

高性能超级电容器电极材料的原位表征研究进展

[JECEM1363](#) 汪小兰（译）

摘要：在过去的几十年里，纳米尺度上优化的电极材料，让超级电容器的性能有了极大的提高。然而，对电荷在电极内部的高效存储或在电极电解质表面的高效转移仍旧缺乏理解。由于仅用实验或计算来研究涉及离子的物理和化学过程很难实现，因此，结合先进分析技术与电化学测试，如发展原位表征，在更好地理解超级电容器电极中的离子行为上极具前景。在这里，我们简要地回顾了几种典型的原位技术以及这些技术揭示的超级电容器中电荷存储的机制，以及高性能电极材料可能的设计策略。

关键字：双电层电容器；赝电容；原位技术；电荷存储机制

1. 介绍

由于全球经济的快速增长，化石燃料的消耗量显著增加，这加速了化石燃料的枯竭以及环境的恶化。而由太阳和风等产生的可再生能源以及具有低 CO₂ 排放量的电动汽车已受到广泛关注，为此，储能系统有望用作电源的基本单元。在这个前提下，电池以及电化学电容器被认为是两个重要的能源存储设备。电化学超级电容器，也称为超级电容器，是一种典型的具有高功率密度以及长循环寿命的器件。根据工作机理划分，超级电容器可分为双电层电容器（EDLCs）（其工作机理主要是离子在电极上的物理吸附），以及赝电容电容器（其工作机理是电极发生可逆的氧化还原反应）。

在探讨电极对超级电容器性能的重要性时，已经充分考虑了通过制备新型电极材料或通过加工技术来改善当前的电极材料，以改善超级电容器的性能。在各种材料中，由于碳材料密度低、电导率高、比表面积（SSA）高以及化学稳定性好，已研究了诸如活性炭、碳纳米管、碳化物衍生碳以及石墨烯等碳材料作为 EDLC 的电极材料。相比之下，金属氧化物以及导电聚合物表现出赝电容且具有容量大、成本低、易于制备、重量轻以及柔性高等特点而受到广泛的关注。最近，除了石墨烯以外的二维（2D）材料，例如 Mxene，也引起了广泛的关注。作为超级电容器材料，Mxene 材料具有高导电率和高氧化还原表面。表 1 列出了最新的电极材料在比电容和循环寿命方面的性能，并标明了测试方法。我们可以看到导电聚合物的比容量比碳材料高得多，但是通常扫描速率低且循环寿命有限。而另外一方面，碳材料可承受高的扫描速率，具有长循环寿命，但是容量比较低，在水系电解质中比容量通常低于 400 F/g，在有机电解液中低于 200 F/g。MXene 以及相关的复合材料具有高达 1000 F/cm³ 的体积

容量。但是由于碳稳定性好且成本低，大多数的商用电极材料还是碳材料。

表 1.文献报道中典型超级电容器的电极材料及其性能。注意文献[24]，基于两电极装置，比电容为归一化的单电极。

电极材料类型	电极材料	合成方法	测试方法	电解液	扫描速率	V(V)	C_V (F cm ⁻³)	C_g (F g ⁻¹)	循环寿命 (保留)	参考文献
碳材料	a-MEGO	KOH 活化法	两电极	1 M BMIM BF ₄ /AN	5.7 A g ⁻¹	3.5	/	166	10000(97%)	[10]
	EM-CCGS	自组装机	两电极	1 M H ₂ SO ₄	0.1 A g ⁻¹	1.0	255	191.7	50000	[11]
	EM-CCGS	自组装机	两电极	1 M BMIM BF ₄ /AN	0.1 A g ⁻¹	3.5	261	196	5000	[11]
	PAN-b-PMMA-CFs	嵌段共聚物微相分离法	两电极	6 M KOH	1.0 A g ⁻¹	0.8	/	360	10000	[12]
	CNT/GP	微波等离子体化学气相沉积法	三电极	1 M H ₂ SO ₄	1 mA cm ⁻²	1.0	/	500	10000(95%)	[13]
	活性炭	KOH 活化法	两电极	6 M KOH	0.5 A g ⁻¹	1.0	/	427	5000 (94%)	[14]
	活性炭	KOH 活化法	三电极	6 M KOH	0.1 A g ⁻¹	1.0	550	519	/	[15]
	活性炭	KOH 活化法	两电极	6 M KOH	0.1 A g ⁻¹	1.0	369	369	20000 (100%)	[15]
	Co ₃ O ₄	高温煅烧法	三电极	1 M KOH	1.0 A g ⁻¹	0.55	/	770	5000 (82%)	[5]
	Ag/NiO	水热法	两电极	2 M KOH	2.5 A g ⁻¹	0.5	/	204	4000 (96%)	[7]
金属氧化物	Mn ₃ O ₄	高温煅烧法	三电极	0.6 M KOH	5 mV s ⁻¹	0.6	/	125	2100 (80%)	[16]
	RuO ₂ /石墨烯	结合溶胶-凝胶和低温退火工艺	三电极	1 M H ₂ SO ₄	1 mV s ⁻¹	1.0	/	570	1000 (98.2%)	[17]
	MnO ₂ /石墨烯	液相组装机	两电极	1 M Na ₂ SO ₄	0.5 A g ⁻¹	2.0	/	31.0	1000 (98%)	[18]
	GO/ MnO ₂	自组装机	三电极	1 M Na ₂ SO ₄	0.2 A g ⁻¹	1.0	/	197.2	1000 (84.1%)	[19]

导电 聚合 物	MnO ₂ /石墨烯	微波照 射法	三电极	1 M Na ₂ SO ₄	1 mV s ⁻¹	1.0	/	310	15000 (95.4%)	[20]
	CNT/MnO ₂	自组 装 法	三电极	1 M Na ₂ SO ₄	500 mV s ⁻¹	1.0	/	522	500 (94.6%)	[21]
	PPy	KOH 活 化 法	两电极	EMIMBF ₄	0.1 A g ⁻¹	4.6	/	290	10000 (108%)	[22]
	PANI	KOH 活 化 法	三电极	2 M KOH	1.0 mV s ⁻¹	1.0	/	455	2000 (94.6%)	[23]
	PANI/RGO	自组 装 法	两电极	PVA/H ₂ SO ₄	0.08 A g ⁻¹	0.8	148	112	17000 (95%)	[24]
Mxene	Ti ₃ C ₂ T _x films	Ti ₃ AlC ₂ 溶于 6 M HCl 的 LiF	三电极	1 M H ₂ SO ₄	2 mV s ⁻¹	0.6	900	245	10000 (100%)	[25]
	Ti ₃ C ₂ T _x /CNT 复合 纸	真空辅 助过滤	三电极	1 M H ₂ SO ₄	2 mV s ⁻¹	1.0	390	/	1000 (100%)	[26]
	Ti ₃ C ₂ T _x /rGO	静电自 组 装 法	三电极	3 M H ₂ SO ₄	2 mV s ⁻¹	1.0	1040	335.4	20000 (100%)	[27]

为了进一步改善电容器的性能，优化电解质、构造不对称电容器或锂离子电容器等方式已被广泛研究。但对纳米级电化学界面和孔中离子行为等基本机理透彻的理解是提高性能至关重要的一步。由于电极材料的结构多样，有很多问题尚未解决。例如，电荷如何有效地存储在电极/电解质界面处、双电层如何在限域空间内连续形成、电解质离子在孔中如何排列、孔中离子动力学的具体因素是什么？

上述这些问题的答案无疑将为开发更好的电极材料以及超级电容器的电化学的发展提供指导性作用。然而，在评估电极的一些典型性能时，非原位电流和电压测量会产生“积分电容”，该电容可能无法反映充放电过程中的精确、瞬时的状态。随着原位表征技术的发展，研究人员现已可以检测到电化学过程中电解质的行为以及电极的变化。此外，将原位表征以及理论模拟和电化学表征结果相结合，就可以有效地描述电荷存储过程，从而为制备出性能更佳的超级电容器提供新的方式。在本文中，我们将简要回顾一下超级电容器的工作原理以及利用红外（IR）光谱、小角度 X 射线/中子散射（SAXS/SANS）、电化学石英微晶天平（EQCM）以及核磁共振（NMR）光谱等原位表征技术研究超级电容器储能机理的进展。最后一节讨论了对未来研究的展望和看法。

2. 超级电容器的结构与工作机理

典型的超级电容器由可使离子通过的隔膜（如：纸板、陶瓷、玻璃、塑料和纸等），分离的电极板和电解质组成。在电极上，电荷通过电极-电解质界面的亥姆霍兹层或电极和电解液之间的氧化还原反应存储。前者作为双电层电容器，后者可作为赝电容器。

2.1 EDLCs

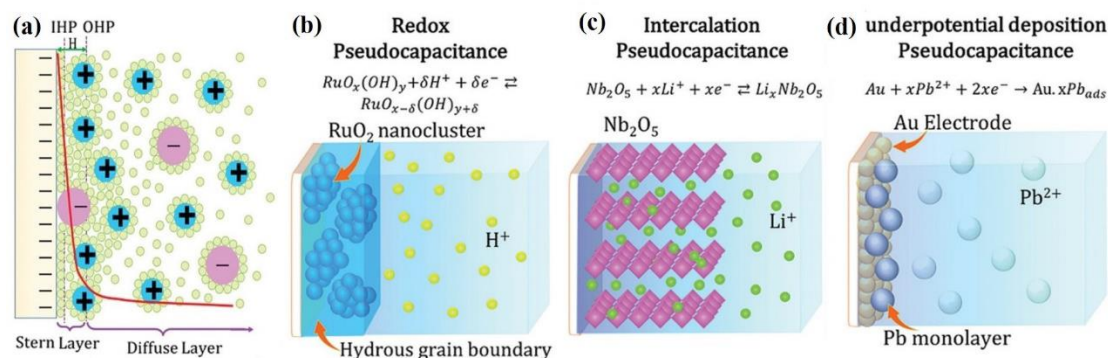


图 1. (a) EDLC 和 (b) 氧化还原赝电容器 (c) 离子插层赝电容器 (d) 欠电位沉积赝电容器的不同电极电荷存储机制示意图。改编自 2019 年文献[37]，英国皇家化学学会版权所有。

在 EDLC 中，电解质中的正离子或负离子通过电场驱动向着电极移动，并在电极表面附近形成带电层。如图 1 (a) 所示，该带电层通常由内部紧密层（Stern 层）和外部扩散层组成。紧密层进一步由内亥姆霍兹层（IHP）和外亥姆霍兹层（OHP）组成，IHP 含有溶剂和特性吸附离子，OHP 主要含有溶剂化离子。溶剂化离子与带电电极之间的相互作用时，具有长程静电力，并且对离子化学性质的依赖性比较小，因此在 OHP 中的离子被称为非特性吸附离子。在受到热力学干扰时，非特性吸附离子可能会扩散到溶液体相中去。在充电期间，电子通过外部电路从正极转移到负极。同时，电解质中的阳离子倾向于移动至负极，而阴离子倾向于移动至正极进行补偿。在放电时，离子以相反的过程移动。EDLC 的容量大致可以用公式： $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A$ 进行估算。 ϵ_r 为电解液的相对介电常数， ϵ_0 真空介电常数， A 是可吸附电解质离子的电极材料的有效表面积， d 是 EDLC 中的有效电荷分离距离，即德拜长度。

2.2 赝电容器

赝电容依靠快速且可逆的法拉第氧化还原反应来存储电荷。赝电容电极的电容可能来源于：（1）氧化还原赝电容，其中还原物质被吸附到法拉第体系中的电极表面上或附近（例如 RuO₂ 或 MnO₂ 以及某些导电聚合物，如图 1 (b) 所示，其表面氧化还原占主导的赝电容的行为与 EDLC 一样，表现出线性充放电（GCD）曲线和近乎矩形的循环伏安（CV）曲线；（2）插层式赝电容，这涉及到阳离子（Na⁺、K⁺、Li⁺、H⁺等）在电极材料中可逆的嵌入与脱嵌，值得注

意的是，在这个过程中不会发生相变（例如 Nb_2O_5 ，如图 1（c）所示）；（3）欠电位沉积，离子以可逆氧化还原电势沉积在金属-电解质界面上（例如，Pt 上的 H^+ 或 Au 上的 Pd^{2+} ，如图 1（d）所示）。应当注意，某些赝电容与电池具有相似的功能，但在大多数情况下，赝电容过程发生在电极表面上或附近，从而实现高功率容量。

3. 原位表征技术

在锂离子电池中已经使用了一些原位技术，用以探究电极和固体电解质中间相（SEI）的演变、副反应和离子传输等相关信息。然而与电池相比，超级电容器中的能量存储对表面更敏感，而电极的相变或体积变化较小，也不会形成 SEI。因此用于检测电极的结构演变的一些技术，如扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）和 X 射线衍射（XRD）等可能无法为超级电容器的电极材料提供非常有用的信息。超级电容器中表面过程的非常快的动力学也限制了某些技术的应用，例如 X 射线光电子能谱（XPS）、X 射线吸收谱（XAS）和拉曼光谱，因为这些技术通常需要较长的采样时间或苛刻的测试环境。

这些因素限制了原位技术在超级电容器中的应用。表 2 总结了几种常用的 EDLC 电极原位技术。其中原位红外光谱用于检测分子振动和转动能级，可以提供以下信息：（1）参与电化学反应的电解质薄层中被吸附物质的化学性质（如键合和取向等）、溶液种类以及产物种类；（2）基于时间分辨光谱反应中的一些寿命较短的中间体，揭示电极反应动力学。SAXS 和 SANA 可用于获取离子分布和溶液种类的实时信息。使用 EQCM，可以定量计算电极表面质量变化，了解溶剂离子在电极表面上的行为，从新的角度提供有关电极表面反应过程的信息。NMR 中频率和强度的变化可反映分子结构和化学环境的差异，从而揭示电极表面或附近的离子类型和数量。值得注意的是，电极上快速且复杂的氧化还原反应会让赝电容器的原位研究变得更加复杂，因此对于离子吸附和扩散的原位研究主要集中在 EDLC 电极上。此外，原位测量可能对超级电容器的电池组件有要求，当然这取决于所用的原位技术。

表 2.超级电容器中常见原为表征技术摘要

原位技术	获得的信息	优点	缺点	参考文献
IR	吸收峰的强度和波长	可以分别实时获得阴离子和阳离子的吸收强度的变化。	很难测量孔中离子的变化。	[31,53,54]

SAXS / SANS	X 射线/中子在不同散射角下的散射强度	可以观察到离子在不同孔道中的吸附情况； 利用散射强度的变化（电子密度以及阴离子和阳离子原子核有一定差异）解释能量存储机制。	仅基于散射很难区分离子的类型和数量。	[47,55]
EQCM	通过石英晶体的振动频率得到电极质量	将质量变化与吸附的阴离子或阳离子的化合价结合起来可以用来定量估计吸附种类； 探测在有/无溶剂的情况下电解质中吸附离子时质量变化，可以检测出限域去溶剂化过程。	很难证明质量的变化来源于无机、含溶剂的有机电解质（阴离子，阳离子或溶剂分子）。且不适用于粘弹性样品和赝电容体系。	[56,57]
NMR	局部环境中的核磁共振频率和强度	可以分别测量孔内和孔外离子浓度； 可以定量研究不同环境中离子数目的变化；核磁峰宽度的变化提供了离子动力学信息。	分辨率有限，需含有磁矩不为零的原子核。	[58–60]

3.1 原位红外光谱

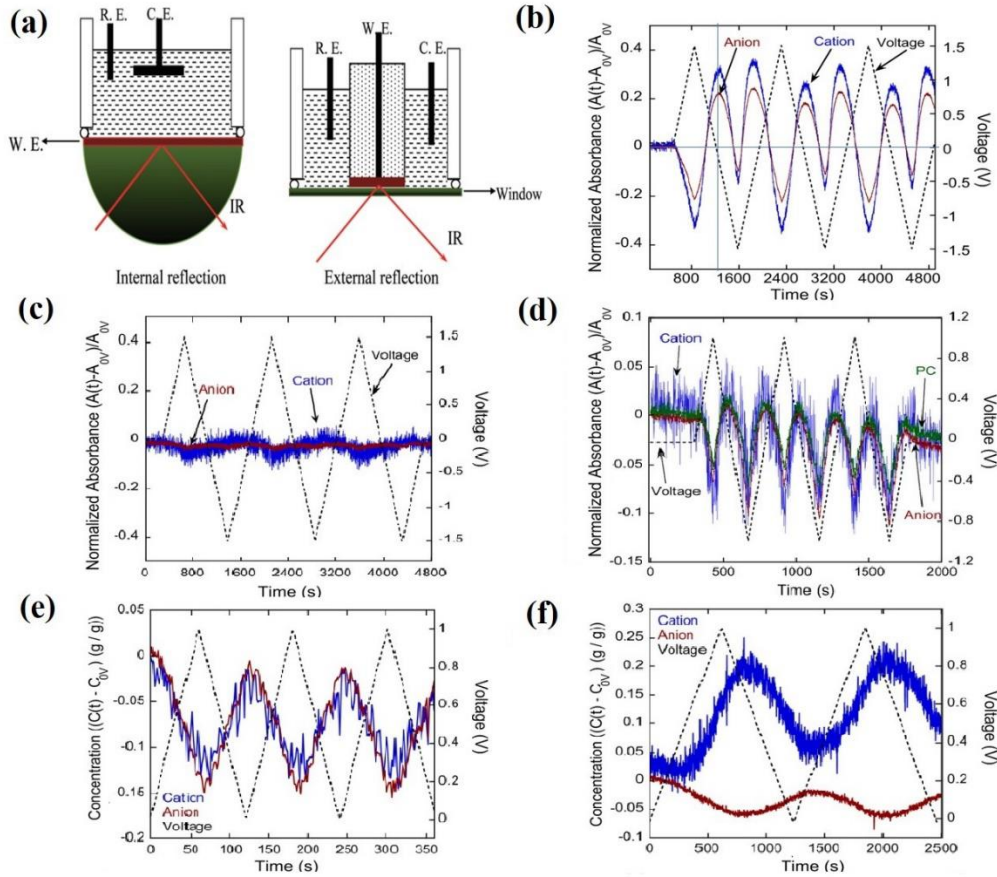


图 2. (a) 配备内反射和外反射装置原位红外示意图。改编自 2012 年文献[61]，美国科学促进会版权所有。对于 (b) CDC 和 (c) OLC，在 5 mV / s 的扫描速率下，从 -1.5 至 +1.5 V 的三个 CV 周期中，EMIM-TFSI 的归一化红外吸收率是时间的函数。(d) 在 -1 至 +1 V 的三个 CV 循环中，电解液为 50% EMIM-TFSI / PC 浓度下的归一化红外吸收率随时间的变化。改编自 2013 年文献[62]，美国科学促进会版权所有。(e) NCNF 和 (f) KOH 活化 NCNF 的电极在纯 EMIM-TFSI 电解质中 EMIM⁺ 和 TFSI⁻ 的从 0 到 1 V 的三个 CV 循环中初始时间分辨浓度（单位 $\text{g}_{\text{EMIM-TFSI}} / \text{g}_{\text{electrode}}$ ）。改编自 2014 年文献[63]，美国科学促进会版权所有。

对于原位红外光谱，一个挑战就是如何确保入射光精准到达电极/电解质界面或所需区域。在各种配置中，原位衰减全反射（ATR）红外光谱展现出较为强大的功能，可研究电化学界面，因为 ATR 可降低溶剂吸收背景信号。通常在 ATR IR 中有内部和外部反射两种模式，如图 2 (a) 所示。在内反射电解槽中（图 2 (a) 中的左图），高折射率的红外窗口（Ge、Si、ZnSe 等）镀有一层几十纳米厚的金属薄膜（工作电极）。全反射发生在金属膜和窗口之间的界面处，但是红外光的波仍可以通过金属膜到达溶液并呈指数衰减。红外线可以穿透 0.4-1 μm 深度的工作电极（取决于波长），可很好的探测到所吸附的物质。在外反射中（图 2

(a)中的右图),工作电极与导光棱镜紧密接触,电极与棱镜之间的薄液体层(1-10 微米)为 IR 提供反射路径。由于该层对于溶剂来说足够薄,因此反射光可以被物质吸收。因此,该装置可以用于各种电极材料,可同时确定电解质中的种类以及电极上吸附的种类。但在 ATR IR 中,需避免过量电解质或气泡的存在而使不必要的吸收峰的出现。

碳电极材料的比表面积(SSA)和孔径分布是影响电化学能量存储的关键影响因素。通过在外置原位反射 IR 中探测薄液层的信号,探究了洋葱碳(OLCs,具有少量孔)碳化物衍生碳(CDCs,具有多孔)作为电极在离子液体(IL, EMIM-TFSI)中的离子动力学。如图 2(b)所示,对于 CDC 电极,当电压从+1.5 V 降低至 0 V 时,阳离子(EMIM⁺)和阴离子(TFSI⁻)的吸收强度都会增加,而在 0 V 反向扫描至-1.5 V 时,吸收强度降低。该现象表明电极表面发生共离子吸附。循环时的吸收光谱也说明,纯离子液体电解质中的离子在充放电时会进入或从 CDC 中逸出。相反,对于相同条件下的 OLC,相同离子的 IR 吸收几乎保持不变(如图 2(c)所示),这个现象表明这些离子位于 OLC 表面附近,在充放电过程中具有快速的离子动力学。这或许可解释为何 OLC 在具有出色的功率性能的同时具有更高的比电容,这也为调控多孔结构中短离子扩散路径提供了思路。电解质浓度的影响也可以通过原位红外来进行探究。研究在 EMIM-TFSI 中加入质量分数为 10%的碳酸亚丙酯(PC)体系时发现,随着反应的进行,PC 的信号逐渐下降,可能由于 PC 蒸发或被碳吸附。而对于 50%的体系,由于 IL-PC 之间强烈的溶剂化作用,PC 会随着 IL 离子进入或离开孔,如图 2(d)所示。这个结果表明,溶剂分子与离子之间的相互作用可以显著影响电化学过程。该结果与 Gebbie 等人的工作一致:当利用 CDC 作为电极时,在低浓度 EMIM-TFSI/PC 体系下,PC 不会进入孔中,但在高浓度时工作机理将相反。

同时,离子的行为取决于电极材料的表面性质。在外置原位反射 IR 中,实验对纳米孔较多的碳纳米纤维(NCNFs)或氢氧化钾(KOH)活化的 NCNFs 进行比较,揭示了当含氧官能团存在时不同的离子动力学。BET(Brunauer-Emmett-Teller)和 XPS 分析表明,KOH 活化不会明显改变 NCNFs 的平均孔径,但是会将氧含量从 2.9%提高至 4.9%。如图 2(e)所示,对于 NCNF 电极,当电压从 0 V 扫描至 1 V 时,EMIM⁺和 TFSI⁻的吸收都下降,说明由于离子间的强库伦相互作用,阴阳离子同时进入 NCNF 的纳米孔中。相反,如图 2(f)所示 KOH 活化的 NCNF 电极充电时阳离子吸收增加而阴离子吸收减少。该结果表明官能团在离子动力学中起作用。假设含氧官能团在碳表面上感应出负电荷,则在开路电压下有利于吸附 EMIM⁺。因此,带正电荷的阳离子从纳米孔中解吸,阴离子吸附到孔中。通过修饰电极材料,如表面功能化,可以优化电荷存储过程以及电

化学性能。

3.2 原位散射

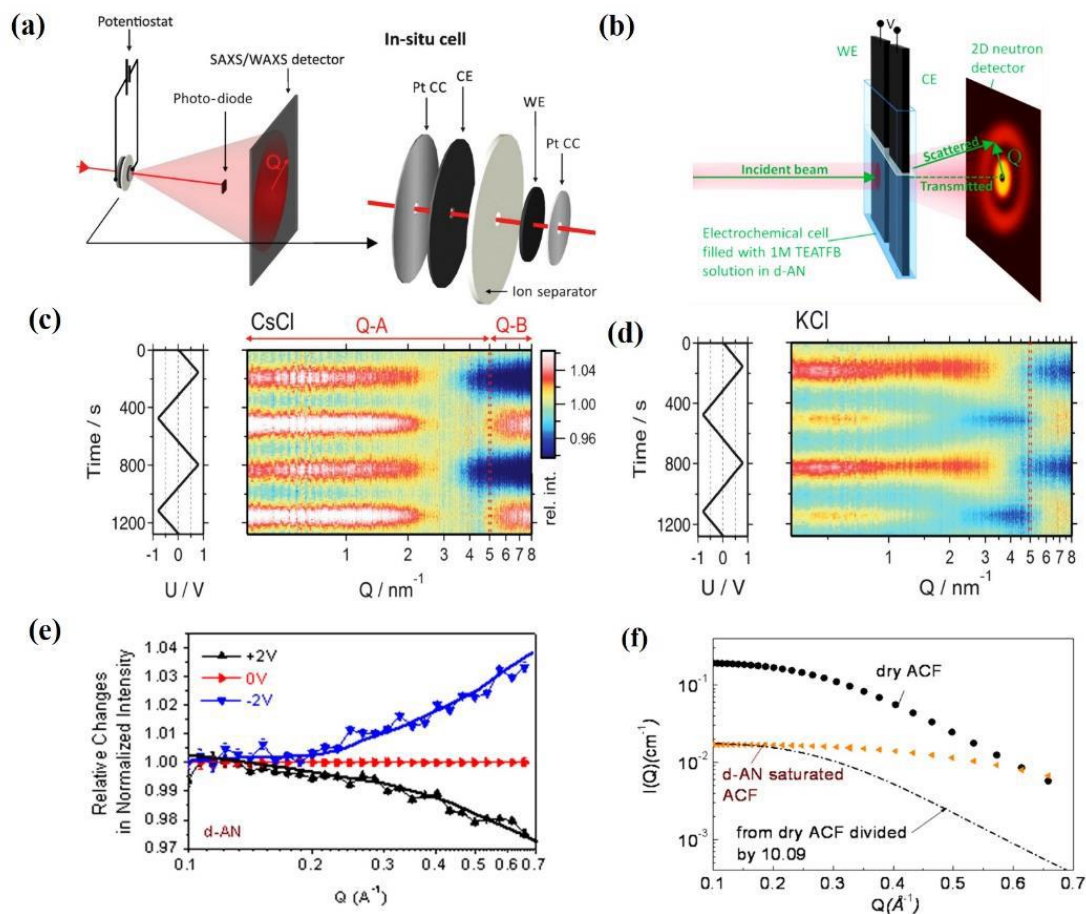


图 3. (a) SAXS 装置示意图。改编自 2015 年文献[66]，皇家化学学会版权所有。(b) SANS 装置示意图。改编自 2014 年文献，美国科学促进会版权所有。在 (c) 1 M CsCl 和 (d) 1 M KCl 中，归一化 SAXS 强度（彩色标尺）随时间和散射矢量长度 (Q) 的变化。左边显示了所施加的电压信号与时间的关系。改编自 2015 年文献[66]，皇家化学学会版权所有。(e) 在 1 M TEATFB / d-AN 电解质中不同电位下归一化 SANS 强度的相对变化。(f) 干燥的 ACF 电极和浸入 d-AN 中的 ACF 的 SANS 强度。改编自 2014 年文献[68]，美国科学促进会版权所有。

小角度散射是指在 2° - 5° 的角度范围的散射。SAXS 探测样品粒径为 1-100 nm 的电子密度波动，而 SANS 反映中子的密度差。与 SAXS 相比，SANS 可以准确地确定结构中轻原子和重原子的位置。图 3 (a 和 b) 分别是 SAXS 和 SANS 实验装置，通过 2D 位置敏感 X 射线/中子探测器记录小角度散射信号，利用 X 射线/中子敏感的光电二极管记录传输信号。在 SAXS/SANS 原位测试中，带有窗口的纽扣电池已经被广泛应用于聚醚醚酮 (PEEK) 外壳中包含铂金集流体、工作电极/隔膜/对电极和另一铂金集流体的三明治结构中。为了保证 X 射线或中子

可透射，必须使用电极材料负载量低的薄多孔集流体。SAXS 已用于探测纳米和亚纳米孔道中分子吸附行为。例如，Prehal 等人用 SAXS 探究了活性炭（AC，YP-80）中各种电解质（1M CsCl，KCl 或 NaCl）的空间分布。如图 3（c 和 d），施加扫描电压后可以得到散射强度与散射矢量模量 Q 的关系。根据不同的强度分布，可以将图分为两个区域：Q-A ($Q < 5 \text{ nm}^{-1}$) 和 Q-B ($Q > 5 \text{ nm}^{-1}$)。随着强度的幂律衰减，Q-A 区域内的 SAXS 强度归因于 AC 中的大孔结构，而 Q-B 区域内主要是小孔以及孔内的电解质信号。在 1 M CsCl 中，由于 Cs^+ 中的电子数量高于 Cl⁻ 中的电子数量，因此散射强度的变化主要由阳离子浓度决定。如图 3（c）所示，电压从 0 V 到 -1 V 过程中，Q-B 区域内的散射强度增加（颜色从红色变为白色），这表明在放电过程中发生了 Cs^+ 的吸附。在反向扫描时（从 0 V 到 1 V），散射强度下降（从红色变为蓝色），表明充电过程中发生 Cs^+ 的离子解吸。结果表明，在 1 M CsCl 中，AC 会发生离子解吸过程。相反，如图 3（d）所示，在电子数相同时，Q-B 区域中的 K^+ 和 Cl⁻ 的散射强度几乎没有变化：从 0 V 到 1 V 几乎都是蓝色，从 0 V 到 -1 V 几乎都是黄色。与 1 M CsCl 相比，1 M NaCl 在 Q-B 区域内的信号显示出相反的结果，这是因为 Na^+ 中的电子数少于 Cl⁻。

原位研究也可用于研究不同电压下微孔中离子吸附行为。通常， ^1H 具有较大的中子散射截面， ^{10}B 也可以很好的吸收中子。对于 TEATFB（四氟硼酸四乙胺， $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ ）电解液，孔中的 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ 浓度越高，中子散射强度越高，而当 BF_4^- 存在于孔中时，中子散射强度会减弱。如图 3（e）所示，电解液 TEATFB 在氘代乙腈（d-AN）中时，由于 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ 被 BF_4^- 和溶剂替代，活性炭纤维（ACF）在 +2 V 处的散射强度就比较小。在 -2 V 时，可能由于有含氢的 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 的吸附在孔中而具有较高的散射强度。应当注意的是，从孔中排除 BF_4^- 也有助于散射强度的增加，这可能是因为负电压下， $Q > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 的归一化强度相对变化较大，这说明微孔初始阶段吸附了较多的 BF_4^- ，同时离子的润湿性也会影响电荷的存储。此外，还利用 SANS 研究了微孔中 d-AN 的润湿性。由于碳和氘代试剂之间的散射对比度小于碳和空气之间的散射对比度（散射强度与散射差的平方成正比， $(\Delta I = (I_c - I_{el})^2)$ ），因此 d-AN 中的 ACF 的散射强度 ($I(Q)$) 小于干燥的 ACF（如图 3（f））。在 $Q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 时，干燥的 ACF 与浸入 d-AN 的 ACF 的两条散射强度曲线垂直于纵轴，表明 d-AN 已完全均匀地润湿了所有大孔。但在 $Q > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 部分两条曲线不再平行于横轴说明亚纳米孔的很大一部分没有被 d-AN 完全填充。

3.3 电化学石英微晶天平（EQCM）

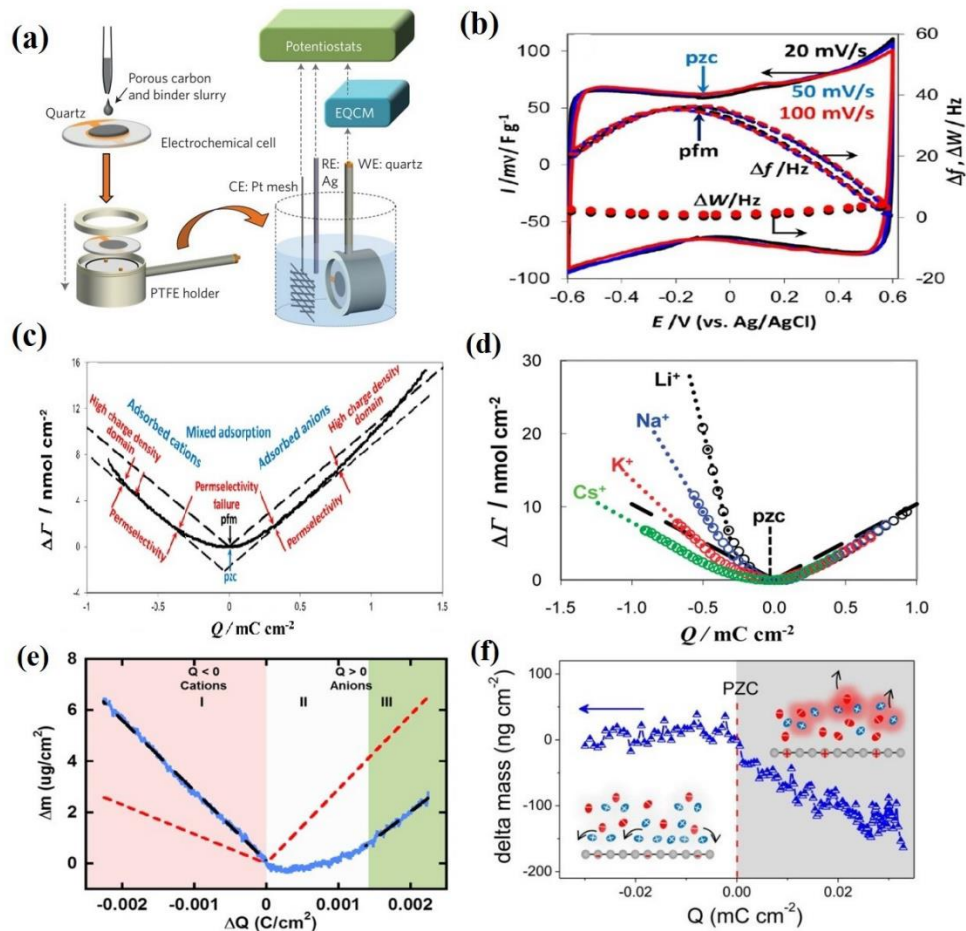


图 4. (a) 电化学石英天平示意图；(b) TiC-CDC 碳电极在 0.1 M KCl 中的不同扫描速率下的 CVs，以频率改变量 (Δf) 和共振峰宽变化 (ΔW) 与电位的关系。(c) $\Delta\Gamma$ 相对于 Q 的曲线 (实线)。虚线是吸附 K^+ 和 Cl^- 的理论法拉第值。改编自 2013 年文献[73]，美国科学促进会版权所有。(d) 在 0.1 M 碱金属氯化物中碳电极的 $\Delta\Gamma$ 与 Q 曲线图。改编自 2011 年文献[74]，美国科学促进会版权所有。(e) 在 2 M EMI-TFSI / AN 中 CDC-1 nm 极化过程中，电极质量变化与电荷的关系：蓝色实线是实测的质量变化；红线表示根据法拉第定律计算得出的理论净离子质量变化；黑色虚线为质量变化线性拟合结果。改编自 2011 年文献[49]，美国科学促进会版权所有。(f) 50 mV s⁻¹ 扫描速度下在 EMI-TFSI 中，金基底上 SLG 极化期间电极质量变化与电荷的关系。插图显示极化过程中 SLG 表面离子通量：游离的 EMI⁺阳离子为蓝色；游离的 TFSI⁻阴离子为红色。改编自 2019 年文献[75]，美国科学促进会版权所有。

电化学石英微晶天平是一种将压电传感器与电化学装置相结合的测试仪器，可将电极上的频率变化 (Δf) 转换为质量变化 (Δm)，如图 4 (a) 所示。依据 Sauerbrey 方程进行转化：
$$\Delta m = \frac{A\sqrt{\mu_q\rho_q}}{2f_0^2}\Delta f = -C_f\Delta f$$
，其中 f_0 为基频， A 为有效表面面积， μ_q 是石英的剪切模量 (2.947×10^{11} g cm⁻¹), ρ_q 为石英的密度 (2.65 g cm⁻³), C_f 为灵敏度因子。但原则上，该模型仅适用于吸附的膜为刚性且均匀无横向

滑动的情况。一般认为 EDLC 由刚性吸附组成，但对于赝电容 Sauerbrey 方程是否适合计算法拉第反应中电极的质量变化仍存在争议。若想利用 EQCM，为了保持高检测灵敏度 ($\sim 10^9$ g)，必须严格控制样品的制备过程。因为涂覆在石英传感器上的样品需超薄且均匀才能在没有很大阻尼的情况下实现共振。

Levi 等人在使用 EQCM 作为质量探针来测量多孔碳电极中离子的吸附与解吸方面已经开展了一些开创性的工作。图 4 (b) 显示了 TiC-CDC 电极在 0.1M KCl 中在不同扫描速率下的 CV 曲线以及频率和峰宽的变化。在 EQCM 中，振荡的阻尼用耗散因子 $\Delta D = \Delta W/f_0$ 表征，它与石英晶体上吸附层的粘度以及弹性模量有关，该值表明传感器系统内部的能量耗散。在电位范围内 ΔW 基本不变，意味着该吸附层可以粗略地被认为是刚性膜。频率最大值的电势 (pfm) 接近于 CV 中零电荷电势 (pzc)，而 Δf 下降表示 Δm 增加，这可能与 pzc 之外的电势下的离子吸附有关。图 4 (c) 表明在阳离子 ($Q < 0$ 时) 和阴离子 (在 $Q > 0$ 时) 的种类的变化 ($\Delta \Gamma$)，该值可用纯离子的原子质量计算： $\Delta \Gamma = \Delta m/M$ 。假设对离子的吸附效率为 100%，则可以根据法拉第定律计算出 $\Delta \Gamma$ 。通过比较实验曲线和理论曲线，可以分为以下三个不同的区域：(1) 对于中等电荷密度，实验曲线的斜率和法拉第直线的斜率相等，表示 EDLC 仅有对离子；(2) 在 pzc 附近，斜率大大减小，表明 EDLC 中同时存在对离子和共离子；(3) 对于高电荷密度，斜率逐渐增加则可能是去溶剂化的离子在亚纳米孔中的吸附，由于离子数量较多，因此增加了吸附离子的总质量。

如图 4 (d) 所示，已经用 EQCM 研究了 AC 材料中不同碱金属离子的溶剂化作用。与通过法拉第定律计算得到的纯碱金属离子 (黑线) 相比， Li^+ 和 Na^+ 离子的斜率更高，说明阳离子的有效质量高于预期。相反， K^+ 和 Cs^+ 离子的斜率接近法拉第直线，表明有效离子质量接近纯离子质量。因此，当进入亚纳米尺度孔时，溶液中高度溶剂化的同质离子被去溶剂化。Tsai 等人进行了 EQCM 以表征平均孔径分别为 1 nm 和 0.65 nm 的 CDC 中的离子吸附。他们发现，当 EMI^+ 和 TFSI $^-$ 在 AN 中进入 0.65 nm 孔道比进入 1 nm 的孔道中更难，那么离子将试图通过降低溶剂化程度 (例如，通过将溶剂化指数从 3-4 调整为 1-2) 来适应较小的孔道。根据储存在电极中的电荷确定了不同的电化学过程，如图 4 (e) 所示。在区域 I 中，对于负电荷 ($\Delta Q < 0$)，测得的质量变化高于纯离子吸附的质量变化，表明溶剂分子产生了额外的吸附质量。在正电荷 ($\Delta Q > 0$) 时，曲线的斜率始终小于理论值，并且在区域 III ($Q > 0.4 \text{ mC/cm}^2$) 电荷较高时， Δm 与 ΔQ 的关系才是线性的。可以通过存在阳离子-阴离子混合区，即离子交换来解释这种现象。与多孔结构相比，2D 碳材料 (如石墨烯) 可以为研究离子在碳-电解质界面上的吸附和解吸行为提供良好的模型。Ye 等人用 EQCM 表征了单层石墨烯 (SLG) 在纯

EMI-TFSI 电解液中的离子通量与吸附。如图 4 (f) 所示, 从 pzc 到负电荷积累过程电极质量没有显著的变化, 这表明施加的电压不能使更多的物质到达 SLG 表面, 因此很可能意味着在致密层中存在离子重排。但是对于 $Q \geq 0$, 电极的重量随时间呈线性下降, 说明带正电离子物质在充电过程中在表面解吸。这一结果与多孔碳中的情况完全不同, 突出了静电作用对开放的碳界面上离子动力学的影响。

3.4 原位核磁共振 (NMR) 光谱

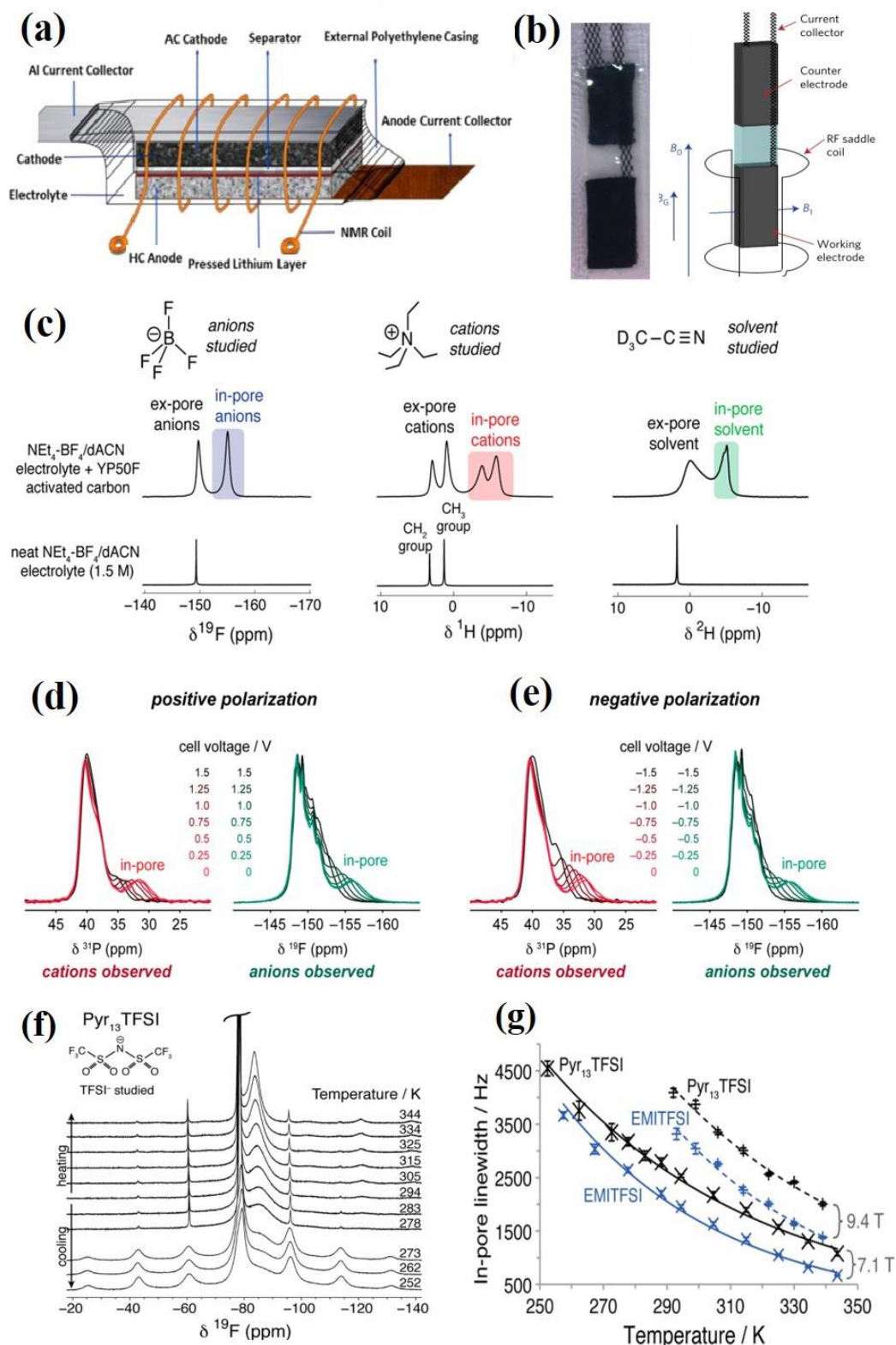


图 5. (a) 用于原位 NMR 的 LIC 袋式电池的示意图。改编自 2016 年文献[72]，美国科学促进会版权所有。(b) 用于原位 NMR 测试的超级电容器的设计。(c) 浸泡在 $\text{NEt}_4\text{-BF}_4/\text{dACN}$ 中的 YP50F 活性炭的 NMR 测试结果。改编自 2016 年文献[80]，美国科学促进会版权所有。 $\text{PEt}_4\text{-BF}_4/\text{CAN}$ 作为电解质的超级电容器的核磁共振磷谱 (d) 和核磁共振氟谱

(e)。(g)测得的孔内离子谱线宽度(半高处的全宽)。改编自2015年文献[81],美国科学促进会版权所有。

NMR 光谱是研究超级电容器中电极-电解质界面的结构和动力学有力的工具。如图 5(a)所示,该方式已用于锂离子电池中。图 5(b)是对超级电容器的研究,这种“可移动”袋式电极是由压在网状集流体上扁平电极膜构成。在两个电极中间放置有一小条多孔聚合物膜作为隔膜,在密封前的最后一步为使用微型注射器将电解质注入其中,然后将整个系统热封在塑料袋中。该装置需具备良好的密封性,从而减少电解质的挥发以及电路接触和溶液产生的欧姆电阻)。NMR 方法的成功源于其具有能够区分在碳纳米孔中的离子种类(孔内离子)和位于碳颗粒与电解质之间的离子种类(孔外离子)的能力。当外加磁场作用于 sp^2 碳时,离域 π 轨道内电子自旋被诱导产生环电流,从而产生化学屏蔽效应,从而使吸附元素的化学位移向较低场移动。图 5(c)是浸泡在含有 NEt_4-BF_4 (四氟硼酸四乙胺)的 AN 电解液中的 YP50F 的测试结果,从图中可以看出离子和溶剂在孔内或孔外以及电解液中产生完全不同的信号。吸附在碳表面上的原子核的化学位移比游离的孔外的化学位移低。因此化学位移的变化可以体现原子核的化学环境的变化。

原位 NMR 已用于实时跟踪多孔电极在不同工作电压下的离子运动轨迹。Griffin 等人研究了 PEt_4-BF_4/AN 电解液在不同充电状态下得到的 ^{19}F 和 ^{31}P 的 NMR 光谱。如图 5(d 和 e)所示, ^{19}F 和 ^{31}P 的 NMR 可看出:随着电压值的升高,阳离子和阴离子的化学位移随之增加,说明离子与电极表面的距离逐渐减小,库伦相互作用力增强。同时,正极性的 BF_4^- 或负极性的 PEt_4^+ 的共振强度随着电压的升高而增加,说明吸附的对离子的数量逐渐增加。通过原位观察多孔电极材料中电解质离子的动力学行为,原位 NMR 可以为开发新型电解质提供指导作用。Forse 等人记录了在不同温度下 ^{19}F 的孔内和孔外共振峰宽变化情况,从而判断 YP50F 中离子运动情况。如图 5(f)所示,随着电解质 Pyr13TFSI 温度的升高,孔外物质共振峰(-78.3 ppm)峰宽没有明显变化,而孔内物质(-84.9 ppm)峰宽明显减小。EMITFSI 的 NMR 谱图显示,在体系下孔内共振峰峰宽随温度变化具有相类似的结果。孔内峰宽主要来源于两个方面:偶极-偶极相互作用和碳微孔中的离子吸附位点。第一种情况下,峰宽对磁场强度变化不敏感。但如图 5(g)所示,研究 Pyr₁₃TFSI 和 EMITFSI 在温度范围内(250 K-350 K)峰宽的变化情况,与在磁场强度为 7.1 T 时的结果相比较,磁场强度为 9.4 T 时有更为显著的区别,说明还有不同吸附位点的影响。在没有任何运动的情况下,每个离子都对光谱有贡献,共振峰代表不同化学位移物质的共振分布。离子在不同位置之间的扩散或化学交换会导致峰型的变化。当扩散的速率超过化学位移分布的频率宽度

时，就会观察到一个合并的共振峰，它比位移的整体分布更窄。因此，可以通过谱线的宽度来说明离子在碳孔内扩散的速度：扩散越快孔内共振峰越窄。如图 5（f 和 g）所示，随着温度的升高，离子在不同位置之间的扩散更快。在适宜的温度范围内，在 ^{19}F NMR 中，EMITFSI 的孔内共振峰的峰宽小于 $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$ ，这说明 EMITFSI 体系中的孔内阴离子的扩散速率比 $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$ 更快。通过对没有溶剂的体系进行核磁共振氟谱和核磁共振氢谱测试，我们可以看到 AN 中孔内共振的峰宽大大减小。因此，AN 溶剂可显著提高碳微孔中的离子扩散速率，从而提高充电速率。

4. 总结与展望

我们已经看到，原位电化学表征可以帮助阐明影响充电机理的因素，特别是在超级电容器的碳电极中。电荷屏蔽、离子重排和在限域空间内的行为以及孔的特性（如亲离子性或疏离子性）都会显著影响电极性能和离子动力学。推测的离子动力学包括对离子的吸附、离子交换、共离子解吸以及可能的其他许多动力学。尽管上述涉及部分进展，但还应该在该领域进行更多的研究。

首先，原位技术还需要继续改进。由于超级电容器在高功率密度下的工作时间仅有几秒钟，对于确定阶段的高功率测试仍然具有挑战性。当采样时间过长，例如 NMR ($\sim 10^{-10}$ s)，就无法利用该技术探测快速动力学的结果。尽管 SAXS 或 SANS 的采样时间相对较短，但他们的设计非常复杂。需要精准设计或标准的电化学电池，从而得到信号增强且重复性好的结果，同时引入最新的光谱技术。表面增强拉曼光谱（SERS）以及壳分离纳米粒子增强拉曼光谱（SHINERS）已用于研究电化学界面，例如用于观察锂离子电池中 SEI 的形成、探测 Li-O_2 电池中的可逆产物过氧化锂（ Li_2O_2 ）以及不可逆副产物（如 LiOH 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 等）、或揭示金属电极上的离子吸附过程。SERS 和 SHINERS 也可以用于超级电容器中，以更高的时间和空间分辨率检测 EDLC 中的吸附物质和赝电容器中的反应产物。另外一方面，自由电子激光（FEL）可以产生具有高亮度的相干软 X 射线和硬 X 射线，其脉冲持续时间为 10-500 fs，比常规的同步加速器源高近十个数量级。如果将新兴的 FEL 用作电极材料的原位光谱的激光源，则在超级电容器工作期间就可以得到大量信息。结合两种及其以上的光谱技术可提供更有价值的信息。例如，原位 X 射线透射（XRT）和 SXAS 可以解释电荷存储机制中的不同因素。

其次，理论建模和计算模拟为理解离子动力学提供了有效的方式。一系列电容器和电阻器被用于在传输线模型中构造电路，从而对电荷传输中高频和低频响应建模，但模型还需要进一步改进来匹配实验的结果。运用分子动力学（MD）

和经典动态密度泛函理论（DFT）可阐明单个或多个纳米孔的充电机理，但理论得到的弛豫时间尺度和空间尺度小于实验值。因此，将理论模型与实验模型相结合是解决复杂结构较为合理。例如，以单层石墨烯薄膜或具有可控层间距堆叠的石墨烯作为模型，通过 MD 模拟和相应的电化学方法研究充放电过程中的离子通量和吸附。

尽管没有在本篇简短的综述中着重介绍，但探索具有更优良电化学性能的新材料仍然十分重要，同时新材料也会让电化学机理变得更复杂。科研工作者已经探究了 MXene、金属氮化物、金属有机骨架材料（MOF）、共价有机骨架材料（COF），黑磷以及过渡金属硫化物的储能潜力。石墨烯超级电容器的最新研究也探究了二维材料的层间距离的重要性。通过杂原子掺杂，例如 B/N 或 N/S 共掺杂的石墨烯得到杂化电子结构，就可以在石墨烯中增强赝电容性能。超级电容器也可以与其他设备集成在一起，以构建多功能自充电可穿戴器件。Liu 等人基于印刷镁离子水系不对称超级电容器的设计，得到了一个柔性太阳能集成单元。当将传统或新开发的器件与超级电容器集成在一起时，能量存储机制也将发生变化，对其理解也变得更加具有挑战性同时具有重要意义，这就要求进一步发展原位技术。