

Journal of Electrochemistry

Volume 21

Issue 6 *Special Issue of Electrochemistry of Carbon Nanomaterials (Editor: Professor CHEN Wei)*

2015-12-23

Colloidal Ionic Supercapacitors

Kun-feng CHEN

Dong-feng XUE

State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; dongfeng@ciac.ac.cn

Recommended Citation

Kun-feng CHEN, Dong-feng XUE. Colloidal Ionic Supercapacitors[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(6): 534-542.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150842

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss6/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150842

Artical ID:1006-3471(2015)06-0534-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(6): 534-542

Http://electrochem.xmu.edu.cn

胶体离子超级电容器

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, 吉林 长春 130022)

摘要: 超级电容器具有功率密度大、循环寿命长等优点,但同时面临着能量密度低等缺点. 胶体离子超级电容器是最近开发的一种新型赝电容器,同时具有高功率密度和高能量密度的特点. 胶体离子超级电容器能够充分利用多价态金属阳离子的多电子氧化还原反应,完全释放储存的潜在电能,从而提高超级电容器的能量密度. 由于胶体离子的存在,缩短了电子、离子的扩散长度,加快了氧化还原反应动力学,从而保持高的功率密度. 本文主要介绍胶体离子超级电容器的发展过程、最新研究进展以及需要进一步开展的研究工作,作者希望从一个新的角度去研究发展下一代高性能电化学储能设备,实现新的突破.

关键词: 超级电容器; 电活性离子; 赝电容; 电化学反应; 稀土

中图分类号: O646

文献标识码: A

超级电容器具有功率密度高、寿命长等优点,是潜在的补充或替换电池的储能设备^[1-4]. 按照反应机理划分,超级电容器包括双电层和赝电容超级电容器^[5-9]. 双电层电容利用静电吸附储存电荷,而赝电容利用表面氧化还原反应储存电荷^[7],相比双电层电容,赝电容可以储存更多的电能. 赝电容按反应机理又可以分为欠电位沉积型、氧化还原型和嵌入型三类^[8]. 经过五十多年的发展,超级电容器取得了一些显著进步. 1957年,美国通用电气公司发表了第一个关于双电容超级电容器的专利^[9]. 1960年加拿大渥太华大学的 Conway 小组研究了赝电容储能机理. 1975年 Conway 小组和加拿大大陆集团合作开发了 RuO₂ 赝电容器^[2]. 1995年俄罗斯 ESMA 公司生产出 C/KOH/NiOOH 混合电容器. 2001年美国 telcordia 公司报道了 Li₄Ti₅O₁₂/活性炭体系的有机电解液体系的混合电容器^[10]. 但目前可用的超级电容器的能量密度仍比电池低^[11-12].

为解决目前面临的能源问题,在超级电容器领域最重要的工作是提高其能量密度以及开发新型高性能储能器件. 在过去的几十年里,人们通过合成新电极材料以及纳米材料来提升超级电容器的比电容量. 例如,石墨烯超级电容器展现出优异

的电性能,其理论比电容值可以达到 550 F·g⁻¹^[13-14]. 此外,具有赝电容氧化还原机理的金属氧化物和导电聚合物材料可以进一步提升超级电容器的比电容量^[15-16]. 一些纳米金属氧化物/氢氧化物赝电容器的比电容值已接近或高于其理论法拉第电容值^[17-19]. 赝电容器的比电容主要和电极材料中阳离子的氧化还原反应或者阳离子的氧化态的变化相关. 充分利用金属阳离子的潜在储能特性可以帮助人们得到高能量密度的超级电容器设备. 作者提出了新的胶体离子超级电容器系统,该系统利用多价金属阳离子电化学反应得到具有高反应活性的胶体,可以同时实现高功率密度和高能量密度^[20-21],这种新型超级电容器为发展下一代高性能超级电容器开辟了新的途径.

1 胶体离子超级电容器基本概念

胶体离子超级电容器主要利用近离子态的胶体在碱性电解液中的氧化还原反应来储存电能,即法拉第反应可以在整个胶体电极中发生,材料利用率高,另外其包含的多价金属阳离子可以发生大于 1 个电子的氧化还原反应,因此胶体离子超级电容器的能量密度高(图 1)^[7]. 而传统赝电容器的可逆氧化还原反应只发生在电极材料的表面

收稿日期: 2015-08-25, 修订日期: 2015-09-25 * 通讯作者, Tel: (86-431)85262294, E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn

国家自然科学基金项目(No. 51125009, No. 91434118)、国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 21221061)、中国科学院国际合作局对外合作重点项目(No. 121522KYS820150009)及中国科学院百人计划资助

附近,电极材料的内部属于电化学反应的“死区”,材料利用率低,导致能量密度低(图 1). 对于胶体离子超级电容器来讲,其电极制备方法简便,不需要额外合成电活性材料(如图 2 所示),其电极制备方法主要包括:1)将商业金属盐和炭黑、粘结剂混合涂敷在集流器上制成非活性电极;2)将非活性电极放置于碱性电解液中,同时开始 CV 扫描,经过多次 CV 循环制备得到电活性电极;3)继续在该体系中进行各种电化学测试. 经过原位化学和电化学反应,金属阳离子在电极上原位转化成电活性胶体,形成胶体离子超级电容器. 对于传统的超级电容器来讲,首先需要在合成环境中(高温、

有机体系、酸碱环境等)合成电极材料,然后将合成的电极材料制备成电极,最后在电解液中进行电化学测试,电极材料合成和电化学测试的环境是完全不同的,必然导致合成的电极材料不是电化学活性最优的结构(表 1). 而对于胶体离子超级电容器,其电活性胶体合成和电化学测试的环境是一致的,因此得到的胶体具有最优的电活性结构,也必然具有最佳的电化学性能.

如图 3 所示,经过原位化学和电化学反应后,胶体离子超级电容器的电极上形成了特殊的结构,电活性胶体附着在导电碳的表面上,这种特殊的电极结构减小了电子传导距离,同时缩短了电

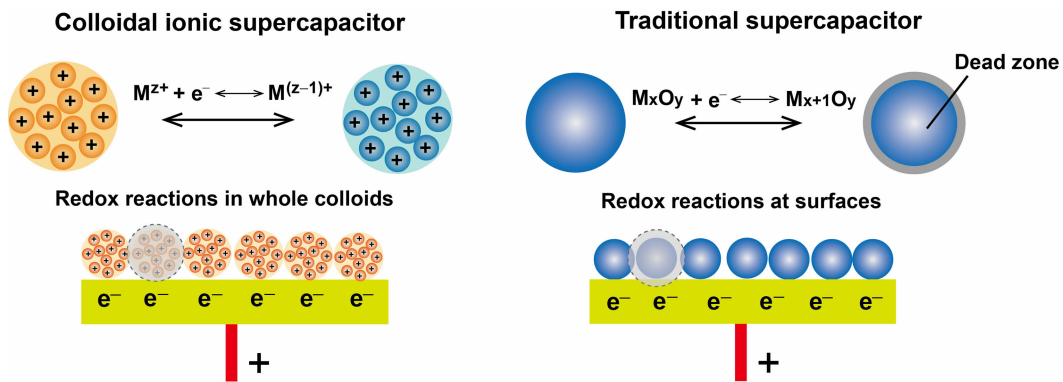


图 1 胶体离子超级电容器和传统超级电容器的区别示意图^[20]

Fig. 1 Comparison of colloidal ionic and traditional pseudocapacitors^[20]

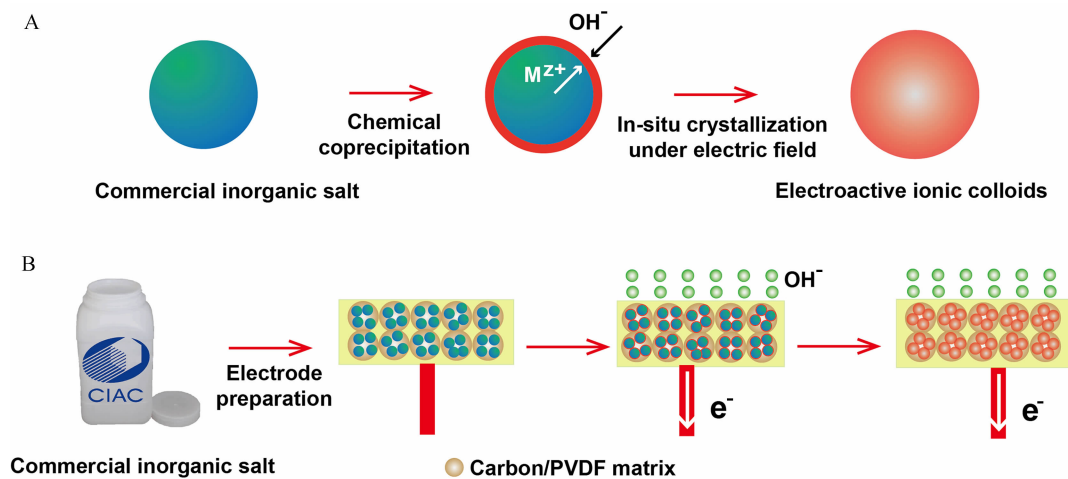


图 2 胶体离子超级电容器的设计原理^[20]

A. 电活性胶体的形成过程;B. 胶体离子超级电容器制备方法、反应过程

Fig. 2 Schematic drawing of the design for colloidal ionic supercapacitor^[20]

A. Highly electroactive colloids were formed by electric field assisted chemical coprecipitation; B. The preparation and reaction process of inorganic salts electrode in KOH electrolyte

表 1 胶体离子超级电容器和传统超级电容器的特征比较

Tab. 1 Comparison of colloidal ionic supercapacitor and traditional supercapacitor

Property	Colloidal ionic supercapacitor	Traditional supercapacitor
Utilization ratio of electrode materials	Whole colloid	Only surface of materials
Energy density	High	Low
Synthesis method	<i>In situ</i>	<i>Ex-situ</i>
Testing environment in accord with synthesis environment	Yes	No

解液离子的扩散距离，最终提高了电化学氧化还原反应的动力学^[22]。这种新型的胶体离子超级电容器在提高能量密度的同时并不降低其功率密度和电极寿命，可以在同一器件中同时实现高功率密度和高能量密度。

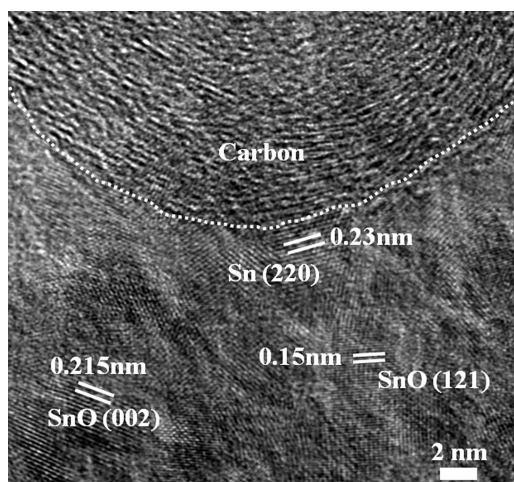


图 3 SnCl₄ 胶体离子超级电容器的 TEM 照片^[22]

Fig. 3 TEM image of SnCl₄ colloidal ionic supercapacitor^[22]

为进一步探索胶体离子的赝电容特性，作者比较了理想双电层电容器和胶体离子赝电容器的电势曲线图(图 4)^[23]。理想的双电层电容器的充电曲线通常具有 1 个线性的 $Q-V$ 曲线，即 $Q = CV$ ，而赝电容具有 1 个非线性的 $Q-V$ 曲线^[24]。电势曲线下的积分面积对应着胶体赝电容储存的能量， $E = \int VdQ$ 。赝电容器通过在电极表面发生快速、可逆的氧化还原反应来储存电能，因此赝电容器相比于双电层超级电容器可以存储更多的能量。通常认为，无机盐很容易溶解于水溶液中，不具有电化学活性，但无机金属盐胶体离子超级电容器确实显

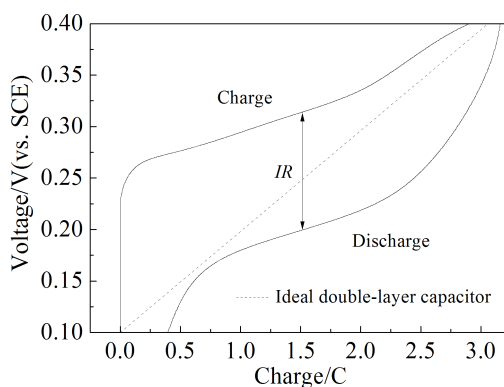


图 4 超级电容器的电势曲线图：双电层电容和赝电容^[23]

Fig. 4 Potential profiles of supercapacitor devices: A pseudocapacitor and the ideal electric double-layer capacitor, and the charge and discharge relationship for pseudocapacitors^[23]

示出了赝电容活性，非线性的电压-时间曲线证明了胶体离子超级电容器的赝电容特性(图 4)，其赝电容来源于多价态阳离子之间的氧化还原反应。

无机赝电容的理论容量值通常根据储存电荷和活性电极材料的重量来计算：

$$C = \frac{nF}{MV} \tag{1}$$

n 是在氧化还原反应中转移的电荷数， F 是法拉第常数， M 是无机材料的分子量， V 是工作电压窗口。胶体离子赝电容器的电容和阳离子的氧化还原反应有关，其测试和理论比电容值应根据活性离子的电荷和重量进行计算。活性阳离子的理论比电容可以表示为 $C_m = Q/(VM)$ ， $Q = 9.632 \times 10^4 \text{ C}$ ， M 是阳离子的分子量， V 是工作电压窗口^[23]。而胶体离子超级电容器的比电容(C_m)可以通过放电曲线计算：

$$C_m = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \tag{2}$$

C_m 是比电容， $i(\text{A})$ 是施加的电流， $\Delta t(\text{s})$ 是放电过程

的使用的时间, $m(g)$ 是阳离子的质量, $\Delta V(V)$ 是放电的电压区间. 对比理论和测量阳离子比容量, 以及不同氧化态的金属阳离子的赝电容行为, 有助于理解胶体离子超级电容器的电荷存储机理. 无机盐在水溶液中时可以很容易产生自由活性离子, 因此, 胶体离子超级电容器提供了分析金属阳离子赝电容行为的便利条件.

如图 5 所示, 作者已经研发出包含有 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 以及稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 等胶体离子超级电容器系统^[25-29]. 该超级电容器系统可以大大缩短电子转移和离子扩散距离, 从而消除了电化学反应的动力学限制, 可以产生高的功率密度, 又由于电极材料利用率高以及可以发生多电子电化学反应, 电极材料能量密度也显著增加. 在胶体离子超级电容器系统中, 同时实现了高能量密度和高功率密度.

2 几种典型的胶体离子超级电容器

2.1 单阳离子胶体离子超级电容器

为提高超级电容器的能量密度, 人们对电极材料进行了很多优化设计, 主要集中在以下方面: 1) 合成纳米材料和纳米结构电极, 提高材料比表面积; 2) 把活性物质担载到高电导率的支撑材料上; 3) 开发具有赝电容的电池材料, 设计混合型超级电容器^[24,30]. 然而, 这些无机赝电容电池材料通常

循环寿命短, 功率密度较低. 作者设计的胶体离子超级电容器体系可以从根本上解决这些难题. 单阳离子胶体离子超级电容器是利用一种多价态阳离子来储存电能的设备. 同时胶体离子超级电容器是直接利用商业无机盐作电极材料, 不需要复杂的合成过程, 很容易大规模生产和商业化. CuCl_2 胶体离子超级电容器电极的化学演化和它的电荷存储机制包括^[23]: 由于电解液的强碱性化学环境, 所有活性的 Cu^{2+} 很容易同 OH^- 键合并且被固定在电极上, 而 Cl^- 进入电解液中(图 6); 然后, 在电极上形成稳定的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 相; 经过原位电化学反应后, 形成的 CuO 被原位地活化, 产生超大容量赝电容值. 基于活性 Cu^{2+} 阳离子, CuCl_2 胶体离子超级电容器的实际比电容 $5442 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 接近 Cu^{2+} 的理论比电容 $5061 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 原位化学和电化学反应的 CuCl_2 电极具有超高的电化学反应活性, 这是由于 Cu^{2+} 阳离子产生了一个高效的 $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ 法拉第反应.

其它单阳离子胶体离子超级电容器还包括活性金属阳离子 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 以及稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 等^[31-35]. 电负性一直被认为和原子(或离子)及电子之间的吸引力有关联, 因此, 根据离子电负性标度值可以帮助识别胶体离子赝电容系统中的活性金属阳离子^[36]. 根据离子电

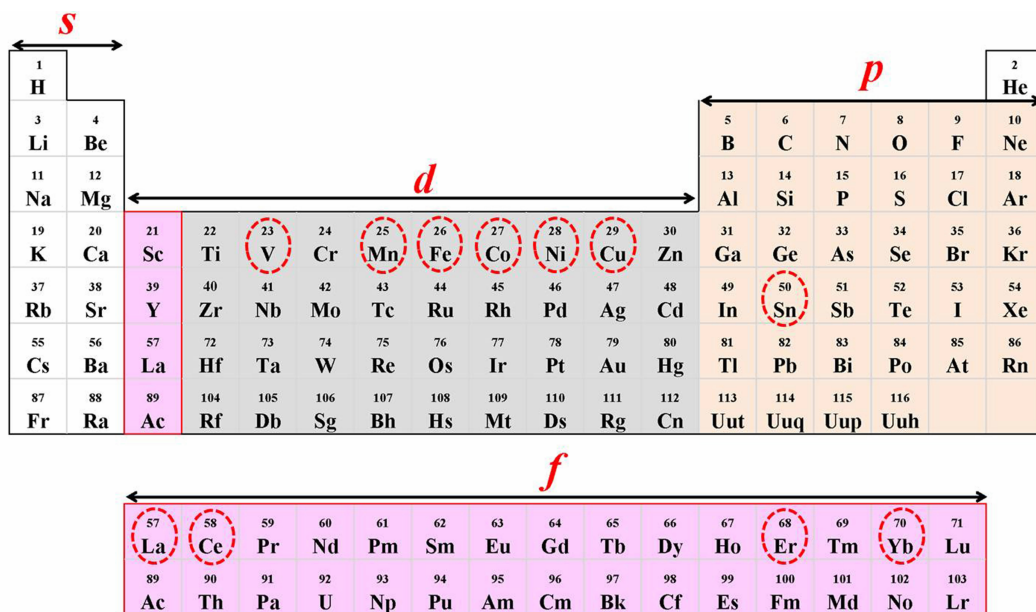


图 5 目前已经研究的胶体离子超级电容器体系

Fig. 5 Present studied cations of colloidal ionic supercapacitors in periodic table

负性标度, 电负性值在 1.25 ~ 1.4 范围内的 +2 价金属阳离子 (Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+}) 易于在法拉第反应过程中结合电子, 从而适用于胶体离子超级电容器中. 从低氧化态变化到高的氧化态金属阳离子的电负性增加, 电负性选择判据为设计胶体离子电容器提供了一个通用的准则.

2.2 双阳离子胶体离子超级电容器

胶体离子超级电容器体系还可以进一步延伸到双金属阳离子, 同时利用两种阳离子的氧化还原反应来进一步提高其能量密度. 在原位化学和电化学反应过程中, 两种阳离子会经过不同的反应途径得到具有高电活性的氢氧化物或氧化物 (图 7)^[33]. 在赝电容反应中, 两种阳离子通过协同作用表现比单一阳离子高的比容量. 作者合成的

$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 双阳离子胶体离子超级电容器就表现出独特的电化学性能 (图 7B-E), 包含了 $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{4+} + 2\text{e}$ 和 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}$ 两种法拉第反应. 其中, $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 具有最大的比容量 $11789 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压区间 0.38 V). $\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ 和 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ 的比容量分别为 $6375 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8793 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 均比两种阳离子的比电容值叠加值大, 这也证明了双阳离子的增效作用, 进一步还可以设计三阳离子或多阳离子的胶体离子超级电容器系统.

2.3 双储能区胶体离子超级电容器

双储能区胶体离子超级电容器是同时有两个氧化还原反应存在于一种离子的正负电压区间内的储能设备. 这种双储能区的存在有利于设计对

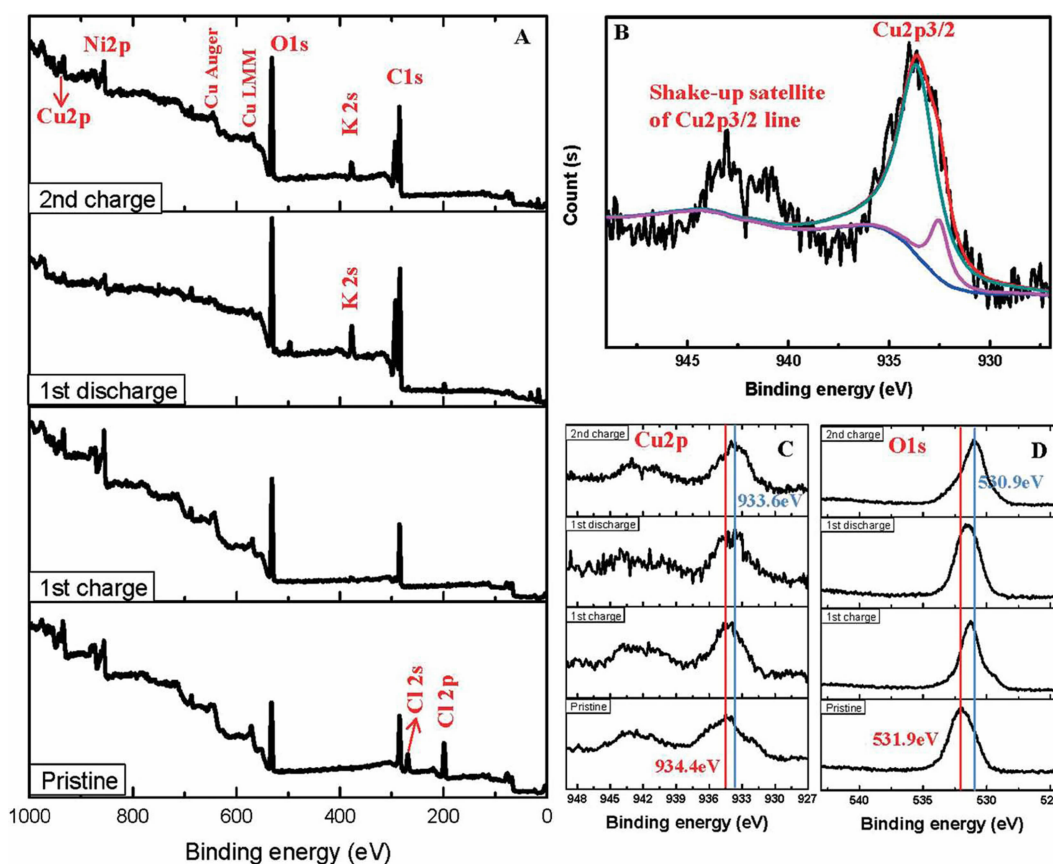


图 6 CuCl_2 胶体离子超级电容器电极的 XPS 图^[23]

A. 不同充放电状态下的 XPS 全谱; B. 第二次充电后电极的 Cu 2p 谱; C. 不同充放电状态下的 Cu 2p 谱; D. 不同充放电状态下的 O 1s 谱

Fig. 6 XPS spectra showing the chemical changes of the CuCl_2 electrodes^[23]

A. Survey of the pristine, charged and discharged electrodes; B. Cu 2p after the 2nd charge process; C. Detailed analyses of Cu 2p performed on the cycled CuCl_2 electrodes; D. Detailed analyses of O 1s performed on the cycled CuCl_2 electrodes

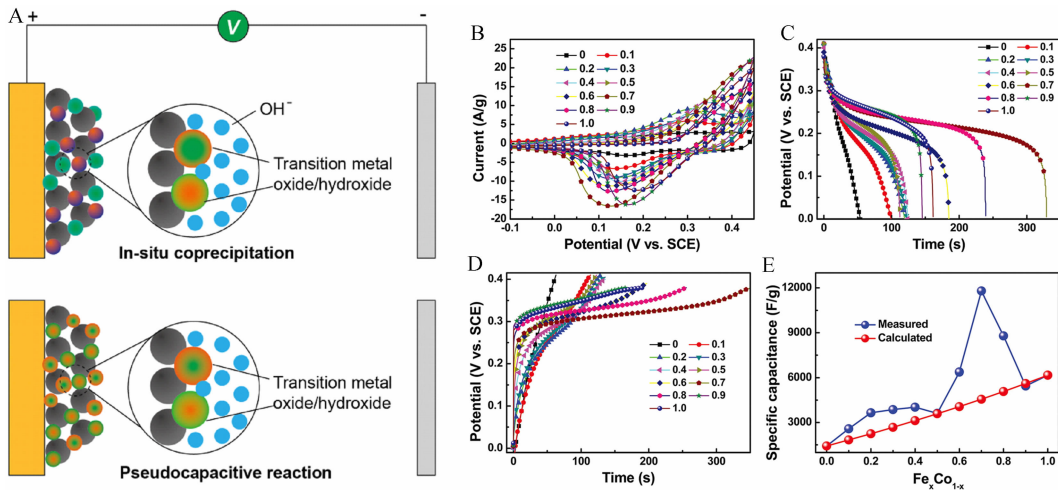


图 7 双阳离子胶体离子超级电容器示意图及其电化学性能^[33]

A. 双阳离子胶体离子超级电容器示意图; B. 不同阳离子比例下的 CV 曲线; C. 不同阳离子比例下的放电曲线; D. 不同阳离子比例下的充电曲线; E. 比容量和 x 值关系图

Fig. 7 Schematic drawing shows chemical processes and electrochemical performance of colloidal electrode^[33]

A. Schematic drawing; B. CV curves at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and the potential range of -0.1 to 0.45 V ; C. Discharge curves measured at a current density of $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; D. Charge curves measured at a current density of $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; E. Specific capacitance as a function of x ($0 \leq x \leq 1$) at a current density of $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

称的胶体离子超级电容器. 从 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 胶体离子超级电容器的 CV 曲线可以看出(图 8), 在 $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 和 $-1.5 \sim -0.5 \text{ V}$ 两个电压区间都存在 1 对氧化还原峰^[31-32]. $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 区间内的氧化还原峰对应着 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$ 反应, 而负电压区间的氧化还原峰对应着 $\text{FeOOH} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ 反应(图 8). 通过计算, $\text{FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化还原对的热力学平衡电势是 -1.1 V ($\text{pH} = 14.3$), 而 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对

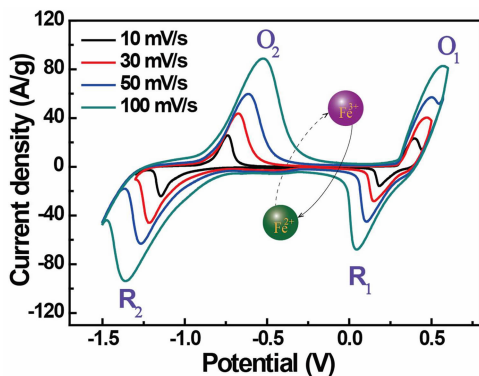


图 8 具有双储能区的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 胶体离子超级电容器的 CV 曲线^[32]

Fig. 8 CV curves of colloidal ionic supercapacitors with two charge-storage regions at positive and negative potential regions^[32]

的热力学平衡电势是 0.5 V . 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液条件下, 正极的比容量为 $300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 负极的比容量为 $220 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

图 9 是 Mn 基胶体离子超级电容器电化学性能, 同样具有双储能区^[34]. A1-C1 氧化还原峰对应着 $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + e$ 反应, 而 A2-C2 氧化还原峰对应着 $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$ 反应. 在电流密度为 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 对应的比容量为 $2518 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 经过 5000 次循环稳定性测试 ($30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$), 可以保持 67% 的最初比容量. 为进一步提高胶体离子超级电容器的循环性能, 可以将商业金属盐直接负载在多孔碳中, 从而有效保持胶体离子的稳定性, 提高循环性能. 以石墨烯作为负极, 组装了非对称超级电容器, 其能量密度可以达到 $19.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $1.4 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 $10.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $7 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$), 这些结果证实了胶体离子超级电容器具有潜在的应用价值.

3 小结

胶体离子超级电容器能够充分利用多价态金属阳离子的氧化还原反应完全释放储存的潜在电能, 从而提高能量密度, 同时能够保持高的功率密度. 目前, 胶体离子超级电容器已经发展了单阳离子胶体离子超级电容器、双阳离子胶体离子超级

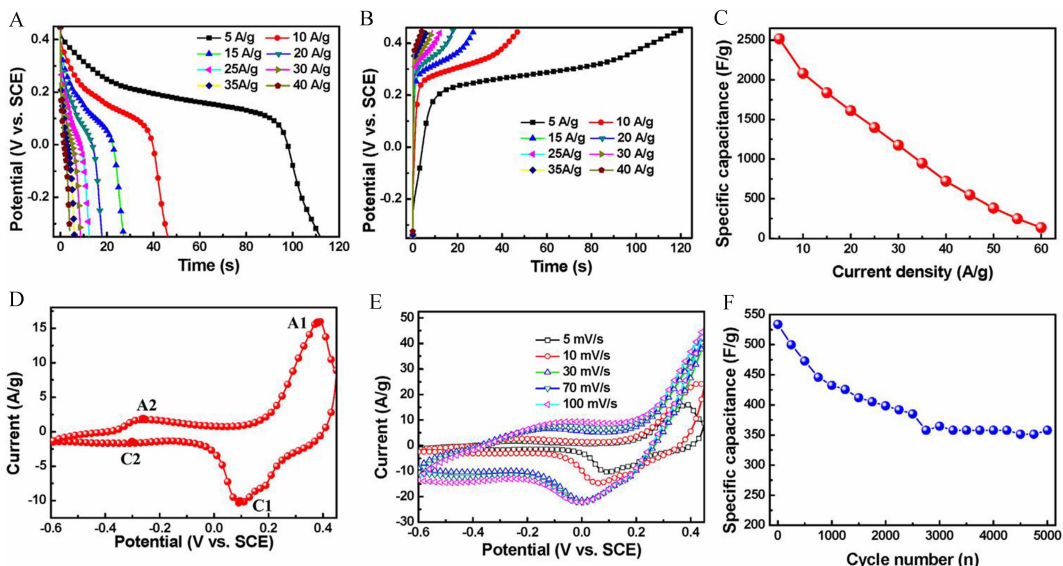


图 9 A. 不同电流密度条件下的放电曲线; B. 不同电流密度条件下的充电曲线; C. 不同电流密度下的比容量变化曲线图; D. 电压在 -0.6 ~ 0.45 V、扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 CV 曲线; E. 不同扫描速率条件下的 CV 曲线; F. 电流密度为 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下的循环稳定性

Fig. 9 Electrochemical performance of MnCl_2 colloidal ionic supercapacitors^[34]

A. Discharge curves measured at various current densities and potential interval of 0.8 V; B. Charge curves measured at various current densities and potential interval of 0.8 V; C. Specific capacitance upon current density; D. CV curves obtained at potential range of -0.6 ~ 0.45 V and scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; E. CV curves obtained at different scan rates; F. Cycling stability at a current density of $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

电容器和双储能区胶体离子超级电容器，证明具有电活性的金属阳离子包括 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 以及稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 等。这种胶体离子电容器加深了对活性阳离子电化学储能机制的理解。作者同时提出一种新的方式来制备低成本赝电容电极，而不需要复杂的合成过程。根据离子电负性选择判据的指导，胶体离子超级电容器可以扩展到其他的具有多价态的无机阳离子体系。通过对胶体离子电极的优化，可以进一步提高胶体离子超级电容器的电容量和循环寿命，具体方法如将胶体离子负载到多孔材料，阻止胶体的融合、结晶以及离子的流失，提高电化学性能的稳定性的。

参考文献(References):

[1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
 [2] Conway B E. Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications[M]. New York: Kluwer-Academic, 1999.
 [3] Wu K(吴坤), Xu S Z(许思哲), Zhou X J(周雪姣), et al.

Graphene quantum dots enhanced electrochemical performance of polypyrrole as supercapacitor electrode[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(4): 361-370.
 [4] Xiao P(肖鹏), Wang D H(王大辉), Lang J W(朗俊伟). Comparison in factors affecting electrochemical properties of thermal-reduced graphene oxide for supercapacitors[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(6): 553-562.
 [5] Chen K F(陈昆峰), Xue D F(薛冬峰). Chemical reaction and crystallization control on electrode materials for electrochemical energy storage[J]. Science China Technological Sciences(中国科学: 技术科学), 2015, 45(1): 36-49.
 [6] Chen K F(陈昆峰), Yang Y Y(杨阳阳), Chen X(陈旭), et al. Study of transition metal-based material for electrochemical energy storage[J]. Journal of Henan University (Natural Science)(河南大学学报 自然科学版), 2014, 44(4): 398-415.
 [7] Chen K F(陈昆峰), Xue D F(薛冬峰). Rare earth and transitional metal colloidal supercapacitors[J]. Science China Technological Sciences (中国科学: 技术科学), 2015, 58(11): 1768-1778.
 [8] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J].

- Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1597-1614.
- [9] Becker H E. Low voltage electrolytic capacitor: USA, 2 800 616 (to General Electric)[P]. 1957.
- [10] Murphy T C, Wright R B, Sutula R A. Electrochemical capacitors[C]// Delnick F M. Electrochemical Capacitors II, Proceedings, 96-25. New Jersey: The Electrochemical Society, 1997.
- [11] Chen K F, Xue D F, Komarneni S. Beyond theoretical capacity in Cu-based integrated anode: Insight into the structural evolution of CuO[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275(1): 136-143.
- [12] Chen K F, Sun C T, Xue D F. Morphology engineering of high performance binary oxide electrodes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(2): 732-750.
- [13] Chen K, Song S Y, Liu F, et al. Structural design of graphene for electrochemical energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(17): 6230-6257.
- [14] Chen K F, Song S Y, Xue D F. Beyond graphene: Materials chemistry toward high performance inorganic functional materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2441-2453.
- [15] Rauda I E, Augustyn V, Dunn B, et al. Enhancing pseudocapacitive charge storage in polymer templated mesoporous materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1113-1124.
- [16] Wang Y G, Xia Y Y. Recent progress in supercapacitors: From materials design to system construction[J]. Advanced Materials, 2013, 25(37): 5336-5342.
- [17] Lu Z Y, Chang Z, Zhu W, et al. Beta-phased Ni(OH)₂ nanowall film with reversible capacitance higher than theoretical Faradic capacitance[J]. Chemical Communications, 2011, 47(34): 9651-9653.
- [18] Kong D S, Wang J M, Shao H B, et al. Electrochemical fabrication of a porous nanostructured nickel hydroxide film electrode with superior pseudocapacitive performance[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2011, 509(18): 5611-5616.
- [19] Rakhi R B, Chen W, Cha D Y, et al. Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapacitance[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2559-2567.
- [20] Chen K F, Xue D F. Ionic Supercapacitor electrode materials: A system-level design of electrode and electrolyte for transforming ions into colloids[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2014, 1(1): 39-42.
- [21] Chen K, Song S Y, Xue D F. An ionic aqueous pseudocapacitor system: Electroactive ions in both salt-electrode and redox-electrolyte[J]. RSC Advances, 2014, 4(44): 23338-23343.
- [22] Chen K F, Xue D F. Crystallization of tin chloride for promising pseudocapacitor electrode[J]. CrystEngComm, 2014, 16(21): 4610-4618.
- [23] Chen K F, Song S Y, Li K Y, et al. Water-soluble inorganic salts with ultrahigh specific capacitance: Crystallization transformation investigation of CuCl₂ electrodes [J]. CrystEngComm, 2013, 15(47): 10367-10373.
- [24] Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where do batteries end and supercapacitors begin[J]. Science, 2014, 343(6176): 1210-1211.
- [25] Chen K F, Xue D F. Formation of electroactive colloids via *in-situ* coprecipitation under electric field: Erbium chloride alkaline aqueous pseudocapacitor[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 430(1): 265-271.
- [26] Chen K F, Yang Y Y, Li K Y, et al. CoCl₂ designed as excellent pseudocapacitor electrode materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(3): 440-444.
- [27] Chen K F, Xue D F. YbCl₃ electrode in alkaline aqueous electrolyte with high pseudocapacitance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 424(1): 84-89.
- [28] Chen K F, Xue D F. Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance: Ce(NO₃)₃ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 416(1): 172-176.
- [29] Chen X, Chen K F, Wang H, et al. Functionality of Fe(NO₃)₃ salts as both positive and negative pseudocapacitor electrodes in alkaline aqueous electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2014, 147(1): 216-224.
- [30] Wei D, Scherer M R J, Bower C, et al. A nanostructured electrochromic supercapacitor[J]. Nano Letters, 2012, 12(4): 1857-1862.
- [31] Chen X, Chen K F, Wang H, et al. Crystallization of Fe³⁺ in an alkaline aqueous pseudocapacitor system[J]. CrystEngComm, 2014, 16(29): 6707-6715.
- [32] Chen X, Chen K F, Wang H, et al. A colloidal pseudocapacitor: Direct use of Fe(NO₃)₃ in electrode can lead to a high performance alkaline supercapacitor system[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 444(1): 49-57.
- [33] Chen K F, Yin S, Xue D F. Binary A_xB_{1-x} ionic alkaline pseudocapacitor system involving manganese, iron, cobalt, and nickel: Formation of electroactive colloids via *in-situ* electric field assisted coprecipitation[J]. Nanoscale, 2015, 7(3): 1161-1166.
- [34] Chen K F, Xue D F, Komarneni S. Colloidal pseudocapacitor: Nanoscale aggregation of Mn colloids from MnCl₂ under alkaline condition[J]. Journal of Power Sources, 2015, 279(1): 365-371.

- [35] Chen K F, Xue D F. Searching for electrode materials with high electrochemical reactivity[J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(3): 170-187.
- [36] Li K Y, Xue D F. Estimation of electronegativity values of elements in different valence states[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(39): 11332-11337.

Colloidal Ionic Supercapacitors

CHEN Kun-feng, XUE Dong-feng*

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

Abstract: Supercapacitors have high power density and long cycle life compared with battery systems, but they still suffer from low energy density at the same time. In order to increase the energy density of supercapacitors, a new type of pseudocapacitor so called colloidal ion supercapacitor has been developed. The colloidal ion supercapacitor can directly use commercial metal salts as electrode materials and the electroactive species can be formed by *in-situ* electrochemical reactions without the need of additional materials synthesis processes. Colloidal ion supercapacitor can fully utilize the redox reaction of metal cations with multiple oxidation states, which can completely release the stored electrical energy of multiple-valence cations, leading to high energy density. Due to the presence of colloidal cation ions in the colloidal ion supercapacitor, the diffusion lengths of electrons and ions can be shortened, leading to high redox reaction kinetics and high power density. Both high energy density and high power density can exist in one supercapacitor device, i.e., colloidal ionic supercapacitor. This review outlines the concept, basis and the development of colloidal ion supercapacitors, as well as the latest research progresses and future challenges. The colloidal ion supercapacitor is expected to advance the development in the next generation of high-performance electrochemical energy storage devices.

Key words: supercapacitor; electroactive cation; pseudocapacitor; electrochemical reaction; rare earth