

2017-10-28

Electrochemical Capacitors Based on Anion-Graphite Intercalation Compounds

Hong-yu WANG

State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; hongyuwang@ciac.ac.cn

Hui FAN

Xiao-hong WANG

Li Qi

Recommended Citation

Hong-yu WANG, Hui FAN, Xiao-hong WANG, Li Qi. Electrochemical Capacitors Based on Anion-Graphite Intercalation Compounds[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(5): 497-506.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170343

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss5/2>

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.170343

Artical ID:1006-3471(2017)05-0497-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(5): 497-506

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于阴离子-石墨嵌层化合物的电化学电容器

王宏宇^{1*}, 樊慧^{1,2}, 王小红^{1,2}, 齐力¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 石墨可以在高电势下电化学可逆存储阴离子,有望在高电压储能器件中担当正极材料. 本文介绍了基于阴离子-石墨嵌层化合物型正极材料的高比能电容器的研究进展,剖析了影响电容器性能的各方面因素,探讨了一系列表征相关电极材料储能机制的方法和手段,揭示了溶剂化效应对阴离子插嵌石墨正极电化学行为的关键性作用,并进一步概述了该种正极材料近年来在新型储能器件-双离子电池中的发展态势,展望了其应用前景和即将面临的潜在问题.

关键词: 阴离子-石墨嵌层化合物; 电化学电容器; 溶剂化效应; 双离子电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

自从超级电容器面世以来^[1-2],多孔炭(活性炭)电极材料一直在该领域占据主导地位,而使用有机系电解液的双电层电容器(活性炭/活性炭对称型电容器)基本上垄断了商业应用的绝大部分市场^[3-6]. 现代社会的迅猛发展要求进一步提升超级电容器的比能量,新的电极材料以及新型超级电容器应运而生,为该领域带来了崭新面貌. 其中一项最重要的技术革新可以归结为,采用电池中的电极材料替代多孔炭发展成不对称型电容器,能显著提高单体电容器的工作电压,并增大了电极的电荷存储比容量^[7-10]. 若要兼顾器件在比能量/比功率的全方位提升,整体器件的工作电压越高越好,这就需要组装成电容器的正极材料电势尽可能高,而负极材料电势尽可能低. 图 1 比较了各种正极材料相对于锂金属负极的充放电曲线,可以看出,阴离子插/脱嵌石墨的电化学反应在 5 V 附近能够可逆释放出接近 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,这已经距离基于锂金属(负极)和氟气(正极)间的电化学反应所推算的理论上最高的化学电源电压值 5.85 V 不远. 如此之高的电势对于目前大多数的正极材料来说都难以望其项背,况且石墨经济、环保、来源丰富、易于加工、回收处理. 以上诸多优势凸显出石墨作为正极材料在储能器件中必将大有可为. 作者近年来致力于阴离子-石墨嵌层化合物

正极材料及其所构成的非对称型电容器的研发,在此简单回顾并梳理相关结果.

1 活性炭/石墨电容器的研发

最初的尝试是在正极一侧用石墨电极替换普通有机系双电层电容中的活性炭电极,其它的部件材料包括活性炭负极、电解液、集流体、包装外壳等基本保持不变,新型的活性炭/石墨电容器最高工作电压可以攀升至 3.5 V ^[11-12]. 在该种电容器中,两侧电极的储能机制大概可分别归结为石墨正极可逆插/脱嵌阴离子而活性炭负极吸/脱附阳离子. 充电截止电压、石墨种类、电解液(包括溶剂、阴离

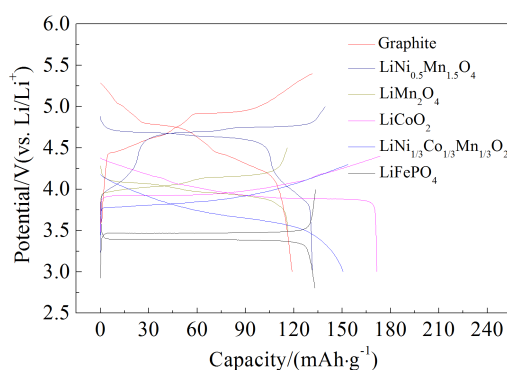


图 1 不同正极材料的恒流充放电曲线

Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge curves of different positive electrode materials

收稿日期: 2017-03-22, 修订日期: 2017-04-09 * 通讯作者, Tel:(86-431)85262287, E-mail: hongyuwang@ciac.ac.cn

国家自然科学基金项目(No. 2167322, No. 21571173, No. 21173206)资助

子、阳离子及痕量水分)、活性炭/石墨质量配比及温度等诸多因素对该型电容器性能的影响均进行了详细的探讨,充分理解石墨正极/电解液以及活性炭负极/电解液这两侧界面特性是有效掌控全电容行为的关键^[11,13-24].

1.1 石墨/电解液界面

在正极一侧的电化学界面上,可以通过石墨结构和阴离子的溶剂化状态来精准调控电荷的存储性能.

筛选多种石墨样品后发现,瑞士 Timcal 公司出产的 KS-6 人造石墨在阴离子插嵌过程中会出现一个“反常”现象,在阴离子插嵌容量低于大约 $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时(相当于正负极质量相同的活性炭/KS6 全电容器在 $0\sim 3.5 \text{ V}$ 电压范围内充放电可存储的容量),KS-6 的炭层间距保持稳定(原位 X-射线衍射(XRD)观测下)^[24],而大多数结晶度高的石墨样品在相似的情形下都会发生显著的炭层间距变化.几乎所有的石墨正极与相同的活性炭负极所组装的电容器在充放电曲线上大体相似(图 2),局部细微的差别会体现在曲线的转弯处曲廓程度不同.全电容的充放电曲线可以转化为石墨正极与活性炭负极的单极电势曲线的叠加,由于活性炭负极的单极电势曲线是简单的直线,因此全电容充放电曲线中的弯折部分在石墨正极的单极电势曲线中表现为电势平台的起落,所对应的是具有不同阶数(Stage Number)的阴离子-石墨嵌层化合物之间的相转变.KS-6 的单极电势曲线弯折相对宽缓,说明小剂量阴离子插嵌并没有深钻到其晶体构造中形成鲜明的层间化合物.而 KS-6 的比表面积还不到 $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,若是利用双电层原理来吸附阴离子难以支撑近 $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的较高容量.目前,对 KS-6 这一异常举动的原因尚未得到进一步更充分的实验证据,推测很有可能起因于“晶界”储能.

商用有机系双电层电容器惯用乙腈和碳酸丙烯酯(PC)这两种有机溶剂配制电解液.出于环保安全等考虑,在制造电容器中会逐步限制使用乙腈.因此,在活性炭/石墨点容器的初期研发阶段只沿袭使用 PC 系电解液.在锂离子电池的发展历程中曾有一个里程碑式的研究发现:采用乙烯碳酸酯(EC)取代 PC 作为主溶剂后,成功地实现了锂离子在石墨负极的高度可逆电化学插嵌.实际上 EC 与 PC 结构极其类似,仅仅相差了一个甲基,可是

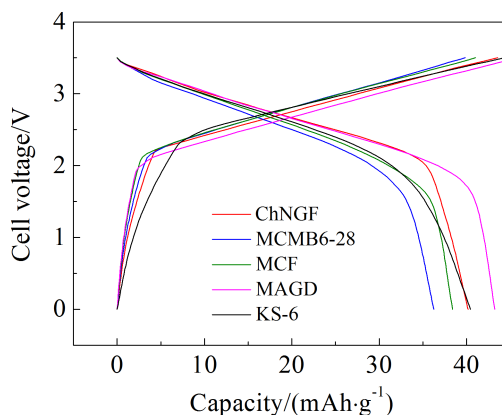


图 2 使用不同石墨样品作为正极材料的电容器的恒流充放电曲线

ChNGF- 国产天然鳞片状石墨;MCMB6-28-日本大阪瓦斯产石墨化中间相炭微球;MCF-日本鹿岛石油产石墨化中间相炭纤维;MAGD-日本日立化成人造石墨;KS-6-瑞士特密高产人造石墨

Fig. 2 Galvanostatic charge-discharge curves of different capacitors using various graphite samples as the positive electrode materials (ChNGF, Natural graphite flakes from China), MCMB6-28 (Osaka Gas Co. Ltd.), MCF (Petoca Co. Ltd.), MAGD (Hitachi Chemical Co. Ltd.), KS-6 (Timcal Co. Ltd.)

为什么对石墨负极的电化学行为会产生天壤之别的功效?这个问题一直困扰着锂离子电池界,很多关键性的细节日前仍不明了,但重要的阶段性研究进展证实它和 Li^+ 的溶剂化紧密关联^[25].那么 EC 和 PC 对阴离子插嵌石墨正极是否也会产生截然不同的效果呢?结果发现,EC 会强烈抑制 PF_6^- 阴离

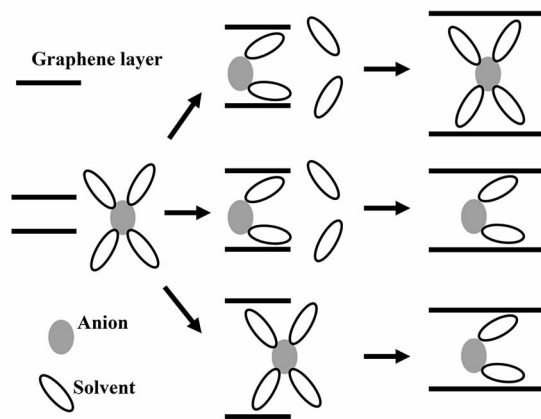


图 3 溶剂化 BF_4^- 插嵌石墨的 3 种方式示意图
Fig. 3 Schematic view for the intercalation patterns of solvated BF_4^-

子插嵌石墨正极,而 PC 则不会^[17],这个实验结果引起了对于阴离子溶剂化效应的研究兴趣。

上述问题在以往的绝大多数相关研究中曾被忽略.甚至在经典的电化学研究中都理所当然地认为由多原子所构成的阴离子电荷密度低,和溶剂分子偶极之间的作用力微弱,故而溶剂化作用可以忽略不计.这种概念上的简化在当时确实给电化学中主要目标问题的认识 and 解决提供了便利,比如在锂离子电解液中可以解释为什么锂离子的传输率一般要低于对阴离子.但随着电化学的发展进步以及研究对象范畴的扩大,这一观点逐渐暴露出其消极影响的一面.比如,对于 PF_6^- -石墨嵌层化合物,文献中可以得到多个版本的插嵌层间距数值,大多数偏差可能都是由于溶剂化状态不同的 PF_6^- 离子插嵌所造成的.人们对这种莫衷一是的现状进行系统辨析的研究很少.作者最近测定了 BF_4^- 、 ClO_4^- 和 PF_6^- 这三种离子在一些有机溶剂中所形成石墨嵌层化合物的插嵌层间距数值,发现溶剂对插嵌层间距的影响更为显著^[21-23].根据电化学石英晶体微天平技术、电化学原位(或非原位)XRD 及拉曼光谱等表征结果,目前已经揭示了几种溶剂化阴离子插嵌石墨电极过程中的关键性细节.图 3 比较了 BF_4^- 分别从 3 种溶剂中插嵌天然鳞片石墨电极的不同行为模式.实际上阴离子种类繁多,又有众多抗氧化性强的有机溶剂,可以预见会产生多么丰富的阴离子-溶剂组合方式.这些初步的探索预示着溶剂化阴离子插嵌石墨的电化学过程之复杂与微妙,需要大量的后续实验工作进行深入发掘与反复验证,才能逐步理顺并归纳出一定的规律,为将来的实际应用准备切实可行的依据,奠定坚实的理论基础。

1.2 活性炭负极/电解液界面

在负极一侧的电化学界面上,主要通过改变阳离子来调节该侧界面的储能特性,活性炭电极材料倒没有变动.这个思路和 Gogotsi 研究小组通过高精度调控多孔炭的孔径来适应固定尺寸的电解质盐离子的途径是相辅相成的^[26].一般来说,阳离子的范德华体积越大,活性炭负极所吸附的阳离子数量越少,比电容就越低^[13].但使用最小的季铵盐四甲基铵电解液并不能得到比电容的极大值,可能是受溶剂化的影响占据体积膨大所致^[18].稍微大一些的季铵盐(比如二甲基二乙基铵或三乙基甲基铵等小分子季铵盐)却可以保证活性炭负极

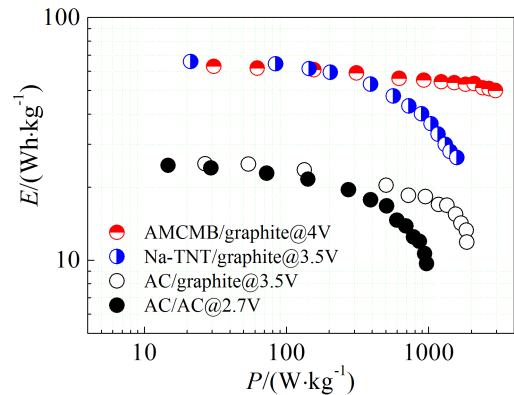


图 4 电容器能量密度的提升(AMCMB(活化中间相炭微球),Na-TNT(钛酸钠纳米管),AC(活性炭))

Fig. 4 Improvements in energy density of capacitors ((AMCMB (activated mesophase carbon microbeads), Na-TNT (sodium titanate nanotube), AC (activated carbon))

具有较高的比电容值.另一方面,尽管锂离子在非质子性(有机系)电解液中是最小的阳离子,但是相对应的比电容值却很低.如果采用它的 Stokes 半径(考虑到了溶剂化层的额外体积)来比对,就很容易理解锂离子电解液这种反常趋势.简而言之,碱金属系有机电解液中,锂或钠离子因为强烈的溶剂化效应其实并不适合活性炭负极,而钾离子尚可^[16].

无论是通过离子尺寸还是电极孔隙结构的调节,负极一侧如果还单纯依靠双电层原理来吸附阳离子的话,其存储容量和工作电势范围必将受限,成为制约全电容比能量进一步提升的短板,开拓新的电容器负极材料与石墨正极相匹配势在必行。

2 基于赝电容储能机制的负极材料

理论上,能与阴离子-石墨嵌层化合物正极相匹配的负极材料的选择范围非常宽泛,凡是在足够低的电势下能够高度可逆存储阳离子的电极材料都可以入围与之组装“双离子”储能器件.然而,考虑到储能器件的电容性能,就需要对负极材料进行特殊加工以发挥出赝电容特性.近年来,作者从原材料资源的供给、器件的安全保障等角度出发,开发出两款负极材料^[27-28].由这些电极材料所组装的电容器,工作电压高达 3.5~4 V,其能量密度相比商业化双电层电容器有显著提升(图 4)。

2.1 钛酸钠纳米管储钠负极材料

从阳离子来源来看,地壳中锂资源有限,在世界各地分布并不均匀(我国储量相对较丰富,但锂资源开发利用不足),因此合理经济地利用开发锂资源势在必行.另一方面,钠离子属于最为廉价的单电荷阳离子之一,在储能器件中用以替代锂离子来成为电荷载体,是节约锂资源的有效手段,有必要在超级电容器领域中尝试储钠负极材料开发钠离子电容器.最为人所知的储钠负极材料是炭,但是其储钠电势接近于钠金属的析出电势,在低温高倍率充电情况下容易产生钠金属的沉积,造成安全隐患.作者选择金属氧化物类储钠负极材料(钛酸钠)以防范钠金属析出.另一方面,钠离子比锂离子尺寸大,在晶格中固相扩散更为迟缓,块体储钠电极材料难以满足高倍率特性(对应器件的高比功率)的要求.在提供钠离子插嵌通道的钛酸钠晶格之外,需要构筑额外的储钠位点来实施赝电容储能机制.作者运用简便的水热合成法制备了具有介孔结构的钛酸钠纳米管作(Na-TNT)为负极材料^[29],与块体材料相比,除能在低电势区进行晶格中钠离子的可逆插嵌,在稍高电势区域内还表现出赝电容的可逆储钠行为^[27].和石墨正极组装成器件后,通过 Na-TNT/石墨的质量比、充放电截止电压等调控,可规避钠离子在负极材料骨架晶格中的插嵌而仅仅利用其赝电容机制储钠,从而实现了较为理想的电容特性.

2.2 活化中间相炭微球负极材料存储季铵盐阳离子

炭电极材料在储能领域中占据重要的地位.在储能器件中如果双侧电极都使用炭材料,在具体实际应用中将会发挥许多方面的优势,比如来源丰富易得、在加工制备中经济环保,便于回收处理等.商用双电层电容(活性炭/活性炭)和活性炭/石墨电容都可以归结为“双炭”储能器件.由于活性炭负极具有很高的比表面积,在稍低的电势下就会促使电解液发生剧烈的不可逆还原分解,因此活性炭负极在电容器中电势不能下沉太低,结果限制了整体电容工作电压的进一步攀升.增强炭负极在低电势区的抗还原性要求其比表面积不能太高,相应地利用双电层机理吸附阳离子的存储容量得以明显削弱.炭负极在较低电势区的储能机制要脱离活性炭的惯性,只有转换成插嵌的方式才能够充分利用炭材料的三维内部空间来存储阳离子,获得较高的容量.在锂离子电容器中,

锂离子嵌入炭负极,在低温环境或者大电流(高倍率)充电情况下容易造成锂金属析出,形成安全隐患.采用非金属(季铵盐)阳离子作为电荷载体就可以杜绝以上风险.但季铵盐尺寸较大,挤进炭层间隙后,炭负极材料体积急剧膨胀,如果炭材料颗粒之间晶粒相互排列的空间取向较强(比如片状或者条状),在插嵌阳离子后不同晶域的协同鼓胀汇集在整体电极单一方向上而产生显著形变.这会干扰实际器件的正常运行.相对而言,球形颗粒易于自由滚动,打乱相互间的定向排列,向四面八方疏散不同颗粒的体积变化,从而有效抑制整体电极形变.作者选用工业用中间相炭微球(MCMB)为原料,经过简单活化加工处理后,得到了含有微晶石墨结构的低比表面积球状负极材料 AMCMB^[30].在单独的 AMCMB 颗粒内,微晶石墨区域之间存在大量的无定形结构可以牵制颗粒的形变.该负极材料对季铵盐具有较高的可逆存储容量,和季铵盐分子结构及尺寸紧密关联,越小越紧凑的季铵盐(比如螺环)的存储容量越大,倍率特性也越好.进而发现,初次充电过程中的不可逆电化学激活过程对该种负极材料后续结构和性能的影响很大.作者运用非原位 XRD、高分辨透射电镜、拉曼光谱及电化学方法详尽地探讨了其运行机制.其中,非原位高分辨透射电镜结果较为直观地显示出在经过初次季铵盐插入/脱出后,负极材料中的炭层排列由无序向有序转化,构建了阳离子存储和运输的通路(图 5).

3 国际上的研发态势

追踪阴离子-石墨嵌层化合物作为正极材料的

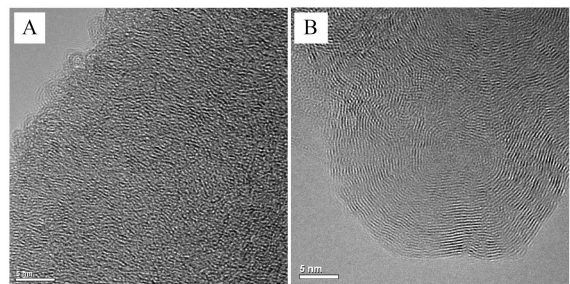


图 5 季铵盐阳离子首次电化学插/脱嵌前(A)后(B), AMCMB 负极材料中炭层的高分辨透射电镜照片

Fig. 5 High resolution TEM graphs of carbon layers in the AMCMB negative material before (A) and after (B) the initial intercalation and de-intercalation of quaternary alkyl ammonium cations.

相关文献可知,相关领域最初在上个世纪 70 年代引起瞩目^[31-36],可是一些技术上的不足延滞了该方向的深远发展,比如在那个时代对溶剂或者电解质盐纯化标准尚不够精细,电解液的耐氧化性能远达不到 5V vs. Li/Li⁺ 这种高电势的门槛,对实验结果带来了许多负面干扰.进入 80 年代后,伴随着锂离子电池的商业化成功,石墨的应用又转入锂离子电池负极的主战场.其后世上还有星星点对阴离子-石墨嵌层化合物型正极的研究,但其规模及影响与石墨在锂离子电池负极领域所取得的辉煌相比只是沧海一粟而已.即便如此,该领域仍焕发出勃勃生机.尤其是针对阴离子-石墨嵌层化合物型正极所提出的“双炭电池”^[37]乃至“双离子电池”^[38]的电源体系目前正逐步展现出广阔的工业应用前景.2014 年,日本 Power Japan Plus 公司宣布了双炭电池的商业化.2015 年,Stanford 大学开发出了基于 AlCl₄⁻-石墨的嵌层化合物正极材料的“铝离子”电池^[39].

大体来看,进入 21 世纪以来国际上对阴离子-石墨嵌层化合物正极材料持续开展相关研究的单位主要有:1)美国 Oregon 州立大学 Lerner 研究组系统地研究了不同阴离子-石墨嵌层化合物的结构^[40-41].2)加拿大 Dalhousie 大学 Dahn 研究组详尽地研究了 PF₆⁻ 插嵌石墨过程中的晶体结构变化,并估算了双石墨电池的能量密度及比容量等器件性能指标^[42-43].3)瑞士 Paul Scherrer 研究所 Kötter 研究组在超级电容器中使用多种原位电化学表征技术对阴离子插嵌石墨的过程进行了深入全面的研究^[44-46].4)德国 Mönster 大学 Winter 研究组在离子液体中进行了阴离子插嵌石墨的研究,和多种负极材料配伍组成双离子电池或双石墨电池器件^[38,47-49],在高温环境中表现出优良性能.5)日本九州大学石原达巳研究组对 Power Japan Plus 公司的双炭电池产业化研发提供了基本技术支持^[50-51].6)日本佐贺大学芳尾真幸研究组开发了多种基于阴离子-石墨嵌层化合物正极的储能器件^[52-55].7)防化研究院从人造石墨加工入手,探讨了石墨结晶化程度对阴离子插嵌行为的影响^[56].8)美军实验室在氟代乙烯碳酸酯基电解液中研究了 PF₆⁻ 阴离子和锂离子分别插嵌石墨电极的电化学特性,该电解液体系有望在双石墨电池中得到应用^[57-58].9)厦门大学毛秉伟课题组运用电化学原子力显微镜清晰地观测到了阴离子嵌入高定向热解石墨(HOPG)过

程中台阶高度的变化^[59].10)中国科学院深圳先进技术研究院利用铝和锡箔分别作为储锂、储钠负极材料,同石墨正极匹配组装成双离子电池.经过深加工的金属箔兼任负极活性材料和集流体,节省了负极的质量,大幅度提高了器件的能量密度^[60-63].11)北京科技大学采用两种阴离子 AlF₄⁻ 与 PF₆⁻ 协同插嵌石墨,也测得了较好的电极性能^[64].12)江西师范大学和中国科学院物理所通过密度泛函理论计算推测了石墨层间 AlCl₄⁻ 簇的几何形状并进而解释了其快捷扩散特性^[65-66].13)湖南大学用软炭作为储钠负极材料,和石墨正极匹配,也取得了良好的双离子储能效果^[67].

4 展望

作为石墨正极一侧电荷载体的这些阴离子都由多个原子所构成,相比质子或者锂、钠、镁、锌、铝等单原子离子,占据体积庞大,化学结构复杂,空间构型变化多端.其在储能器件环境中的输运和存储行为与单原子离子有很大的差距.尽管阴离子-石墨嵌层化合物正极材料的相关研究逶迤绵延至今已经近半个世纪,但是对其独特的电学本质仍然缺乏足够深入全面的了解.

具体的难题体现在以下四个方面:

1)阴离子的溶剂化效应极有可能涉及到多位点间的协同作用,远远比球形对称的单原子离子溶剂壳层模型复杂.即便是对由单一溶剂所构成的电解液本体相中的“静态”阴离子溶剂化状态的描述,目前也尚未获得令人一致满意的答案.而多组分的混合溶剂更会增加精密观测电解液中阴离子所处微观环境的难度^[68-69],更何况溶剂化阴离子在插嵌石墨电极过程中要经受高强的外加电场作用,阴离子的溶剂化状态乃至其本身的分子构型都要发生剧变.另外,外界条件如温度等的根本性影响也不可忽视^[70].如图 6 所示,升高温度会降低溶剂化阴离子插嵌石墨电极的阻力.多重因素的参与给准确预测电化学性质带来巨大的不确定性.

2)由石墨结构所能衍生的炭电极材料林林总总,其各种各样的结构特征既丰富了该研究的内涵,同时也带来了更多新的挑战.芳香环共轭联结所构成的炭层网面,主要在范德华力的作用下,以各种各样的方式集结堆叠,形成结构、形貌和性质各异的炭材料.溶剂化阴离子插嵌到相邻的炭层网面间的过程中,不可避免地会受到其周边环境对炭层排列方式的制约.例如,在锂离子插嵌炭负

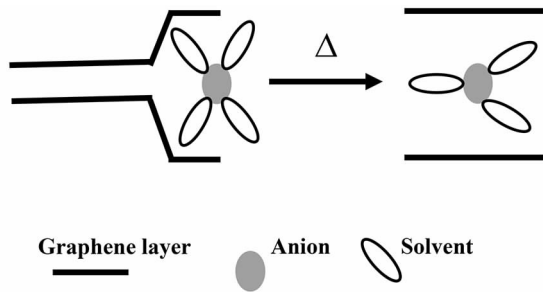


图 6 升温对 ClO_4^- 在 EC 中插嵌石墨的效果示意图
Fig. 6 Schematic showing the effect of temperature elevation on the ClO_4^- intercalation into graphite from EC

极的研究中曾发现, 炭负极中的乱层结构(Turbostratic Disorder)会抑制锂离子插嵌^[71], 这类结构对阴离子的电化学插嵌行为的影响必将是一个有意义的研究课题. 再比如, 碳纤维的织构便于锂离子在该电极材料块体中的扩散^[72-73], 具有不同分子尺寸与几何构型的阴离子之输运特性对碳纤维织构的依赖性也将是一个很有趣的研究课题. 以此类推, 炭材料的结构千变万化, 为研究提供了取之不尽、用之不竭的题材, 也为提炼关键要素增加了变量, 这一繁复的认知探索过程不可能一蹴而就.

3) 成型、系统、可靠的表征手段需要进一步完善. 例如, XRD 是观测嵌层化合物晶体结构变化的最普适方法. 而作者发现, PF_6^- 从乙烯碳酸酯或环丁砜溶剂中浅层插嵌石墨时在电化学原位 XRD 图谱中没有响应^[17,68], 在电化学原位拉曼光谱中却响应灵敏(图 7). 单一的电化学原位表征技术在认

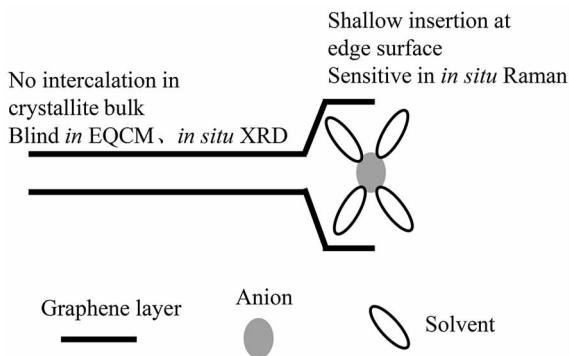


图 7 PF_6^- 在 EC(或环丁砜)中插嵌石墨的过程中各电化学原位表征技术的响应示意图
Fig. 7 Schematic illustration for the responses of different electrochemical *in situ* techniques employed during the course of PF_6^- intercalation into graphite from EC or sulfolane

知该电化学过程中的局限性, 缺乏全方位的思辨. 故而有必要在考察的过程中, 将多项原位(或非原位)电化学技术交互联用, 多种测试手段在这个统一的电化学命题下取长补短, 提供单一的原位(或者非原位)电化学测试远远所无法比拟的广袤的信息来源, 从而在更高的层面上、更广阔背景下加强对其电化学本质的理解.

4) 阴离子储存型炭正极材料在储能器件中的具体运用, 是进一步拓展其领域外延的重要环节, 实施负极材料的适配性及全器件性能的相关研究也将是一个充满未知的探索过程. 对“双离子”器件整体的考察进程中必将催生新的问题, 启迪开阔新的研究思路. 这些器件里石墨正极材料和负极材料分取电解液中的阴阳离子存储, 作为电荷载体的这两种离子浓度随着充放电状态会发生明显的变化, 这与锂离子电池电解液中锂离子浓度大致保持稳定截然不同, 指导锂离子电池等成熟的储能系统中一些经典电化学理论的边界条件不再适用于这种情况. 而离子在电解液本体、电极/溶液界面等的输运特性和离子浓度紧密相关, 况且阴、阳离子的溶剂化效应又牵涉到溶剂分子在整个器件内的物质交换, 这些变数就为精准权衡正/负极间乃至电解液的适配性(在容量、工作电势以及倍率特性等诸方面)提出了更多更高的要求, 保障全器件在不同环境下的正常运行绝非易事.

5 结 语

综合来看, 阴离子-石墨嵌层化合物的相关研究在新的历史机遇下方兴未艾. 如果能在具体的实际应用中拓展更为广阔的空间, 其快速的发展指日可待. 石墨作为我国的战略性资源, 对国计民生举足轻重, 开展其在能源领域的应用研究是促进高效利用石墨资源的有力举措. 另外我国稀缺其它高电势正极材料所必需的稀有过渡金属(比如钴、镍)原料, 充分发挥正极阴离子-石墨嵌层化合物型正极材料的性能, 可以扬长避短, 减少对钴、镍基等正极材料的过度依赖, 具有深远的战略意义.

参考文献(References):

[1] Becker H I. Low voltage electrolytic capacitor[P]. United States Patent, 2800616. 1957.
[2] Rightmire A R. Electrical energy storage apparatus[P]. United States Patent, 3288641. 1966.
[3] Sekido S(関户聡), Yoshino Y(吉野庸三), Muranaka T(村

- 中孝義), et al. A electric double layer capacitor using organic electrolyte[J]. *Denki Kagaku (電気化学)*, 1980, 48(1): 40-45.
- [4] Hiratsuka K(平塚和也), Sanada Y(真田恭宏), Morimoto T(森本剛), et al. Evaluation of activated carbon electrodes for electric double layer capacitors using an organic electrolyte solution[J]. *Denki Kagaku(電気化学)*, 1991, 59(7): 607-613.
- [5] Tanahashi I, Yoshida A, Nishino A. Electrochemical characterization of activated carbon fiber cloth polarizable electrodes for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137(10): 3052-3057.
- [6] Morimoto T, Hiratsuka K, Sanada Y, et al. Electric double-layer capacitor using organic electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60(2): 239-247.
- [7] Yata Y, Okamoto E, Satake H, et al. Polyacene capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 60(2): 207-212.
- [8] Amatucci G G, Badway F, DuPasquier A, et al. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(8): A930-A939.
- [9] Yoshino. A, Tsubata T, Shimoyamada M, et al. Development of a lithium-type advanced energy storage device[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(12): A2180-A2182.
- [10] Li H, Cheng Li, Xia Y Y. A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5V Li-ion battery cathode and activated carbon[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(9): A433-A436.
- [11] Wang H, Yoshio M. Graphite, a suitable positive electrode material for high-energy electrochemical capacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(9): 1481-1486.
- [12] Wang H, Yoshio M, Thapa A K, et al. From symmetrical AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 169(2): 375-380.
- [13] Wang H, Yoshio M. Effect of cation on the performance of AC/graphite capacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(3): 382-386.
- [14] Wang H, Yoshio M. Performance of AC/graphite capacitors at high weight ratios of AC/graphite[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 681-684.
- [15] Wang H, Yoshio M. The effect of water contamination in the organic electrolyte on the performance of activated carbon/graphite capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(1): 389-392.
- [16] Wang H, Yoshio M. KF_6 dissolved in propylene carbonate as an electrolyte for activated carbon/graphite capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1263-1265.
- [17] Wang H, Yoshio M. Suppression of PF_6^- intercalation into graphite by small amounts of ethylene carbonate in activated carbon/graphite capacitors[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(9): 1544-1546.
- [18] Wang Y, Zheng C, Qi L, et al. Utilization of (oxalate)borate-based organic electrolytes in activated carbon/graphite capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10507-10510.
- [19] Tian S, Qi L, Yoshio M, et al. Tetramethyl ammonium difluoro (oxalate)borate dissolved in ethylene/propylene carbonates as electrolytes for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 404-409.
- [20] Tian S, Qi L, Wang H. Difluoro(oxalate)borate anion intercalation into graphite electrode from ethylene carbonate[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 291: 42-46.
- [21] Gao J, Yoshio M, Qi L, et al. Solvation effect on intercalation behaviour of tetrafluoroborate into graphite [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 452-457.
- [22] Gao J, Tian S, Qi L, et al. Hexafluorophosphate intercalation into graphite electrode from gamma-butyrolactone solutions in activated carbon/graphite capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 121-126.
- [23] Gao J, Tian S, Qi L, et al. Intercalation manners of Perchlorate anion into graphite electrode from organic solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 22-27.
- [24] Yoshio M, Nakamura H, Wang H. Novel megalocapacitance capacitor based on graphitic carbon cathode [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(12): A561-A563.
- [25] Besenhard J O, Winter M, Yang J, et al. Film mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 54(2): 228-231.
- [26] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer[J]. *Science*, 2006, 313(5794): 1760-1763.
- [27] Zhao L, Qi L, Wang H. Sodium titanate nanatube/graphite, an electric energy storage device using Na^+ -based organic electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 597-603.
- [28] Zheng C, Yoshio M, Qi L, et al. A 4V-electrochemical capacitor using electrode and electrolyte materials free of metals[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260: 19-26.
- [29] Yin J, Qi L, Wang H. Sodium titanate nanotubes as negative electrode materials for sodium-ion capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5): 2762-2768.
- [30] Zheng C, Gao J, Yoshio M, et al. Non-porous activated

- carbon microbeads as a negative electrode material for asymmetric electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 29-33.
- [31] Brenner A. Note on an organic-electrolyte cell with a high voltage[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, 118(3):461-462.
- [32] Dunning J S, Tiedemann W H; Hsueh L, et al. A secondary, nonaqueous solvent battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, 118(12): 1886-1890.
- [33] Takada Y(高田 怡行), Miyake Y(三宅 義造). Behavior of some carbon electrodes in organic electrolytes[J], *Denki Kagaku(電気化学)*, 1975, 43(6): 329-333.
- [34] Deshpande S L, Bennion D N. Lithium dimethyl sulfite graphite cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978, 125(5): 687-692.
- [35] Ohzuku T(小槻 勉), Takehara Z(竹原善一郎), Yoshizawa S (吉澤四郎). A graphite compound as a cathode for rechargeable nonaqueous lithium battery[J]. *Denki Kagaku(電気化学)*, 1978, 46(8): 438-441.
- [36] Matsuda Y, Morita M, Katsuma H. Graphite fiber as a positive electrode of rechargeable lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131(1): 104-106.
- [37] Santhanam R, Noel M. Electrochemical intercalation of cationic and anionic species from a lithium percolate-propylene carbonate system—a rocking-chair type of dual-intercalation system[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 76(2): 147-152.
- [38] Placke T, Fromm O, Lux S F, et al. Reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions from an ionic liquid electrolyte into graphite for high performance dual-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(11): A1755-A1765.
- [39] Lin M, Gong M, Lu B, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 325-328.
- [40] Zhang X, Sukpirom N, Lerner M M. Graphite intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and other anions with perfluoroalkanesulfonyl substituents[J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34(3): 363-372.
- [41] Yan W, Lerner M M. Electrochemical preparation of graphite bis(trifluoromethanesulfonyl)imide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(6): D83-D87.
- [42] Seel J A, Dahn J R. Electrochemical intercalation of PF_6^- into graphite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(3): 892-898.
- [43] Dahn J R, Seel J A. Energy and capacity projections for practical dual-graphite cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(3): 899-901.
- [44] Hahn M, Barbieri O, Gallay R, et al. A dilatometric study of the voltage limitation of carbonaceous electrodes in aprotic EDLC type electrolytes by charge-induced strain[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2523-2533.
- [45] Hardwick L J, Hahn M, Ruch P, et al. An *in situ* Raman study of the intercalation of supercapacitor-type electrolyte into microcrystalline graphite[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(2): 675-680.
- [46] Ruch P W, Hahn M, Rosciano F, et al. *In situ* X-ray diffraction of the intercalation of $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ and BF_4^- into graphite from acetonitrile and propylene carbonate based supercapacitor electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3): 1074-1082.
- [47] Placke T, Rothermel S, Fromm O, et al. Influence of graphite characteristics on the electrochemical intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions into a graphite-based cathode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(11): A1979-A1991.
- [48] Rothermel S, Meister P, Schmuelling G, et al. Dual-graphite cells based on the reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions from an ionic liquid electrolyte[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3412-3423.
- [49] Meister P, Fromm O, Rothermel S, et al. Sodium-based vs. lithium-based dual-ion cells: Electrochemical study of anion intercalation/de-intercalation into/from graphite and metal plating/dissolution behavior[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228:18-27.
- [50] Ishihara T, Yokoyama Y, Kozono F, et al. Intercalation of PF_6^- anion into graphitic carbon with nano pore for dual carbon cell with high capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6956-6959.
- [51] Miyoshi S, Nagano H, Fukuda T, et al. Dual-carbon battery using high concentration LiPF_6 in dimethyl carbonate (DMC) electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(7): A1206-A1213.
- [52] Thapa A K, Park G, Nakamura H, et al. Novel graphite/ TiO_2 electrochemical cells as a safe electric energy storage system[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(24): 7305-7309.
- [53] Gunawardhana N, Park G, Dimov N, et al. Constructing a novel and safer energy storing system using a graphite cathode and a MoO_3 anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7886-7890.
- [54] Gunawardhana N, Park G, Thapa A K, et al. Performance of a graphite (KS-6)/ MoO_3 energy storing system[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 203: 257-261.
- [55] Park G, Gunawardhana N, Lee C, et al. Development of a novel and safer energy storage system using a graphite

- cathode and Nb₂O₅ anode[J]. Journal of Power Sources, 2013, 236: 145-150.
- [56] Li R(李然), Zhang H(张浩), Zhang X L(张香兰), et al. Preparations and capacitive performance of the anion intercalation graphite materials as positive electrode materials[J]. Chemistry Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2013, 34(4): 959-963.
- [57] Read J A, Cresce A V, Ervin M H, et al. Dual-graphite chemistry enabled by a high voltage electrolyte[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(2): 617-620.
- [58] Read J A. *In-situ* studies on the electrochemical intercalation of hexafluorophosphate anion in graphite with selective cointercalation of solvent[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(16): 8438-8446.
- [59] Hu X Y(胡晓艳), Alice A, Yan J W(颜佳伟), et al. Intercalation of ClO₄⁻ into HOPG investigated by EC-STM[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(6): 560-565.
- [60] Zhang X, Tang Y, Zhang F, et al. A novel aluminum-graphite dual-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(11), 1502588.
- [61] Tong X, Zhang F, Ji B, et al. Carbon-coated porous aluminum foil anode for high-rate, long-term cycling stability, and high energy density dual-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28(45): 9979-9985.
- [62] Qin P, Wang M, Li N, et al. Bubble-sheet-like interface design with an ultrastable solid electrolyte layer for high-performance dual-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2017: 1606805
- [63] Sheng M, Zhang F, Ji B, et al. A novel tin-graphite dual-ion battery based on sodium-ion electrolyte with high energy density[J]. Advanced Materials, 2017: 1601963.
- [64] Wang S, Jiao S, Tian D, et al. A novel ultrafast rechargeable multi-ions battery[J]. Advanced Materials, 2017: 1606349.
- [65] Wu M S, Xu B, Chen L Q, et al. Geometry and fast diffusion of AlCl₄ cluster intercalated in graphite[J]. Electrochimica Acta, 2016, 195: 158-165.
- [66] Wu M S, Xu B, Ouyang C Y. Further discussions on the geometry and fast diffusion of AlCl₄ cluster intercalated in graphite[J]. Electrochimica Acta, 2017, 223: 137-139.
- [67] Fan L, Liu Q, Chen S, et al. Soft carbon as anode for high-performance sodium-based dual-ion full battery[J]. Advanced Energy Materials, 2017: 1602778.
- [68] Fan H, Gao J, Qi L, et al. Hexafluorophosphate anion intercalation into graphite electrode from sulfolane/ethyl methyl carbonate solutions[J]. Electrochimica Acta, 2016, 189: 9-15.
- [69] Fan H, Qi L, Yoshio M, et al. Hexafluorophosphate intercalation into graphite electrode from ethylene carbonate/ethylmethyl carbonate[J]. Solid State Ionics, 2017, 304: 107-112.
- [70] Fan H, Qi L, Wang H. Hexafluorophosphate anion intercalation into graphite electrode from methyl propionate[J]. Solid State Ionics, 2017, 300: 169-173.
- [71] Zheng T, Reimers J N, Dahn J R. Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium[J]. Physical Review B, 1995, 51(2): 734-741.
- [72] Takami N, Satoh A, Hara M, et al. Rechargeable lithium-ion cells using graphitized mesophase-pitch-based carbon fiber anodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(8), 2564-2571.
- [73] Zaghbi K, Tatsumi K, Abe H, et al. Optimization of the dimensions of vapor-grown carbon fibers for use as negative electrodes in lithium-ion rechargeable cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(1): 210-215.

Electrochemical Capacitors Based on Anion-Graphite Intercalation Compounds

WANG Hong-yu^{1*}, FAN Hui^{1,2}, WANG Xiao-hong^{1,2}, QI Li¹

(1. *State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Anions can be electrochemically intercalated into a graphite electrode with a reversible capacity as high as $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the high potential near 5 V vs. Li/Li^+ . Besides, graphite is environmentally benign, economic and abundant in China. Therefore, graphite is a very promising positive electrode material for asymmetric capacitors using non-aqueous electrolytes. However, the performance of graphite positive electrode is quite sensitive to various affecting factors, such as the compositions of electrolyte solutions, graphite type and ambient temperature, and so on. In the platform of activated carbon/graphite capacitors, the electrochemical behavior of anion-graphite intercalation compounds can be systematically studied by a series of in situ electrochemical techniques. Future development in this type of electrode materials has been anticipated in terms of new electric energy storage devices under different circumstances.

Key words: anion-graphite intercalation compounds; electrochemical capacitors; solvation effect; dual-ion cells