[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201703141

www.whxb.pku.edu.cn

低结晶性羟基氧化铁纳米颗粒:电化学性能优异的 超级电容器负极材料

庄 林

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

Low-Crystalline Iron Oxide Hydroxide Nanoparticles: High-Performance Anode for Supercapacitors

ZHUANG Lin

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

作为一种新型的能源存储器件, 超级电容器具有许多优异特性: 高功率密度、充电时间短、使用寿命长等, 然而, 超级电容器过低的能量密度大大限制了其广泛应用, 根本原因是受限于电极材料本身的储能机制特性^{1,2}。根据储能机制的不同, 电极材料主要分为两大类: 双电层物理吸附的碳基材料(低比电容)和表面近表面氧化还原反应的赝电容材料(高比电容)^{3,4}。目前为了提高超级电容器的能量密度, 主要采取的策略是选取赝电容

材料为正极, 双电层碳基材料为负极设计组装非对称式超级电容器, 然而受限于碳基负极材料本身的双电层储能特性, 得到的非对称式全电容器的比电容依然较低, 无法满足储能器件能量密度的要求⁵。因此, 亟需研究开发具有高比电容, 高倍率特性, 优异循环特性的超级电容器负极材料, 在水系电解液下(相比于有机和离子液体体系, 水系具有器件组装方便、安全环保、成本低等优点)设计组装得到高能量密度、高功率密度、

图1 低结晶性超级电容器负极材料及其电化学特性

(a) Fe_2O_3 高结晶性; (b)电化学活化后 FeOOH 低结晶性; (c) FeOOH 循环伏安曲线图
(d)高负载量下优异倍率性能; (e)水系下高能量密度; (f)不受扩散控制的电化学动力学过程

长寿命的超级电容储能器件。

最近武汉理工大学麦立强教授课题组通过简单的水热和电化学法设计合成了一种具有优异电化学储能特性的超级电容器负极材料, 相关结果发表在 *Nature Communications* 杂志上⁶。经过前期电化学活化后, 电极材料由高结晶性氧化铁转化为低结晶性羟基氧化铁 (图 1(a, b))。循环伏安曲线表现为具有双电层电容特性的类矩形形状, 显示出优异的电容储能特性 (图 1c)。即使在活性物质负载量达到 $9.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 (达到商业化活性物质负载量标准), 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 仍具有 $716 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 在大电流充电下 (充电时间小于 1 min), 比容量依然达到 $427 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 1d)。

此项研究发现, 低结晶性羟基氧化铁具有如此优异电化学储能性质主要归因于其电容行为的电化学储能特性⁷, 储能过程中电化学反应动力学离子嵌入扩散控制的容量贡献只占 10.4% ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) (图 1f), 使得负极材料在有高比电容的同时兼具有高的倍率和好的循环特性。当与钼酸镍正极材料在水系下组装成非对称式储能器件时, 其工作电压可以达到 1.7 V, 在功率密度为 $1.27 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时能量密度为 $104 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 1e)。当活性物质质

量占整个器件质量 35% 的时候 (包括活性物质、集流体和隔膜的质量), 储能器件能量密度依然达到 $31.44 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 循环 10000 次容量保持率为 80%⁶。

该项研究得到的超级电容器负极材料符合超级电容器负极材料的要求, 同时也为设计制备高能量密度、高功率密度、长寿命、安全高效能源储存器件提供了新的思路。

References

- (1) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845. doi: 10.1038/nmat2297
- (2) Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B. *Science* **2014**, *343*, 1210. doi: 10.1126/science.1249625
- (3) Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P. L.; Grey, C. P.; Dunn, B.; Simon, P. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16070. doi: 10.1038/NENERGY.2016.70
- (4) Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1597. doi: 10.1039/c3ee44164d
- (5) Lukatskaya, M. R.; Dunn, B.; Gogotsi, Y. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12647. doi: 10.1038/ncomms12647
- (6) Owusu, K. A.; Qu, L.; Li, J.; Wang, Z.; Zhao, K.; Yang, C.; Hercule, K.; Lin, C.; Shi, C.; Wei, Q.; Zhou, L.; Mai, L. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14264. doi: 10.1038/ncomms14264
- (7) Brezesinski, T.; Wang, J.; Tolbert, S. H.; Dunn, B. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 146. doi: 10.1038/NMAT2612