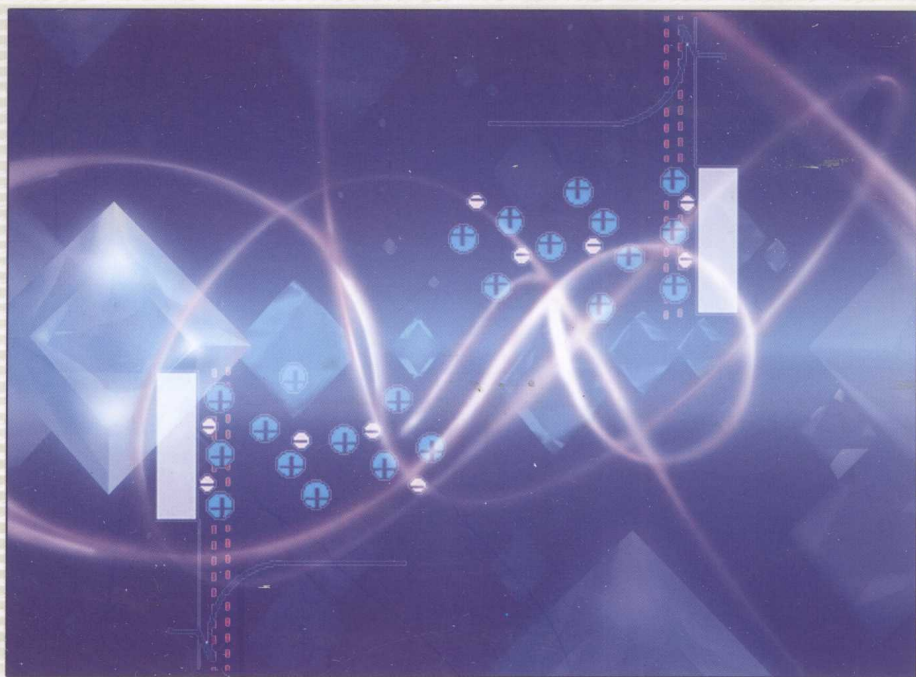


BO
博士
论丛
LUN
CONG

电化学电容器 电极材料研究

邓梅根 著



中国科学技术大学出版社

Dianhuaxue Dianrongqi Dianji Caili

yanjiu

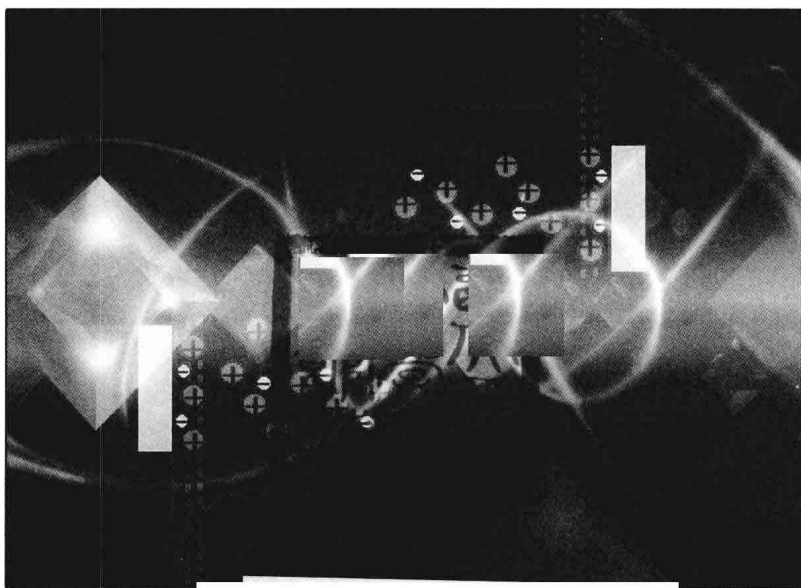
TAA33
2

TM53
2



电化学电容器 电极材料研究

邓梅根 著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书在介绍电化学电容器基本概念和电极材料研究进展的基础上,着重介绍了对活性炭、氧化镍、碳纳米管和活性炭纤维布电化学电容器的研究。全书编排逻辑性强,内容丰富,注重理论与技术的结合。

本书适合企业、科研院所从事化学电源研究的科研人员和技术人员阅读,也可供高校相关专业师生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学电容器电极材料研究/邓梅根著. —合肥:中国科学技术大学出版社,
2009. 10

ISBN 978-7-312-02640-9

I. 电… II. 邓… III. 电化学—电容器—电极—材料—研究 IV. TM53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 189743 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
网址:<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥学苑印务有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×1000 mm 1/16

印张 8.75

字数 181 千

版次 2009 年 10 月第 1 版

印次 2009 年 10 月第 1 次印刷

定价 19.00 元

前 言

电化学电容器(Electrochemical Capacitor, EC),也叫超级电容器(Supercapacitor),是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能器件,具有比传统电容器高得多的能量密度和比电池大得多的功率密度,充放电速度快,循环寿命长。1957年,关于电化学电容器第一篇专利的发表掀起了世界范围内电化学电容器的研究热潮。

本书第1章简要介绍了电化学电容器的特点、结构、应用、市场前景及国内外研究进展,重点分析了高比表面积碳材料、金属氧化物和导电聚合物三类电极材料的研究状况,在此基础上提出了本书的研究内容。第2章介绍了电化学电容器的主要性能参数及其测试方法,并介绍了本书所采用的仪器设备及实验材料,同时提出了本书的研究思路。第3章以活性炭为电极材料,研究了电化学电容器组装工艺,并以该实验结果作为后续研究中电容器组装的参考。第4章对电化学电容器用中孔活性炭的制备及性能进行了研究。第5章研究用沉淀转化法来制备NiO,同时将NiO和活性炭组装成混合电容器来解决电化学窗口窄的问题。第6章通过对CNTs进行活化、回流、表面包覆MnO₂和表面包覆PANI的方法来提高CNTs的比容,并研究这些方法对CNTs性能的影响。第7章对ACFC卷绕式电化学电容器进行了研究。第8章对全书的研究内容进行了总结,并指出了有待深入研究的问题。

本书由邓梅根独立撰写,在成稿过程中得到了电子科技大学杨邦朝教授的辛勤指导以及江西财经大学方勤教授的诸多帮助,在此向他们致以诚挚的谢意。

由于电化学电容器技术正处于飞速发展中,加上作者学术水平有限,疏漏和错误在所难免,恳请读者批评指正。

邓梅根

2009年7月

目 录

前 言	(i)
第 1 章 绪 论	(1)
1.1 电化学电容器简介	(1)
1.1.1 电化学电容器的特点	(1)
1.1.2 电化学电容器的结构	(2)
1.1.3 电化学电容器的应用	(3)
1.1.4 电化学电容器的发展状况	(4)
1.1.5 电化学电容器的市场前景	(5)
1.2 双电层电容器电极材料研究进展	(6)
1.2.1 活性炭	(7)
1.2.2 碳纳米管	(9)
1.2.3 炭气凝胶	(10)
1.3 双电层电容器电解质研究进展	(11)
1.3.1 液体电解质研究进展	(12)
1.3.2 固体电解质研究进展	(13)
1.4 赝电容器研究进展	(14)
1.4.1 金属氧化物赝电容器	(14)
1.4.2 导电聚合物赝电容器	(15)
1.5 本书结构	(17)
第 2 章 实验原理和方法	(19)
2.1 引 言	(19)
2.2 主要原材料及仪器设备	(20)
2.2.1 主要原材料	(20)
2.2.2 主要仪器设备	(20)
2.3 电化学电容器性能测试	(21)
2.3.1 循环伏安特性测试	(21)
2.3.2 恒流充放电测试	(23)
2.4 小 结	(25)

第3章 电化学电容器的组装和性能研究	(26)
3.1 引言	(26)
3.2 双电层电容机理	(26)
3.3 活性炭电化学电容器的组装	(28)
3.3.1 材料的选择	(28)
3.3.2 活性炭电化学电容器的组装	(29)
3.4 活性炭电化学电容器的性能研究	(31)
3.4.1 循环伏安特性	(31)
3.4.2 容量特性研究	(32)
3.4.3 制备工艺对电容器性能的影响	(35)
3.4.4 自放电性能	(36)
3.5 小结	(38)
第4章 高比表面积中孔活性炭的研制	(40)
4.1 引言	(40)
4.2 活性炭的孔隙性表征	(40)
4.2.1 碘吸附测定方法	(41)
4.2.2 亚甲基蓝吸附测定方法	(41)
4.2.3 比表面积和孔径分布测定方法	(42)
4.3 高比表面积中孔活性炭的制备	(43)
4.3.1 原料及其性质比较	(43)
4.3.2 制备方法的选择	(43)
4.3.3 石油焦粒度的优化	(45)
4.3.4 剂焦比的优化	(45)
4.3.5 活化温度的优化	(46)
4.3.6 活化时间的优化	(47)
4.4 活性炭的形貌结构和孔隙性表征	(48)
4.4.1 活性炭的 SEM 表征	(48)
4.4.2 活性炭的 XRD 表征	(48)
4.4.3 活性炭的孔隙性表征	(49)
4.5 活性炭的性能研究	(51)
4.6 小结	(57)
第5章 纳米 NiO 电化学电容器研究	(59)
5.1 引言	(59)
5.2 赝电容机理	(59)

5.2.1 吸附赝电容	(59)
5.2.2 氧化还原赝电容	(60)
5.3 纳米 NiO 赝电容器研究	(61)
5.3.1 纳米 NiO 的制备和表征	(61)
5.3.2 纳米 NiO 赝电容特性研究	(64)
5.3.3 制备工艺对纳米 NiO 性能的影响	(67)
5.4 NiO-AC 混合电容器研究	(70)
5.4.1 NiO-AC 混合电容器电极的循环伏安特性	(70)
5.4.2 NiO-AC 混合电容器性能研究	(71)
5.5 小 结	(73)
第 6 章 碳纳米管及其复合材料电化学电容器研究	(75)
6.1 引 言	(75)
6.2 CNTs 简介	(75)
6.2.1 CNTs 的结构和特性	(75)
6.2.2 CNTs 的制备方法	(77)
6.2.3 CNTs 的应用	(77)
6.3 CNTs 电化学电容器研究	(78)
6.3.1 CNTs 的形貌结构和孔隙性表征	(78)
6.3.2 CNTs 电极的循环伏安特性	(81)
6.3.3 CNTs 电化学电容器的电容特性研究	(82)
6.4 活化 CNTs 电化学电容器研究	(84)
6.4.1 CNTs 的活化及样品表征	(84)
6.4.2 活化处理对 CNTs 性能的影响	(85)
6.5 回流 CNTs 电化学电容器研究	(88)
6.5.1 CNTs 的回流和样品表征	(88)
6.5.2 回流处理对 CNTs 性能的影响	(90)
6.6 CNTs-MnO ₂ 复合材料电化学电容器研究	(92)
6.6.1 CNTs-MnO ₂ 复合材料的制备和表征	(93)
6.6.2 CNTs-MnO ₂ 复合材料的性能研究	(95)
6.7 CNTs-PANI 复合材料电化学电容器研究	(101)
6.7.1 PANI 简介	(101)
6.7.2 CNTs-PANI 复合材料的制备和表征	(103)
6.7.3 CNTs-PANI 复合材料性能研究	(105)
6.8 小 结	(109)

第7章 活性炭纤维布电化学电容器研究	(111)
7.1 引言	(111)
7.2 ACFC简介	(111)
7.2.1 ACFC的特点	(111)
7.2.2 ACFC的制备方法	(112)
7.3 ACFC电化学电容器研究	(112)
7.3.1 ACFC电化学电容器的制备	(112)
7.3.2 ACFC的孔隙性和形貌表征	(113)
7.3.3 ACFC电化学电容器性能研究	(115)
7.4 小结	(119)
第8章 总结与展望	(121)
8.1 总结	(121)
8.2 今后的研究工作及展望	(123)
参考文献	(124)

第 1 章 绪 论

1.1 电化学电容器简介

1.1.1 电化学电容器的特点

电化学电容器是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能器件,具有比传统电容器高得多的能量密度和比电池大得多的功率密度,集高能量密度、高功率密度、长寿命等特性于一身。1957年,关于电化学电容器的第一篇专利^[1]的发表掀起了世界范围内电化学电容器的研究热潮。从此,电化学电容器逐步走出实验室,进入广阔的运用领域^[2-5]。

电化学电容器作为一种新型储能器件,具有以下特点^[6,7]:

(1) 高能量密度。电化学电容器比传统电容器的能量密度大 10~100 倍,达到 1~10 W·h/kg。

(2) 高功率密度。电化学电容器的功率密度可以达到 2 kW/kg 左右,为电池的 10 倍以上,可以在短时间内放出几百到几千安培的电流,非常适合用于短时间高功率输出的场合。

(3) 使用寿命长。电化学电容器充放电过程中发生的电化学反应具有良好的可逆性,其理论循环寿命为无穷,实际可以达到 10 万次以上,比电池高 10~100 倍。

(4) 使用温度范围宽。电化学电容器可以在 -40~+70℃ 的温度范围内使用,而一般电池为 -20~+60℃。电化学电容器充放电过程发生的电荷转移大部分都在电极活性物质表面进行,所有容量随温度衰减非常小。而电池在低温下容量衰减幅度却高达 70%。

(5) 充电速度快。电化学电容器可以采用大电流充电,能在几十秒内完成充电过程。而蓄电池则需要数小时完成充电,即使采用快速充电也需要几十分钟。

(6) 放置时间长。由于自放电,电化学电容器的电压会随放置时间逐渐降低,但能重新充电到原来的状态,几年不用仍可以保持原来的性能指标。

(7) 免维护,环保。

1.1.2 电化学电容器的结构

如图 1.1 所示,电化学电容器主要由电极、电解质和隔膜组成。其中,电极包括电极活性材料和集电极两部分。

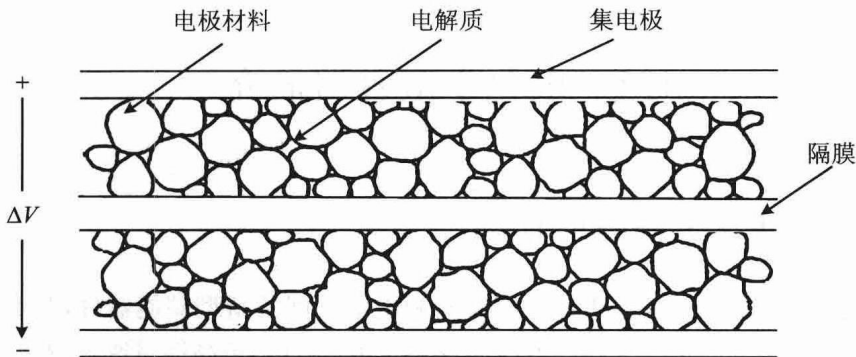


图 1.1 电化学电容器的结构示意图

集电极的作用是降低电极的内阻,要求它与电极接触面积大,接触电阻小,而且耐腐蚀性强,在电解质中性能稳定,不发生化学反应。集电极材料的选择主要根据所采用的电解质。通常,酸性电解质可以使用钛材料,碱性电解质可以使用镍材料,而有机电解质等可以使用廉价的铝材料。

隔膜的作用是在防止两个电极物理接触的同时允许离子通过。隔膜的电阻与其厚度成正比,与孔隙率成反比。为了降低电容器的 ESR,对隔膜的要求是:① 超薄;② 高孔隙率;③ 高强度。通常使用的材料有玻璃纤维和聚丙烯膜等。

电化学电容器主要有两种结构形式。一种是三明治叠层结构的纽扣式电容器(Prismatic)(图1.2);另一种是将电极片和隔膜卷绕起来形成的卷绕式电容器(Spiral Wound)(图1.3)。两种电容器各有优缺点,具体来说,卷绕式电容器电极

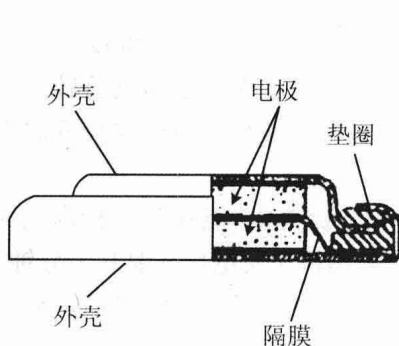


图 1.2 纽扣式电化学电容器

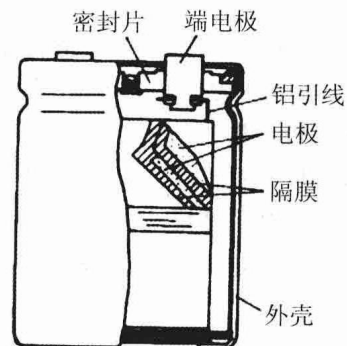


图 1.3 卷绕式电化学电容器

易于制备,且可以容纳大面积电极,但是封装密度低,且多个电容器单元串联时占用空间较大,难以在较小的体积内获得较高工作电位。纽扣式电容器的封装密度高,而且其形状和结构便于多个电容器的串联以满足对高电压的需要,但难以容纳大面积电极,而且封装外壳需要承受较大压力。

1.1.3 电化学电容器的应用

电化学电容器以其大容量、高能量密度、大电流充放电和长循环寿命等特点,在国防、航天航空、汽车工业、消费电子、通信、电力和铁路等领域得到成功的应用,并且其应用范围还在不断拓展^[6,7]。根据电容量、放电时间和放电量的大小,电化学电容器主要可以用作辅助电源、备用电源、主电源和替换电源。

1. 辅助电源

电化学电容器自问世以来,在军事方面的应用就受到极大关注。由电化学电容器和电池组成的“致密型超高功率脉冲电源”能为微波武器与激光武器提供兆瓦级的特大运行功率^[8]。此外,由电池和电化学电容器组成的复合电源系统可以保证军用载重卡车和装甲车辆在恶劣条件下的启动,还可用于军队和武警部队的武器、通信设备和防护系统的数字化装备,大大降低每个士兵的负担。

电化学电容器作为辅助电源的另一个重要应用是与电池联用,组成电动汽车的动力电源^[9,10]。以铅酸、镉镍、镍氢和锂离子等为代表的二次电池和燃料电池的功率密度都较低(一般不超过 500 W/kg),单独使用时无法满足电动汽车对电源系统的要求。采用电化学电容器与动力型二次电池并联组成的复合电源系统,可以有效地提高电源系统的功率和安全性,并能降低运营成本,满足电动汽车的经济技术要求^[11-13]。正常行驶时,由二次电池给汽车供电,同时给电化学电容器充电;在汽车启动、加速和爬坡时,由电化学电容器提供脉冲大电流;减速刹车时,还可以由自动充电系统给电容器快速充电,回收能量。这样不仅可以降低电池的负荷峰,使电池的使用寿命延长 3 倍左右,还能使能量的利用率提高 1.5 倍以上。

此外,目前市场上已推出的电动自行车、电动助力车、电动摩托车存在致命的缺陷,即其驱动电源充电一次行驶里程短、充电时间长、使用寿命短、成本高。驱动电源已成为制约电动车发展的瓶颈,而以电化学电容器作为辅助电源,与二次电池组成的复合电源系统则可以很好地解决目前电动车的长寿命动力电源的实用化问题。

2. 备用电源

目前电化学电容器的主要市场是用作消费电子产品的备用电源,在这类应用中,电化学电容器的价格比二次电池低,循环使用寿命也比二次电池长得多,并且具有充电快、环境适应性强以及报废时无环境污染等特点。这方面的应用主要包

括视频录像机、电视卫星接收器、汽车视频系统、出租车计程器和计价器、计算控制器、家庭烤箱、光学或电子照相机、可编程计算器、电子台历和移动电话等。

3. 主电源

在这类应用中,电化学电容器能提供几毫秒到几秒的大电流脉冲,随后又被其他电源小功率充电。例如电动玩具,采用电化学电容器作为电源,可以在一两分钟内完成充电,重新投入使用,而且电化学电容器具有极长的循环寿命,比采用电池更合算。其他家用电器,如数字钟、照相机、录音机、便携式摄像机等均可采用电化学电容器来取代电池作为电源,甚至手机、便携式电脑等的电池也可用电化学电容器来取代,市场前景十分广阔。

4. 替换电源

电化学电容器具有使用寿命长、循环效率高、使用温度范围宽、自放电率低和免维护等优点,故很适合与太阳能电池、发光二极管结合,用于太阳能手表、太阳能灯、路标灯、公交站时刻表灯、交通警示灯等。

1.1.4 电化学电容器的发展状况

电化学电容器的历史可以追溯到 18 世纪电化学界面的电容性质的发现,但是将双电层结构用于能量的存储仅仅是近几十年的事。1957 年,美国通用电气公司的 Becker 申请了最早的关于电化学电容器的专利,该专利首先提出可以将较小的电容器用作储能器件,这种器件具有接近于电池的能量密度^[1]。

1978 年,日本 Matsushita 公司率先将电化学电容器推向市场,从此,电化学电容器开始走出实验室,进入广阔的应用领域。

进入 20 世纪 90 年代后,人们开始着手考虑将电化学电容器和蓄电池联合使用,组成复合电源,以满足机动车辆和高性能脉冲系统的要求,美国能源部和欧洲共同体为此还专门进行了规划。美国制定的近期目标(1998~2003 年)为能量密度达到 $5 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$,功率密度达到 $500 \text{ W}/\text{kg}$;远期目标(2003 年以后)为能量密度达到 $15 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$,功率密度达到 $1.5 \text{ kW}/\text{kg}$,并组建了以能源部牵头,以 LLNL 和 LANL 为主要测试机构,以能源部下属科研院校、陆军部以及私人机构等为研发队伍,包括 PRI、EVANS、Maxwell、Powerstor、Superfarad 和 T/J Technology 等庞大的研究结构。

日本制定的“新阳光计划”,将电化学电容器列为核心研究项目,其研究单位主要有 Panasonic、Matsushita、NEC、Elna、Tokin 和 Murata 等公司。

1996 年,欧洲共同体开始实施 Joule III 框架工程,其目的在于开发机动车辆用的电化学电容器,计划目标是能量密度达到 $6 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ (或 $8 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{L}$),功率密度达到 $1.5 \text{ kW}/\text{kg}$ (或 $2 \text{ kW}/\text{L}$),循环寿命超过 10 万次,满足二次电池和燃料电池电动汽车的要求。欧共体的合作单位遍及整个欧洲,如法国有 SAFT,德国有 Kaise-

rslautern 大学, 丹麦有 Danionics, 荷兰有 ECN 实业集团等。

表 1.1 总结了世界范围内电化学电容器的研究概况^[2]。目前, 在电化学电容器产业化方面, 日本、俄罗斯和美国处于领先地位, 几乎占据了整个电化学电容器市场。在全球的电化学电容器生产总量中, 日本占有率超过 90%^[14]。另外, 日本 NEC 公司和俄罗斯 ECONCOND 公司在高压大功率电化学电容器开发方面有优势。NEC 的典型产品为“120 V, 18 F”的高压组件, 其外形尺寸为 398 mm×276 mm×170 mm, ESR 仅为 78 mΩ。而 ECONCOND 公司代表着俄罗斯的先进水平, 以大功率电化学电容器产品为主, 适合用作动力电源, 且有价格优势。

表 1.1 世界范围内电化学电容器的研究概况^[2]

国家	组织	性能	能量密度 (W·h/kg)	功率密度 (W/kg)
日本	Panasonic	3 V, 800~2000 F	3~4	200~400
法国/美国	Saft/Alcatel	3 V, 130 F	3	500
澳大利亚	Cap-xx	3 V, 120 F	6	300
日本	NEC	5~11 V, 1~2 F	0.5	5~10
俄罗斯	ELIT	450 V, 0.5 F	1	900~1000
美国	Maxwell	3 V, 1000~2700 F	3~5	400~600
瑞典/乌克兰	Superfarad	40 V, 250 F	5	200~300
美国	Powerstor	3 V, 7.5 F	0.4	250
美国	LANL	2.8 V, 0.8 F	1.2	2000
美国	Pinnacle	100 V, 15 F	0.5~0.6	200
美国	Evans	28 V, 0.02 F	0.1	30 000
俄罗斯	ESMA	17 V, 20 A·h	8~10	80~100

我国在电化学电容器研究方面起步较晚, 研究水平明显落后于日本、俄罗斯和美国等国家。近年来, 随着对电化学电容器认识的加深, 国家和企业对电化学电容器研究的投入日益增大, 越来越多的科研院所和高校投入到了电化学电容器研究的行列, 研究水平也有了长足的进步, 但从整体水平来看, 我国在电化学电容器研究领域仍明显落后于世界先进水平。

1.1.5 电化学电容器的市场前景

电化学电容器的应用范围很广, 在通信、电子、铁路、航空、航天以及军事等领域都具有极其广泛的用途。20 世纪 80 年代末其年产量已超过 30 亿, 预计到 2006 年, 世界范围内电化学电容器的年生产总值将达到 100 亿美元^[14], 而且预计电化

学电容器的年产值将以 20% 以上的速度递增。

按照工作电压的高低, 电化学电容器可分为低压产品和高压产品。低压产品的主要应用范围包括消费电子产业、电脑产业、军事太空产业、通信产业等。为适应市场的需要, 低压电化学电容器今后将向以下两个方向发展^[14]:

(1) 缩小体积。随着技术的进步, 消费电子产品、计算机和通信产品都以惊人的速度朝小型化方向发展, 目前, 电化学电容器的体积已明显与之不相适应, 缩小体积是必然趋势。

(2) 降低自放电。各类电子产品在朝小型化方向发展的同时, 也在朝低功耗方向发展, 因此, 电容器的自放电将是一项很重要的性能指标。

目前高压电化学电容器主要应用在通信基线增强器和不断电系统等方面。随着对城市环保的日益重视, 高压电化学电容器在电动汽车领域将会得到越来越广泛的应用, 该市场十分巨大, 但目前研制的电化学电容器的各项经济技术指标离电动汽车的要求还有一段距离, 今后需将以下几个方面作为研究重点^[9]:

(1) 通过采用新型高性能电极材料、优化电极制备工艺、降低 ESR 等手段, 进一步提高电容器能量密度和功率密度。

(2) 降低成本。电动汽车用电化学电容器的目标成本是每瓦时 2~3 美元, 相应地, 电极材料的成本应控制在每千克 5~8 美元的水平。

(3) 提高电容器的可靠性, 延长循环寿命。

1.2 双电层电容器电极材料研究进展

根据储能机理的不同, 电化学电容器可以分为双电层电容器(Electrical Double Layer Capacitor, EDLC)和赝电容器(Pseudocapacitor)。双电层电容器利用电极和电解质界面的双电层来存储电荷^[15, 16]; 而赝电容则是电化学活性物质在电极的二维或者准二维空间发生吸附/脱附或者电化学氧化还原反应引起的电容, 它可以分为吸附赝电容和氧化还原赝电容。

传统静电电容器中存储的电能源于电荷 Q 在两极板上的集聚, 两极板被介电常数为 ϵ 的介质所隔离, 电容器的容量可以用下式计算:

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1.1)$$

其中, A 为电极极板的表面积, d 为介质层厚度。在介电常数 ϵ 确定的情况下, 要获得大容量必须增大电极面积 A 或减小介质层厚度 d 。电容器所存储的能量由公式

$$\Delta G = \frac{1}{2} Q \Delta V = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 \quad (1.2)$$

计算。对理想电容器, C 是一个常数, 电容器所存储的能量随外加电压的升高而连续升高, 直到电介质被击穿。

从本质上讲,EDLC的储能方式与静电电容器是类似的。EDLC的电荷存储源于电子和离子两个数量相等而符号相反的电荷层之间的对峙。因为对峙的电荷层间距离极小,远小于静电电容器的介质厚度,同时,EDLC使用的活性炭电极材料可以达到 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上的比表面积,所以EDLC能取得很大的容量。虽然,根据式(1.2),EDLC也可以通过提高充电电压来增大能量存储,但由于EDLC的工作电压受所使用电解质性质限制,通常在 4 V 以下,所以,EDLC主要通过增大电极比表面积来提高储能能力。

双电层电容器的工作原理如图1.4所示。充电时,电子通过外电源从正极传到负极,使正极和负极分别带正电和负电,同时电解质溶液本体中的正负离子分离并移动到电极表面与电极表面的电荷层对峙,形成双电层;放电时,电子通过负载由负极流到正极,正负离子则从电极表面释放并返回电解质溶液本体,同时双电层消失。整个EDLC实际为两个单电层电容的串联。图1.4还表示了充放电状态时EDLC内的电位分布。

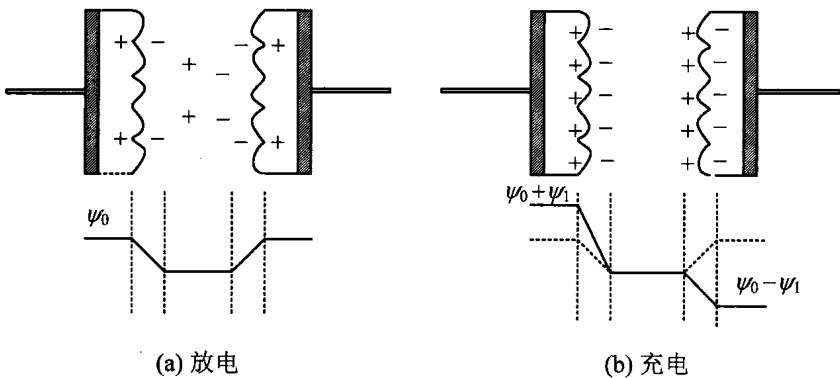


图 1.4 双电层电容器的工作原理

碳材料由于具有成本低、比表面积大、孔隙结构可调、制备电极的工艺简单等特点,在研究EDLC的开始,人们就考虑使用碳材料作为其电极材料。目前,应用于EDLC的碳材料主要有活性炭、碳纳米管和炭气凝胶。

1.2.1 活性炭

活性炭(Activated Carbon, AC)是EDLC使用最多的一种电极材料,它具有原料丰富、价格低廉、成型性好、电化学稳定性高、技术成熟等特点。活性炭的性质直接影响EDLC的性能,其中最为关键的几个因素是活性炭的比表面积、孔径分布、表面官能团和电导率等。

一般认为活性炭的比表面积越大,其比电容就越高,所以通常可以通过使用大比表面积的活性炭来获得高比电容。但实际情况却复杂得多,大量研究表明,

活性炭的比电容与其比表面积并不呈线性关系,影响因素众多^[11, 18, 19]。实验表明,清洁石墨表面的双电层比容为 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 左右^[20],如果用比表面积为 $2860 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭作为电极材料,则其理论质量比容应该为 $572 \text{ F}/\text{g}$,然而实际测得的比容仅为 $130 \text{ F}/\text{g}$,这说明总比表面积中仅有 22.7% 的比表面积对比容有贡献^[21]。国际纯粹与应用化学学会(IUPAC)将多孔材料的孔隙分为微孔($<2 \text{ nm}$)、中孔($2\sim 50 \text{ nm}$)和大孔($>50 \text{ nm}$)三类。EDLC 主要靠电解质离子进入活性炭的孔隙形成双电层来存储电荷,由于电解质离子难以进入对比表面积贡献较大的孔径过小的超细微孔,这些微孔对应的表面积就成为无效表面积,所以,除了比表面积外,孔径分布也是一个非常重要的参数,而且不同电解质所要求的最小孔径是不一样的。G. Salitra 等^[22]研究了几种不同孔结构的活性炭在 LiCl 、 NaCl 和 KCl 的水溶液及 LiBF_4 和 Et_4NBF_4 的 PC 溶液中的双电层电容性能后证实了上述结论。

提高活性炭的比表面积利用率,进而提高其比容的有效方法是增大活性炭的中孔含量。Lee Jinwoo 等运用模板法制备了比表面积为 $1257 \text{ m}^2/\text{g}$ 的中孔炭,其平均孔径为 2.3 nm ,制成电容器后不论在水系还是有机电解质中其比容都明显大于分子筛炭^[23]。另外,D. Y. Qu 等^[12]的研究表明,增大中孔的含量,还可以明显提高 EDLC 的功率密度,因为孔径越大,电化学吸附速度越快,这说明孔径较大的碳材料能满足快速充放电的要求,适合制备高功率的电容器。另外,孔径分布对 EDLC 的低温容量也有影响,具有更多 2 nm 以上孔径的碳电极低温容量减小得更慢^[24, 25]。

通过电化学氧化^[26]、化学氧化^[27, 28]、低温等离子体氧化^[29]或添加表面活性剂^[19]等方式对碳材料进行处理,可在其表面引入有机官能团。大量研究表明,表面有机官能团对 EDLC 的性能有很大影响。有机官能团可以提高电解质对碳材料的润湿性,从而提高碳材料的比表面积利用率;同时,这些官能团在充放电过程中还可以发生氧化还原反应,产生赝电容,从而大幅度提高碳材料的比容^[28]。A. Y. Rychagov^[30]的研究证明表面官能团的赝电容效应对比电容的贡献有时可达 50% 以上。碳材料表面官能团对电容器的性能也存在负面影响,研究表明,碳材料表面官能团含量越高,材料的接触电阻越大,从而导致电容器的 ESR 也就越大^[19, 27-29];同时,官能团的法拉第副反应还会导致电容器漏电流的增大^[31];另外,碳材料电极表面含氧量越高,电极的自然电位越高,这会导致电容器在正常工作电压下也可能发生气体析出反应,影响电容器的寿命^[32]。

活性炭的电导率是影响 EDLC 充放电性能的重要因素。首先,由于活性炭微孔孔壁上的碳含量随表面积的增大而减少,所以活性炭的电导率随其表面积的增加而降低;其次,活性炭材料的电导率与活性炭颗粒之间的接触面积密切相关;再次,活性炭颗粒的微孔以及颗粒之间的空隙中浸渍有电解质溶液,所以电解质的电

导率、电解质对活性炭的浸润性以及微孔的孔径和孔深等都对电容器的电阻具有重要影响。

总之,活性炭具有原料丰富、价格低廉和比表面积高等特点,是非常具有产业化前景的一种电极材料。比表面积和孔径分布是影响活性炭电化学电容器性能的两个最重要的因素,研制同时具有高比表面积和高中孔含量的活性炭是开发兼具高能量密度和高功率密度电化学电容器的关键。

1.2.2 碳纳米管

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是1991年 NEC 公司的电镜专家 Iijima 通过高分辨率电子显微镜观察电弧法制备的富勒烯时发现的一种管状新型纳米碳材料^[33],图 1.5 为 CNTs 的结构模型。理想 CNTs 是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体,根据管中碳原子层数的不同,CNTs 可分为单壁碳纳米管(Singlewalled Nanotube, SWNT)和多壁碳纳米管(Multiwalled Nanotube, MWNT)。CNTs 的管径一般为几纳米到几十纳米,长度一般为微米量级,由于 CNTs 具有较大的长径比,因此可以将其看作准一维的量子线。CNTs 因其独特的力学、电子学和化学特性而迅速成为世界范围内的研究热点之一,并在复合增强材料、场发射、分子电子器件和催化剂等众多领域取得了广泛的应用。

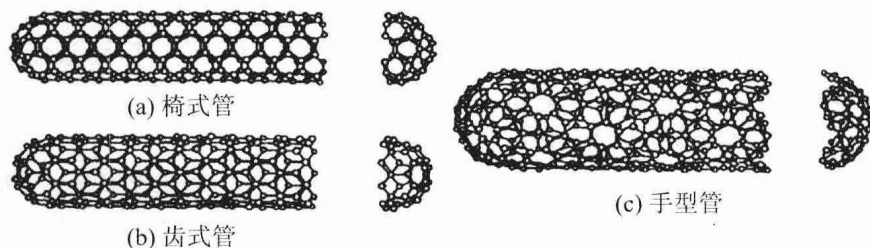


图 1.5 碳纳米管结构模型

Niu^[34]等首先报道使用催化裂解法生长的直径为 8 nm 的 CNTs 制备了厚度为 25.4 μm ,比表面积为 430 m^2/g 的薄膜电极,在 38 wt% 的 H_2SO_4 水溶液中,获得了 49~113 F/g 的质量比容,而且在频率为 1 Hz 时,其相角非常接近 -90° ,并且具有大于 8 kW/kg 的高功率。E. Frackowiak 等^[35]以钴盐为催化剂,二氧化硅为模板催化裂解乙炔制得比表面积为 400 m^2/g 的 MWNT,其比容量达 135 F/g,而且在高达 50 Hz 的工作频率下,其比容量下降也不大。这说明 CNTs 的比表面积利用率、功率特性和频率特性都远优于活性炭。

碳纳米管的比容与其结构有直接关系。江奇^[36]等研究了 MWNT 的结构与其容量之间的关系,结果发现比表面积较大、孔容较大和孔径尽量多地分布在 30~40 nm 区域的 CNTs 具有更好的电化学容量性能;从 CNTs 的外表来看,管径为