots of capacitors with different Li_2SO_4 electrolyte concentrations

电倍率的增大, 电容器放电比容量均有不同程度的降低, 但总体而言, 采用高浓度电解液电容器由于阻抗较低其大电流性能更佳.

电容器的漏电主要有以下三方面的原因: (1) 由于极片或电解液中存在杂质而在电极表面形成微电化学电池; (2) 由电势差和电解质离子浓度梯度引起的双电层电荷向溶液本体扩散;²⁹ (3) 集流体和壳体由于毛刺等刺穿隔膜引起微短路. 采用 Li_2SO_4 电解液制备的电容器漏电流很小, 如图9所示, 电容器的漏电流在 1.6 V 恒压充电条件下 2 min 内由 2.2 mA 迅速降低至 0.5 mA 以下, 随着恒压时间的增加漏电流逐渐减小, 10 min 后基本趋于稳定, 1 h 之后漏电流降低至 0.22 mA.

图10为电容器的充放电循环性能曲线, 电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. 电容100次循环后容量保持率降低96.6%, 5000次循环后容量保持率缓慢降低至92.2%, 比100次循环时仅衰减了4.4%; 库仑效率100次循环后由97.0%上升到99.3%, 此后基本保持

不变, 这说明电容器具有良好的循环稳定性. 由图10插图中还可以看到, 5000次循环后充放电曲线的线性特征更加明显, 对称性更好, 而这一变化可归因于活性炭表面的含氧基团发生的不可逆法拉第反应,²⁷ 在经过多次充放电循环后, 这部分含氧基团被消耗, 从而表现出了完全的双层电容性质.

4 结 论

采用中性的 Li_2SO_4 水溶液电解液制备活性炭基对称型超级电容器. 采用不同截止电压的循环伏安曲线和充放电曲线表明, 电容器虽然可以在 0–2.0 V 范围内充放电, 但电压超过 1.7 V 后正极的活性炭会发生显著的氧化反应; 电容器在 1.6 V 的电压下循环充放电 5000 次都保持了较高的容量, 这表明选择 1.6 V 的工作电压是合适的. 电容器在 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下单电极比容量可达 $129 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $160 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时电容器能量密度达到 $10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以正负极活性物质的总质量计). 电化学阻抗谱和充放电测试表明, 电容器表现了良好的电容特性, 且电容器的阻抗随 Li_2SO_4 浓度的增大而减小, 相应地大电流充放电性能提高.

References

- (1) Miller, J. R.; Simon, P. *Science* **2008**, 321, 651.
- (2) Ji, Q. Q.; Guo, P. Z.; Zhao, X. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 1254. [季倩倩, 郭培志, 赵修松. 物理化学学报, **2010**, 26, 1254.]
- (3) Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; Su, D.; Stach, E. A.; Ruoff, R. S. *Science* **2011**, 332, 1537.
- (4) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845.
- (5) Chen, Y.; Zhang, X.; Yu, P.; Ma, Y. W. *J. Power Sources* **2010**, 195, 3031.
- (6) Chen, Y.; Zhang, X.; Zhang, D. C.; Yu, P.; Ma, Y. W. *Carbon* **2011**, 49, 573.
- (7) Zhang, D. C.; Zhang, X.; Chen, Y.; Yu, P.; Wang, C. H.; Ma, Y. W. *J. Power Sources* **2011**, 196, 5990.
- (8) Yu, L. Q.; Chen, S. L.; Chang, S.; Li, Y. H.; Gao, Y. Y.; Wang, G. L.; Cao, D. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 615. [于丽秋, 陈书礼, 常莎, 李云虎, 高胤义, 王贵领, 曹殿学. 物理化学学报, **2011**, 27, 615.]
- (9) Wang, H.; Gao, Q.; Jiang, L. *Small* **2011**, 7, 2454.
- (10) Lu, X. H.; Zheng, D. Z.; Zhai, T.; Liu, Z. Q.; Huang, Y. Y.; Xie, S. L.; Tong, Y. X. *Energ. Environ. Sci.* **2011**, 4, 2915.
- (11) Xu, B.; Zhang, H.; Cao, G. P.; Zhang, W. F.; Yang, Y. S. *Prog. Chem.* **2011**, 23, 605. [徐斌, 张浩, 曹高萍, 张文峰, 杨裕

图9 电容器的漏电流曲线

Fig.9 Leakage current curve of capacitor

图10 电容器比电容保持率和库仑效率与循环次数的关系

Fig.10 Evolution of the specific capacitance retention and coulombic efficiency versus the number of cycles

Inset is the charge/discharge curves at current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

- 生. 化学进展, **2011**, 23, 605.]
- (12) Xu, B.; Yue, S. F.; Sui, Z. Y.; Zhang, X. T.; Hou, S. S.; Cao, G. P.; Yang, Y. S. *Energ. Environ. Sci.* **2011**, 4, 2826.
- (13) Lin, P.; She, Q. J.; Hong, B. L.; Liu, X. J.; Shi, Y. N.; Shi, Z.; Zheng, M. S.; Dong, Q. F. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A818.
- (14) Deng, L.; Zhu, G.; Wang, J.; Kang, L.; Liu, Z. H.; Yang, Z.; Wang, Z. *J. Power Sources* doi: 10.1016/j.jpowsour. 2011.09.005.
- (15) Li, W. C.; Gao, P. C.; Lu, A. H. *J. Power Sources* **2011**, 196, 4095.
- (16) Brezesinski, T.; Wang, J.; Tolbert, S. H.; Dunn, B. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 146.
- (17) Tang, W.; Liu, L.; Tian, S.; Li, L.; Yue, Y.; Wu, Y.; Zhu, K. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10058.
- (18) Hu, G. X.; Li, C. X.; Gong, H. *J. Power Sources* **2010**, 195, 6977.
- (19) Wen, Z. B.; Tian, S.; Qu, Q. T.; Wu, Y. P. *Prog. Chem.* **2011**, 23, 589. [温祖标, 田舒, 曲群婷, 吴宇平. 化学进展, **2011**, 23, 589.]
- (20) Li, J. M.; Chang, K. H.; Hu, C. C. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1800.
- (21) Lin, Y. P.; Wu, N. L. *J. Power Sources* **2011**, 196, 851.
- (22) Mosqueda, H. A.; Crosnier, O.; Athouël, L.; Dandeville, Y.; Scudeller, Y.; Guillemet, P.; Schleich, D. M.; Brousse, T. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7479.
- (23) Zhang, X.; Yang, W. S.; Ma, Y. W. *Electrochem. Solid. St.* **2009**, 12, A95.
- (24) Qu, Q. T.; Wang, B.; Yang, L. C.; Shi, Y.; Tian, S.; Wu, Y. P. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1652.
- (25) Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1275.
- (26) Béguin, F.; Jurewicz, K.; Frackowiak, E. *Appl. Phys. A* **2004**, 78, 981.
- (27) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2010**, 195, 4234.
- (28) Xu, C.; Du, H.; Li, B.; Kang, F.; Zeng, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A435.
- (29) Li, J.; Lai, Y. Q.; Jin, X. D.; Peng, R. F.; Liu, Y. X. *Chinese Battery Industry* **2010**, 15, 131. [李晶, 赖延清, 金旭东, 彭汝芳, 刘业翔. 电池工业, **2010**, 15, 131.]