文章编号:1007 - 4252(2023)02 - 0002 - 124 DOI:10.20027/j.gncq.2023.0016

基于 LiTFSI-DIOX/H_2O 混合电解质的宽压低温超级电容器

张唱唱,王 茜,曹晓婷,袁宁一*
(常州大学 材料科学与工程学院,常州 213164)

摘要:电解质是决定超级电容器安全性、能量密度和循环性能的最重要因素之一。盐包水电解质由于其不易燃性和宽工作电压范围,已被广泛用于高性能储能装置中。但是,盐包水电解质的低电导率和高粘度通常制约着超级电容器的高倍率性能。本文将 1,3-二氧戊烷(DIOX)引入盐包水电解质体系中,形成“LiTFSI-DIOX/H_2O”混合电解质。与盐包水电解质相比,该电解质在保证宽的工作电位窗口的情况下,具有低粘度、高电导率和低成本的特点。利用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质构成的超级电容器在电流密度为 1 A g^{-1} 的条件下循环 5000 次后容量保持率为 98.5%,库仑效率接近 100%。即使在-30 ℃的低温下,也能保持室温容量的 76.1%,这表明超级电容器具有良好的低温倍率性能。

关键词:超级电容器;盐包水电解质;低温;宽电压窗口
中图分类号:TQ152 **文献标志码**:A

Wide voltage low temperature supercapacitor based on DIOX/H_2O aqueous hybrid electrolyte

ZHANG Chang-chang, WANG Xi, CAO Xiao-ting, YUAN Ning-yi*
(School of materials science and engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Electrolyte is one of the most important factors determining the safety, energy density and cycle performance of supercapacitors. Water-in-salt electrolyte has been widely used in high-performance energy storage devices due to its non-flammability and wide operating voltage range. However, the low conductivity and high viscosity of water-in-salt electrolyte usually restrict the rate performance of supercapacitors. In this work, 1,3-dioxopentane (DIOX) was introduced into the water-in-salt electrolyte system to form a “LiTFSI-DIOX/H_2O” hybrid electrolyte. Compared with the water-in-salt electrolyte, the electrolyte has the characteristics of low viscosity, high conductivity and low cost while ensuring a wide working potential window. The supercapacitor composed of 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte has a capacity retention rate of 98.5% and a coulombic efficiency of nearly 100% after 5000 cycles at a current density of 1 A g^{-1}. Even at a low temperature of -30 ℃, it can maintain 76.1% of the room temperature

收稿日期:2023-03-03; **修订日期**:2023-04-23
作者简介:张唱唱(1997-), 女, 硕士, 主要研究方向为超级电容器、水系电解液(E-mail:2937524170@qq.com).
通信作者:袁宁一(1966-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为低维材料微纳器件、新能源材料与器件(E-mail:nyyuan660211@163.com).

capacity, which indicates that the supercapacitor has good low temperature rate performance.

Key words: Supercapacitor ; Water-in-salt electrolyte ; Low temperature ; Wide voltage window

0　引言

随着化石燃料的燃烧和资源的减少,能源危机和严重的环境污染问题日益突出。可再生能源,如太阳能和风能,逐渐引起人们的注意。然而,这些可再生能源存在离散性和间歇性问题,阻碍了其广泛应用。因此,对各种储能装置的研究越来越受到重视。其中,超级电容器(SCs)因其快速充放电、高倍率性能和高功率密度而脱颖而出[1]。

然而,超级电容器的低能量密度严重阻碍了其发展和应用。由公式 $E=1/2CV^2$(E 为能量密度,C 为比电容,V 为超级电容器的工作电压窗口)可知,能量密度与比电容和电压窗口密切相关[2,3]。因此,为了提高能量密度,提高电极材料的比电容或扩大超级电容器的工作电压窗口是至关重要的。另外,能量密度与电压窗口的平方成正比,这意味着扩大电压窗口可以更有效地增加超级电容器的能量密度[4-6]。由于工作电压窗口的范围通常是由电解质决定的,因此迫切需要设计和制备一种宽电位窗口的电解质[7]。

尽管传统有机电解质电压窗口宽,但其可燃性和毒性往往会引起一些安全问题。相比之下,水系电解质具有高安全性、低成本和环境友好等优点[8]。更重要的是,水系电解质的离子电导率远高于非水电解质,这使得构建的超级电容器具有更高的倍率性能[9]。然而,水系电解质的电化学热力学稳定性较差,工作电压窗口窄,导致水系超级电容器的能量密度低。

近年来,人们提出了高浓度电解质的概念。Wang 等人首先提出了基于双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)的浓度高于 20 m(mol kg^{-1})的“盐包水”(WIS)电解质,其在不锈钢电极上表现出 3.0 V 的宽电化学稳定性窗口,超浓缩 LiTFSI-H_2O 电解质已被用于包括超级电容器在内的各种储能器件中[10]。超浓缩的 LiTFSI-H_2O 电解质具有较宽的电压窗口,显著提高了水系电解液的氧化还原稳定性、热稳定性同时降低了溶剂挥发性[11-13]。然而,由于强的阴离子-阳离子静电作用力,高粘度和低电导率限制了上述器件的倍率性能[14,15],严重影响了超级电容器在低温下的使用。因此,设计和制备一种兼具宽电压窗口、低粘度与高电导率特性的水系电解质具有重要意义。

为此,我们以具有宽液程(-95 ℃-75 ℃)和低粘度(0.59 mPa s)的 DIOX 为助溶剂,构建了 LiTFSI-DIOX/H_2O 高浓度二元溶剂电解质。与传统的水基电解质相比,此电解质构建的对称型 SCs 的电压窗口可提高到 2.1 V。并且展现出了优异的倍率与低温性能,在-30 ℃的低温下,比容量可保持室温下的 76.1%,经过 5000 次充放电循环后库伦效率仍可保持 100%。

1　实验部分

1.1　电解质的制备

所用试剂双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂(LiTFSI,$LiN(SO_2CF_3)_2$)和 1,3-二氧环戊烷(DIOX,$C_3H_6O_2$)在真空烘箱中彻底干燥后,将这些试剂转移到充满氩气的手套箱中。首先,将一定量的 LiTFSI 和 DIOX 放入 10 mL 玻璃小瓶中。将上述玻璃小瓶密封后从手套箱中取出。然后,使用移液枪将给定质量的去离子水注入密封的玻璃小瓶中。最后,将制备的电解质在室温下超声分散,直到形成均匀透明的溶液(图 1)。

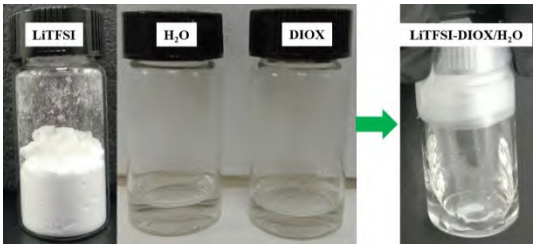

图 1　LiTFSI - DIOX/H_2O 电解质制备过程

Fig. 1 Preparation process of LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte

图 1 显示了 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质制备过程。具体来说,将给定摩尔比的 DIOX/H_2O 与不同摩尔的 LiTFSI 混合,生成 3 ~ 14 m(mol kg^{-1})的无色透明 LiTFSI - DIOX/H_2O 混合电解质(见表 1)。

表 1 不同浓度电解中各组分的质量比

Table1 Mass ratio of each component of different concentrations of electrolyte

	3 m	5 m	7 m	10m	14m	21m
LiTFSI (g)	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
H_2O (g)	6.9	4.1	2.9	2.1	1.5	2
DIOX (g)	7.1	4.3	3.0	2.1	1.5	
质量比 LiTFSI/(DIOX+H_2O)	0.86	1.44	2.01	2.07	4.02	

1.2 表征

使用 DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪(DXR Raman Microscope)对不同浓度电解质进行拉曼光谱分析。使用便携式电导率仪(DDB-303A)在不同温度下测量各种电解质的电导率。采用场发射扫描电子显微镜(日立公司 SU8020 系列)对活性炭(YP-50F)的形态和结构进行了表征。YP-50F 的比表面积和孔径可通过 BET 试验(ASAP2460)获得。

1.3 电化学测量

工作电极制备方法如下:将 5% 的聚四氟乙烯乳液(PTFE)和 90% 的活性炭(YP-50F)与 5% 炭黑(Super-P)均匀混合,经 90 ℃干燥后加入乙醇压制成口香糖状。随后,利用压辊机压成均匀的柔性片状电极,并在 90 ℃的烘箱中干燥 12 小时。将得到的电极裁剪成大小一致的电极片用作对称超级电容器的工作电极。

以玻璃纤维(GF/A)为隔膜,YP-50F 电极为对称电极,所设计的 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质为电解液构建对称型超级电容器。利用电化学工作站(上海 CHI660E)进行循环伏安法(CV)、恒流充放电(GCD)、线性扫描伏安法(LSV)和电化学阻抗谱(EIS)测试。不同的温度测试均在上海广品试验设备制造有限公司生产的高低温交变试验箱中进行。

2 测试结果与讨论

2.1 电解液的表征

在浓度高于 20 m 的“盐包水”体系中,由于锂盐浓度较高,阴离子 $TFSI^-$ 和阳离子 Li^+ 之间的强配位阻碍了离子的迁移,导致了电解质的电导率低、粘度高。向“盐包水”体系中加入助溶剂后,可以通过降低阴阳离子之间的吸引力来有效地加速离子动力学[16, 17]。但是,在高浓度电解质中加入溶剂水会使得游离的水分子增加,降低电解质的稳定性[18]。因此,我们以 DIOX 为助溶剂,构建了 LiTFSI-DIOX/H_2O 二元水系电解质。

图 2 显示了 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质电导率、粘度与浓度的关系。可以看出,随着锂盐浓度的增加,电解质的电导率降低,粘度增加。与 21 m LiTFSI/H_2O 相比,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的电导率值为 25.7 mS/cm,远高于 21 m LiTFSI/H_2O(21 m:8.1 mS/cm),而粘度却只有 21 m LiTFSI/H_2O 的 12%,约为 4.85 mPa s。

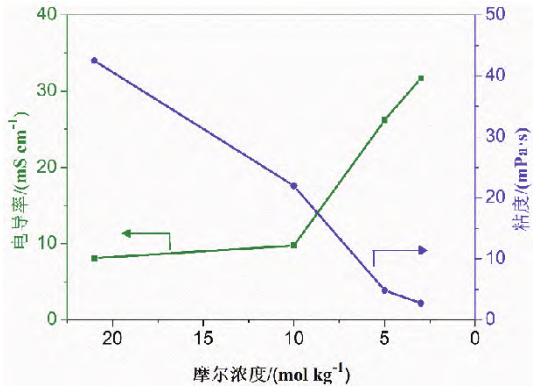

图 2 不同浓度电解质的粘度和电导率曲线

Fig. 2 Viscosity and conductivity curves of electrolytes with different concentrations

然而,盐浓度的降低在改善电解质电导率与粘度的同时并未影响电解质的电压窗口稳定性。图 3 显示了不同浓度 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的电化学稳定窗口,其中不锈钢为测试所用的对称电极。可以看出,即使电解质的锂盐浓度低至 3 m 与 5 m 时,其稳定性电压窗口仍可达 2 V 以上,远高于水的分解电压(1.23 V),与 21 m 的“盐包水”电解质相差不大。这表明在传统的“盐包水”系统中加入 DIOX 溶剂几乎不会影响稳定性窗口。

为了更深入地了解 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质,我们进行了拉曼测试来探究这些电解质的分子结构。图 4a 显示了结晶 LiTFSI、不同浓度 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质和纯 DIOX 溶剂的完整拉曼光谱。在不同浓度的 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质中都出现了结晶性 LiTFSI 和 DIOX 溶剂的特征峰。随着

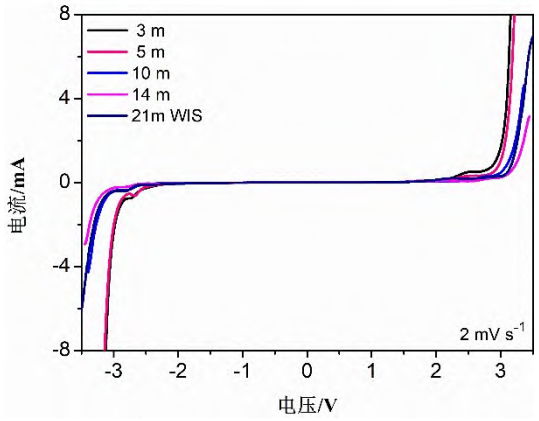

图 3　利用线性扫描伏安法,以 2 mV s^{-1}的扫描速率测定的不同浓度电解质的电化学稳定性窗口

Fig. 3 The electrochemical stability windows of electrolytes with different concentrations were determined by linear sweep voltammetry at a scan rate of 2 mV s^{-1}

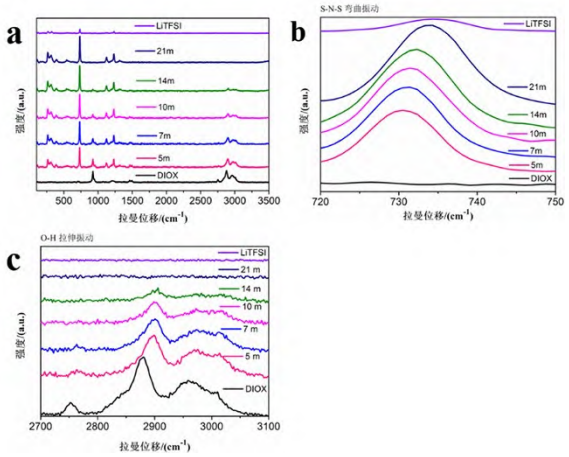

图 4　(a)晶体 LiTFSI、不同浓度的电解质和纯 DIOX 溶剂的全拉曼光谱。(b)代表 $TFSI^-$阴离子在 720-750 cm^{-1}处的 S-N-S 弯曲振动,(c)代表 DIOX 在 2700-3100 cm^{-1}时 $-CH_2$和$-CH_3$拉伸振动

Fig. 4 (a) Total Raman spectra of LiTFSI crystals, electrolytes with different concentrations and pure DIOX solvents. (b) represents the S-N-S bending vibration of $TFSI^-$ anion at 720-750 cm^{-1}, (c) represents the stretching vibration of $-CH_2$ and $-CH_3$ of DIOX at 2700-3100 cm^{-1}

电解质浓度的降低,$TFSI^-$阴离子的 S-N-S 键振动逐渐从 734.7 cm^{-1}转移到 731.1 cm^{-1}(图 4b),这应归因于加入 DIOX 溶剂后阴离子-阳离子吸引力的降低。图 4c 显示了不同浓度的电解质和纯 DIOX 溶剂在 2700 cm^{-1}和 3100 cm^{-1}之间的振动峰。可以看出,随着电解质浓度的降低,DIOX 特异性振动峰随之增强。这说明 DIOX 可以稳定地存在于电解质中,所以 DIOX 在这个 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 体系中的贡献与其他浓度的电解质一致,并且组分可以混合成均匀稳定的电解质。

以上结果表明,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 和 21 m LiTFSI/H_2O 两种电解质均具有较宽的电化学稳定窗口。在低浓度 LiTFSI/H_2O 电解液中,存在大量自由水分子,水分子易分解。随着浓度增加,大量 Li^+与水分子配位,自由水分子数量减少[19]。不饱和 Li^+溶剂化鞘也允许 $TFSI^-$阴离子与 Li^+部分配位,产生强烈的阳离子-阴离子相互作用,从而抑制了水的分解,使得高浓度电解质的电化学稳定性大幅提高[14, 20]。而添加助溶剂 DIOX 后,与 $TFSI^-$阴离子相比,DIOX 分子具有更小的体积和更小的空间相互作用,因此很容易与 Li^+配位,减弱了阴-阳离子间的静电吸引力,并保持了水分子与 Li^+之间的强配位结合,从而抑制了水活性,保证了宽电压窗口的特性[17]。

2.2　电极的形貌表征和结构分析

为了进一步测试 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的电化学性能,我们以商业 YP-50F 为电极材料,构建了对称型的双电层超级电容器。对 YP-50F 的表面形貌与结构进行了表征,如图 5 所示。YP-50F 为一种典型的多孔碳材料,从扫描电子显微镜(SEM)图像(图 5a, b)中可以看出,YP-50F 颗粒较大,呈现不规则块状结构。图 5c 为 YP-50F 材料的 X 射线衍射(XRD)图谱,在 22°和 43°处出现的衍射宽峰,表明了它是无序结构。根据 EDLC 的储能机理,电极材料的孔径分布和比表面积对其电化学性能有着显著的影响[21]。高的比表面积和丰富的微孔(直径低于 2 nm)是 EDLC 中电荷在电极/电解液界面上存储的首要因素。因此我们通过比表面积 BET 测试对 YP-50F 的比表面积大小和孔径分布情况进行了表征。图 5d 所示为 YP-50F 的 N_2吸脱附曲线。可以看出,YP-50F 以微孔为主,其比表面积为 1389 m^2 g^{-1}。

2.3　电化学性能分析

2.3.1 电解液的选择

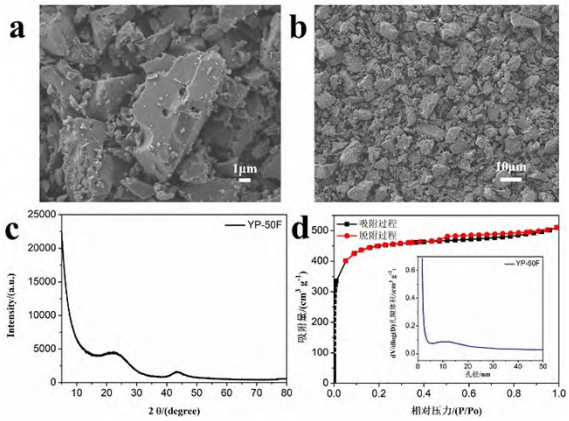

图 5 活性炭 YP-50F 的形貌和结构表征:(a-b)扫描电子显微镜(SEM)图像,(b)粉末 XRD 图谱,(c)氮气吸附-脱附等温线

Fig. 5 Morphology and structure characterization of activated carbon YP-50F: (a-b) scanning electron microscope (SEM) image, (b) powder XRD pattern, (c) nitrogen adsorption-desorption isotherm

图 6 为不同浓度 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质在 YP-50F 对称型超级电容器中的 CV 曲线,工作电压窗口为 0-2.1 V,扫描速率为 100 mV s^{-1}。从图可以看出,在 100 mV s^{-1}的扫描速率下,LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质浓度较高时,CV 曲线为纺锤状,超级电容器的倍率性能较差。当电解质浓度为 5 m 时,CV 曲线最接近于矩形,当浓度降低到 3 m 时,CV 曲线在 2 V 处开始出现轻微上扬,这是由于在这种低浓度状态下电解液中依旧是自由水分子占据主导地位,溶剂分子附着在电极表面易发生分解反应。

电化学阻抗谱(EIS)可划分为高频、中低频和低频,高频区半圆与横坐标的交点代表等效串联电阻(R_0),半圆的直径是电极材料与电解液、电极材料与集流体之间的接触电阻(R_{ct}),中低频区的近似 45°的直线,表示电解液离子在电极活性物质孔隙结构输运带来的瓦伯格阻抗(R_w)[22]。低频区的直线代表电容特性,直线与横坐标的夹角越接近 90°,电容器越接近理想电容。对不同浓度电解质组装的超级电容器的 EIS 测试结果如图 7 所示,同时对 EIS 进行等效电路拟合,电阻拟合值显示在表 2 中。总体上来说,当电解质浓度增加时,R_0发生一定程度的增大,这与电解质的电导率与粘度结果一致。综合考虑电解质的粘度、电导率、电压窗口、盐浓度与成本等多种因素,5 m 的 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质是最优选择。

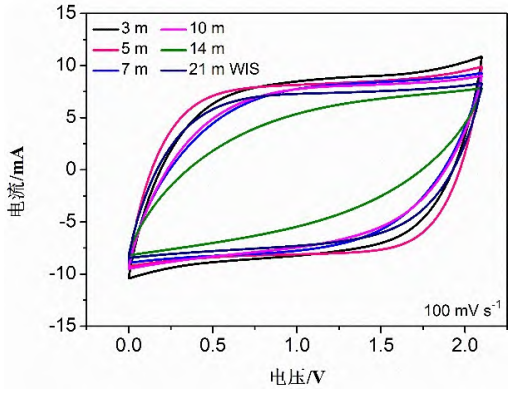

图 6 0-2.1 V 的工作电压窗口,100 mV s^{-1}的扫描速率下,不同浓度电解质中对称超级电容器的 CV 曲线

Fig. 6 The CV curves of symmetric supercapacitors in electrolytes with different concentrations at an operating voltage window of 0-2.1 V and a scan rate of 100 mV s^{-1}

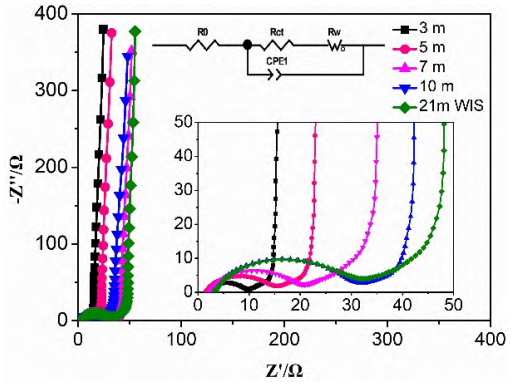

图 7 不同浓度电解质中 YP-50F 电极的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy of YP-50F electrodes in electrolytes with different concentrations

表 2 不同浓度电解质超级电容器等效电路中阻抗拟合值

Table 2 Impedance fitting values in the equivalent circuit of different concentrations of electrolyte supercapacitors

浓度	3 m	5 m	7 m	10 m	21 m WIS
R_0(Ω)	1.964	1.632	2.379	2.955	3.349

2.3.2 使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质与 21 m LiTFSI/H_2O 电解质、5 m LiTFSI/H_2O 电解质的 SCs 室温电化学性能对比

为了进一步验证 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的优异性能,我们分别以 21 m LiTFSI/H_2O、5 m

LiTFSI/H_2O 和 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 为电解质构建了对称型超级电容器,并对其室温下的电化学性能进行了测试。图 8 为三种超级电容器的 CV 和 GCD 曲线。可以看出,在 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O、21 m LiTFSI/H_2O 和 5 m LiTFSI/H_2O 三种电解质中,SC 的 GCD 曲线在不同电流密度下都表现出典型的对称三角形电容行为特征。根据 GCD 放电时间计算 SC 的比电容,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 在 1 A g^{-1}的电流密度下比电容为 48.2 F g^{-1},当增大到 10 A g^{-1}时容量保持率为 62.4%,而 21 m LiTFSI/H_2O-SC 和 5 m LiTFSI/H_2O-SC 在 10 A g^{-1}时容量保持率分别为 53.2%(从 47.9 F g^{-1}到 25.5 F g^{-1})和 52.8%(从 48.8 F g^{-1}到 25.8 F g^{-1})。扫描速率从 5 mV s^{-1}增大到 100 mV s^{-1}时,使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的超级电容器的容量保持率为 73.9%,21 m LiTFSI/H_2O-SC 和 5 m LiTFSI/H_2O-SC 的容量保持率分别为 69.8% 和 64.5%(图 9a)。另外,当电流密度从 1 A g^{-1}增加到 10 A g^{-1}时,使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的 SC 的电压降增加程度要小于使用 21 m LiTFSI/H_2O 和 5 m LiTFSI/H_2O 电解质的 SC(图 8b、d),这与 CV 测试结果一致。综上所述,21 m LiTFSI/H_2O-SC 比 5 m LiTFSI/H_2O-SC 具有较好的的倍率性能,而三种 SC 中 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 的倍率性能最优异。

图 9b 为三种 SCs 的电化学阻抗图(EIS),阻抗拟合值列于表 3 中。可以看出,与 21 m LiTFSI/H_2O-SC 相比,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 和 5 m LiTFSI/H_2O-SC 的 R_0较小,离子传输较快,这与其高电导率低粘度特性一致。另外,5 m LiTFSI/H_2O-SC 和 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 的 R_0值相差不大,说明 DIOX 的加入并没有增大混合电解液中离子的扩散阻抗。

表 3　对比 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 和 5 m、21 m LiTFSI/H_2O-SC 等效电路中阻抗拟合值

Table 3 compares the impedance fitting values of 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC and 5 m, 21 m LiTFSI/H_2O-SC equivalent circuits

电解质	R_0(Ω)
5 m LiTFSI-DIOX/H_2O	1.632
21 m LiTFSI/H_2O	1.924
5 m LiTFSI/H_2O	1.301

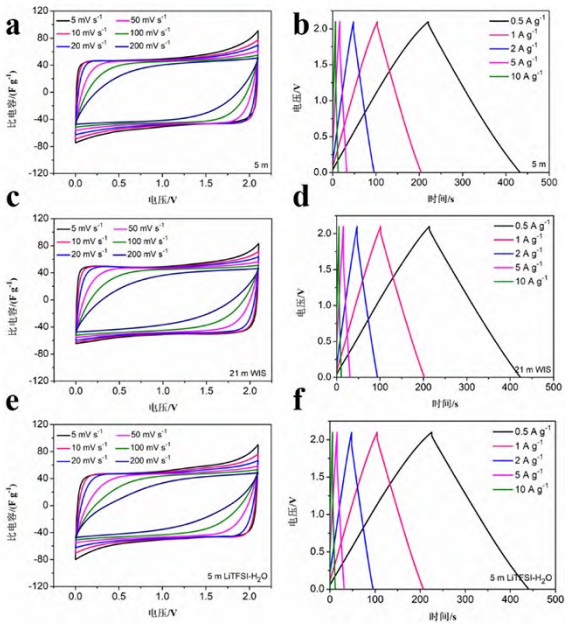

图 8　5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质中的 YP-50F 电极:(a)不同扫描速度下的 CV 曲线和(b)不同电流密度下的 GCD 曲线。21 m LiTFSI/H_2O 电解质中的 YP-50F 电极:(c)不同扫描速度下的 CV 曲线和(d)不同电流密度下的 GCD 曲线。5 m LiTFSI/H_2O 电解质中的 YP-50F 电极:(e)不同扫描速度下的 CV 曲线和(f)不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig. 8 YP-50F electrode in 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte: (a) CV curves at different scan rates and (b) GCD curves at different current densities. YP-50F electrode in 21 m LiTFSI/H_2O electrolyte: (c) CV curves at different scanning speeds and (d) GCD curves at different current densities. YP-50F electrode in 5 m LiTFSI/H_2O electrolyte: (e) CV curves at different scanning speeds and (f) GCD curves at different current densities

2.3.3 使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的 SCs 低温性能

低温性能是评价储能器件实用性的重要指标,而电解质是决定超级电容器低温性能的关键因素之一。图 10a 显示了 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 和 21 m LiTFSI/H_2O、5 m LiTFSI/H_2O 三种电解质在不同温度下的电导率。可以看出 21 m LiTFSI/H_2O 电解质电导率低,当温度降低至 10 ℃,电导率急剧下降至 1.824 mS cm^{-1},这是因为在此温度下出现了电解盐的析出,严重影响了其在低温下的使用。相比之下,5 m LiTFSI/H_2O 和 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质中锂盐含量低,在-40 ℃-25 ℃温度范围内一直保持液态,电导率随温度的变化较慢,即使在-30 ℃

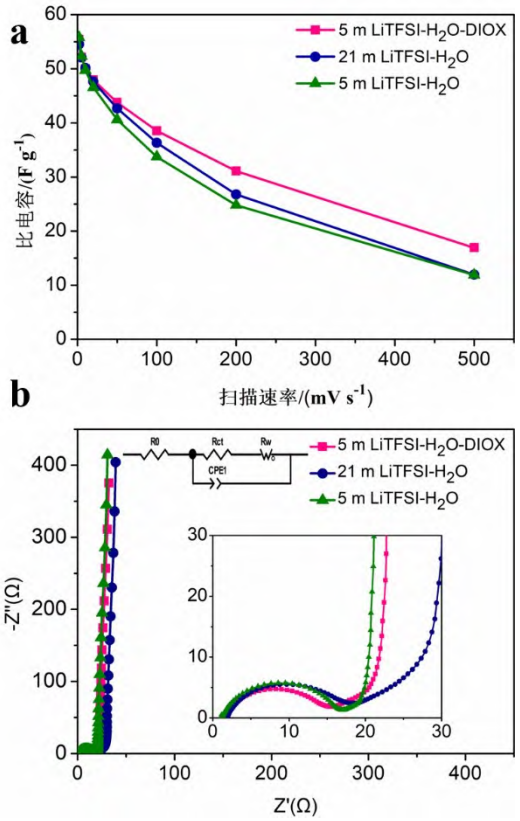

图 9 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC、21 m LiTFSI/H_2O-SC 和 5 m LiTFSI/H_2O-SC(a)比电容和(b)电化学阻抗谱的比较

Fig. 9 Comparison of (a) specific capacitance and (b) electrochemical impedance spectroscopy of 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC, 21 m LiTFSI/H_2O-SC and 5 m LiTFSI/H_2O-SC

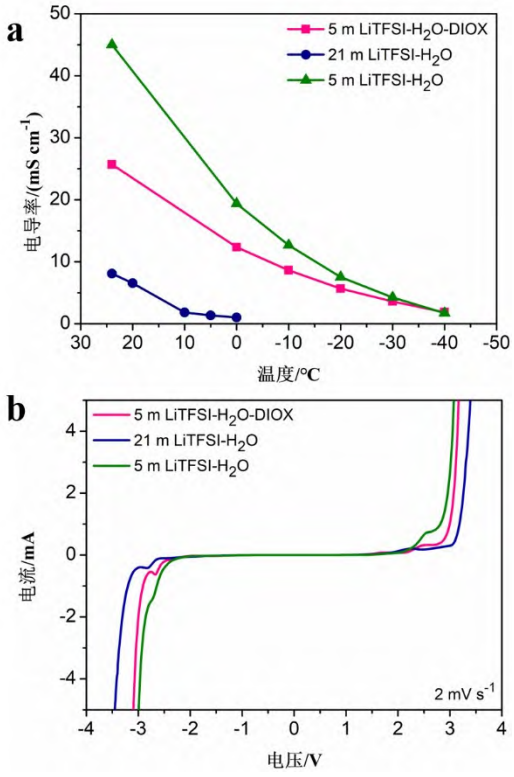

图 10 (a)低温下,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质和 5 m、21 m LiTFSI/H_2O 电解质的电导率,(b)在扫描速率为 2 mV s^{-1}下,通过线性扫描伏安法测试各种电解质的电化学稳定性窗口

Fig. 10 (a) Conductivity of 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte and 5 m, 21 m LiTFSI/H_2O electrolyte at low temperature, (b) Electrochemical stability windows of various electrolytes were tested by linear sweep voltammetry at a scan rate of 2 mV s^{-1}.

下,两者的电导率都高于 10 ℃下 21 m LiTFSI/H_2O 电解质的电导率(5 m LiTFSI-DIOX/H_2O:3.61 mS cm^{-1},5 m LiTFSI/H_2O:4.25 mS cm^{-1})。但是浓度降低,会导致电解质的电化学稳定窗口变窄。如图 10b 所示,用 LSV 测试了 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质和 5 m、21m LiTFSI/H_2O 电解质的电化学稳定性窗口。水的加入使浓度为 5 m 的 LiTFSI/H_2O 电解质具有较窄的稳定窗口。但是 DIOX 的电化学稳定性窗口很宽,所以 DIOX 加入到高浓度水系电解液中不会影响其宽的电化学稳定性窗口。结合以上分析,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 是一种可以平衡高电导率和宽电压窗口两方面特性的电解质,这表明,以 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 为电解质构建的 SCs 在低温下会有更好的性能表现。

图 11 显示了分别以 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 和 21 m LiTFSI-H_2O 为电解质构建的 SCs 在-10 ℃低温下的 CV 与 GCD 曲线。与室温下相比,低扫速下两者的比电容都有所降低。在-10 ℃的低温下,对于 21 m LiTFSI-H_2O 构建的超级电容器,CV 曲线随着扫速的增大变形严重,随着电流密度的增大电容急剧下降,在 10 A g^{-1}时接近于零,这是因为这种电解质中的离子在低温下难以移动。相比之下,5m LiTFSI-DIOX/H_2O 构建的 SCs 即使在 200 mV s^{-1}的扫速下相对于室温的容量保持率为 59%。随着电流密度的增加,使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的 SCs 在-10 ℃下可以正常工作,保持 CV 和 GCD 曲线的特征电容形状,1 A g^{-1}的电流密度下室温容量保持率为 88.1%,10 A g^{-1}的电流密度下室温容量保持率为 66.2%,表明 LiTFSI-DIOX/H_2O 电解

质的 SC 具有良好的低温倍率性能(图 11a, b)。

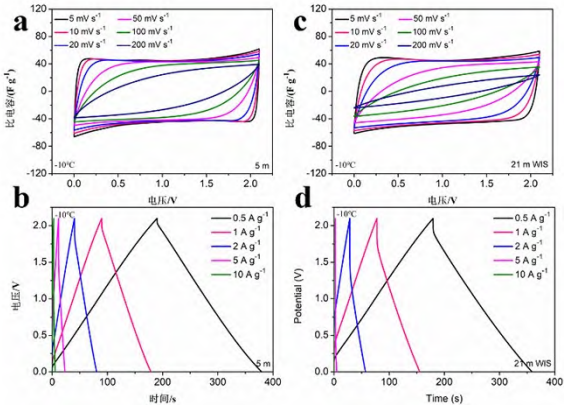

图 11　在-10 ℃下,使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的 SC 在(a)不同扫描速率下的 CV 曲线和(b)不同电流密度下的 GCD 曲线,使用 21 m WIS 电解质的 SC 在(c)不同扫描速率下的 CV 和(d)不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig. 11 At-10 ℃, using 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte SC at (a) CV curves at different scan rates and (b) GCD curves at different current densities, using 21 m WIS electrolyte SC at (c) CV curves at different scan rates and (d) GCD curves at different current densities

图 12 为 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质构建的 SC 在低温下的 CV 曲线和 GCD 曲线,可以看出随着温度的降低,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质构建的 SC 比电容几乎没有较大的损失,-40 ℃下 CV 曲线仍保持类矩形,表明 SC 具有理想双电层储能行为。图 13 为 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质和 21 m WIS 电解液 SC 在低温下的比容量对比。从图中可以看出,在 1 A g^{-1}时,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 在 0 ℃(43.8 F g^{-1})和-30 ℃(36.7 F g^{-1})时的电容保持率分别约为在室温(48.2F g^{-1})时的 90.8% 和76.1%,这表明低温下使用 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质组装的超级电容器具有良好的电容性能。

图 14 为 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质构建的 SC 的 EIS 图。从图中可以看出,在低频范围内,室温到-40 ℃的温度范围内的 EIS 曲线都表现出近似垂直的电容行为。由表 4 中电阻拟合值可得,由于低温下电解质的离子电导率和离子迁移率降低,所以 R_0值在温度降低时会逐渐增大。但 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质中由于大量结合水的存在导致其在低温状态下仍能保持相对较好的离子传输能力。以上结果表明,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质可以

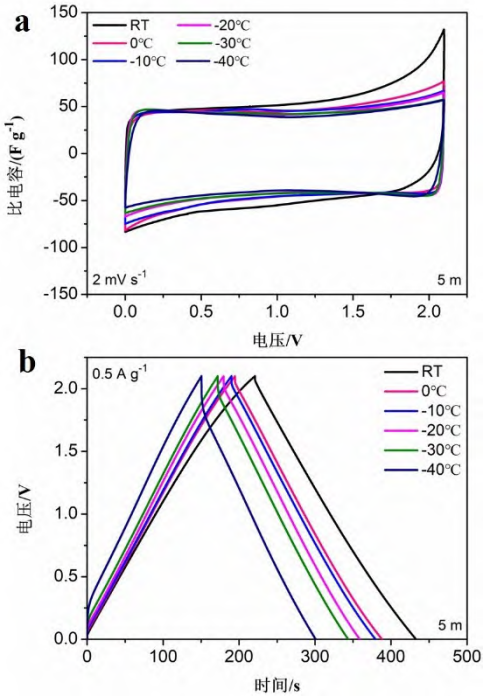

图 12　5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的 SC:在不同温度下,(a)2 mV s^{-1}扫速下的 CV 曲线和(b)0.5 A g^{-1}电流密度下的 GCD 曲线

Fig. 12 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte SC: at different temperatures, (a) CV curves at 2 mV s^{-1} scan rate and (b) GCD curves at 0.5 A g^{-1} current density

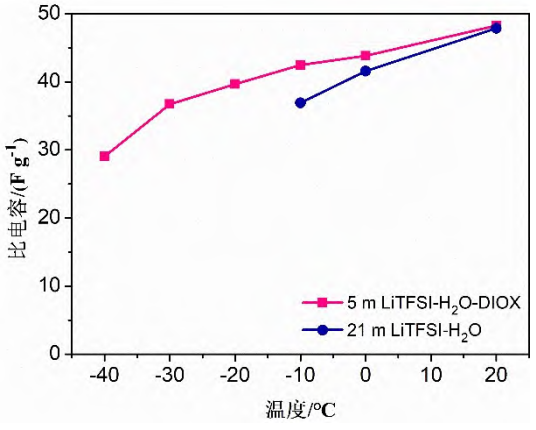

图 13　不同温度下,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 和 21 m WIS 电解质的 SC 在电流密度 1 A g^{-1}下的比容量

Fig. 13 The specific capacitance of SC with 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O and 21 m WIS electrolyte at 1 A g^{-1} at different temperatures

有效地提高超级电容器的容量保持率并扩大适用温

度范围。

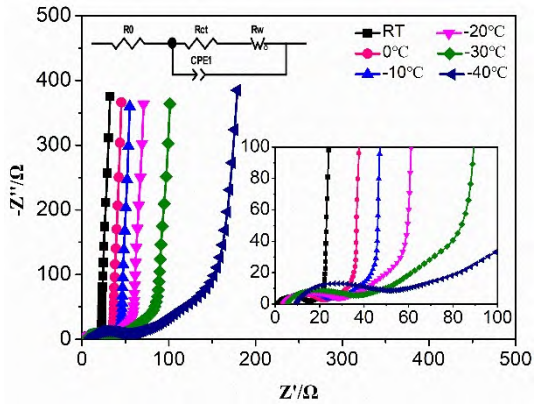

图 14 低温下 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质的 SC 的电化学阻抗谱图

Fig. 14 Electrochemical impedance spectroscopy of 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte SC at low temperature

表 4 不同温度下,5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC 等效电路中阻抗拟合值

Table 4 Impedance fitting values in 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O-SC equivalent circuit at different temperatures

温度/℃	RT	0	-10	-20	-30	-40
R_0(Ω)	1.632	3.404	4.097	3.671	5.095	8.846

对于由 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质组装而成的超级电容器,我们进一步测量了其恒流充放电的循环性能,以判断其循环稳定性(图 15)。从图中可以看出,在 1 A g^{-1}的电流密度下,经过 5000 次循环后,它仍然可以保持高库仑效率(100%)和高容量(43.2 F g^{-1}),并且在 10 A g^{-1}的高电流密度下,也保持高的库伦效率(100%)和容量保持率(99%)。

3 结论

综上所述,我们构建了一种新型的 LiTFSI-DIOX/H_2O 水系混合电解质。DIOX 的引入大大降低了电解液的粘度,提高了电导率,同时在大大降低盐浓度的情况下仍能保持 2.1 V 的宽工作电压窗口,缓解了高浓度盐电解质的成本问题。与传统的 21 m WIS“盐包水”电解质相比,以 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质构建的 SC 具有更好的循环稳定性与低温性能,即使在-30 ℃的低温下,也能保持室温比容量的 76.1%。因此,由有机/水二元体系溶剂和相应的溶质盐制备的二元溶剂体系电解质具有良好的性能,有利于拓宽超级电容器的电压窗口进而提升其能量密度,为开发更高性能的超级电容器提供更广阔的前景。

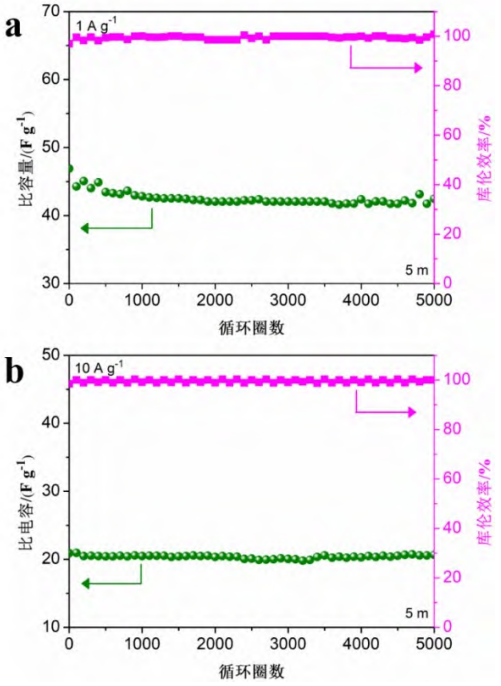

图 15 工作电压为 2.1 V,电流密度为(a)1 A g^{-1}和(b)10 A g^{-1}时,YP-50F 电极在 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O 电解质中的循环性能和库伦效率

Fig. 15 Cyclic performance and coulomb efficiency of YP-50F electrode in 5 m LiTFSI-DIOX/H_2O electrolyte with operating voltage of 2.1 V and current density of (a) 1 A g^{-1} and (b) 10 A g^{-1}

参考文献:

[1] BRANDON E J, SMART M C, WEST W C. Low-temperature performance of electrochemical capacitors using acetonitrile/methyl formate electrolytes and activated carbon fabric electrodes [J]. Journal of Materials Research, 2020, 35(2): 113-21.

[2] ZHANG M, WANG W, LIANG X, et al. Promoting operating voltage to 2.3 V by a superconcentrated aqueous electrolyte in carbon-based supercapacitor [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(7): 2217-21.

[3] XU S-W, ZHANG M-C, ZHANG G-Q, et al. Temperature-dependent performance of carbon-based supercapaci-

tors with water-in-salt electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2019, 441.

[4] TIAN Z, DENG W, WANG X, et al. Superconcentrated aqueous electrolyte to enhance energy density for advanced supercapacitors [J]. Functional Materials Letters, 2018, 10(06).

[5] RUSCHHAUPT P, POHLMANN S, VARZI A, et al. Determining Realistic Electrochemical Stability Windows of Electrolytes for Electrical Double-Layer Capacitors [J]. Batteries & Supercaps, 2020, 3(8): 698-707.

[6] LANNELONGUE P, BOUCHAL R, MOURAD E, et al. "Water-in-Salt" for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(3): A657-A63.

[7] KIM H-I, SHIN E, KIM S-H, et al. Aqueous eutectic lithium-ion electrolytes for wide-temperature operation [J]. Energy Storage Materials, 2021, 36: 222-8.

[8] QIAN K, WINANS R E, LI T. Insights into the Nanostructure, Solvation, and Dynamics of Liquid Electrolytes through Small-Angle X-Ray Scattering [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 11(4).

[9] BU X, ZHANG Y, SUN Y, et al. All-climate aqueous supercapacitor enabled by a deep eutectic solvent electrolyte based on salt hydrate [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 49: 198-204.

[10] HAN Y, LAI Z, WANG Z, et al. Designing Carbon Based Supercapacitors with High Energy Density: A Summary of Recent Progress [J]. Chemistry, 2018, 24(29): 7312-29.

[11] CHEN L, ZHANG J, LI Q, et al. A 63 m Superconcentrated Aqueous Electrolyte for High-Energy Li-Ion Batteries [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(3): 968-74.

[12] VIOLA W, ANDREW T L. An Aqueous Eutectic Electrolyte for Low-Cost, Safe Energy Storage with an Operational Temperature Range of 150 ℃, from -70 to 80 ℃ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 125(1): 246-51.

[13] YU M, LU Y, ZHENG H, et al. New Insights into the Operating Voltage of Aqueous Supercapacitors [J]. Chemistry, 2018, 24(15): 3639-49.

[14] TIAN X, ZHU Q, XU B. "Water-in-Salt" Electrolytes for Supercapacitors: A Review [J]. ChemSusChem, 2021, 14(12): 2501-15.

[15] PARK J, LEE J, KIM W. Water-in-Salt Electrolyte Enables Ultrafast Supercapacitors for AC Line Filtering [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(2): 769-77.

[16] DOU Q, LU Y, SU L, et al. A sodium perchlorate-based hybrid electrolyte with high salt-to-water molar ratio for safe 2.5 V carbon-based supercapacitor [J]. Energy Storage Materials, 2019, 23: 603-9.

[17] INOUE P, FILETI E, MALASPINA T. Computational Study of the Properties of Acetonitrile/Water-in-Salt Hybrid Electrolytes as Electrolytes for Supercapacitors [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124(27): 5685-95.

[18] BU X, SU L, DOU Q, et al. A low-cost "water-in-salt" electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(13): 7541-7.

[19] LUNDIN F, AGUILERA L, HANSEN H W, et al. Structure and dynamics of highly concentrated LiTFSI/acetonitrile electrolytes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(25): 13819-26.

[20] YANG J, WANG Y, LANG J, et al. Suppressing water decomposition for controllable exfoliation of graphite in water-in-salt electrolyte [J]. Applied Surface Science, 2022, 591.

[21] KIM J, EUM J H, KANG J, et al. Tuning the hierarchical pore structure of graphene oxide through dual thermal activation for high-performance supercapacitor [J]. Scientific reports, 2021, 11(1): 2063.

[22] ZHANG L L, ZHAO X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-31.