



CARBON MATERIALS FOR
SUPERCAPACITOR APPLICATION

碳材料在超级 电容器中的应用

刘玉荣 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

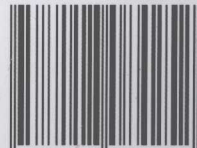


责任编辑：程邦仁 brcheng@ndip.cn
 于 航 hyu1222@sina.com
责任校对：钱辉玲
封面设计：王晓军 xjwang@ndip.cn

上架建议：材料

<http://www.ndip.cn>

ISBN 978-7-118-08425-2



9 787118 084252 >

定价：48.00 元

重庆文理学院学术专著出版资助

碳材料在超级电容器 中的应用

Carbon Materials for Supercapacitor Application

刘玉荣 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书主要介绍超级电容器电极用碳材料,内容包括超级电容器的基本知识,以及超级电容器用各种碳材料,如活性炭、活性碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、介孔碳、石墨、石墨烯、碳化物骨架碳和纳米门炭。每一种碳材料各立一章,首先介绍该种碳材料的结构、性能和制备方法等基础知识,而后重点介绍该类材料在超级电容器中的应用研究进展情况。各章节之间力求既相对独立,又相互联系,在内容上是一个整体。

本书适合材料、化学、新能源等领域的科技人员,以及高等院校材料、化学等相关专业的师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

碳材料在超级电容器中的应用/刘玉荣著. —北京:国防工业出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-118-08425-2

I. ①碳... II. ①刘... III. ①碳—材料科学—应用—电容器—研究 IV. ①TM53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 209722 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 17 字数 298 千字

2013 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

超级电容器是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能元件,具有超大容量、高功率密度、长循环寿命、充放电效率高、免维护、经济环保等特点,在电子、新能源等高新技术领域具有广泛和重要的应用,已成为世界各国新能源领域的研究热点之一。

碳材料具有优良的导热和导电性能、化学惰性以及比表面积易于控制等优点,可通过不同方法制得粉末、块状、纤维、布、毡等多种形态,同时还拥有多种同素异形体,也可因石墨化程度的不同而具有不同的空间结构,故广泛用于超级电容器电极材料。目前,用于超级电容器电极材料的碳材料主要有活性炭、活性碳纤维、碳气凝胶、碳纳米管、介孔碳、石墨、石墨烯、碳化物骨架碳和纳米门炭。

随着石油资源等能源的日益枯竭和超级电容器应用领域的不断拓宽,开发具有实用价值的超级电容器用碳材料具有重要的理论意义和实际意义。鉴于此,本书著者基于国内外超级电容器电极用碳材料的基本理论和实际应用,并根据多年从事超级电容器碳材料的科研和教学经验,特向读者推出这本反映超级电容器电极用碳材料的图书,期望对读者有所帮助、有所启迪。

特别提及的是,在本书初稿形成之时,承蒙重庆文理学院学术委员会专家们的垂青以及他们对本书出版的大力支持。本书有幸获得“重庆文理学院学术专著出版资助”,为本书的顺利出版注入了活力,在此,对重庆文理学院给予的厚爱与大力支持表示衷心的感谢。

此外,本书参考了许多相关的文献和资料,对这些文献和资料的作者也表示感谢。

限于时间和水平,难免有许多不足之处,敬请读者不吝指教!

刘玉荣

2012年6月于重庆永川

目 录

| | |
|------------------------------|----|
| 第 1 章 超级电容器概述 | 1 |
| 1.1 超级电容器的定义及特点 | 1 |
| 1.2 超级电容器的发展 | 3 |
| 1.3 超级电容器的分类 | 4 |
| 1.4 超级电容器的结构 | 4 |
| 1.4.1 超级电容器的基本结构单元 | 4 |
| 1.4.2 超级电容器的组装 | 8 |
| 1.4.3 超级电容器的结构设计 | 9 |
| 1.5 超级电容器的工作原理 | 10 |
| 1.5.1 双电层电容器的工作原理 | 10 |
| 1.5.2 法拉第赝电容器的工作原理 | 11 |
| 1.6 超级电容器的性能指标及研究方法 | 12 |
| 1.6.1 主要性能指标 | 12 |
| 1.6.2 主要研究方法 | 12 |
| 1.7 超级电容器的应用 | 16 |
| 1.7.1 电子行业 | 17 |
| 1.7.2 电动汽车与混合动力汽车 | 17 |
| 1.7.3 太阳能与风力发电 | 18 |
| 1.7.4 军事领域 | 18 |
| 1.7.5 工业领域 | 18 |
| 1.8 超级电容器的产业化现状及市场前景 | 19 |
| 1.8.1 国外研究进展 | 19 |
| 1.8.2 国内研究进展 | 20 |
| 1.8.3 超级电容器的市场需求 | 20 |
| 1.9 本章小结 | 21 |
| 参考文献 | 21 |
| 第 2 章 超级电容器电极材料 | 22 |
| 2.1 碳材料 | 22 |

| | | |
|------------|-----------------------|-----------|
| 2.1.1 | 碳材料的特点 | 23 |
| 2.1.2 | 碳材料的制备方法 | 23 |
| 2.1.3 | 碳材料微观结构对电容性能的影响 | 26 |
| 2.2 | 金属氧化物材料 | 30 |
| 2.2.1 | 氧化钨 | 30 |
| 2.2.2 | 氧化锰 | 31 |
| 2.2.3 | 氧化钴 | 31 |
| 2.2.4 | 氧化镍 | 31 |
| 2.3 | 导电聚合物材料 | 32 |
| 2.3.1 | 聚苯胺类 | 32 |
| 2.3.2 | 聚吡咯类 | 33 |
| 2.3.3 | 聚噻吩类 | 34 |
| 2.4 | 复合电极材料 | 35 |
| 2.4.1 | 碳/金属氧化物复合电极材料 | 35 |
| 2.4.2 | 金属氧化物/金属氧化物复合材料 | 36 |
| 2.4.3 | 碳/导电聚合物复合材料 | 37 |
| 2.4.4 | 金属氧化物/导电聚合物复合材料 | 38 |
| 2.5 | 本章小结 | 39 |
| | 参考文献 | 39 |
| 第3章 | 活性炭 | 45 |
| 3.1 | 活性炭概述 | 45 |
| 3.1.1 | 活性炭的特点 | 45 |
| 3.1.2 | 活性炭的结构 | 45 |
| 3.1.3 | 活性炭的制备原料 | 47 |
| 3.1.4 | 活性炭的活化方法 | 49 |
| 3.1.5 | 活性炭的应用 | 51 |
| 3.2 | 活性炭在超级电容器中的应用 | 52 |
| 3.2.1 | 椰壳基活性炭 | 52 |
| 3.2.2 | 果壳基活性炭 | 52 |
| 3.2.3 | 淀粉活性炭 | 53 |
| 3.2.4 | 秸秆基活性炭材料 | 53 |
| 3.2.5 | 竹炭基活性炭 | 54 |
| 3.2.6 | 木炭基活性炭 | 55 |
| 3.2.7 | 煤基活性炭 | 55 |
| 3.2.8 | 石油基活性炭 | 57 |

| | | |
|------------|---------------------------|------------|
| 3.2.9 | 沥青基活性炭 | 58 |
| 3.2.10 | 树脂基活性炭 | 60 |
| 3.3 | 活性炭微球在超级电容器中的应用 | 61 |
| 3.3.1 | 活性炭微球概述 | 61 |
| 3.3.2 | 活性炭微球在超级电容器中的应用研究进展 | 62 |
| 3.4 | 活性炭复合材料在超级电容器中的应用 | 64 |
| 3.4.1 | 金属氧化物/活性炭复合材料 | 64 |
| 3.4.2 | 导电聚合物/活性炭复合材料 | 70 |
| 3.4.3 | 碳材料/活性炭基复合电极 | 71 |
| 3.5 | 影响活性炭电容性能的因素 | 72 |
| 3.5.1 | 孔结构特征 | 72 |
| 3.5.2 | 表面官能团 | 74 |
| 3.5.3 | 电极制造原料 | 75 |
| 3.5.4 | 活性炭处理对电容性能的影响 | 78 |
| 3.6 | 本章小结 | 82 |
| | 参考文献 | 83 |
| 第4章 | 活性碳纤维 | 89 |
| 4.1 | 活性碳纤维概述 | 89 |
| 4.1.1 | 活性碳纤维的特点 | 89 |
| 4.1.2 | 活性碳纤维的分类 | 89 |
| 4.1.3 | 活性碳纤维的国内外研究现状 | 90 |
| 4.1.4 | 活性碳纤维的制备 | 91 |
| 4.1.5 | 活性碳纤维的组成与结构 | 92 |
| 4.1.6 | 活性碳纤维的性能 | 93 |
| 4.1.7 | 活性碳纤维的功能化方法 | 95 |
| 4.2 | 活性碳纤维在超级电容器中的应用 | 96 |
| 4.2.1 | 不同原料基活性碳纤维的超级电容器性能 | 96 |
| 4.2.2 | 不同种类活性碳纤维的超级电容器性能 | 99 |
| 4.3 | 本章小结 | 100 |
| | 参考文献 | 101 |
| 第5章 | 碳气凝胶 | 102 |
| 5.1 | 碳气凝胶概述 | 102 |
| 5.1.1 | 碳气凝胶的结构 | 102 |
| 5.1.2 | 碳气凝胶的性能 | 104 |
| 5.1.3 | 碳气凝胶的制备工艺 | 105 |

| | | |
|------------|-------------------------------|------------|
| 5.1.4 | 影响碳气凝胶结构特性的因素 | 108 |
| 5.1.5 | 碳气凝胶的应用 | 109 |
| 5.2 | 碳气凝胶在超级电容器中的应用 | 110 |
| 5.2.1 | 不同因素对碳气凝胶电容性能的影响 | 111 |
| 5.2.2 | 碳气凝胶复合材料在超级电容器中的应用 | 118 |
| 5.2.3 | 球形碳气凝胶在超级电容器中的应用 | 122 |
| 5.3 | 本章小结 | 123 |
| | 参考文献 | 124 |
| 第6章 | 碳纳米管 | 127 |
| 6.1 | 碳纳米管概述 | 127 |
| 6.1.1 | 碳纳米管的结构 | 127 |
| 6.1.2 | 碳纳米管的性能 | 128 |
| 6.1.3 | 碳纳米管的制备方法 | 130 |
| 6.1.4 | 碳纳米管的纯化方法 | 133 |
| 6.1.5 | 碳纳米管的化学修饰 | 134 |
| 6.1.6 | 碳纳米管的应用 | 135 |
| 6.2 | 碳纳米管在超级电容器中的应用 | 136 |
| 6.2.1 | 单壁碳纳米管 | 137 |
| 6.2.2 | 多壁碳纳米管 | 138 |
| 6.2.3 | 有序碳纳米管阵列 | 139 |
| 6.2.4 | 导电基体上直接生长碳纳米管 | 140 |
| 6.3 | 碳纳米管复合材料在超级电容器中的应用 | 142 |
| 6.3.1 | 金属氧化物/碳纳米管复合材料 | 142 |
| 6.3.2 | 导电聚合物/碳纳米管复合材料 | 148 |
| 6.3.3 | 碳纳米管与导电聚合物和过渡金属氧化物的三元复合 | 154 |
| 6.4 | 不同因素对碳纳米管电容性能的影响 | 155 |
| 6.4.1 | 孔结构特征 | 155 |
| 6.4.2 | 改性处理方式 | 157 |
| 6.5 | 碳纳米管纤维在超级电容器中的应用 | 161 |
| 6.6 | 本章小结 | 162 |
| | 参考文献 | 162 |
| 第7章 | 介孔碳 | 169 |
| 7.1 | 介孔碳概述 | 169 |
| 7.1.1 | 介孔碳的合成方法 | 169 |
| 7.1.2 | 介孔碳的功能化 | 172 |

| | | |
|------------|------------------------|------------|
| 7.1.3 | 介孔碳材料的形貌控制 | 178 |
| 7.2 | 介孔碳在超级电容器中的应用 | 182 |
| 7.2.1 | 纯有序介孔碳材料 | 182 |
| 7.2.2 | 有序介孔碳与金属氧化物的复合材料 | 185 |
| 7.2.3 | 有序介孔碳与导电聚合物的复合材料 | 189 |
| 7.2.4 | 含杂原子的有序介孔碳材料 | 191 |
| 7.2.5 | 含多级孔道结构的有序介孔碳材料 | 193 |
| 7.3 | 本章小结 | 196 |
| | 参考文献 | 196 |
| 第8章 | 石墨 | 202 |
| 8.1 | 石墨概述 | 202 |
| 8.1.1 | 石墨的结构 | 202 |
| 8.1.2 | 石墨的性能与应用 | 202 |
| 8.2 | 石墨在超级电容器中的应用 | 203 |
| 8.2.1 | 单纯石墨材料 | 203 |
| 8.2.2 | 改性石墨电极 | 204 |
| 8.2.3 | 石墨基复合电极 | 204 |
| 8.2.4 | 膨胀石墨 | 206 |
| 8.2.5 | 氧化石墨 | 208 |
| 8.3 | 本章小结 | 209 |
| | 参考文献 | 209 |
| 第9章 | 石墨烯 | 211 |
| 9.1 | 石墨烯概述 | 211 |
| 9.1.1 | 石墨烯的结构 | 211 |
| 9.1.2 | 石墨烯的性能 | 213 |
| 9.1.3 | 石墨烯的制备方法 | 214 |
| 9.1.4 | 石墨烯的功能化 | 220 |
| 9.1.5 | 石墨烯的应用 | 222 |
| 9.2 | 石墨烯在超级电容器中的应用 | 224 |
| 9.2.1 | 单纯石墨烯材料 | 225 |
| 9.2.2 | 化学改性石墨烯 | 226 |
| 9.2.3 | 石墨烯复合材料 | 227 |
| 9.3 | 本章小结 | 233 |
| | 参考文献 | 234 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第 10 章 碳化物骨架碳 | 238 |
| 10.1 碳化物骨架碳概述..... | 238 |
| 10.1.1 碳化物骨架碳的结构 | 238 |
| 10.1.2 碳化物骨架碳的性质 | 239 |
| 10.1.3 碳化物骨架碳的制备方法 | 241 |
| 10.1.4 碳化物骨架碳的应用 | 242 |
| 10.2 碳化物骨架碳在超级电容器中的应用..... | 243 |
| 10.2.1 TiC 前驱体 | 244 |
| 10.2.2 SiC 前驱体 | 245 |
| 10.2.3 CaC ₂ 前驱体 | 245 |
| 10.2.4 Mo ₂ C 前驱体..... | 247 |
| 10.2.5 BC 前驱体..... | 247 |
| 10.3 本章小结..... | 248 |
| 参考文献..... | 248 |
| 第 11 章 纳米门炭 | 250 |
| 11.1 纳米门炭概述..... | 250 |
| 11.1.1 纳米门炭的结构与性能 | 250 |
| 11.1.2 纳米门炭的电活化 | 251 |
| 11.1.3 纳米门炭的电化学性能 | 251 |
| 11.1.4 纳米门炭的储能机理 | 253 |
| 11.2 纳米门炭在超级电容器中的应用..... | 254 |
| 11.3 本章小结..... | 258 |
| 参考文献..... | 259 |

第 1 章 超级电容器概述

随着科技和社会的迅速发展,对高性能电源的需求量越来越大。这些电源装置不仅要有高的比能量,而且还要有较高的比功率。传统静电电容器尽管有大的比功率,但其比能量较小,因此不能满足实际要求。同时,如今电动汽车等对电源功率的要求逐渐提高,而当今电池却不能达到其要求。在此背景下,超级电容器因为具有传统静电电容器和电池所不具有的优点而得到了广泛的关注。

1.1 超级电容器的定义及特点

超级电容器又称超大容量电容器、电化学电容器或双电层电容器 (Electric Double Layer Capacitors, EDLC),是一种介于电池与普通电容之间兼备二者特点的新型储能器件。常见的几种电源性能对比如图 1-1 所示。对电动汽车动力系统而言,当单独使用电池已无法满足需求时,可以联合使用高比功率的超级电容器和高比能量的电池,以满足动力需求。

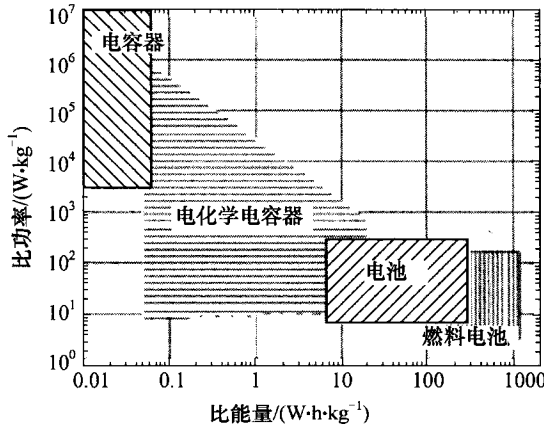


图 1-1 各种储能装置的比能量和比功率的关系^[1]

电容器不同于电池,在充放电时不发生化学反应,电能的储存或释放是通过静电场建立的物理过程来完成的,电极和电解液几乎不会老化,因此使用寿命长,并且可以实现快速充电和快速大电流放电。但原有的电容器的容量只能达到微法数

量级,能存储的能量极小,只能作为电子设备中的滤波、交流耦合器件、振荡电路元件等。而超级电容器储存电荷的能力比普通电容器高出近3个~4个数量级,这也是其被称为“超级”的理由。

超级电容器可以像传统电池一样储存能量,并具有普通电容器充放电速度快、效率高、对环境无污染、循环寿命长、使用温度范围宽、安全性高等特点。超级电容器、静电电容器和电池的性能比较如表1-1所列。

表1-1 超级电容器、静电电容器与电池的性能比较^[2]

| 性能 \ 电容器类型 | 超级电容器 | 静电电容器 | 电池 |
|-----------------------------------|------------------------|-----------|------------|
| 放电时间/s | $10^{-6} \sim 10^{-3}$ | 1~30 | 18~180 |
| 充电时间/s | $10^{-6} \sim 10^{-3}$ | 1~30 | 3600~18000 |
| 比能量/($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) | <0.1 | 1~10 | 20~100 |
| 比功率/($W \cdot kg^{-1}$) | >10000 | 1000~2000 | 50~200 |
| 循环效率/(%) | ≈ 1.0 | 0.9~0.95 | 0.7~0.85 |
| 循环寿命/次 | ∞ | >100,000 | 500~2000 |

经对比可以发现,超级电容器具有如下优点:

(1) 超高电容量(0.1F~6000F)。与钽、铝电解电容器相比较,超级电容器电容量大得多,比同体积电解电容器容量大2000倍~6000倍。

(2) 具有非常高的比功率。电容器的比功率可为电池的10倍~100倍,可达到10kW/kg左右。可以在短时间内放出几百安到几千安的电流。这个特点使得电容器非常适合用于短时间、高功率输出的场合。

(3) 充电速度快。电化学超级电容器充电是双电层充放电的物理过程或电极物质表面的快速、可逆的电化学过程,可采用大电流充电,能在几十秒至几分钟内完成充电过程,是真正意义上的快速充电。而蓄电池则需要数小时完成充电,即使采用快速充电也需几十分钟。

(4) 使用寿命长。超级电容器充放电过程中发生的电化学反应具有很好的可逆性,不易出现类似电池中活性物质的晶型转变、脱落、枝晶穿透隔膜等引起的寿命终止的现象,碳基电容器的理论循环寿命为无穷,实际可达10万次以上,比电池高10倍~100倍。

(5) 低温性能优越。超级电容器充放电过程中发生的电荷转移大部分都在电极活性物质表面进行,所以容量随温度的衰减非常小。电池在低温下容量衰减幅度却高达70%。

(6) 漏电电流极小。具有电压记忆功能,电压保持时间长。

(7) 放置时间长。超级电容器有更长的自身寿命和循环寿命,超过一定时间会自放电到低压,但仍能保持其容量,且能充电到原来的状态,即使几年不使用仍可保留原有的性能指标。

(8) 使用温度范围宽。电化学电容器可以在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +70^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内使用,而一般电池为 $-20^{\circ}\text{C} \sim +60^{\circ}\text{C}$ 。

(9) 免维护。由于电化学电容器的使用寿命可高达 10 万次,可以做到真正意义上的免维护,非常适合边远哨所、气象观测、灯塔等特殊应用的需要。

(10) 安全环保。由于电化学电容器中电极材料主要是碳材料,而电解液一般采用有机电解液,对环境不存在重金属污染等问题。

1.2 超级电容器的发展

随着微电子和集成电路的出现,需要更大容量的电容器作为这些元器件的备用电源。传统的电容器在某些应用方面已经凸现出其局限性,发展更大容量、更小体积、更轻的电容器势在必行。因此,对超级电容器的研究应运而生。1957 年,Becker 首先提出了可以将较小的电容器用作储能元件的专利,该元件具有接近电池的比能量^[3]。1968 年,美国标准石油公司(SOHIO)的 Boos 提出了利用高比表面积碳材料制作双电层电容器的专利^[4]。随后,该技术被转让给日本 NEC 公司,该公司从 20 世纪 70 年代末开始生产商标化的“Supercapacitor”。NEC 公司最初的产品主要使用活性炭电极,以水溶液为电解液,采用对称性设计,即两个电极采用同样的电极材料。几乎与此同时,日本松下公司设计了以活性炭为电极材料,以有机溶剂为电解质的“Goldcapacitor”。80 年代,日本 NEC 公司实现了产业化,推出了系列化产品,并占据世界双电层电容器市场,从而引起各国的广泛关注。超级电容器的详细发展史如表 1-2 所列。

表 1-2 超级电容器的发展史^[5]

| 时间 | 重要历史概况 |
|--------|--|
| 1957 年 | 美国通用电气公司的 Becker 提出了可以将较小的电容器用作储能器件,具有接近电池的比能量,使用的是多孔炭电极,并获得专利 |
| 1962 年 | 美国标准石油公司生产了一种工作电压为 6V 的以碳材料作为电极的电容器,技术转让给了日本 NEC 公司 |
| 1970 年 | 美国标准石油公司的 Boos 制备了一种非水电解液多孔炭电极电化学电容器,可充电到 3V |
| 1979 年 | 日本 NEC 公司开始一直生产超级电容器,并将其应用于电动汽车的电池启动系统,开始了电化学电容器的大规模商业应用 |

(续)

| 时间 | 重要历史概况 |
|--------|--|
| 1985 年 | 日本 NEC 公司首次实现产业化,推出了百法级的超级电容器产品 |
| 1990 年 | Giner 公司推出了 RuO ₂ /炭/镍的超级电容器 |
| 1991 年 | 日本 NEC 公司研制出了 1000F/5.5V、储能约 6kJ 的活性炭双电层电容器,单体器件的工作电压约为 0.9V,6 个单体器件串联组成一个 5.5V 的电容器 |
| 1999 年 | Conway 出版了专著《电化学超级电容器》 |

1.3 超级电容器的分类

根据不同的标准,超级电容器可分为不同种类,大致有如下几种分类方法:

(1) 按储能机理不同可分为:①双电层电容器,其电容的产生主要基于电极、电解液上电荷分离所产生的双电层电容;②电化学电容器,由贵金属和贵金属氧化物电极组成,其电容的产生是基于电活性离子在贵金属表面发生欠电位沉积,或在贵金属氧化物电极表面及体相中发生的氧化还原反应而产生的吸附电容,该类电容产生的机理不同于双电层电容,它伴随着电荷传递过程的发生,通常具有更大的比电容。

(2) 按所采用电极材料的不同可以分为碳电极电容器、贵金属氧化物电极电容器和导电聚合物电容器。

(3) 按其正负极构成与电极上发生反应不同可分为:①对称型电容器,两个电极的组成相同且电极反应相同,反应方向相反,如炭电极双电层电容器、贵金属氧化物电容器等;②非对称型电容器,两个电极的组成不相同或反应不同,由 n 型和 p 型掺杂的导电聚合物作电极的电容器,能表现出更高的比能量和比功率。

(4) 按所采用电介质的不同可分为水体系电介质电容器、有机体系电介质电容器和固体电介质电容器。

(5) 按电容量大小可分为小型、中型和大型电容器。三者容量上大致归类为 5 F 以下、5F ~ 200F、200F 以上。

1.4 超级电容器的结构

1.4.1 超级电容器的基本结构单元

目前,商业化生产的超级电容器种类很多,但大多基于双电层结构。其基本结构主要由电极、电解液、隔膜、集流体和外壳组成,如图 1-2 所示。其中外壳用于将超级电容器进行封装。

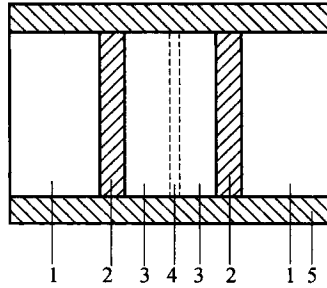


图 1-2 超级电容器的基本结构

1—集流体；2—电极；3—电解液；4—隔膜；5—外壳。

1. 电极

电极活性物质是电极材料中起关键作用的物质，主要是产生双电层，积累电荷。因此一般要求电极活性物质具有大的比表面积，不与电解液反应，有良好的导电性能。常见的有碳材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料等。

电极的设计原则：①电极稳定性高；②电极与电解液、集电极的相容性好；③内阻小；④比表面积大；⑤加工工艺简单；⑥原料来源广泛、价格低廉；⑦有利于环保。

超级电容器电极的制备工艺是：将活性电极材料、导电剂和黏结剂均匀混合，进行和浆处理，制成一定的形状；将制好的预成型品与集流体进行键合，在一定的压力下压制成型，真空干燥后即得到电极片。电极制备的工艺流程如图 1-3 所示。

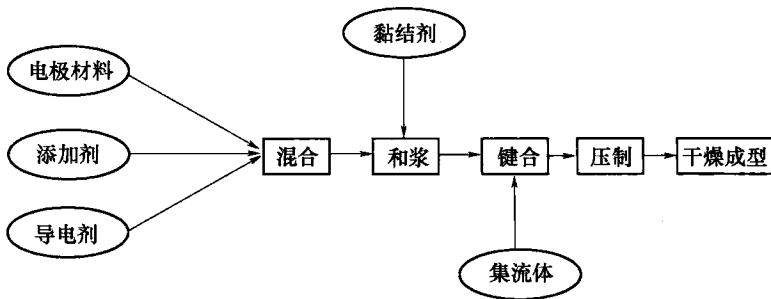


图 1-3 超级电容器电极制备工艺示意图

导电剂在电极中起着增强导电性的作用，减小电极内阻，促进电极的充放电过程，从而增大其容量。常见的导电剂有炭黑、乙炔黑和导电石墨等。

在制备电极过程中，为了增加电极的强度，提高其力学性能，防止循环过程中活性物质的脱落、变形，而在其中加入黏结剂。目前，研究较多的黏结剂包括聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 等。其中，CMC 分子极性大、弹性大、耐膨胀性差；PVDF 价格较高。

由于电极材料多为粉末材料,加入黏结剂后,在电极的制备过程中必须施加一定的压力便于成型。压力的大小对电极性能有重要的影响。当施加一定压力时,活性物质之间有较好的接触。同时也能改善电极物质与集流体的接触性能,降低接触电阻。如果压力太小,整个电极的力学性能较差,电极比较疏松,电极材料颗粒和颗粒之间内阻较大,电极材料和集流体之间的接触电阻大,也导致整个电极的比电容不高。

2. 电解液

电解液是超级电容器的重要组成部分之一,由溶剂、电解质和添加剂构成。电解液对超级电容器的性能有着重要的影响,如对离子传导有加速作用、对离子补充有离子源作用、对电极颗粒有粘结作用等。

电解液的设计原则:①电解质溶液中溶剂化阴离子的极化率高,以增大离子的介电常数,进而提高比电容,有利于形成高的电容量。②电导率高。超级电容器的内部阻抗中电解质溶液的电阻占的尽可能小,提高电容器大电流放电性能,而且,减少电解质溶液电阻对电容器温度特性的影响。③电解质具有较高的溶解度,电解质离子浓度至少应能满足电极形成电容的需求。④分解电压高。储存在电容器中的能量由公式 $E = 1/2 CV^2$ 给出,提高电压,电容器储存的能量显著提高。⑤电解质不与集流体发生化学反应。⑥使用温度范围宽,电容器的工作温度主要由电解质溶液的工作温度决定,电解质溶液至少要在 $-25^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内稳定工作。⑦纯度高,以减少漏电流。⑧浸润性好,以增加电极有效面积,进而提高比电容。

超级电容器的工作电解液包括水系电解液、有机电解液、固体电解液和胶体电解液。表 1-3 列出了超级电容器电解液的类型及其主要特点。

表 1-3 超级电容器电解液的类型及其主要特点^[6]

| 类别 | | 实例 | 优点 | 缺点 | |
|----|-----|------------|--|-------------------|-------------------|
| 液 | 水系 | 酸性 | 1 mol/L H ₂ SO ₄ /H ₂ O | 导率高 | 电化学稳定窗口窄 |
| | | 碱性 | 6 mol/L KOH/H ₂ O | | |
| | | 中性 | 2.8 mol/L LiClO ₄ /H ₂ O | | |
| 体 | 非水系 | 有机 | 1 mol/L Et ₄ NBF ₄ /PC | 电化学稳定窗口宽,工作温度范围宽 | 电导率低,介电常数低,溶剂安全性差 |
| | | 室温熔融盐 | EMITFSI | 电化学稳定窗口宽,安全性高 | 成本较高,室温下电导率欠佳 |
| 固 | 有机 | LITFSI/PEO | 无电解液泄漏,高比能量,可实现超薄形状 | 电极/电解质之间的接触较差,内阻高 | |