评述

电化学电容器储能机理的原位表征技术研究进展

罗民*, 杨顺, 李海波

省部共建煤炭高效利用和绿色化工国家重点实验室, 宁夏大学化学化工学院, 银川 750021

*通讯作者, E-mail: luominjy@nxu.edu.cn

收稿日期: 2017-08-06; 接受日期: 2017-10-19; 网络版发表日期: 2017-12-13

国家自然科学基金(编号: 21361020, 21561026, 21403120)和宁夏高等学校国内一流学科建设化学工程与技术学科项目(编号: NXYLXK2017A04)资助

摘要 电化学电容器是一种在高比表面积多孔电极表面通过电吸附离子或快速法拉第反应来存储电荷的储能器件. 近十年来, 通过对电极材料纳米尺度的调控, 超级电容器的各项性能指标得到了大幅度提升. 深入理解电荷存储机制对进一步提升超级电容器的性能至关重要. 本文介绍了近年来国际上采用原位核磁共振技术(*in-situ* NMR spectroscopy)、电化学石英晶体微天平(EQCM)、原位红外光谱(*in-situ* infrared (IR) spectroscopy)和原位小角散射技术(*in-situ* scattering approaches)等电化学原位技术研究超级电容器储能机理方面的进展, 并探讨了原位表征技术在构建高性能超级电容器方面所面临的挑战.

关键词 电化学电容器, 储能机理, 原位表征技术, 双电层电容器, 赝电容器

1 引言

电化学电容器(或称超级电容器)因其功率密度大、使用温度范围宽($-20\sim 60^{\circ}\text{C}$)、无污染、长寿命和充电快速等特点成为一种介于普通电容器和电池之间的新型储能器件. 近年来, 超级电容器作为21世纪新型能源器件引起了学术界和产业界的广泛关注, 它不仅可以作为电动车的混合动力系统、移动通讯装置和大功率大电荷输出装置, 而且在废水去离子化脱盐处理、太阳能发电和风力发电机组的储能装置等领域有重要的应用前景^[1-4].

早在20世纪60年代, Conway^[5]就提出了超级电容器的概念. 超级电容器是由一对电极、隔膜和电解质溶液共同组成的储能体系, 其中隔膜起到电绝缘和离子导通的作用, 而多孔电极则起到能量存储的作用^[6].

超级电容器的电能储存机理有两种, 一种是将电荷存储在电极和电解液界面处的双电层中, 典型的是以高比表面积碳材料为多孔电极材料, 它像电子海绵一样, 在充电时吸附离子, 在放电时脱附离子, 形成双电层型电化学电容器; 另一种是利用发生在电极表面的快速法拉第反应来存储电荷, 一般以过渡金属氧化物或导电聚合物为电极材料的一种电容器, 又被称为准电容器或赝电容器. 近年来研究表明, 孔径小于1 nm的多孔碳表现出异常高的电容量, 颠覆了认为微孔对电容贡献不大的传统观念. 依据双电层理论, 容量与双电层距离之间遵循倒数关系. 当碳的孔径 $d < 1\text{ nm}$ 时, 离子在孔道中发生了脱溶剂化, 使电荷在电极和电解质界面处能更紧密的堆积排列, 缩短了离子与电极表面的双电层的距离, 从而增加了电容量^[7]. 实验和理论模拟都表明, 当孔径和离子的直径大小匹配时具有最

引用格式: 罗民, 杨顺, 李海波. 电化学电容器储能机理的原位表征技术研究进展. 中国科学: 化学, 2018, 48: 31-44
Luo M, Yang S, Li H. Advances in the charging mechanisms for supercapacitor by *in situ* characterization methods. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 31-44, doi: 10.1360/N032017-00135

大的电容值. 但也有研究称孔径和比电容之间并无关联, 目前学界对此尚无定论, 有待于进一步研究^[8,9]. 赝电容器是基于发生在氧化物或导电聚合物电极表面的氧化还原反应, 随着纳米氧化物电极和碳/氧化物杂化电极的发展, 对赝电容储能机理的认识正逐渐改变. 由于对氧化物表面和电荷转移机制等细节无法准确表征, 人们对赝电容器的机理认识还远不够.

当前大部分超级电容器的研究都集中在电极材料和电解质溶液方面, 缺少对储能机理的深入研究. 超级电容器通过在微孔电极表面吸附离子来存储电荷, 尽管有很多的研究致力于理解这一现象, 但是缺乏有效的原位检测技术来选择性地获取电极/电解质溶液界面和电极表面的各种信息, 使人们无法在分子水平认识充放电过程中的微观图像. 随着人们认识到储能机理的深入研究对提高电化学电容器性能的重要意义, 多种原位表征技术已相继被建立从而在微观层次上揭示电极表面过程. 原位技术包括原位的波谱和衍射技术, 以及先进的计算机模拟技术, 可以对复杂的界面过程进行实验和模拟研究(表1)^[10]. 原位的核磁共振(NMR)能够实时定量地研究不同种类的阴阳离子和溶剂分子在微孔电极中的吸附过程. 但是在某些体系中难以准确分辨孔内和孔外离子的谱峰位置^[11,12]. 电化学石英晶体微天平(electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)可以实时测量电化学过程中石英晶体表面的频率变化, 将其换算成电极的质量变化, 进而从电极总质量变化来推测电荷存储机理. 但其缺点在于难以分辨出质量变化究竟来源于阴离子、阳离子或溶剂分子^[13,14]. 原位红外光谱法能够测量离子化学键吸收谱的强度变化, 可以分别研究阴阳

离子在充电过程中的变化规律. 然而红外的穿透深度仅有0.4~1 μm , 所以当离子进入孔道以后就无法探测孔道内部离子的红外信号, 必须依靠测量碳颗粒表面的体相电解质的浓度变化来加以间接测试, 因此难以完全定量地研究超电储能机制^[15,16]. 原位散射法包括X射线和中子射线散射, 充电过程中离子散射强度的变化可以和储能机制关联研究, 得到不同形状孔道中的吸附过程信息, 但是难以量化地研究不同离子的散射^[17,18]. 由此可见, 不同的原位表征方法各有优缺点, 多种原位表征技术联合使用, 能起到取长补短、相得益彰的作用. 除此之外, 很多和电化学结合的原位表征技术(如原位膨胀计^[19-21]、原位电导率^[22]和原位拉曼光谱^[23])也已经在超级电容器机理的研究中崭露头角. 目前的原位表征方法有待于进一步完善, 同时新的原位测试技术和理论模拟方法有待开发和建立, 以量化的研究电极的储能机理. 原位技术研究对很多基础电化学过程也有借鉴和参考作用, 如氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)和氧析出反应(oxygen evolution reaction, OER)、氢气的析出反应(HER)和氧化反应(HOR)过程中也涉及双层电荷排布、重组、吸附等基本物理化学过程^[24,25], 在燃料电池、锂空电池等方面有重要的应用前景.

2 电荷存储机理

2.1 双电层电容器

双电层电容器(EDLCs)通过离子在电极表面的电吸附来存储电荷. 极化时在电极/电解液界面处发生电荷分离, 称为双电层电容C:

表1 不同原位表征技术的原理和优缺点

原位表征技术	测试原理	优点	缺点
电化学石英晶体微天平(EQCM)	测量石英晶体振动频率的变化	(1) 监测电化学过程中的电极质量变化; (2) 将质量变化和储能机制关联起来	质量变化难以精确归属阴阳离子或溶剂分子的质量变化
原位核磁共振	监测局域环境和电子环境的变化	(1) 可以分别测量孔道内外离子浓度; (2) 量化的研究储能机理	在一些体系中孔内外的核磁共振谱峰分辨率低, 需要离子中有核磁活性元素
原位X射线(中子)小角散射(SAXS,SANS)	测量X-射线/中子在不同散射角下的散射强度变化	(1) 散射强度的变化预测储能机理; (2) 得到不同孔道的吸附信息	不同离子的散射难以量化
原位全反射表面增强红外吸收(ATR-SEIRAS)	监测离子红外吸收强度的变化	实时分别研究阴阳离子的浓度变化	无法测量孔道内部离子强度变化

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

其中, ε_r 电解液的介电常数, ε_0 是真空介电常数, d 是双电层的有效距离, A 是电极比表面积.

该理论后来被Gouy、Chapman、Stern和Geary等进一步完善, 认为在电解液中存在紧密层和扩散层. 根据使用的电解液不同, 双电层电容在 $5 \sim 20 \mu\text{F cm}^{-2}$, 商业化的活性炭在水系电解液中的比电容 ($150 \sim 300 \text{ F g}^{-1}$) 一般比在有机电解液 ($100 \sim 120 \text{ F g}^{-1}$) 中要高, 但是有机体系能够在较宽的电化学窗口下工作 (对称组装下超过 2.7 V), 而水系的电化学窗口受到水分解电压的限制而小于 1.2 V , 因此有机电解液体系具有较高的能量密度 E :

$$E = \frac{1}{2} CV^2. \quad (2)$$

2.2 碳孔道和电解液的浸润性

大量的原位表征实验和计算机模拟研究表明, 即使在外加电压为零时, 由于碳孔道和电解液的浸润性, 多孔碳电极孔道中也存在大量的离子和溶剂分子. 原位核磁(NMR)研究也表明, 在碳孔道中存在大量的阴阳离子. 以离子液体作电解质时, 离子浓度更高, 当用有机溶剂稀释离子液体时, 孔道中的离子被溶剂分子所取代, 离子浓度大为降低. NMR技术不仅可以研究有机电解质体系, 也同样适用于水系电解质体系的研究. 在多孔碳(0.58 nm)和NaF体系中, 由于离子半径大于多孔碳的孔径, 尽管孔道中充满水, 在无电压下离子也无法进入孔道中. 而平均孔道 1.55 nm 的多孔碳则可以容许离子进入, 说明位阻效应是阻止离子进入孔道中的主要原因^[26]. X射线散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)也被用来作为探针研究无外加电压下碳孔道的浸润性^[17,18,27-29]. 将乙腈溶剂加入到活性炭纤维中改变了中子散射的强度, 说明乙腈浸润了碳孔道, 该方法能够研究不同孔径的浸润性, 证实了最小的纳米孔道并没有完全浸润, 但目前该方法还不能定量研究孔道中离子和溶剂分子的数量^[17].

2.3 电荷存储机理的定量化描述

超级电容器在碳电极表面存储电荷, 以电极/电解质为界, 在电极一侧主要发生电子的迁移和电荷的传

递, 在溶液一侧, 则主要发生离子的扩散和电荷的传递. 无论是形成双电层还是赝电容储能, 电吸附和快速的法拉第反应主要是在电极/溶液界面处进行, 在界面间发生电荷传递和转移的过程. 只有充分了解电极/电解液界面间的电荷传递过程, 才能有效理解电化学储能的过程.

电子在界面处的迁移不仅要跨越空间的距离, 还要满足能量条件. 电子转移的方式有两种, 一种是经典的活化跃迁方式, 需要克服一定的能垒; 另一种是量子隧道穿越, 由于实验观测到的电流密度远大于按照经典方式活化跃迁的电流, 可认为电极反应中电子转移的机理是隧道穿越. 电吸附过程通过双电层来交换电子, 可以实现快速的电子转移, 而法拉第反应则需要离子穿越双电层进行电子转移. 前者的电子转移速率远超过后者, 所以双电层电容器比赝电容电容器的倍率和循环稳定性更佳.

储能机制和电极材料、电解质溶液和电极极化过程有着密切的关系, 当外加电压充电时可能存在多种电荷存储机制. 充电过程不仅限于异号离子在电极表面的吸附, 还包括不同离子的交换机制和同号离子的脱附机制(图1)^[10,30]. (1) 首先从传统的观点来看, 带电荷的电极表面通常通过吸附异号离子来达到平衡, 称之为异号离子的吸附机制; (2) 第二种可能性是异号离子的吸附同时伴随着同号离子从孔道中脱附(同号离子指与电极带相同电荷的离子), 即离子交换机制. (3) 第三种可能性是同号离子的脱附机制. 在每种情况下, 碳孔道中的过剩离子电荷是通过储存在碳电极中的电荷来平衡的. 事实上充电过程混合了不同的机制, 如离子交换和异号离子的吸附往往同时发生. 通过引入代表充电机制参数 $X(V, V_0)$ 来定量化的比较研究不同的储能机制(式(3)).

$$\begin{aligned} X(V, V_0) &= \frac{N(V) - N(V_0)}{(N_{\text{counter}}(V) - N_{\text{co}}(V)) - ((N_{\text{counter}}(V_0) - N_{\text{co}}(V_0)))} \\ &= \frac{N(V) - N(V_0)}{(|Q_{\text{ionic}}(V)| - |Q_{\text{ionic}}(V_0)|/e)} \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $N(V)$ 是电压 V 时孔道中离子的总数量, $N(V_0)$ 是电压 V_0 ($V_0=0$) 时孔道中离子的总数量, $N_{\text{counter}}(V)$ 和 $N_{\text{co}}(V)$ 分别是在电压 V 时孔道中异号离子和同号离子的数量. $Q_{\text{ionic}}(V)$ 和 $Q_{\text{ionic}}(V_0)$ 是在起止电压下孔道中净离子电荷, e 是电子的荷电量. X 值代表了不同的充电机制: 异号

图1 当碳孔道完全充满电解液时的不同储能机理. 异号离子吸附、离子交换和同号离子脱附机制^[10,30] (网络版彩图)

离子吸附、同离子脱附和离子交换机制. $X=+1$ 代表异号离子的吸附机制, $X=0$ 代表了离子交换机制, $X=-1$ 代表了同离子脱附机制. 当 X 处于中间值则表明同时存在两种储能机制. 例如, $X=0.3$, 在充电时同时存在离子交换和异号离子吸附两种机制, 因为0.3更接近0一些, 所以离子交换机制占主导地位. 当 $V>V_0$ 时, 表示充电过程, 反之则为放电过程. 在正负极 X 值有所不同, 与所选择的电压范围有关, 因此需要分别计算. 对于初始电压下孔道全空的情况来说, 开始充电时必然是异号离子的吸附, 因为此时孔道中没有同号的离子脱附发生. 对于疏水的孔道来说, 充电过程中离子对进入孔道, 此时 $X>1$.

3 储能机制对超级电容器性能的影响

深入理解电荷存储机制对进一步提升超级电容器的性能至关重要^[10,31]. 电荷存储机制到底如何影响超级电容器的性能呢? 首先充电机制对功率密度有影响, 调控储能机制无疑可以改善器件的功率性能. 理论模拟研究表明, 疏水的空孔道比亲水的充满离子的孔道有更快的充电速率^[32]. 由于离子扩散迁移能快速迁移到碳纳米孔道中, 异号离子吸附机制有利于快速充电, 与此相反, 离子交换机制则需要离子在相反的方向上迁移, 不利于提高器件的功率密度. 同时不同的机制导致孔道中离子数量的变化. 例如, 异号离子吸附机制能增加碳孔道中的离子浓度, 而离子在孔道中堆积越密集, 则扩散的速率越慢^[33]. 除了堆积效应以外, 不同离子和电极表面之间的相互作用也影响离子

在孔内的传输过程^[34]. 由此可见, 不同的离子吸附、离子交换和离子脱附机制导致不同的器件功率性能, 应该筛选出来适合快速充电的储能机制.

原则上, 储能机制直接影响了比电容, 因此影响了超级电容器的能量密度. 在热力学条件下, 充电过程将遵循最小自由能增加原则, 即降低单位存储电荷的电压增加量(相当于增加比电容). Kondrat和Kornyshev^[35]指出, 异号离子吸附在能量上是不利的. 因为离子进入孔道中将使体系熵减小. 当相同电荷的离子在碳孔道中堆积, 从焓变上也是不利的. 在离子交换机制占主导的储能过程中, 孔道中的总离子浓度保持不变, 减少了因离子密集堆积造成的焓变, 同时减少了熵变, 在能量上处于有利位置. 这也许就是原位实验技术阐明的离子交换机制普遍存在的热力学原因. 由于电荷之间的相互作用, 同号离子脱附机制减少了焓变, 同时增加了熵变, 因此增加了电容. 但是现实中还没有观察到同离子脱附机制, 说明还有其他的重要因素在起作用. 很明显, 必须深入理解超级电容器充电机制和电容之间的关系, 在动力学条件, 充电机制取决于阴阳离子在孔道中的相对移动速率. 对这些机制的实验和理论研究将进一步促进对不同孔道离子扩散速率的有效控制, 从而控制储能的动力学机制, 提高超级电容器器件的能量密度. 离子吸附机制的认识对科学技术的发展大有裨益, 不仅在能量存储领域, 多孔碳的吸附过程在液流电池^[36]、生物燃料电池^[37]、生物传感器^[38]、气敏材料^[39]和电容去离子化脱盐^[40]等领域都是其中的关键科学问题.

4 原位研究方法

4.1 电化学石英晶体微天平

石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)主要通过检测物质在石英晶片表面吸附前后石英晶片共振频率的变化得到吸附物质的量和一些物理性能. 石英晶体微天平具有非常高的灵敏度, 可以测到纳克范围内物质质量的变化, 因此被广泛地应用于生物、化学传感器以及微量物质在表面的吸附过程研究^[41]. 频率的变化和质量变化遵循Sauerbrey公式(4).

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0} \times \Delta f = -C_f \Delta f \quad (4)$$

其中 Δf 是频移值, C_f 是石英晶体的灵敏因子($C_f = 0.056 \text{ Hz} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{cm}^2$), Δm 是单位面积质量变化值. 频率下降, 质量增加. 石英晶体的基频为 $f=8 \text{ MHz}$, 石英晶体的剪切模量 $\mu_q=2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^2$, 石英晶体的密度 $\rho_q=2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $C_f=1.46 \text{ ng} \cdot \text{Hz}^{-1}$.

将多孔碳电极沉积在石英晶体表面, 这样就能够实时监控电极在充放电工作过程中的质量变化. 实际上测量的是石英晶体响应频率的变化, 通过Sauerbrey公式转化成质量的变化. 这些实验都是在动态的充放电条件下进行的, 即电压在电化学窗口范围内以恒定扫速得到(即循环伏安法)(图2). 将得到的质量变化和单一异号离子吸附机理平衡电极电荷而产生的预期质量变化进行对比, 这种预期的变化和实际的测试结果有所不同, 这些差别就意味着存在某种电荷存储机制, 使定量研究超级电容器储能机制成为可能.

电化学石英晶体微天平在进行电化学测量的同时能够得到质量的信息, 因而是首选的研究超级电容器储能机理的原位测试方法. Levi等^[42]早在2009年就在这方面进行了开创性的工作, 他们将石英晶体微天平作为一个重量探针, 测量了离子在多孔碳电极孔道中的离子吸脱附过程. 由于离子在多孔电极孔道中的吸附和脱附并不改变其刚性本质, 仅改变了石英晶体的振动频率, 所以离子吸附造成的频率变化直接反映了电极的质量变化. 通过实时监测频率的变化, 就能研究离子在电极表面的吸脱附过程, 进而为超级电容器的储能机理研究开辟了一种全新的研究手段.

电化学石英晶体微天平最早用来研究活性炭在CsCl (0.5 M)电解液中的储能机理. 实验表明, 异号离

子的吸附机制占主导地位, 即在正极是 Cl^- 的吸附机制, 而在负极是 Cs^+ 的吸附机制. 与此相反, 进一步研究(NBu₄Cl)为电解质溶液, 表明充电过程主要是通过氯离子的迁移来实现的, 即在正极是 Cl^- (异号离子)的吸附机制, 而在负极是 Cl^- (同号离子)的脱附. 这是由于阳离子的尺寸太大, 超过了多孔碳的孔径大小, 因此只能通过阴离子的嵌入和脱出来平衡电极表面电荷. 这些研究工作证明了电荷存储机制与电解质溶液有关^[42].

在对有机电解质的研究中发现, 电流密度也能影响超级电容器的储能机制. 在低电流密度时, 测试的质量变化小于单纯的异号离子吸附过程的质量变化; 在中等电流密度时, 质量变化和异号离子吸附机制吻合; 而高电流密度下, 质量变化高于异号离子吸附所预期的质量变化, 说明了附加的质量是离子和额外的溶剂分子在孔道中密集排列造成的^[43]. 分子动力学模拟(MD)研究表明, 孔道中的溶剂分子在充放电过程中几乎没有显著变化, 需要进一步研究充放电过程中孔道内部溶剂分子的变化规律.

Simon等^[43]用EQCM方法来研究离子液体电解质溶液(EMI-TFSI)和碳化物骨架碳(CDC)电极体系, 再一次证实了充电机制和电极表面的电压有关. 以两种不同孔径(0.65和1 nm)的碳化物骨架碳作为电极, 以纯离子液体(EMI-TFSI)和2 M离子液体溶液(EMI-TFSI的乙腈溶液)作为电解质溶液研究了离子在限域孔道中的离子动力学(图3). 研究表明, 离子进入0.65 nm孔道中比1 nm孔道更困难, 离子通过降低溶剂化程度(如调整溶剂化指数从3~4降低到1~2)来适应更小孔道. 由于阳离子尺寸更小, 所以EMI⁺比TFSI⁻有更多的机动灵活性. 当 $Q<0$, 电极表面带负电, 通过吸附EMI⁺来平衡电极表面电荷, 没有发现有同离子(TFSI⁻)脱附现象, 这和Levi等报道的仅通过吸附异号离子来实现电极的平衡相一致. 在 $Q>0$ 时, 分为两个区域, 在小电压正极化区($Q<0.4 \text{ mC}$), 开始电极质量缓慢增加, 说明此时同时发生阴离子吸附和阳离子脱附的离子交换. 直达到恒定的增长率后进入第三个区域($Q>0.4 \text{ mC}$), 此时发生了阴离子(TFSI⁻)的吸附. 研究表明, 在正极低电流密度下观察到离子交换, 而在更高的电流密度下, 异号离子的吸附占主导地位. 在负极, 在所有电流密度下, 异号离子的吸附机制占据主要作用(图3(a)). 离子液体在溶剂中稀释后, 检测到存在附加质量变化, 但

图2 电化学石英晶体微天平的测试装置图. RE为参比电极; CE为对电极; WE为工作电极(网络版彩图)

图3 电极质量变化和电量的关系图. (a) CDC-1 nm在纯离子液体(EMI-TFSI)中; (b) CDC-1 nm在2 M EMI-TFSI的乙腈溶液中. 蓝色实线是EQCM的实测质量变化, 红色虚线从法拉第公式计算的净离子吸附理论质量变化, 黑色虚线是实测质量变化的拟合曲线, 图中画出了不同储能机制下阴阳离子的吸脱附示意图^[43] (网络版彩图)

是并不影响储能机制, 说明溶剂分子在EMI离子的带动下进入孔道中(图3(b)). 从Levi等^[42]的研究中, 假定单纯的离子吸附储能机制存在, 并且附加质量是由于溶剂分子乙腈引起的, 可以计算出EMI阳离子的溶剂化指数是3.7. EQCM对储能机理的研究大大拓宽了人们对超级电容器储能机制的认识, 但是这一方法的不足之处在于仅监测质量这一单一因素, 而质量的变化是由阳离子、阴离子和溶剂化分子的浓度共同改变引起的, 所以无法精确测量孔道中不同离子浓度的变化, 难以量化研究充电机制(获得精确的 X 值), 需要和其他实验技术联用.

4.2 原位核磁共振响应谱(*in-situ* NMR)

1952年Purcell和Bloch因发现核磁共振现象而荣获诺贝尔物理学奖. 核磁共振(NMR)是磁矩不为零的

原子核(质子数和中子数不同时为偶数的原子核)在外部磁场的作用下发生塞曼能级分裂固定吸收某一特定频率的电磁波, 从而产生原子核能级跃迁的物理现象. 虽然同一种同位素原子核具有一定的核磁共振频率, 但是不同分子结构和不同外部化学环境的同一原子核在谱图上表现出不同的核磁信号. 经过多年的发展, NMR在化学、生物学、材料学和医学等领域得到了广泛的应用.

近年来, 核磁共振作为一种具有元素选择性、可定量、与元素化学环境高度相关的先进方法被用于多孔材料中原子尺度上信息的检测. 核磁共振技术可以观察离子周围环境的变化, 是一种研究电化学界面的有力工具. 响应频率对局部的化学环境很敏感, 而且NMR具有元素选择性, 可以独立追踪电化学体系中的不同种类的原子(图4).

图4 超级电容器储能机理的原位电化学核磁共振装置图和超级电容器负极核磁信号随电压和时间的变化谱图^[11] (网络版彩图)

为了研究超级电容器的储能机理,需要检测多孔电极材料中离子/分子的吸附分布情况. 原位核磁能够量化描述碳纳米孔道中的离子数量,可以独立研究阴阳离子和溶剂分子的吸附过程. 碳电极材料是常见的超级电容器电极材料,主要以 sp^2 杂化的碳六元环为基本结构,离域电子构成的大 π 键会对吸附在其表面的原子核产生化学屏蔽作用,从而影响元素的化学位移. 根据电磁原理,苯环结构的碳环离域电子在外界电磁波作用下形成环电流,进而屏蔽外磁场,使共振频率降低. 因此,吸附在碳电极材料表面的原子核相对未吸附的原子核在核磁共振谱图上产生向右的化学位移($\Delta\sigma$),且 $\Delta\sigma$ 随原子到材料表面距离的减小和碳石墨结构尺寸的增加而增加. 化学位移的变化量只与原子核所处的位置有关,而与元素的种类无关,故称为核独立化学位移(nucleus-independent chemical shift, INCS) (图5). 电极材料中处于不同化学环境的元素其核独立化学位移量不同,因此INCS提供了检测材料中元素分布的有效方法.

原位核磁共振(*in-situ* NMR)是最近发展的用于研究超级电容器储能机理的有效方法. 通常在恒电压模式下测量,对电池施加固定电压,得到平衡体系下NMR谱图^[44,45]. Harris等^[46]在研究活性炭吸附离子时就发现吸附物种和非吸附物种有着不同的核磁响应位移,吸附在碳表面的原子核核磁响应发生了偏向低频的位移^[44,47]. 在NMR试验中,孔道中与体相中的离子和溶剂分子显示不同的核磁谱峰,通过追踪研究不同的NMR核,可以分别研究阴阳离子和溶剂分子. 只要离子在碳孔道内部发生吸附,就会造成相似的化学位移改变,因此NMR通过拟合谱图能够测量碳孔道中离子的数

目,是一种量化研究离子在孔道中吸脱附的有效方法.

Grey等^[44]建立了原位核磁研究超级电容器储能机理的方法,可以实时跟踪多孔电极在不同工作电压时孔道中的离子浓度. NMR的优点在于离子的选择识别能力,能够单独观察某种离子或溶剂的演变规律. 离线NMR研究揭示了在充电过程中,孔道中的离子数量和离子种类均发生了变化. 原位的NMR能够观察测试充放电过程中离子局域环境的变化,通过定量地监测电极和电解质溶液界面处的离子浓度变化来精确描述特定电解质溶液中的充电机制. 将NMR和EQCM结合起来,则能追踪所有的电解质离子和溶剂分子,提供电双层结构信息的微观图像^[48]. 为了全面描述电双层电容的微观结构, Grey等使用原位NMR和EQCM联用来研究活性炭在离子液体中的储能机理. EQCM研究表明,在正极发现少量的质量下降,是重的阳离子和轻的阴离子发生了离子交换所致. 同时在负极观察到质量增加的现象,这与NMR揭示的异号离子吸附机制吻合. 图6(a, b)是原位核磁共振研究活性炭(YP50F)和1.5 M PEt_4-BF_4/ACN 电解质体系的谱图,用 ^{31}P 和 ^{19}F 核磁来分别研究 PEt_4 阳离子和 BF_4 阴离子^[48]. 随着充放电过程中电子的注入和离开,碳电极的电子结构发生改变,离子进入孔道内部产生化学位移,孔内离子核磁谱峰强度的变化直接和孔道内部的离子浓度相关. 通过分析谱图可以确定孔道内部阴阳离子的浓度,揭示了充电机制的本质取决于电极的极化程度. 正极充电过程主要是离子交换机制($X=0$),伴随着异号离子吸附和同号离子脱附的过程. 相反,负极充电过程仅发生异号离子吸附($X=1$). 令人惊讶的是,在0.5、0.75和

图5 活性炭(YP50F)在1.5 M $\text{NET}_4\text{-BF}_4$ 的氘代乙腈中的魔角核磁共振(9.4 T)谱图^[10] (网络版彩图)

图6 (a) 活性炭电极(YP50F)在1.5 M 离子液体($\text{PEt}_4\text{-BF}_4/\text{ACN}$)的原位电化学核磁共振谱图; (b) 拟合NMR谱图得到孔道中离子浓度随电压的变化关系图; (c) 活性炭(YP50F)在0.75 M 离子液体($\text{PEt}_4\text{-BF}_4/\text{ACN}$)中的EQCM图^[48] (网络版彩图)

1.5 M不同的电解质浓度下储能机制并无不同, 说明储能机制和电解液的浓度无关. 用EQCM和MD模拟研究纯离子液体和稀释的离子液体得到了类似的结果, 进一步说明了溶剂浓度与储能机制无关, 浓度大小仅控制孔道中绝对离子浓度. 图6(c)是YP-50F活性炭电极在0.75 M $\text{PEt}_4\text{-BF}_4/\text{ACN}$ 电解质中的电极质量变化和电极表面极化电荷的关系图. 通过对比理论和实测

电极质量变化值, 可以定量地揭示储能机理. 图6中绿色和红色的曲线分别代表异号离子吸附和离子交换机制下的理论值, 在负极充电过程中实测的电极质量增加值远高于这两种理论预测数据, NMR研究证明了在负极极化过程中, 阴离子的浓度保持不变, 这进一步阐明了溶剂分子必然参与了离子吸附过程, 形成共吸附是造成实测电极质量增加的原因. 一方面孔道中

存在足够的空间来容纳溶剂化的分子,为了节约空间,溶剂分子在孔道中倾向于更为紧密的对齐排列^[49];另一方面,微孔道在充电过程中发生膨胀也提供了更大的存储空间^[19].孔道中的阳离子溶剂化数量(5.4)低于体相中的溶剂化数量(7),表明阳离子通过部分脱溶剂化进入微孔碳中发生电吸附.而对于正极大化过程,实测电极质量减少,这与离子交换机制的理论值较为符合,这是由于质量较重的 PEt_4 阳离子被质量较轻的 BF_4 阴离子取代.在正负极化过程中存在不同的储能机制,其本质来源于阴阳离子大小的不对称.尺寸较小的阳离子在负极大化过程中能更有效地平衡电极表面电荷,而无需脱附阴离子.而在正极大化过程中,电极表面的电荷平衡过程通过阴离子的吸附和阳离子的脱附过程发生的离子交换来共同实现.用不同的阳离子电解质溶液研究时发现,当使用阳离子半径较大的电解质(e.g., $\text{NBu}_4\text{-BF}_4$)时,在负极发生离子交换更加显著,而尺寸小的阴离子脱附变得更加重要^[30].

对YP50F- $\text{NEt}_4\text{BF}_4/\text{dACN}$ 的研究表明,充电过程分为两个显著不同的区域,在低压时(<0.75 V),正极孔道中阴离子的浓度几乎没有变化,而在负极孔道中阴离子的浓度下降,说明充电过程并非仅为异号离子的吸附,而是短程的重排和同号离子脱附.在高电压时(>0.75 V),在正极阴离子的吸附强度突然增加,伴随阴离子浓度在负极的不断下降,说明此时异号离子的吸附和同号离子的脱附是主要的储能机制.

深入研究活性炭和一系列不同的电解质溶液发现,不同的电解质离子导致充电机制大不相同.离线NMR研究离子液体Pyr13-TFSI时发现,由于TFSI阴离子比Pyr13阳离子更为活跃,在正极充电主要是离子交换和异号离子吸附($X=0.3$),而在负极是离子交换和同离子脱附($X=-0.4$).对活性炭YP50F在Li-TFSI/ACN (1.5 M)和Na-TFSI/ACN (1.5 M)电解质中的原位 ^{19}F NMR研究表明,在负极有显著的同号阴离子TFSI $^-$ 的脱附过程发生.产生这些不同充电机制的原因还未知晓,但是应该能用离子堆积和离子/碳之间的相互作用加以解释.使用 $\text{NBu}_4\text{-BF}_4$ 作为电解液,在正极也观察到同号离子 NBu_4 的脱附.表明大尺寸的 NBu_4 阳离子在孔道扩散缓慢,只能通过阴离子的吸脱附来存储能量.这一发现和EQCM对活性炭的研究结果相一致.当阳离子尺寸较大时,阴离子脱附在负极的作用更为明显.但是应该注意到,由于阴阳离子的扩散速率不同,在循环

伏安测试的过程中石英晶体的频率响应是动态连续变化的,所以动态测试的EQCM过程比原位NMR可以更准确地揭示动力学效应对储能机制的影响.

Deschamps等^[50]使用离线NMR研究 $\text{NEt}_4\text{-BF}_4/\text{ACN}$ 体系,发现在两种不同的活性炭正负电极上都发生了离子交换过程.近期,Luo等^[26,51]利用原位NMR研究了水系电解液超级电容器,使用 Na^+ 、 F^- 不能进入的小孔径活性炭,调节电压超过0.4 V时, F^- 就能够进入到正极的孔道中,通过异号离子吸附来存储能量,然后放电至0 V,离子仍然在碳孔道中,说明存在充电的滞后现象.当电压高于0.8 V时,发生了孔道内化学位移的改变,说明高电压下离子的溶剂化数降低^[26].NMR方法的优势在于能分别独立研究孔道中阴阳离子的数量,量化研究储能机制,确定 X 值.然而,这一技术必须使用有NMR活性的离子(^1H 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^7Li 、 ^{11}B 和 ^{23}Na)来跟踪离子浓度的变化.另外一个局限性是由于谱峰宽化和环电流位移而无法精确解析孔道内的信号响应强度,需要进一步改进适应不同的研究体系.

4.3 原位小角X射线散射和小角中子散射

自从20世纪30年代提出小角X射线散射(SAXS)现象后,SAXS理论相继建立和发展起来,该技术成为研究亚微观体系结构的强有力工具之一,广泛用于生物体大分子,大分子溶液,胶体,超细粉体和多孔碳的亚微观结构研究.SAXS是指当X射线照射到样品上时,如果样品内部在亚微尺寸上存在电子密度不均匀区,就会在入射X射线束周围 $2^\circ\sim5^\circ$ 的小角度范围内探测到被样品散射的X射线空间分布信号.小角中子散射(SANS)是通过分析长波长中子(0.2~2 nm)在小角度范围内的散射强度研究大小在几百纳米范围内的物质结构的一种方法.由于中子不带电,当它入射介质时,粒子的核外电子对它几乎没有作用,主要是受到原子核的散射,且相干散射界面的大小与原子序数无关,因此相比SAXS,SANS可同时准确测定轻、重原子在结构中的位置.研究表明,SANS能够提供基于孔径的限域流体吸附信息,可以用于评价在纳米和亚纳米孔道中的吸附分子浓度.

近些年来,SAXS和SANS被越来越多地应用于材料微观结构的研究.Prehal等^[18]利用SAXS技术追踪离子在超级电容器纳米碳电极材料孔道中的结构重整

和储能机理(图7(a)). 而Yushin等^[27]建立了原位SANS技术测试微孔道中离子吸附过程的方法(图7(b)), 并研究了不同电压范围内不同孔径尺寸孔道中电解液离子浓度的可视化变化规律.

基于散射的方法已经被用来研究超级电容器的储能机制. 原位散射实验利用了电解液和电极上的各种原子在散射性能上的差异, 利用不同的充电工作电压下测试散射中子的强度获得孔道中离子浓度的定量数据. 例如, 在 H_2SO_4 电解液和活性炭纤维电极体系中, 散射强度的变化主要受到含氢离子和溶剂分子迁移的影响^[27]. 研究表明, 活性炭电极充电时发生了离子交换过程, 在负极表面 H_3O^+ 取代了 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} . 在有机电解质($\text{NEt}_4\text{-BF}_4$ ACN (1 M))中得到了类似的结论. 在负极电极散射强度的增加意味着含氢离子被吸附在碳孔道表面, 吸附 NEt_4^+ 从孔道中脱附, 即发生了离子交换机制. 在正极发现了相反的效应. Boukhalfa等^[17]发现, 孔越小, 散射强度的变化越大, 所以小角散射测试的特点是可以监控不同大小碳孔道的离子吸附脱附过程. 但是, SANS测试难以完全量化研究孔道中的离子种类, 这是因为散射强度和阴阳离子、溶剂分子的种类及其数量都有关系.

近来, Prehal等^[18]利用原位小角散射(SAXS)方法研究了水溶液电解质(1 M CsCl、KCl、NaCl)和活性炭YP-80超级电容器体系的储能机制. SAXS分别测试了碳电极材料和电解液浸渍碳电极材料, 再一次证实了在不施加电压时孔道中充满了离子. X射线透射(XRT)信号强度在电化学循环过程中发生了变化, 结合电化学数据, 可以半定量地测量不同电压下离子浓度的变化. 用原位SAXS测试研究3种电解液中的储能机制, 表明储能机制和所选用的阳离子无关, 离子交

换机制是普遍存在的储能机制.

4.4 原位红外光谱

为了设计能有效存储和释放离子的新型能源电极材料, 有必要深入研究电极/溶液界面动力学过程. 传统的电化学研究方法很难直接检测电极/溶液界面各种反应过程、物种浓度及其形态的变迁等实时信息, 无法对电化学吸附和反应机理进行更为深入的研究. 同时由于电池中固态金属集流体的阻挡, 无法使用普通的光谱技术直接探测活性物质. 各种高灵敏度的原位光谱、石英晶体微天平等技术的应用促进了电化学储能研究的发展. 在电化学原位实验技术方面, 原位衰减全反射表面增强红外光谱法(ATR-SEIRAS)是一种研究电化学双电层结构的有力工具之一. 该方法利用衰减全反射模式, 在红外窗口的表面制备一层纳米级(<100 nm)的金属膜作为工作电极, 从而得到增强的中红外范围内的分子振动吸收信号(提高1~2个数量级), 大大增加了原位检测的灵敏度.

除了使用原位EQCM、NMR以外, 原位红外光谱(*in-situ* IR)也是一种探索超级电容器储能机制的有效工具^[15,16]. Elabd等^[15,16]以金刚石膜作为红外窗口, 以金电极作为工作电极, 使用原位ATR-SEIRAS技术在分子尺度上研究了全电容器器件中的离子动力学过程. 固定在金刚石全反射晶体(ATR)表面的超级电容器工作电极经直接辐照后, 原位红外通过记录反射红外信号强度获得吸收谱图(图8). 在充电过程中通过监测电解质中阴阳离子的化学键振动峰的强度变化, 可以分别追踪两种离子在孔道中的吸附和脱附行为. 测试过程中, IR探测工作电极的深度约为0.4~1 μm (和入射光的波长有关, 见式(5)).

图7 (a) 原位小角X射线散射实验装置图; (b) 原位中子散射测试微孔碳中离子吸附的装置示意图^[17] (网络版彩图)

$$d_p = \frac{\lambda_0}{4\pi I_m \sqrt{n_3^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (5)$$

其中 λ_0 是红外光波的波长, n_3 是碳电极在EMIM-TFSI电解质中的折射系数, n_1 是金刚石全反射晶体的折射系数, θ 是入射光的入射角, I_m 是平方根的虚部。

Elabd等^[15]对比研究了多孔碳化物骨架碳和无孔洋葱碳超级电容器电极在离子液体电解质中的离子动力学(图9)。当碳化钛骨架碳电极和离子液体电解质溶液(EMI-TFSI),研究表明离子在充电时确实吸附到纳米孔道中。实验通过在循环充放电过程中监测阴阳离子谱峰强度变化,发现阴阳离子在充电过程中都进

入到纳米碳孔道中,在放电时从孔道中排出(图8(a))。当电化学窗口在 $-1.5 \sim 1.5$ V变化时,随着充电过程电压从0增加到1.5 V,阴阳离子的红外吸收强度都降低,说明此时离子液体进入到孔道中形成双电层吸附。在放电过程中,随着电压从1.5 V减小到0 V,阴阳离子的红外吸收强度逐渐增加,说明离子从孔道中离开,直到电压为零时,红外吸收强度增加到最大值。当电压从0到1.5 V变化时,红外吸收信号强度又一次变小,说明离子重新进入到孔道中(图8(b))。对照实验使用无孔的洋葱碳作为电极,无论电压如何变化,阴阳离子的红外吸收强度都保持几乎不变(图8(c, d)),说明扩散仅限于洋葱碳表面很小的距离,可见离子在多孔电极的吸

图 8 (a) 原位电化学全反射红外光谱示意图; (b) 金刚石/电极界面的放大图, 显示样品检测深度为 $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$ (网络版彩图)

图 9 (a) 离子液体电解质中阴阳离子在多孔碳电极表面的红外吸收强度与时间变化关系图, 扫描速度为 5 mV s^{-1} , 电压范围为 $-1.5 \sim 1.5$ V; (b) 循环伏安过程中离子吸附到多孔碳孔道中的示意图; (c) 离子液体电解质中阴阳离子在无孔洋葱碳电极表面的红外吸收强度与时间变化关系图; (d) 循环伏安过程中离子吸附到洋葱碳表面的示意图^[15] (网络版彩图)

附受到电极上的电压调控. 实验中还研究了溶剂化作用, 使用PC调节离子液体的浓度, 当离子液体浓度很高时, 溶剂分子和离子一起进入到孔道中, 而当离子液体浓度很低时, 离子脱溶剂后进入到孔道中.

5 总结与展望

超级电容器电极一直以来都是一个黑箱体系, 只能通过输入输出信息来研究其性能, 但当前可以通过各种原位实验在分子尺度研究其储能机制. 新的储能机制的发现能够极大提高商业双电层电容器的能量密度, 有望从目前 $6\sim 7\text{ W h kg}^{-1}$ 提升到超过 10 W h kg^{-1} , 极大地拓展其应用范围. 原位的实验表征测试手段(NMR、EQCM、IR和SAXS(SANS)等)证实了超级电容器不仅有异号离子吸附机制, 离子交换同样起到了重要的作用. 正如很多原位测试研究揭示的, 充电过程极少数是仅通过异号离子吸附起作用, 总是有一定程度的离子交换($X\neq 1$)存在. 实验证明, 具体的充电机制和电极的极化电压、电解质离子和电极材料的选择密切相关. 基于不同电解液和碳电极材料超级电容器的原位表征研究有助于揭示控制超电电容器充电机制的因素. 但是每一种原位测试手段都有局限性, 需要进一步发展, 以便能在更广泛的充电时间范围内定量化地研究更多的体系. 同时, 多种原位表征技术的联用, 有助于在分子水平深入认识储能过程中的微观图像. 除了实验技术以外, 先进的计算机模拟理论方法考虑了离子和碳电极的电子结构, 能够提供更多

的信息. 研究孔道中离子之间、离子和电极之间相互作用能的相对大小, 研究不同形状和大小的离子在不同几何形状的孔道中的堆积效应都有助于揭示其微观机制. 如果能够正确理解影响储能机制的因素, 就能选择电极和电解液来控制充电过程, 从而最终提升超级电容器的功率密度和能量密度.

即使仅考虑多孔碳基双电层超级电容器, 未来的发展前景也是无限广阔. 从电极材料角度, 可以调控碳孔道、成分(活化或掺杂)和微结构来提高其性能. 从电解液角度, 数以千计的各种阴阳离子和溶剂分子可供选用. 发展高通量的筛选技术, 从中优选出匹配的电极和电解液是一种发展方向. 从原位实验中得到的结果则能够帮助我们更有效地筛选合适的体系. 一旦碳形貌、孔径分布离子的大小和电容性能的构效关系得以建立起来, 那么下一步还能通过电极表面功能化, 设计更好的电解质以提高电压范围来进一步增加能量密度. 对于氧化物基赝电容器来说, 性能提升的空间更大, 但是在分子水平的反应机理并不十分清楚. 近期研究提出了各种赝电容器的机理, 如简单的表面氧化还原反应^[52]和插层反应机制^[53]. 新型的二维材料如 MoS_2 ^[54]、MXene^[55]和导电MOF材料^[56,57]等也是超级电容器的候选材料^[58], 其赝电容机制可能和氧化物电容器大相径庭, 使用原位表征技术有助于进一步认识这些材料的储能机理^[22,23]. 因此, 有必要将目前研究碳基电容器的原位表征技术和模拟技术移植到氧化物基超级电容器方面.

参考文献

- 1 Simon P, Gogotsi Y. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- 2 Miller JR, Simon P. *Science*, 2008, 321: 651–652
- 3 Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. *Science*, 2014, 343: 1210–1211
- 4 Suss ME, Porada S, Sun X, Biesheuvel PM, Yoon J, Presser V. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2296–2319
- 5 Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic Publishers, Plenum Press, 1999
- 6 Wang G, Zhang L, Zhang J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828
- 7 Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. *Science*, 2006, 313: 1760–1763
- 8 Centeno TA, Sereda O, Stoeckli F. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 12403–12406
- 9 García-Gómez A, Moreno-Fernández G, Lobato B, Centeno TA. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 15687–15690
- 10 Forse AC, Merlet C, Griffin JM, Grey CP. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5731–5744
- 11 Wang H, Forse AC, Griffin JM, Trease NM, Trognko L, Taberna PL, Simon P, Grey CP. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18968–18980
- 12 Wang H, Köster TKJ, Trease NM, Ségolini J, Taberna PL, Simon P, Gogotsi Y, Grey CP. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19270–19273
- 13 Levi MD, Levy N, Sigalov S, Salitra G, Aurbach D, Maier J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13220–13222

- 14 Sigalov S, Levi MD, Daikhin L, Salitra G, Aurbach D. *J Solid State Electrochem*, 2014, 18: 1335–1344
- 15 Richey FW, Dyatkin B, Gogotsi Y, Elabd YA. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12818–12826
- 16 Richey FW, Tran C, Kalra V, Elabd YA. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 21846–21855
- 17 Boukhalifa S, Gordon D, He L, Melnichenko YB, Nitta N, Magasinski A, Yushin G. *ACS Nano*, 2014, 8: 2495–2503
- 18 Prehal C, Weingarth D, Perre E, Lechner RT, Amenitsh H, Paris O, Presser V. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1725–1735
- 19 Hantel MM, Presser V, Kötzt R, Gogotsi Y. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 1221–1224
- 20 Arruda TM, Heon M, Presser V, Hillesheim PC, Dai S, Gogotsi Y, Kalinin SV, Balke N. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 225–231
- 21 Hahn M, Barbieri O, Gallay R, Kötzt R. *Carbon*, 2006, 44: 2523–2533
- 22 Levi MD, Lukatskaya MR, Sigalov S, Beidaghi M, Shpigel N, Daikhin L, Aurbach D, Barsoum MW, Gogotsi Y. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400815
- 23 Hu M, Li Z, Hu T, Zhu S, Zhang C, Wang X. *ACS Nano*, 2016, 10: 11344–11350
- 24 Schaltin S, Vanhoutte G, Wu M, Bardé F, Franssaer J. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 12575–12586
- 25 Qiao Y, Ye S. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15830–15845
- 26 Luo ZX, Xing YZ, Liu S, Ling YC, Kleinhammes A, Wu Y. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 5022–5026
- 27 Boukhalifa S, He L, Melnichenko YB, Yushin G. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4618–4622
- 28 Bañuelos JL, Feng G, Fulvio PF, Li S, Rother G, Dai S, Cummings PT, Wesolowski DJ. *Chem Mater*, 2014, 26: 1144–1153
- 29 Trognon L, Lecante P, Ratel-Ramond N, Rozier P, Daffos B, Taberna PL, Simon P. *Mater Renew Sustain Energy*, 2015, 4: 17
- 30 Griffin JM, Forse AC, Wang H, Trease NM, Taberna PL, Simon P, Grey CP. *Faraday Discuss*, 2014, 176: 49–68
- 31 Salanne M, Rotenberg B, Naoi K, Kaneko K, Taberna PL, Grey CP, Dunn B, Simon P. *Nat Energy*, 2016, 1: 16070
- 32 Kondrat S, Wu P, Qiao R, Kornyshev AA. *Nat Mater*, 2014, 13: 387–393
- 33 He Y, Qiao R, Vatamanu J, Borodin O, Bedrov D, Huang J, Sumpter BG. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 36–42
- 34 Pean C, Daffos B, Rotenberg B, Levitz P, Haefele M, Taberna PL, Simon P, Salanne M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12627–12632
- 35 Kondrat S, Kornyshev AA. *Nanoscale Horiz*, 2016, 1: 45–52
- 36 Soloveichik GL. *Chem Rev*, 2015, 115: 11533–11558
- 37 Kwon CH, Lee SH, Choi YB, Lee JA, Kim SH, Kim HH, Spinks GM, Wallace GG, Lima MD, Kozlov ME, Baughman RH, Kim SJ. *Nat Commun*, 2014, 5: 3928
- 38 Vashist SK, Luong JHT. *Carbon*, 2015, 84: 519–550
- 39 Mirica KA, Azzarelli JM, Weis JG, Schnorr JM, Swager TM. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: E3265–E3270
- 40 Huang ZH, Yang Z, Kang F, Inagaki M. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 470–496
- 41 张广照, 刘光明. 石英晶体微天平-原理与应用. 北京: 科学出版社, 2015
- 42 Levi MD, Salitra G, Levy N, Aurbach D, Maier J. *Nat Mater*, 2009, 8: 872–875
- 43 Tsai WY, Taberna PL, Simon P. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8722–8728
- 44 Forse AC, Griffin JM, Wang H, Trease NM, Presser V, Gogotsi Y, Simon P, Grey CP. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7722–7730
- 45 Forse AC, Griffin JM, Merlet C, Bayley PM, Wang H, Simon P, Grey CP. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7231–7242
- 46 Harris PJF. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2005, 30: 235–253
- 47 Forse AC, Griffin JM, Presser V, Gogotsi Y, Grey CP. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 7508–7514
- 48 Griffin JM, Forse AC, Tsai WY, Taberna PL, Simon P, Grey CP. *Nat Mater*, 2015, 14: 812–819
- 49 Fukano M, Fujimori T, Ségalini J, Iwama E, Taberna PL, Iiyama T, Ohba T, Kanoh H, Gogotsi Y, Simon P, Kaneko K. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 5752–5757
- 50 Deschamps M, Gilbert E, Azais P, Raymundo-Piñero E, Ammar MR, Simon P, Massiot D, Béguin F. *Nat Mater*, 2013, 12: 351–358
- 51 Luo ZX, Xing YZ, Ling YC, Kleinhammes A, Wu Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 6358
- 52 Dmowski W, Egami T, Swider-Lyons KE, Love CT, Rolison DR. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12677–12683
- 53 Kim JW, Augustyn V, Dunn B. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 141–148
- 54 Acerce M, Voiry D, Chhowalla M. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 313–318
- 55 Ghidui M, Lukatskaya MR, Zhao MQ, Gogotsi Y, Barsoum MW. *Nature*, 2014, 3: 78–81
- 56 Sheberla D, Bachman JC, Elias JS, Sun CJ, Shao-Horn Y, Dincă M. *Nat Mater*, 2017, 16: 220–224
- 57 Li WH, Ding K, Tian HR, Yao MS, Nath B, Deng WH, Wang Y, Xu G. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1702067
- 58 Zhang X, Hou L, Ciesielski A, Samori P. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600671

Advances in the charging mechanisms for supercapacitor by *in situ* characterization methods

Min Luo^{*}, Shun Yang, Haibo Li

State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

^{*}Corresponding author (email: luominjy@nxu.edu.cn)

Abstract: Supercapacitor is a kind of storage devices that store charge through the electrosorption of ion and fast and reversible faradaic reactions (redox reactions) on the surface of porous electrodes. Recently supercapacitors have boosted its electrochemical properties by tailored porous electrode materials at nanoscale level. Understanding and controlling the storage mechanisms of supercapacitors may hold the key to improving the electrochemical properties of supercapacitor. This article summarizes the advances on charging mechanisms of supercapacitors using various *in-situ* experimental techniques, including *in-situ* NMR spectroscopy, electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), *in-situ* infrared (IR) spectroscopy and *in-situ* scattering approaches. Finally, future research directions in advanced characterization techniques for supercapacitor are briefly discussed.

Keywords: supercapacitor, charge storage mechanisms, *in-situ* experimental methodologies, electrical double layer capacitor (EDLC), pseudo-capacitor

doi: [10.1360/N032017-00135](https://doi.org/10.1360/N032017-00135)