

不同结构的超级电容器阻抗谱

高飞¹⁾ 李建玲¹⁾ 苗睿瑛¹⁾ 武克忠²⁾ 王新东¹⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 河北师范大学化学学院, 石家庄 050016

摘要 研究了不对称超级电容器和碳/碳超级电容器在化成前后的阻抗谱变化规律. 由锰酸锂(LiMn₂O₄, LMO)和活性炭(activated carbon, AC)组成的不对称超级电容器经过化成, 电容器的高频(10 kHz)交流阻抗没有明显变化, 而低频电容明显提高. 不对称超级电容器由于采用电池型电极材料作为其中一极, 使得其阻抗特性与碳/碳超级电容器的阻抗特性不同. 通过对化成前后的超级电容器交流阻抗谱进行分析, 利用复数电容和复数功率两种形式讨论了不对称超级电容器的阻抗变化规律, 确定了不对称超级电容器的时间常数; 通过碳/碳超级电容器与不对称超级电容器的阻抗行为的比较, 说明电池型电极的引入对电容器的频率响应特性造成的影响.

关键词 不对称超级电容器; 交流阻抗谱; 复数电容; 复数功率

分类号 TM 535; O 646.21

Impedance spectroscopy of symmetric and asymmetric supercapacitors

GAO Fei¹⁾, LI Jian-ling¹⁾, MIAO Rui-ying¹⁾, WU Ke-zhong²⁾, WANG Xin-dong¹⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China

ABSTRACT The electrochemical impedance spectroscopy of an activated carbon/activated carbon supercapacitor and an asymmetric supercapacitor before and after activation process was studied. The asymmetric supercapacitor consisted of spinel LiMn₂O₄(LMO) as a positive electrode and activated carbon (AC) as a negative electrode. After activation process, its resistance at high frequency (10 kHz) has almost no change but its capacitance at low frequency is greatly increased; its frequency behavior is quite different from that of the AC/AC supercapacitor as a result of the LMO positive electrode. The impedance spectroscopy of the asymmetric supercapacitor before and after the activation process was studied in terms of complex capacitance and complex power, and the relaxation time constant was determined. The impedance behaviors of the AC/AC supercapacitor and the LMO/AC asymmetric supercapacitor were compared, showing the effect of the LMO positive electrode on the frequency response characteristics of a supercapacitor.

KEY WORDS asymmetric supercapacitor; impedance spectroscopy; complex capacitance; complex power

目前, 不对称电容器的研究已有很多报道: 既包含水溶液体系^[1-3]、有机体系^[4-6], 也涉及离子液体^[7], 选择的电极活性物质除了活性炭、碳气凝胶和碳纳米管外, 还包括 LiMn₂O₄、Li₄Ti₅O₁₂、MnO₂、V₂O₅ 和 NiO 等多种材料; 研究多数集中在电极材料的制备与表征, 以及应用循环伏安法、恒流充放电和循环寿命等测试结果的分析. 本文以交流阻抗法为主要研究手段, 考察不同结构的超级电容器在频率响应方面的异同与性能差别.

交流阻抗法(EIS)是分析超级电容器性能的基础

本状况和应用情况的主要方法之一. 阻抗法不仅能使电容 C 作为频率 ω 的函数加以确定, 而且能定量地提供在各种频率下总阻抗 Z 的实部(电阻部分)的相位信息^[8]. Portet 等^[9] 利用交流阻抗法初步研究了碳纳米管制备的碳/碳超级电容器的交流电容与电极活性物质碳纳米管含量的对应关系; Vix-Guterl 等^[10] 分析了不同方法制备的活性炭电极的交流电容与频率的变化; Taberna 等^[11] 详细探讨了碳/碳超级电容器的交流阻抗特性, 通过定义简单的超级电容器等效回路, 利用复数电容和复数功率

收稿日期: 2008-07-02

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(No. 2093039)

作者简介: 高飞(1981—), 男, 博士研究生; 李建玲(1971—), 女, 副教授, 博士, E-mail: lijianling@metall.ustb.edu.cn

讨论了超级电容器的阻抗变化, 确定出体系的时间常数; Kotz 等^[14] 通过实验确定了多孔电极的厚度对超级电容器阻抗的影响, 分析了交流电容随极片厚度以及多孔电极活性物质孔径的变化规律. 本文考察超级电容器化成阶段前后的交流阻抗谱的变化规律, 并把不对称超级电容器和碳/碳超级电容器的交流阻抗谱进行比较研究, 指出不对称超级电容器通过锰酸锂正极提高了电容器整体的能量, 但同时也限制了电容器的功率性能.

1 实验部分

准确称取活性物质 LMO、导电碳黑 (carbon black, CB) 和黏结剂 (polyvinylidene-fluorid, PVDF), 并分别按质量分数 80%、10% 和 10% 混合, 用有机溶剂 (*N*-methyl-pyrrolidone, NMP) 搅拌混合成糊状, 均匀涂覆在铝箔上, 放置在真空干燥箱中, 80 °C 真空干燥 12 h, 然后压制、切片, 制成正极片; 同样准确称取活性炭 AC、导电碳黑 CB 和黏结剂 PVDF, 按相同含量和同样实验步骤, 制成极片. 最后, 在充满氩气的手套箱中装配. 为了降低正极 LMO 的极化程度, 提高容量保持率, 使正极 LMO 适当过量, 组装成 LMO/AC 不对称超级电容器; 活性炭极片组装成碳/碳超级电容器, 电解液均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/EC+DMC (体积比 1:1).

电容器组装完毕, 搁置 12 h 后, 采用 Princeton Applied Research Model VMP2 测试仪进行交流阻抗测试, 交流频率范围在 10 kHz ~ 10 mHz, 振幅在 ±5 mV 以内. 接着进行化成, 用小电流恒流充放电三次, 使电容器性能达到稳定, 接着静置 3 h, 测试化成后的交流阻抗谱. 所有交流阻抗测试均在电容器

开路电压下进行. 最后是恒流充放电实验, 考查电容器在不同电流密度下的性能变化情况.

2 结果与讨论

2.1 化成前后的交流阻抗谱——尼奎斯特图

理想的超级电容器可以视为电阻与电容的串联, 其尼奎斯特图实部阻抗不变, 虚部容抗随频率降低逐渐提高, 表现为一条与实轴垂直的直线, 如图 1 中的虚线所示; 实际超级电容器的尼奎斯特曲线具有一定的斜率. 从图 1(a) 可知, 实验组装的碳/碳电容器交流阻抗谱的中低频部分与理想电容器很接近, 具有典型的电容器特征, 与实轴夹角分别为 85.6° 和 82.5°, 这与学者对超级电容器阻抗特性的典型区域的描述一致^[12-14]. 碳/碳电容器阻抗包括高频极限时接触电阻 $R_{10 \text{ kHz}}$ 、碳电极表面杂质或活性碳表面含氧官能团引起的氧化还原反应产生的法拉第漏电阻 R_f 、双电层电容 C_d 和多孔结构下扩散传质控制的 Warburg 阻抗, 其中 Warburg 阻抗又包括分布式扩散电容和等效分布式电阻 EDR (equivalent distributed resistance)^[11], 如图 1(b) 所示. 在高频极限时, 界面阻抗和 Warburg 阻抗的贡献为零, 所以得到的是电解液电阻、极片电阻和包装接触电阻组成的接触电阻 $R_{10 \text{ kHz}}$; 在中低频部分时, 多孔电极的孔隙结构得到充分利用, 频率越低利用率越高, 相应的电容越大. 化成后的碳/碳电容器阻抗谱低频部分斜率略微减小, 说明化成后 AC 电极的微观形貌或孔隙结构发生了细小的变化. 受活性炭材料和组装设备的限制, 本文制作的超级电容器内阻偏大, 如图 1、图 2 中实轴部分, 这不影响对电容器阻抗谱的分析.

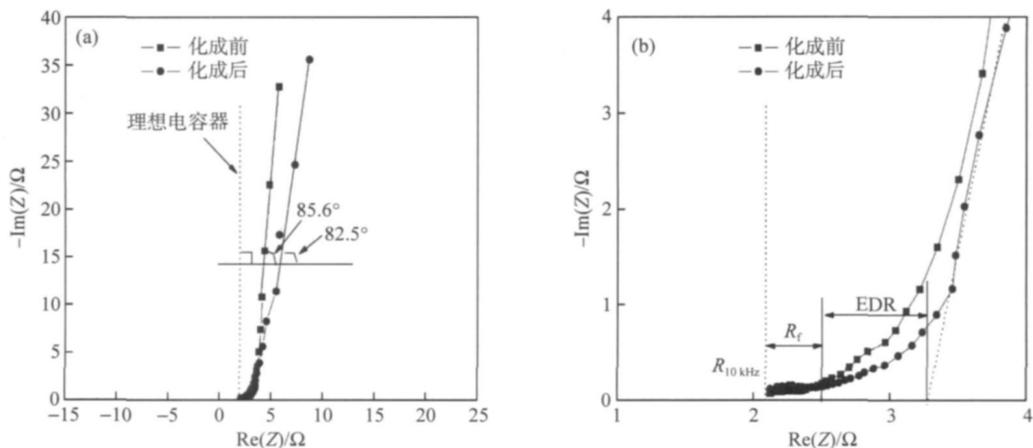


图 1 碳/碳超级电容器的尼奎斯特图. (b) 是 (a) 的高频放大图

Fig 1 Nyquist plots of the AC/AC supercapacitor; (b) is a zoom of the high frequency range of (a)

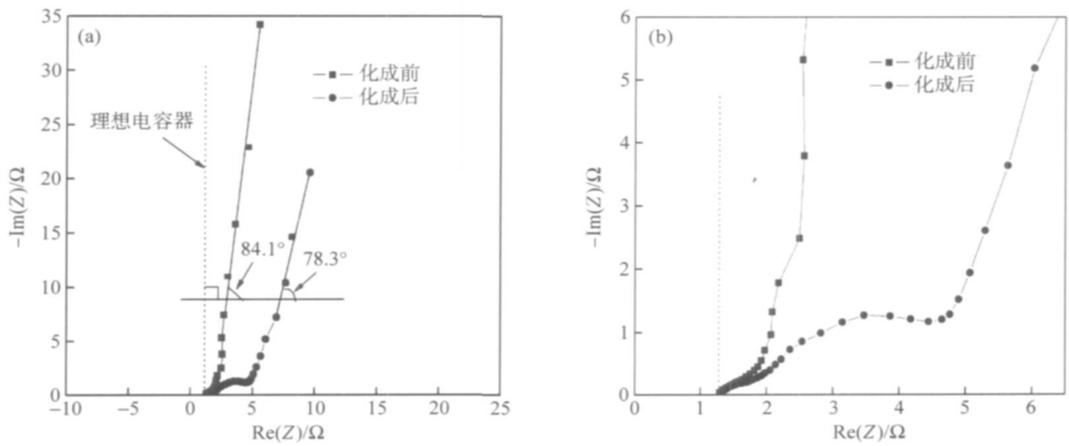


图 2 LMO/AC 不对称超级电容器的尼奎斯特图。(b)是(a)的高频放大图

Fig. 2 Nyquist plots of the LMO/AC supercapacitor (Fig. 2(b) is a zoom of high frequency range of Fig. 2(a))

图 2 是化成前后的 LMO/AC 电容器的尼奎斯特图。从图 1(a)与图 2(a)的比较可知,化成前 LMO/AC 电容器与碳/碳电容器的交流阻抗谱相似,高频时出现界面阻抗,低频时阻抗相对容抗变化很小,阻抗谱表现为典型的电容特征,化成前后低频部分与实轴夹角分别为 84.1° 和 78.3° 。

从图 2(a)、(b)可以看出,化成后 LMO/AC 电容器阻抗谱发生明显改变:低频部分阻抗增大,容抗减小;中高频部分出现一段圆弧。这是因为 LMO/AC 电容器引入锂离子电池正极材料 LMO 作为电容器正极,LMO 在化成之前,没有经过锂离子嵌入/脱出的电化学反应,只有与电解液接触表面形成一层界面电容,所以化成前 LMO/AC 电容器的尼奎斯特图与碳/碳电容器相似;化成过程中,正极材料 LMO 的锂离子嵌入/脱出反应的通道形成,使 LMO 得到活化,所以化成后尼奎斯特图中高频出现的圆

弧对应着锂离子嵌入/脱出反应^[15-16];化成后低频部分阻抗增大是因为化成后电容器内部出现了正极 LMO 的电化学反应电阻,同频率域容抗减小说明化成后电容器电容值提高。同时,化成使得 LMO 电极与电解液界面形成一层固体电解质导电界面膜(solid electrolyte conductor interface film, SEI 膜),所以化成后的尼奎斯特图中,电容器高频极限时的阻抗值也略微增加。

2.2 化成前后的波特图和尼奎斯特导纳图

从图 3(a)中可以看到,化成前后碳/碳电容器高频时阻抗相角变化都很小,高频相角接近 0° ,说明高频时电容器近似电阻元件,10Hz 以下时相角逐渐增大,在低频极限时(10mHz)相角接近 90° ;高频时阻抗幅值变化也很小,频率低于 10Hz 时幅值迅速变大。碳/碳电容器利用活性炭与电解液界面的双电层来提供电容,充放电过程发生的是碳电极表

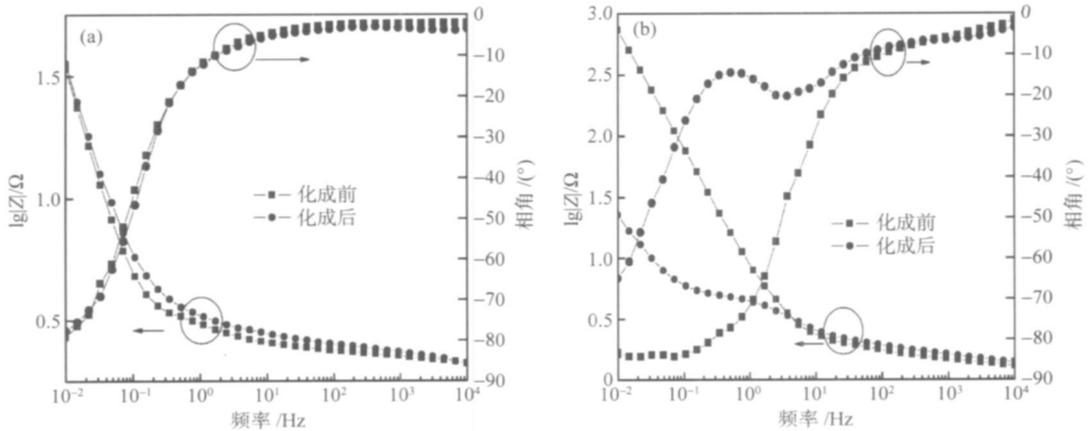


图 3 超级电容器化成前后的波特图。(a) 碳/碳电容器; (b) LMO/AC 电容器

Fig. 3 Bode plots of the AC/AC supercapacitor (a) and the LMO/AC supercapacitor (b) before and after activation

面自由离域电子与电解液中的溶剂化离子的相对富集和分散的物理过程, 其中只有 AC 电极表面的杂质或活性碳表面含氧官能团引起的小范围氧化还原反应, 对于电极和电解液成分的影响极小, 所以化成对于碳/碳电容器的影响很小, 化成前后的波特图都与理想超级电容器很接近。

LMO/AC 电容器在化成之前 AC 负极表面形成双电层, LMO 正极也在表面形成界面双电层, LMO 正极相当于一个电阻, 所以化成前 LMO/AC 电容器与碳/碳电容器的波特图比较相似, 如图 3(b)所示. 但是化成之后, 除了在 AC 负极依旧形成双电层外, LMO 正极则发生了锂离子的嵌入/脱出反应, 通过交流阻抗测试显示出这种单电极的电化学反应对于电容器整体频率响应的影响, 在 10 Hz 以下的频率范围内 LMO/AC 电容器的相角因为锂离子参与的电化学反应而出现了极值, 延缓了相角的变化, 同时化成虽然使电容器阻抗增加,

但是容抗相对降低更多, 这样明显降低了电容器的阻抗幅值, 同频率域容抗降低即意味着电容值的提高。

图 4 给出了化成前后的尼奎斯特导纳图. 可以看到, 化成前后碳/碳电容器的尼奎斯特导纳图没有很大变化, 中低频时的大段圆弧说明碳/碳电容器的双电层吸附过程, 可以认为是接触内阻与双电层电容的串联, 高频时的小段弧线则对应着活性碳杂质或表面含氧官能团的法拉第反应, 这种反应引起了电容器漏电流的存在. LMO/AC 电容器的尼奎斯特导纳图在化成前与碳/碳电容器导纳图相似, 如图 4(b)所示, 也可认为是接触电阻与双电层电容的串联, 但是化成后中低频分裂为两段圆弧, 这是由于 LMO/AC 电容器在化成后, 电容器发生的 LMO 正极锂离子嵌入/脱出的电化学反应与负极 AC 双电层充放电的复合过程, 使之不能再简单的视为电阻与电容的串联。

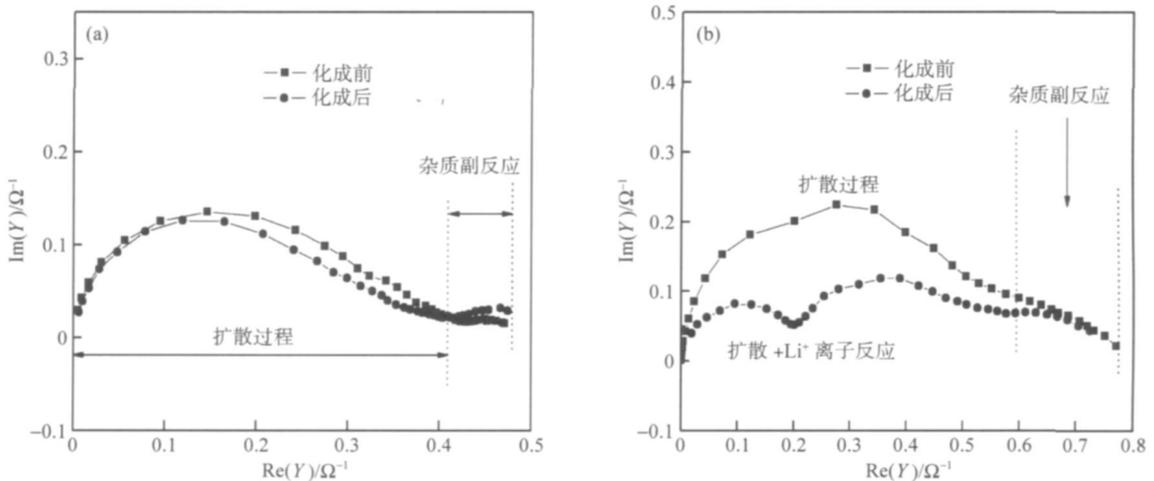


图 4 超级电容器化成前后的尼奎斯特导纳图. (a) 碳/碳电容器; (b) LMO/AC 电容器

Fig. 4 Nyquist admittance plots of the AC/AC supercapacitor (a) and the LMO/AC supercapacitor (b) before and after activation

2.3 交流阻抗谱分析

描述电化学体系频率行为的常用方法是把体系视为一个由电感、电阻和电容元件通过串、并联组成的等效电路. 超级电容器的电容随频率的变化而改变, 根据 Taberna 等的研究^[9-11], 可以从总体上把超级电容器视为一个电容元件, 电容是频率的函数 $C(\omega)$, 写成复数形式如下:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad (1)$$

其中,

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}, \quad C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (2)$$

式中, $C(\omega)$ 的幅值是电容器的电容, 如图 5(a) 所示; $C'(\omega)$ 是超级电容器复数电容的实部, 在低频范

围 $C'(\omega)$ 的值接近恒流充放电中测出的电容器电容值; $C''(\omega)$ 是超级电容器复数电容的虚部, 与超级电容器不可逆过程造成的能量损耗有关。

超级电容器能够快速充放电, 可以输出和反馈大功率, 适合作电动车等大型设备启动、爬坡、再生制动的辅助动力源. 超级电容器的功率也是频率 ω 的函数, 复数形式 $S(\omega)$ 为:

$$S(\omega) = P(\omega) + jQ(\omega) \quad (3)$$

其中,

$$P(\omega) = \frac{1}{2} \omega C''(\omega) |\Delta V_{\max}|^2,$$

$$Q(\omega) = -\frac{1}{2} \omega C'(\omega) |\Delta V_{\max}|^2 \quad (4)$$

以复数功率的形式可以更好地理解超级电容器

功率的变化, 实部 $P(\omega)$ 称为有功功率 (active power, W), 反映超级电容器中电阻部分所引起的功率损耗; $Q(\omega)$ 称为无功功率 (reactive power, volt-ampere-reactive, var), 表示超级电容器中电容部分所能够输出的实际功率。

如图 5(a) 中所示, 高频范围时碳/碳电容器电容趋近于零, 电容器近似于电阻元件; 频率降低时电容器的电容逐渐增大, 逐渐表现出电容元件的特征, 当处于低频极限时, 超级电容器近似于纯电容元件,

此时电容与频率无关. 化成后电容器的低频电容值有所降低, 低频范围内的实部电容和虚部电容都有所下降, 如图 5(b), 中高频范围则没有变化. Lazzari 等^[7] 使用离子液体和碳气凝胶制备出碳双层电容器, 分析了电容器的归一化电容 ($C/C_{10\text{mHz}}$, %) 对频率的响应, 结果与图 5(a) 类似, 即 AC/AC 电容器在 10 mHz 时达到电容极限值, 10 s 以内就能发挥出最大的能量储存/输出能力.

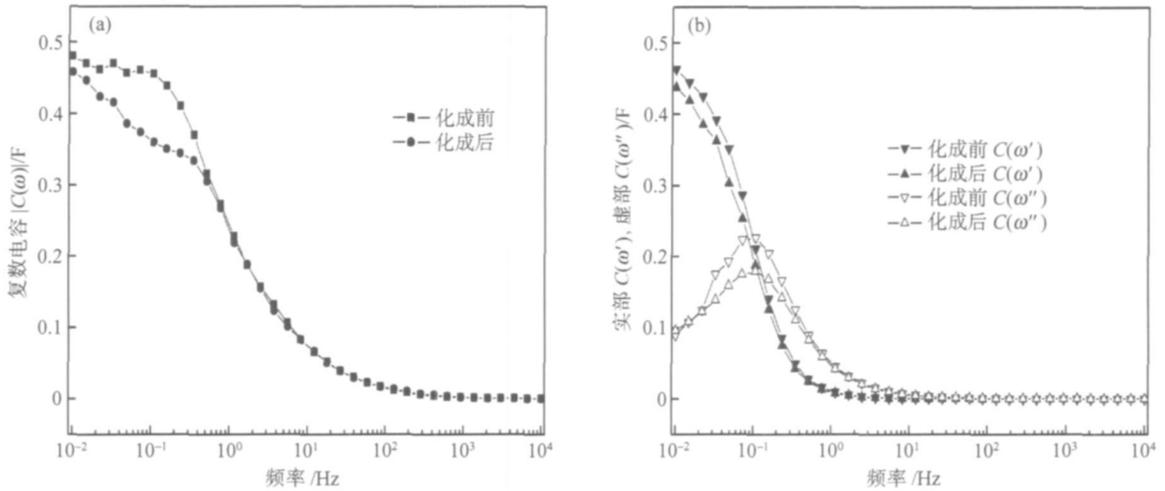


图 5 复数电容随频率变化图. (a) $|C(\omega)|$; (b) $C'(\omega)$ 和 $C''(\omega)$

Fig. 5 Complex capacitance vs. frequency for the AC/AC supercapacitor; (a) $|C(\omega)|$; (b) $C'(\omega)$ and $C''(\omega)$

实部电容随频率的变化反应了 AC 电极多孔结构和电解液/电极界面的特征, 高频时超级电容器近似于电阻元件, 此时极片的多孔结构和界面受到扩散速率的限制, 无法充分利用产生电容, 所以实部电容趋于零; 频率降低其多孔结构和界面利用率提高, 逐渐表现出电容性质. 虚部电容反映出电容器能量

储存/释放时的不可逆损失, 电容器电解液与电极发生不可逆的法拉第副反应, 同时还有热损失, 这可视作为超级电容器的介质损耗, 与电容器介质的频率效应有关.

图 6 给出了 LMO/AC 电容器的复数电容响应图. 化成前的不对称超级电容器在所测量的全部交

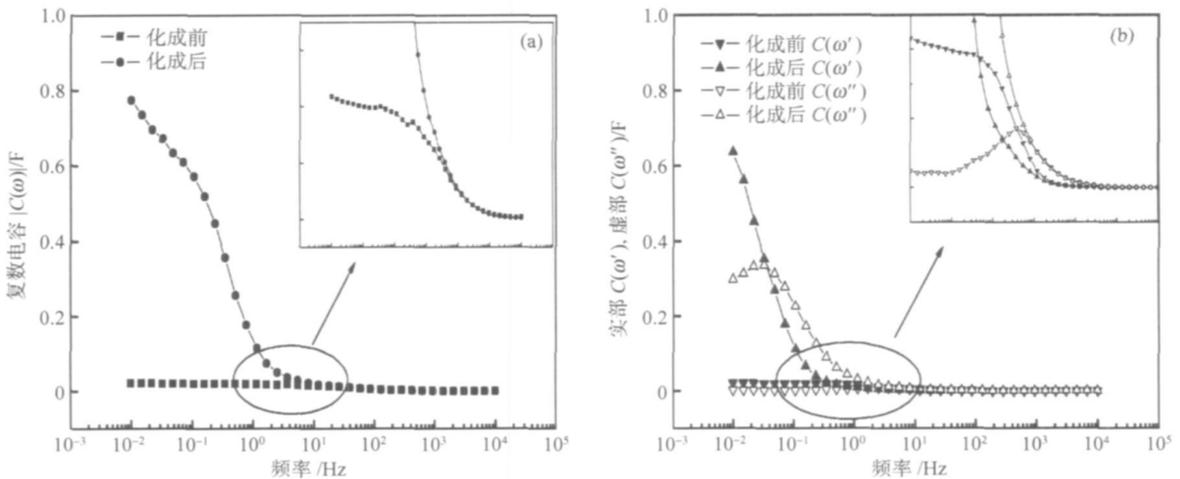


图 6 LMO/AC 电容器复数电容随频率变化图. (a) $|C(\omega)|$; (b) $C(\omega)$ 和 $C''(\omega)$

Fig. 6 Complex capacitance vs. frequency for the LMO/AC supercapacitor; (a) $|C(\omega)|$; (b) $C(\omega)$ and $C''(\omega)$

流频率范围内, 电容器电容始终很低, 近似为电阻元件; 化成后在高频范围内没有变化, 但是中低频的电容显著提高. 与图 5(a) 相比, 可以看出化成工序对于不对称超级电容器的低频电容起到的活化作用更大, 通过化成使得不对称超级电容器真正具有了电容性质. 从图 6(b) 中可以看出, 经过化成, 虚部电容峰值对应的特征频率降低, 实部电容明显提高.

图 7 是超级电容器复数功率的归一化实部

$|P|/|S|$ 和虚部 $|Q|/|S|$ 随交流频率的变化图. 从图中可知: 高频时实部有功功率占主要部分, 因为高频时超级电容器表现为电阻特征, 此时电容器的能量损耗主要是由电阻引起; 频率降低时, 超级电容器逐渐表现出电容特征, 电阻引起的能量损耗逐渐降低, 电容器实际能够储存/释放的能量提高, 表示这部分的无功功率相应提高; 低频时, 超级电容器完全表现为电容特征, 此时能量损耗最小.

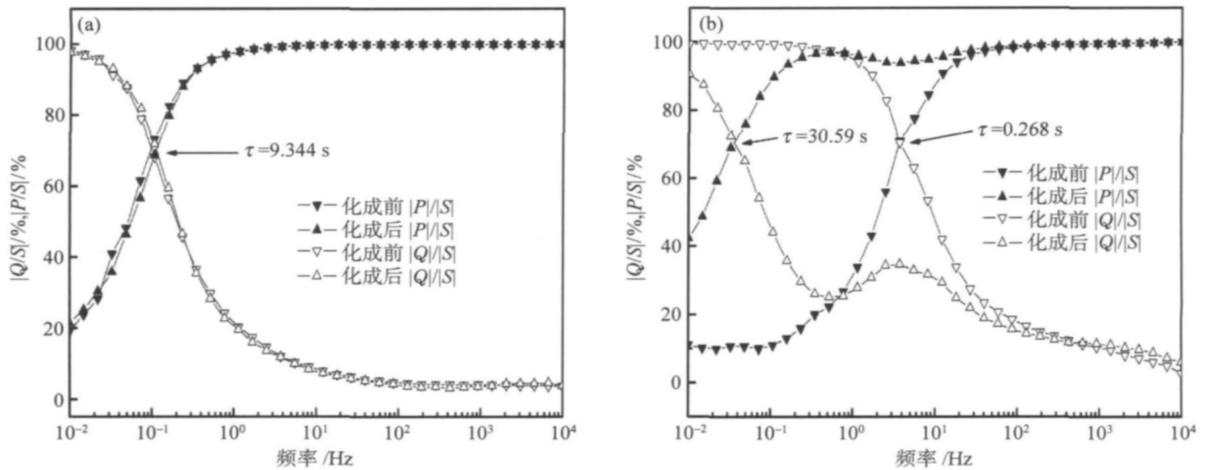


图 7 超级电容器复数功率归一化实部与虚部随频率变化图. (a) 碳/碳电容器; (b) LMO/AC 电容器

Fig 7 Normalized real part $|P|/|S|$ and imaginary part $|Q|/|S|$ of the complex power vs. frequency; (a) AC/AC supercapacitor; (b) LMO/AC supercapacitor

当 $|P|/|S| = |Q|/|S|$ 时的频率为电容器的特征频率. 图 7(a) 中碳/碳电容器的特征频率 $f_0 = 1.07 \text{ Hz}$, 对应的时间常数 $\tau_0 = 9.344 \text{ s}$; 图 7(b) 中 LMO/AC 电容器化成前特征频率为 $f_0 = 1.73 \text{ Hz}$, $\tau_0 = 0.268 \text{ s}$, 化成后特征频率为 $f_0 = 0.03269 \text{ Hz}$, $\tau_0 = 30.59 \text{ s}$. 从图 7 中可以看出, 特征频率和时间常数是超级电容器表现为电容性特征或电阻性特征的分水岭. 当频率小于 f_0 时, 主要表现为电容特征, 能够进行大功率输入/输出; 当频率大于 f_0 时, 主要表现为电阻特征, 功率全部损耗在电容器本身. 时间常数 τ_0 可以认为是超级电容器发挥电容性作用的电响应时间, 其值越小则适用频率范围越宽, 充放电速率越快, 因而功率性能越好. 相对于碳/碳电容器来说, LMO/AC 电容器化成前时间常数很小, 化成后时间常数变大, 说明经过化成, 电容值提高, 但功率性能有所降低. Ganesh 等^[17] 对活性炭与多孔氧化镍组成的不对称电容器, 进行了阻抗谱分析, 计算了时间常数, 结论与本文分析结果一致, 即不对称结构电容器电容与能量在低电流密度下高于对称结构电容器, 但时间常数较大, 功率性能下降.

2.4 恒流充放电性能测试

在小电流充放电过程中, 如图 8(a) 所示, AC/AC 电容器的正负极电位都随时间(电量)近似地呈线性变化. 从图中可知: 除了少量杂质发生的电化学反应外, AC/AC 电容器的正极、负极发生的都是双电层的静电吸附过程, 这与图 4(a) 中尼奎斯特导纳图只存在一段圆弧的情况相对应; LMO/AC 电容器的正极 LMO 电位近似保持不变, 负极 AC 电位近似线性变化, 说明 LMO/AC 电容器在充放电时同时存在法拉第反应与双电层吸附两种不同本质的过程, 这也与图 4(b) 中存在两段圆弧的情况相对应. LMO 正极电位平台提高了电容器的工作电压, 如图 8(b) 所示, 从而提高了电容器的容量.

根据式(1)、(2)计算出不同结构的超级电容器在不同频率信号下的电容响应(图 5、图 6), 在 $0.001 \sim 0.1 \text{ Hz}$ 范围内, LMO/AC 电容器的电容幅值大于 AC/AC 电容器的电容幅值, 同时随着频率提高, LMO/AC 电容器的电容幅值下降速度大于 AC/AC 电容器, 这说明 LMO/AC 不对称电容器容量有所提高, 但是保持较高容量的频率域较窄, 这与

图 9(a)中超级电容器的平均比电容(只考虑正、负

极活性物质质量)随电流密度的变化趋势相一致.

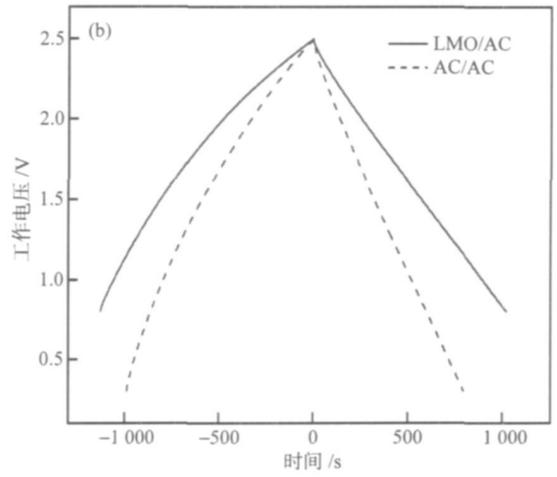
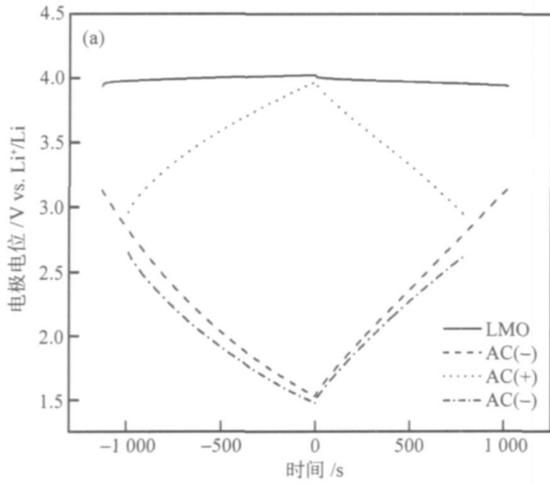


图 8 超级电容器恒流充放电曲线。(a) 电极电位变化; (b) 电容器电压变化

Fig. 8 Constant current charge/discharge test profiles: (a) electrode potential; (b) work voltage

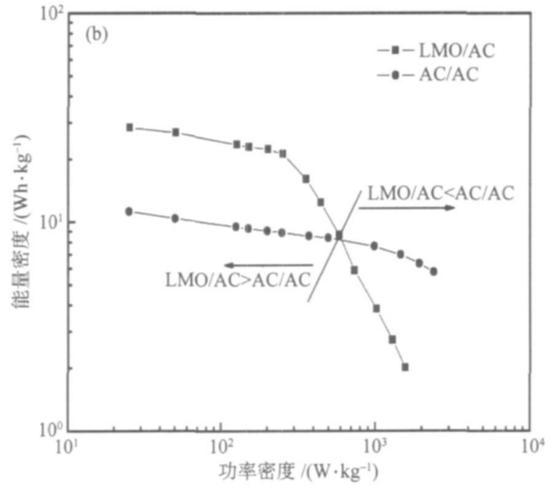
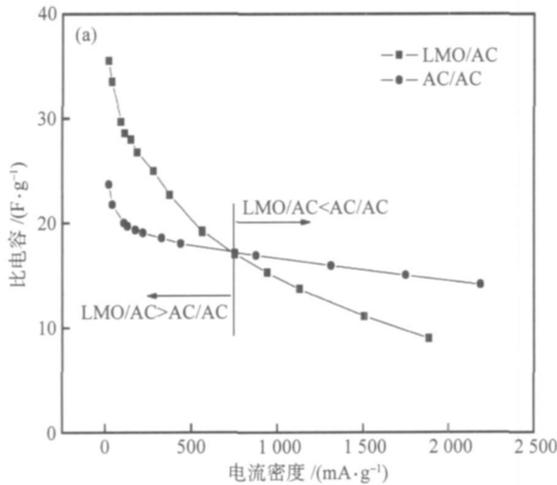


图 9 超级电容器的性能比较。(a) 比电容随电流密度变化曲线; (b) 功率密度—能量密度关系曲线

Fig. 9 Comparison of LMO/AC and AC/AC supercapacitors' performances; (a) specific capacitance vs. current density; (b) power density vs. energy density

图 9(b)是超级电容器的功率密度—能量密度曲线。从图中可知, 电流较小时 LMO/AC 电容器的能量密度高于碳/碳电容器, 但是大电流情况下, 因为正极 LMO 极化现象严重, 无法保持 4V (Li⁺/Li) 电位平台, 并且正极 LMO 容量衰减快, 限制了电容器的性能, 使得功率密度小于 AC/AC 电容器, 这与图 9(a)容量变化趋势相一致。同时, 根据交流阻抗分析结果, LMO/AC 电容器的时间常数(30.59 s)大于 AC/AC 电容器的时间常数(9.34 s), 时间常数 τ_0 越小则电容器适用频率范围越宽, 充放电速率越快, 因而功率性能越好。所以, 图 9(b)中 LMO/AC 电容器小电流下能量密度较高, 当电流提高时, 功率性能下降。

从前面的讨论可以看到: 电容器充放电性能测试结果与 2.3 部分使用交流阻抗法得到的电容器复数电容、复数功率以及时间常数的分析结果相一致; 但是交流阻抗法测试简单, 测试时间短, 并且可以根据阻抗谱的形状、变化来定性分析化成前后电容器内部工作机理的变化。

3 结论

本文通过交流阻抗法分析了化成前后碳/碳超级电容器和 LMO/AC 不对称超级电容器对交流频率响应的差异。碳/碳电容器化成前后交流阻抗谱变化很小; LMO/AC 电容器化成后, 尼奎斯特图高频部分出现一段圆弧, 对应着锂离子嵌入/脱出反

应, LMO 的电化学反应电阻使低频阻抗增大, 化成后低频电容明显提高使低频容抗减小. 从复数电容和复数功率的分析可知, 碳/碳电容器化成后实部电容和虚部电容都有所下降, 低频电容略有降低, 而时间常数不变; LMO/AC 电容器化成后, 实部电容和虚部电容都明显增大, 低频电容显著提高, 时间常数变大. 根据复数电容、复数功率以及恒流充放电实验结果, 说明 LMO/AC 不对称超级电容器与碳/碳超级电容器相比, 在电流较小时具有电容大、能量密度高的优势.

参 考 文 献

- [1] Wang Y G, Xia Y Y. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: carbon/LiMn₂O₄ aqueous system. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 1138
- [2] Khomenko V, Raymundo P E, Beguin F. Optimization of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *J Power Sources*, 2006, 153: 183
- [3] Wang Y G, Wang Z D, Xia Y Y. An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 5641
- [4] Ma S B, Nam K W, Yoon W S. A novel concept of hybrid capacitor based on manganese oxide material. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2807
- [5] Wang H, Yoshio M, Thapa A K. From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite—a progress in electrochemical capacitors. *J Power Sources*, 2007, 169: 375
- [6] Yuan C Z, Gao B, Zhang X G. Electrochemical capacitance of NiO/Ru_{0.35}V_{0.65}O₂ asymmetric electrochemical capacitor. *J Power Sources*, 2007, 173: 606
- [7] Lazzari M, Soavi F, Mastragostino M. High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes. *J Power Sources*, 2008, 178: 490
- [8] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Chen A, Wu M Q, Zhang X L, et al., Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
(Conway B E. 电化学超级电容器——科学原理及技术应用. 陈艾, 吴孟强, 张绪礼, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005)
- [9] Portet C, Taberna P L, Simon P, et al. High power density electrodes for carbon supercapacitor applications. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 4174
- [10] Vix-Guterl C, Sadallah S, Jurewicz K, et al. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure. *Mater Sci Eng B*, 2004, 108: 148
- [11] Taberna P L, Simon P, Fauvarque J F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(3): A292
- [12] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2483
- [13] Anlepp M, Permann L, Leis J, et al. Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor. *J Power Sources*, 2004, 133: 320
- [14] Li Z X, Chen J. Impedance characteristics and complex-space modeling of supercapacitors. *Electron Compon Mater*, 2007, 26(2): 7
(李忠学, 陈杰. 超级电容器的阻抗特性及其复空间建模. 电子元件与材料, 2007, 26(2): 7)
- [15] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 95
- [16] Liu Z L, Lee J Y, Lindner H J. Effect of conducting carbon on the electrochemical performance of LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathode. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 361
- [17] Ganesh V, Pitchumani S, Lakshminarayanan V. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. *J Power Sources*, 2006, 158: 1523