

Journal of Electrochemistry

Volume 23
Issue 5 *Special Issue on Supercapacitors*

2017-10-28

An Aqueous Zn-Ion Capacitor

Jing-wen ZHAO

Jia-jia LI

Peng-xian HAN

Guang-lei CUI

*Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Shandong
Qingdao 266101, China; cuigl@qibebt.ac.cn*

Recommended Citation

Jing-wen ZHAO, Jia-jia LI, Peng-xian HAN, Guang-lei CUI. An Aqueous Zn-Ion Capacitor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(5): 170344.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170344

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss5/11>

This Article 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.170344

Artical ID:1006-3471(2017)05-0581-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(5): 581-585

Http://electrochem.xmu.edu.cn

水系锌离子电容器

赵井文^{1a}, 李佳佳^{2a}, 韩鹏献¹, 崔光磊^{1*}

(1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101; 2. 中国海洋大学, 山东 青岛 266100)

摘要: 本文首次提出了一种水系锌离子电容器的新型储能体系,以五氧化二钒(V_2O_5)为正极,具有高比表面积活性炭(AC)为负极,以三氟甲基磺酸锌($Zn(TfO)_2$)为电解质. X 射线衍射(XRD)证明二价锌离子作为电荷载体,可以在五氧化二钒(V_2O_5)中进行可逆的嵌入与脱出. 该锌离子电容器的电位窗口可达 1.4 V,具有良好的倍率特性及循环稳定性. 电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容器的比能量密度为 $4.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,功率密度可达 $181 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$. 本工作为发展新型基于多价离子电化学电容器提供了新思路和新方法.

关键词: 超级电容器; 锌离子电容器; 五氧化二钒; 多价离子嵌脱; 水系电解液

中图分类号: O646

文献标识码: A

近年来,传统电池的能量密度在不断增高,但在纯电动车和混合电动车等需要大功率密度的领域,依然显得能力不足^[1]. 静电电容器具有充放电速度快,循环寿命长的特点,然而较低的能量密度限制了其在诸多领域中续航的应用^[2].

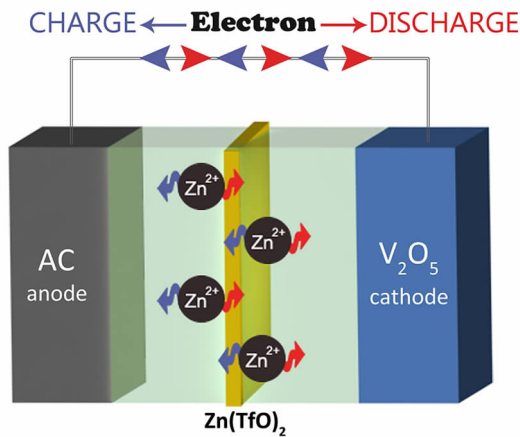
超级电容器(Supercapacitor)是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能装置,兼具传统电容器的高功率密度、大电流充放电、充电时间短、超长的循环寿命以及电池的高能量密度、高电压的优点^[3-4]. 因此,超级电容器在消费电子产品、电动交通工具以及绿色能源等领域极具应用价值. 根据不同的机理,超级电容器的储能方式可以分为双电层电容^[5]和法拉第赝电容^[6]. 前者主要是通过电极材料表面形成的双电层来储存能量(如 AC 粉末、AC 纤维、碳纳米管、碳气凝胶和石墨烯^[7]); 后者则是通过在活性物质的表面和体相的二维或准二维空间发生高度可逆、快速的氧化还原反应来储存电能(如金属氧化物、导电聚合物^[8]和一些复合材料^[9]),往往高于碳材料所产生的双电层电容.

为平衡和优化功率密度和能量密度,一种新型的非对称电化学电容器(Electrochemical Hybrid Capacitor)得到了广泛的关注和研究,其正负极分

别由具有双电层电容和具有法拉第赝电容材料或典型的电池材料组成,如活性炭(AC)/ LiMn_2O_4 ^[10]、AC/ $\lambda\text{-MnO}_2$ ^[11]、聚苯胺/C^[12]、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /AC^[13]、碳纳米管(CNT)/ V_2O_5 ^[14]等. 然而,目前的非对称电化学电容器均是基于一价金属阳离子为电荷载体的电解质和电极体系,如 Li^+ 和 Na^+ ,不能满足进一步对于能量密度提升的需求. 近年来对于多价阳离子(如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+}) 嵌脱的活性电极材料及相应电解质的发展非常迅速. 在浓度相同的情况下,多价阳离子可提供更多电荷量的传输,有望突破储能器件的能量密度. 此外,与水系电解液相比,有机电解液分解电压较高,但毒性较大、成本高、易燃,且对装配工艺要求高. 因此,开发具有高安全性高、环境友好、价格低廉、工艺简易、离子电导率高等特点的水系电解液也是电化学电容器的主要工作之一.

本文中,作者提出一种新型的水系非对称锌离子电容器. 该电容器体系采用可嵌入/脱出锌离子的 V_2O_5 为正极,高比表面积的 AC 为负极, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn(TfO)_2 水溶液为电解质 (Zn^{2+} 和 TfO^- 起到了电荷载体的作用,图 1). 该电容器体系兼具 V_2O_5 较高的比容量、双电层电容的倍率优势以及水系电解质的安全环保特性,将会为绿色环保的高性能电化学水系储能器件的发展提供有益的探索和借鉴.

收稿日期: 2017-03-28, 修订日期: 2017-05-12 a. 共同第一作者. * 通讯作者, Tel: (86-532)80662746, E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn
国家自然科学基金项目(No. 21601195, No. 51625204, No. 21671196)、中国科学院青年创新促进会(No. 2017253)、青岛市源头创新计划、青岛市储能行业科学研究智库联合基金及青岛市太阳能与储能技术重点实验室资助

图 1 水系 AC/V₂O₅ 锌离子电容器的示意图Fig. 1 Scheme of the aqueous AC/V₂O₅ Zn-ion capacitor

1 实验

1.1 电极制备和电容器组装

实验所使用的试剂均为分析纯. 将 Zn(TfO)₂ 溶于去离子水中形成 2 mol·L⁻¹ 的 Zn(TfO)₂ 溶液, 作为电容器的电解液. 将 V₂O₅、乙炔黑、PVDF 粘结剂按照质量比 7:2:1 混合, 置于研钵中充分研磨, 把浆料用 100 μm 的刮刀刮在不锈钢箔上, 再在 60 °C 的烘箱中烘干. 烘干后冲成直径为 10 mm 的圆片. 将活性炭、导电炭黑、PTFE 粘结剂按照实际质量比 8.5:0.5:1 混合, 用研钵充分研磨, 擀成薄片, 然后置于 60 °C 烘箱烘干. 以 V₂O₅ 极片为电容器的正极, AC 极片为电容器的负极, 玻纤为隔膜组装成扣式电容器.

1.2 结构与形貌表征

使用 XRD(Rigaku D-max-γA, Cu K_α radiation) 分析 V₂O₅ 的晶体结构. 使用 SEM (日本 HITACHI 公司 FE-SEM, JSM 6700F) 对 V₂O₅ 和 AC 的表面形貌进行观察.

1.3 电化学测试

所有的电化学测试均在 25 °C 条件下进行. 电容器的循环伏安测试在德国 ZAHNER-Elektrik GmbH&Co. KG 工作站上进行. 电容器的充放电测试在 LAND CT2001A 工作站 (武汉金诺电子有限公司) 上进行. 循环伏安测试利用三电极电解池中进行, 工作电极分别为 AC 和 V₂O₅, 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极.

V₂O₅/AC 水系锌离子电容器的功率密度根据以下公式计算:

$$P(W \cdot kg^{-1}) = (\Delta EI) / m \quad (1)$$

$$\Delta E(V) = (E_1 + E_2) / 2 \quad (2)$$

E_1 、 E_2 分别为充电终止电压和放电截止电压, $I(A)$ 为放电电流密度, $m(kg)$ 为正负极活性物质质量.

V₂O₅/AC 水系锌离子电容器的能量密度根据以下公式计算:

$$E(Wh \cdot kg^{-1}) = (\Delta EIt) / m \quad (3)$$

$t(h)$ 为放电时间.

2 结果与讨论

首先, 对正负极材料的形貌及本征电化行为进行考察. 图 2 为 AC 和 V₂O₅ 的 SEM 照片以及 AC 和 V₂O₅ 分别在 2 mol·L⁻¹ Zn(TfO)₂ 的水系电解液中的循环伏安曲线(CV), 扫描速率为 10 mV·s⁻¹. 图 2A 可以看出, 厚度约为 200 nm 的不规则的 V₂O₅ 片层堆叠在一起, 堆叠的片层之间有相互贯通的空间, 有利于电解液和活性物质的充分接触. 如图 2B 所示, AC 颗粒的厚度为 300 ~ 400 nm, 具有明显的棱角. 从图 2C 的 CV 中可以看出, V₂O₅ 在 0.25 V 和 -0.25 V 有一对明显氧化还原峰, 对应锌离子在 V₂O₅ 中的可逆的嵌入/脱出的氧化还原过程. 从图 2D 可以看出, AC 的 CV 曲线是一个理想的矩形, 表明为典型的双电层电容行为.

图 3 分别为 AC 和 V₂O₅ 的对称电容器以及 AC/V₂O₅ 锌离子电容器在 2 mol·L⁻¹ Zn(TfO)₂ 电解质溶液中的充放电曲线, 电流密度为 10 mA·g⁻¹. AC 电极的比容量和电压呈现线性关系, 是典型的双电层电容行为, 与 CV 测试结果一致. V₂O₅ 电极的充放电曲线出现了较缓的平台, 对应锌离子的嵌入和脱嵌过程. 为获得较高的电容器电压以及平衡 AC 和 V₂O₅ 电极的电荷, 需要调节 AC 和 V₂O₅ 的质量比. 基于其各自的比容量, 本工作中 AC 负极和 V₂O₅ 正极的活性物质的质量比为 1:3. 将 AC 的双电层电容与 V₂O₅ 的高比容量储锌特点进行结合, 构筑了基于 AC/V₂O₅ 的锌离子电容器. 锌离子电容器在 0.05 ~ 1.4 V 的电位窗口内同时表现出了双电层电容和锌离子嵌脱的充放电行为, 且 V₂O₅ 的容量得到了较好的利用, 高达 160 mAh·g⁻¹.

进一步利用非原位 XRD 衍射对该锌离子电容器的正极储能机制进行分析(图 4), 由图可见, 在初次放电过程, V₂O₅ 的 $2\theta \approx 20^\circ$ (001 晶面) 的衍射峰逐渐向高角度偏移并发生分裂, 说明随着放电过程的进行, 锌离子不断地嵌入到 V₂O₅ 层间,

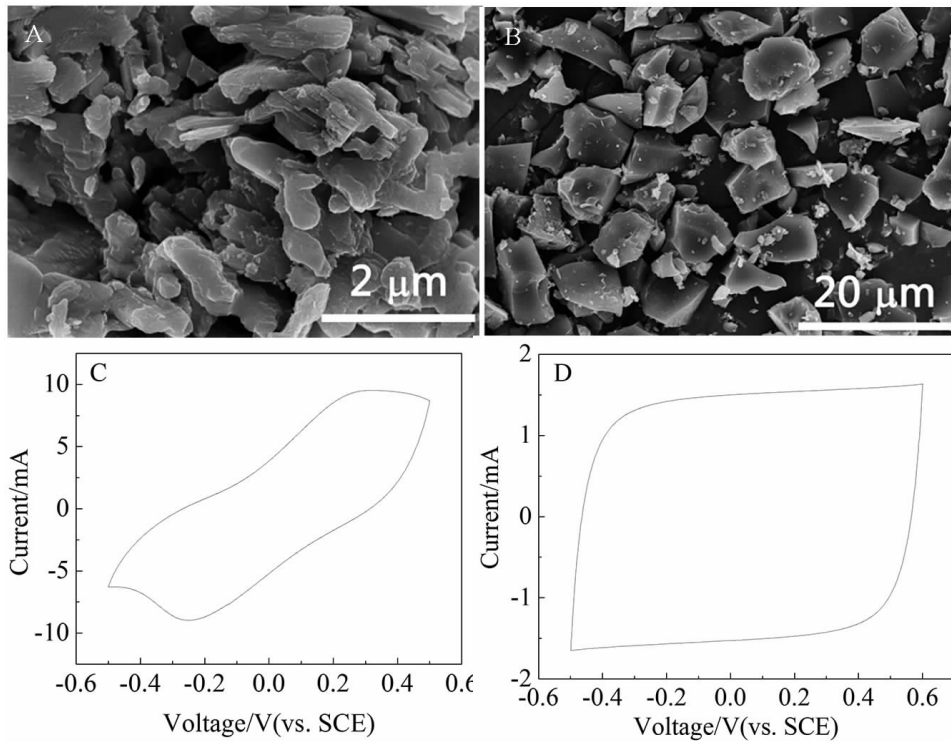


图 2 V₂O₅(A)、AC(B)的 SEM 照片以及 V₂O₅(C)、AC(D)在 2 mol·L⁻¹ Zn(TfO)₂ 电解液中的循环伏安图
Fig. 2 SEM images of V₂O₅ (A) and AC (B); CV curves for V₂O₅ (C) and AC (D) in 2 mol·L⁻¹ Zn(TfO)₂ electrolyte

引起了 V₂O₅ 结构的变化,具有静电引力作用,晶格间距显著缩小,并伴固体相产生^[15];在充电过程中,锌离子不断从 V₂O₅ 层间进行可逆脱出,伴随着晶格间距不断增大并回到原始状态,从而表明锌离子在 V₂O₅ 中的电化学嵌入脱出过程高度可逆.因此,该锌离子电容器的储能原理为:放电过程中,锌离子作为电荷载体可逆嵌入至 V₂O₅ 中,其过程可描述为 $V_2O_5 + xZn^{2+} + 2xe \leftrightarrow Zn_xV_2O_5$,而阴离子 TfO⁻ 则以双电层形式可逆吸附至负极 AC 表面,充电过程则过程反之.

循环性能及倍率特性是电容器的重要参数,且在实际应用中尤为重要.图 5A 为该锌离子电容器在 0.05 ~ 1.4 V 电压范围内的循环性能.前 15 周,电容器的充放电比容量呈现出增长的趋势,这是 V₂O₅/AC 电容器的一个活化的过程.在随后的充放电循环过程中,比容量维持在一个较高的水准,在 40 周时高达 164 mAh·g⁻¹(基于 V₂O₅),170 次循环后容量保持率为 134%,且库仑效率一直呈现增长的趋势.图 5B 为 AC/V₂O₅ 电容器在 30 ~ 500 mA·g⁻¹ 的电流密度范围内的充放电曲线.随着电流密度的增加,虽然电容器充放电时间减少,但仍然保持稳定且规律的电压响应,500 mA·g⁻¹ 下的

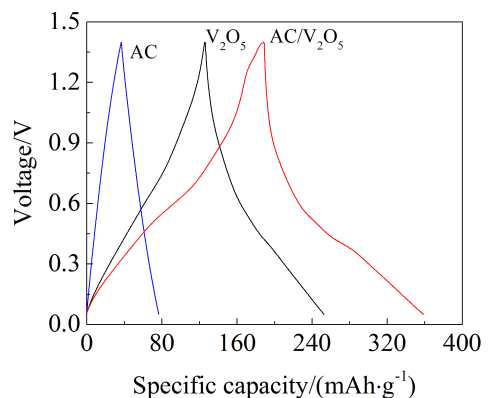


图 3 AC 和 V₂O₅ 的恒流充放电行为及 AC/V₂O₅ 锌离子电容器的恒流充放电行为
Fig. 3 Galvanostatic charge-discharge curves of AC, V₂O₅, and AC/V₂O₅ Zn-ion capacitor

比电容量为 46 mAh·g⁻¹,表明 AC/V₂O₅ 锌离子电容器具有良好的倍率特性.图 6 进一步总结了 AC/V₂O₅ 锌离子电容器在 2 mol·L⁻¹ Zn(TfO)₂ 电解质溶液中的能量及功率输出特性.基于正负极活性物质总质量,该 AC/V₂O₅ 锌离子电容器的能量密度达到 10 Wh·kg⁻¹时,功率密度为 18 W·kg⁻¹,能量密度为 4.5 Wh·kg⁻¹时,功率密度为 181 W·kg⁻¹,

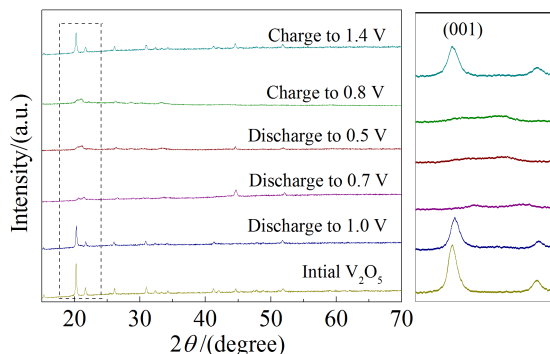


图 4 V_2O_5 正极在不同充放电状态下的非原位 XRD 表征
Fig. 4 *Ex-situ* XRD patterns of V_2O_5 cathode measured at different charge-discharge states

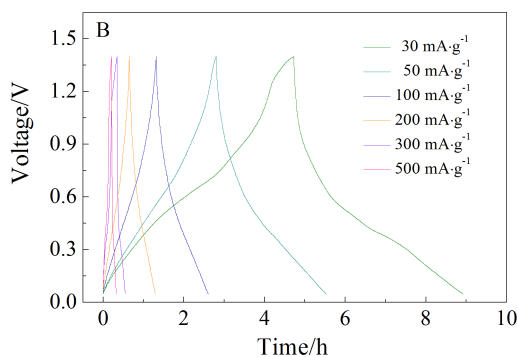
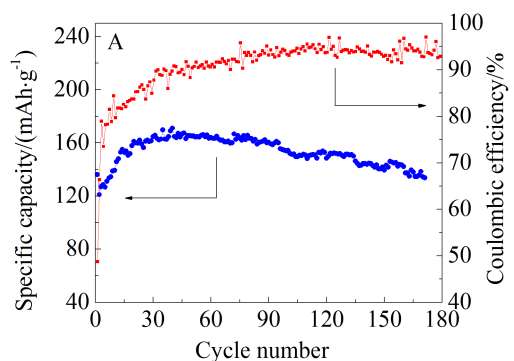


图 5 AC/ V_2O_5 锌离子电容器的循环性能以及在不同电流密度下的充放电曲线
Fig. 5 Cycling performance of the hybrid capacitor AC/ V_2O_5 and charge-discharge curves of the AC/ V_2O_5 Zn-ion capacitor at different current densities

优于多数水系离子电容器。

3 结 论

本工作提出了一种新型的 AC/ V_2O_5 锌离子电容器, 电解质为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{TfO})_2$ 。锌离子作为有效的电荷载体在 V_2O_5 晶格内进行可逆的嵌入和脱出。该锌离子电容器的电压可以达到 1.4 V, 在低电

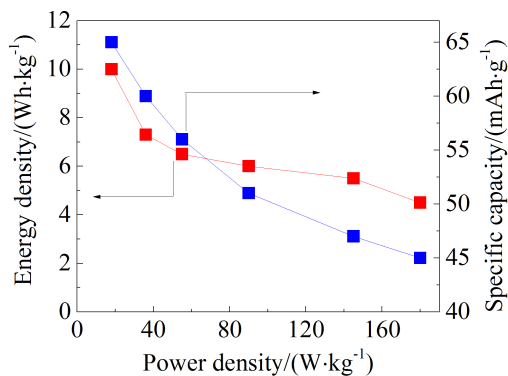


图 6 AC/ V_2O_5 锌离子电容器在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{TfO})_2$ 电解质溶液中的 Ragone 图

Fig. 6 Ragone plots of AC/ V_2O_5 Zn-ion capacitor in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{TfO})_2$ electrolyte

流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 放电比容量可以达到 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时, 该新型电容器拥有良好的循环性能及倍率特性, 能量密度为 $4.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 功率密度为 $181 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本工作为下一代高性能、高安全超级电容器及功能储能器件提供借鉴和指导。

参考文献(References):

- [1] Atwater T B, Cygan P J, Leung F C. Man portable power needs of the 21st century-I. Applications for the dismantled soldier. II. Enhanced capabilities through the use of hybrid power sources[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91 (1): 27-36.
- [2] Lewandowski A, Galinski M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(2): 822-828.
- [3] Owusu K A, Qu L, Li J, et al. Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14264-14274.
- [4] Burke A. Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles[J]. International Journal of Energy Research, 2010, 34(2): 133-151.
- [5] Sharma P, Bhatti T S. A review on electrochemical double-layer capacitors[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(12): 2901-2912.
- [6] Hercule K M, Wei Q, Asare O K, et al. Interconnected nanorods-nanoflakes $\text{Li}_2\text{CO}_2(\text{MoO}_4)_3$ framework structure with enhanced electrochemical properties for supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(10): 150060.
- [7] Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1): 11-27.

- [8] Rudge A, Davey J, Raistrick, I, et al. Conducting polymer as active materials in electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 47(1/2): 89-107.
- [9] Yu L P, Chen G Z. Redox electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 326: 604-612.
- [10] Wang Y G, Xia Y Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds I. The C/LiMn₂O₄ system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(2): A450-A454.
- [11] Zhang Y, Yuan C, Ye K, et al. An aqueous capacitor battery hybrid device based on Na-ion insertion-deinsertion in λ -MnO₂ positive electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 148: 237-243.
- [12] Park J H, Park O O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 185-190.
- [13] Jain A, Aravindan V, Jayaraman S, et al. Activated carbons derived from coconut shells as high energy density cathode material for Li-ion capacitors[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 3002.
- [14] Chen Z, Augustyn V, Wen J, et al. High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V₂O₅ nanowire nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 791-795.
- [15] Dipan K, Brian D A, Victor D, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode[J]. *Nature Energy*, 2016, 119: 16119.

An Aqueous Zn-Ion Capacitor

ZHAO Jing-wen^{1a}, LI Jia-jia^{2a}, HAN Peng-xian¹, CUI Guang-lei^{1*}

(1. *Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Shandong Qingdao 266101, China*; 2. *Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China*)

Abstract: We first present a new aqueous zinc-ion (Zn-ion) capacitor based on vanadium pentoxide (V₂O₅) cathode, activated carbon (AC) anode, and 2 mol·L⁻¹ zinc trifluoromethanesulfonate (Zn(TfO)₂) electrolyte. The Zn-ion capacitor possesses a wide electrochemical window of 1.4 V, good rate capability and cycling stability. The XRD data demonstrates that the Zn²⁺ ion serving as the charge carrier could be reversibly intercalated into the V₂O₅. This capacitor delivered a power density of 181 W·kg⁻¹ and an energy density of 4.5 Wh·kg⁻¹ at 1000 mA·g⁻¹. This work may open up new opportunities for developing multivalent ion-based electrochemical capacitors.

Key words: supercapacitor; Zn-ion capacitor; V₂O₅; multivalent ion (de-)intercalation; aqueous electrolyte