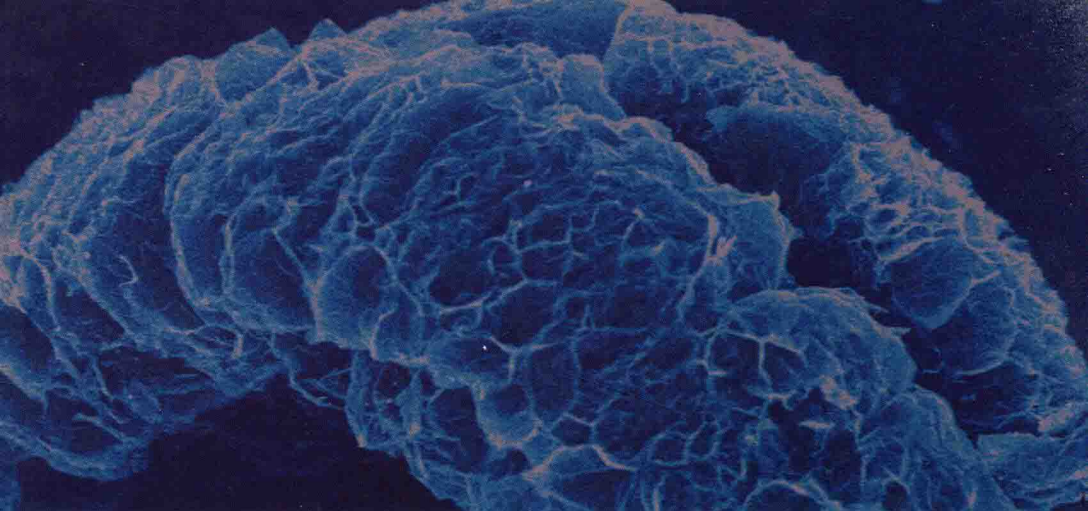
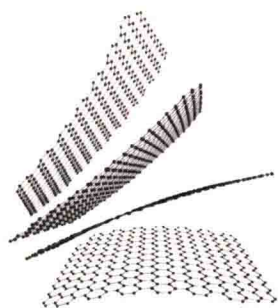




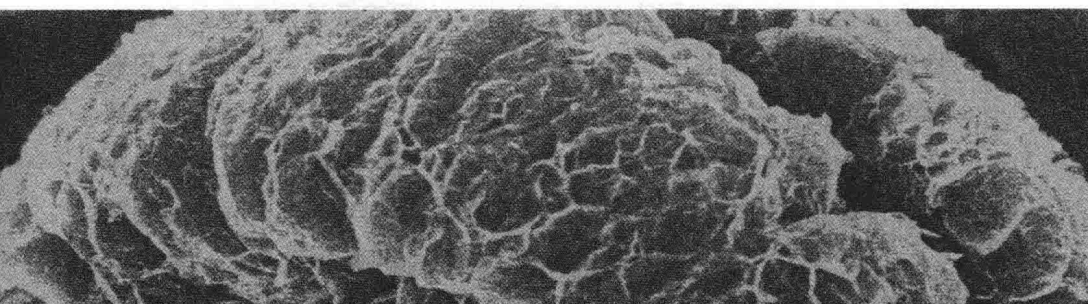
石墨层间复合材料制备 及电容特性研究

阚 侃 宋美慧 张伟君 张晓臣 著



 黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

石墨层间复合材料制备 及电容特性研究



阚 侃 宋美慧 张伟君 张晓臣 著

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨层间复合材料制备及电容特性研究 / 阚侃等
著. — 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2017.6
ISBN 978-7-5686-0101-6

I. ①石… II. ①阚… III. ①石墨—复合材料—材料
制备—研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 089642 号

石墨层间复合材料制备及电容特性研究
SHIMO CENGJIAN FUHE CAILIAO ZHIBEI JI DIANRONG TEXING YANJIU
阚 侃 宋美慧 张伟君 张晓臣 著

责任编辑 李 丽 肖嘉慧
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720×1000 1/16
印 张 13.75
字 数 185 千
版 次 2017 年 6 月第 1 版
印 次 2017 年 6 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5686-0101-6
定 价 41.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

超级电容器作为电化学能量储存装置具有重要研究意义。电极材料决定了超级电容器的各项性能和应用领域。因此,研究和开发新型高效的电极材料意义重大。本书基于对不同种类电极材料储能机理以及材料结构与电容特性关系的理解,在综述了超级电容器电极材料研究现状的基础上,以价格低廉、环境友好且易于加工的石墨和导电聚合物为研究重点,设计并合成了石墨层间复合材料,研究了所合成的复合材料的电容特性,实现了复合型的超级电容器用电极材料的功能导向设计、结构调控合成和电容特性的优化。

本书首先以膨胀石墨为碳骨架,采用插层辅助原位氧化聚合法分别合成了:类石墨烯/聚苯胺(PANI/EG),类石墨烯/聚吡咯(PPy/EG)和类石墨烯/聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEdot/EG)层间复合材料。通过对层间复合材料结构和形貌的表征探讨了形成机理,并进一步研究了EG和导电聚合物间的相互作用。通过调控复合材料的结构,优化复合材料的电容特性。

在本书出版之际,我要感谢我的博士生导师付宏刚教授。本书的研究内容是在导师付宏刚教授的悉心指导下完成的。从选题到研究方法的确立,以及撰写和修改无不渗透着付老师的心血。付老师对前沿科学的全面掌握、严谨务实的科研态度、学术创新的独到见解以及为人师表的学者风范都使我受益匪浅。其是我今后科研工作的楷模,值得我用一生去学习。本书是在国家国际科技合作专项项目(No. 2014DFR40480)和国家自然科学基金项目(No. 51401079)的资助下出版的。

本书的前言、第1章中的1.1节、第3章、第4章、参考文献及附录为阚侃著,1.3.2、1.3.3、1.4节和第2章为宋美慧著,1.2.1和1.2.2为张伟君著,第1.2.3至1.3.1为张晓臣著。

由于作者水平有限,本书中难免出现错误与不足之处,恳请各位同行专家和广大读者批评指正!

阚侃

2017年2月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 超级电容器概述	1
1.2 超级电容器电极材料	16
1.3 碳基导电聚合物复合电极材料	48
1.4 研究思路	78
第 2 章 类石墨烯/聚苯胺层间复合材料制备 及电容特性研究	80
2.1 引言	80
2.2 实验部分	82
2.3 结果与讨论	82
2.4 本章小结	112
第 3 章 类石墨烯/聚吡咯层间复合材料制备 及电容特性研究	114
3.1 引言	114
3.2 实验部分	115
3.3 结果与讨论	116
3.4 本章小结	143

第 4 章 类石墨烯/聚 3,4 - 乙撑二氧噻吩层间复合

材料制备及电容特性研究	145
4.1 引言	145
4.2 实验部分	146
4.3 结果与讨论	147
4.4 本章小结	181
参考文献	182
附 录	203
附录 I 试剂及来源	205
附录 II 实验仪器及设备	206
附录 III 材料表征方法及测试条件	207
附录 IV 电容特性测试方法及条件	209

第1章 概述

进入21世纪以来,人类对化石类能源的依赖程度逐年升高。然而,化石类能源过度的使用,对环境所带来的污染问题始终困扰着我们。而且,有限的化石类能源终将枯竭,届时人们将无法维持整个社会的正常运转。因此,无污染的可再生能源成为新能源开发的热点。但这些新能源取自大自然,具有不稳定的缺陷。这也对能量的转换和存储提出了更高的要求。因此,研发具有能量运输和储存能力强,且循环性能优良的能量储存设备势在必行。

随着互联网技术的飞速发展,人们对电子产品的依赖性逐年增强,对电子产品的形状和大小也提出了更高的要求。作为电子产品电能来源的能量储存装置也面临着重大的技术挑战。超级电容器作为一种新型能量储存装置,不仅具有充电时间短、比容量大、功率密度高、使用温度范围宽和循环寿命长等优势,而且还可以满足微型化、柔性化和集成化等特殊要求。^[1-3]其可以被广泛应用于新能源、消费电子产品、交通运输、国防科技和航空航天等诸多领域。因此,针对超级电容器的研究和开发在储能装置研究领域具有重要地位。

1.1 超级电容器概述

1.1.1 超级电容器简介

超级电容器(Supercapacitor)属于一种基于电极/电解液界面电化

学过程的储能装置,又称为电化学电容器(Electrochemical Capacitor)。作为一种新型能量储存装置,超级电容器具有以下优点^[4-6]:

(1) 超级电容器具有超高的能量密度和功率密度

超级电容器结合了传统电容器高功率密度和传统电池高能量密度的优势。能量密度可达到普通电容器的数十倍;功率密度可达10 kW/kg。

(2) 超级电容器的充电时间很短,而且充电效率高

其可以实现短时间内的低功率输出,应用在需要快速且高功率输出电能的领域。

(3) 超级电容器使用寿命很长

超级电容器在充放电过程中发生的反应具有较高的循环可逆性,因此循环充放电次数可达到数十万次。

(4) 超级电容器的使用温度范围较宽

超级电容器在充放电过程中的比容量随温度衰减非常少,适用的温度范围可达-40~80℃。在低温下的性能远远好于锂离子电池。

(5) 超级电容器的自身寿命很长

虽然超级电容器在长时间放置时,会自放电到低压,但经过充电后可以迅速恢复原来状态。超级电容器电极材料在其电解液中非常稳定,因此自身的使用寿命很长,性能稳定。

(6) 超级电容器的安全性高,对环境无污染

超级电容器所使用的电极材料和电解液相对稳定,操作安全性高,对环境没有污染。

在实际应用中,超级电容器由于具有以上优点而填补了传统电容器和电池应用领域中的空白,显示出了其强大的生命力。如图1-1所示,针对不同应用领域需求的超级电容器产品已经问世,并逐渐占领能量储存装置市场。这些不同种类的超级电容器已经被应用到太阳能与风力发电、混合动力汽车、轨道交通和国防军事等诸多领域中(图1-2)。

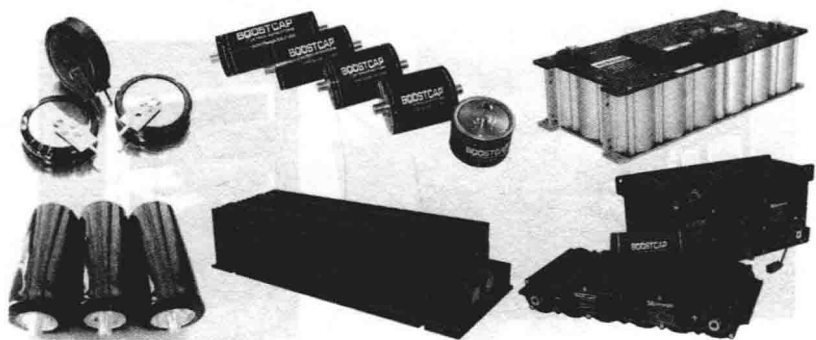
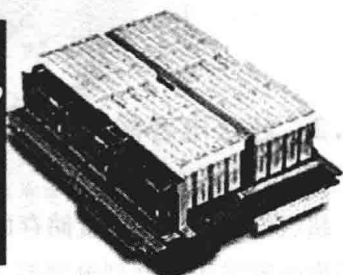
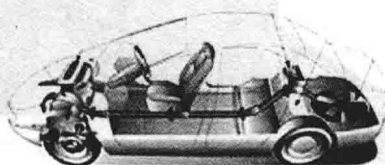


图 1-1 不同种类的超级电容器产品



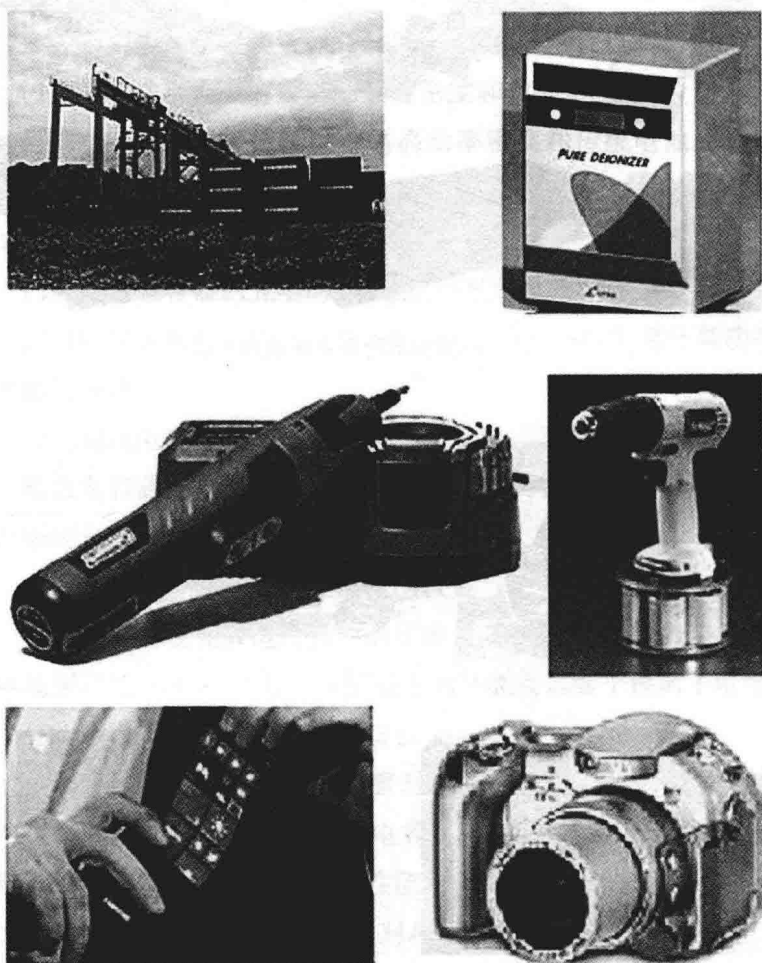


图 1-2 超级电容器产品应用

1.1.2 超级电容器工作原理

超级电容器按照能量储存的原理可以划分为:双电层电容器、法拉第准电容器和混合型电容器 3 种。不同类型超级电容器的结构示意图如图 1-3 所示。^[7]下面分别对不同类型超级电容器的工作原理进行介绍。

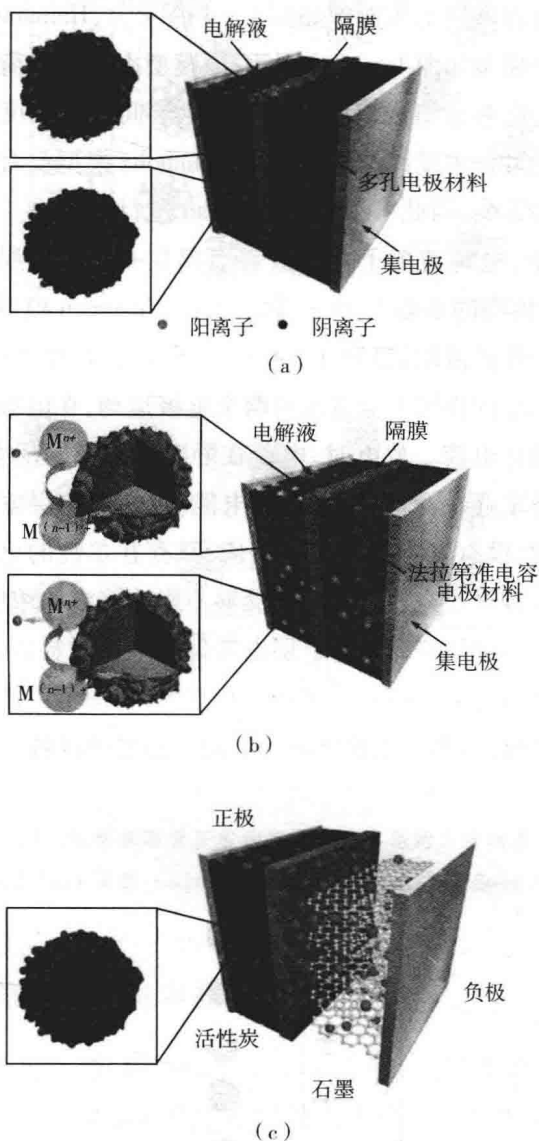


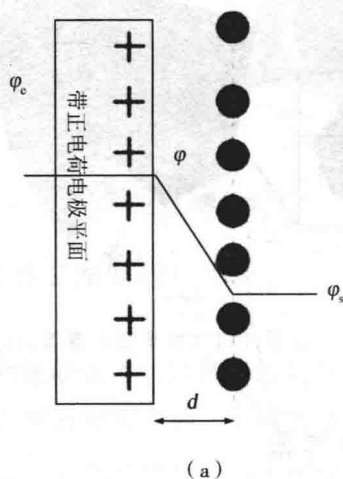
图 1-3 (a) 双电层电容器, (b) 法拉第准电容器, (c) 混合型电容器^[8]

1.1.2.1 双电层电容器

双电层电容器(Electric double-layer capacitor), 主要是通过用电

极与电解液的界面形成双电层实现能量的储存的。

双电层电容器的工作原理如图 1-4 所示^[8], Helmholtz 最早提出的双电层理论模型如图 1-4(a) 所示, 该模型由带正电荷的金属电极和带负电荷的电解液组成双电层。两个电层间原子尺度的距离在电容器的充放电过程中发挥作用。由于 Helmholtz 模型没有包括电压对比电容大小的影响, 因此 Gouy 和 Chapman 进行了改进。他们认为在电压的作用下, 电解液离子在电极表面存在一个扩散层, 见图 1-4(b)。在上述模型的基础上, Stern 将 Gouy - Chapman 模型中的扩散层分成了紧密层和扩散层, 见图 1-4(c)。双电层电容器充电时, 电解液离子在外电压的作用下会迅速向两个电极运动, 在电极表面形成紧密的双电层储存电荷。放电时, 电荷在静电吸引下向反方向运动, 使双电层结构稳定存在, 产生电流释放电能。^[9] 在双电层电容器的整个充放电过程中, 没有发生任何化学反应, 只存在单纯的电荷迁移。这使得双电层电容器在充放电过程中能够不影响溶液的浓度, 理论上可以有无限的循环使用寿命。双电层电容器的电极材料以碳材料为主。有较大比表面积的多孔碳具有很高的孔隙率, 因而可以产生较高的双电层电容, 其已成为商业化超级电容器的主要电极材料。



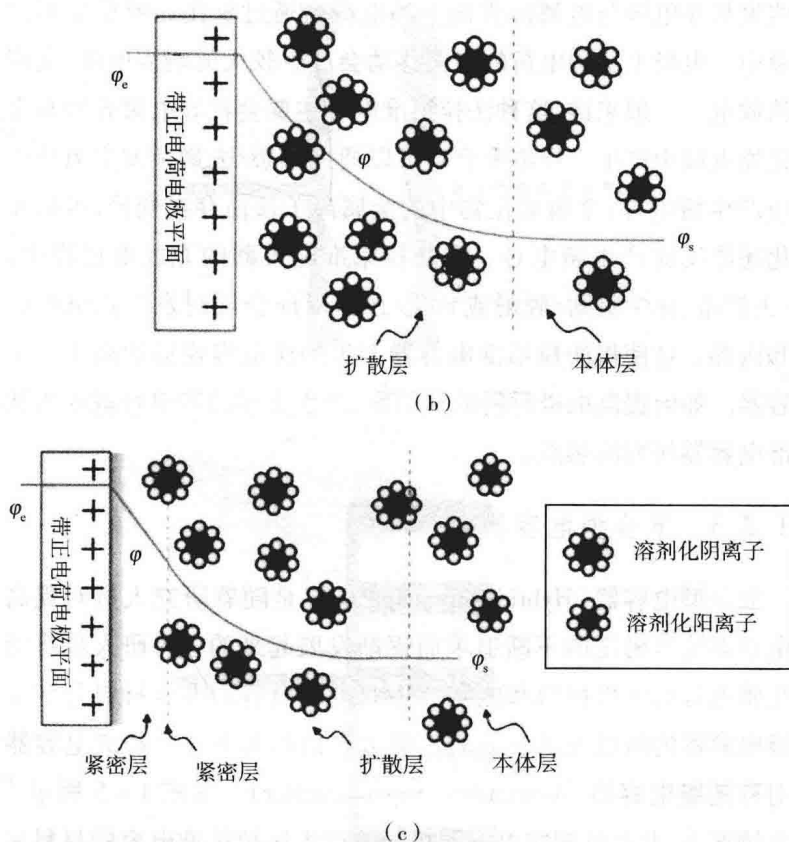


图 1-4 电极表面带正电的双电层电容器的 3 种物理模型

(a) Helmholtz 模型, (b) Gouy - Chapman 模型, (c) Stern 模型^[8]

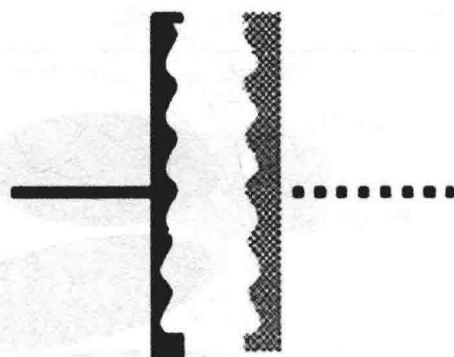
1.1.2.2 法拉第准电容器

法拉第准电容器 (Pseudo-capacitor) 又称为赝电容器, 是由电极材料的活性物质与电解液离子之间发生快速可逆的掺杂/去掺杂、化学吸附/脱附或氧化/还原反应产生法拉第准电容来实现能量储存的。^[10,11] 如图 1-3(b) 所示, 法拉第准电容器的充放电过程为: 在充电时, 电解液中的离子迁移到电极材料表面, 并沿着电极材料的孔道渗入到电极内部, 与电极材料表面和内部的活性物质均发生氧化还原反应, 产生大量的正负电荷聚集在电极与电解液的界面上。在放电时,

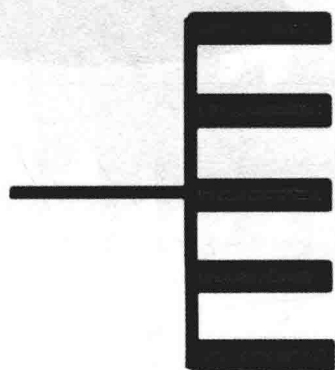
这些聚集在电极与电解液界面上的电荷会通过氧化还原反应回到电解液中。电极上这种电荷的定向移动会产生较大的响应电流,实现电极的放电。一般来讲,这种法拉第准电容主要会在导电聚合物和金属氧化物电极中产生。导电聚合物可以通过掺杂/去掺杂发生氧化还原反应产生赝电容;金属氧化物中的金属离子往往存在变价,可以发生氧化还原反应产生赝电容。在法拉第准电容器的充放电过程中,掺杂/去掺杂、化学吸附/脱附或氧化/还原反应会同时发生在电极的表面和内部。这使得法拉第准电容器产生的比电容要远远高于双电层电容器。如何提高电极材料的利用率,产生更多的赝电容就成为法拉第准电容器研究的热点。

1.1.2.3 混合型电容器

混合型电容器(Hybrid Supercapacitor)是随着研究人员对提高超级电容器能量密度的不断追求而逐渐发展起来的。科研人员将能够产生赝电容的电极材料和能够产生双电层电容的电极材料分别作为超级电容器的两电极组装成的超级电容器称为非对称超级电容器或不对称超级电容器(Asymmetric Supercapacitor)。如图1-5所示^[12],通常情况下,非对称超级电容器将能够产生法拉第准电容的材料用作正极,将能够产生双电层电容的电极材料用作负极。在充放电过程中,两个电极能够同时发挥各自的优势,在赝电容和双电层电容的有效结合下,非对称超级电容器可以产生两种电容器叠加的能量密度。^[13]在非对称超级电容器表现出较高能量密度的基础上,科研人员将超级电容器与其他种类储能装置结合起来,组装成了混合型电容器。^[14]如图1-6所示^[15],这种混合型电容器可以获得不同储能装置叠加的电位窗口和能量密度。



静电力
(a)



氧化还原反应
(b)



(c)

图 1-5 非对称超级电容器的示意图

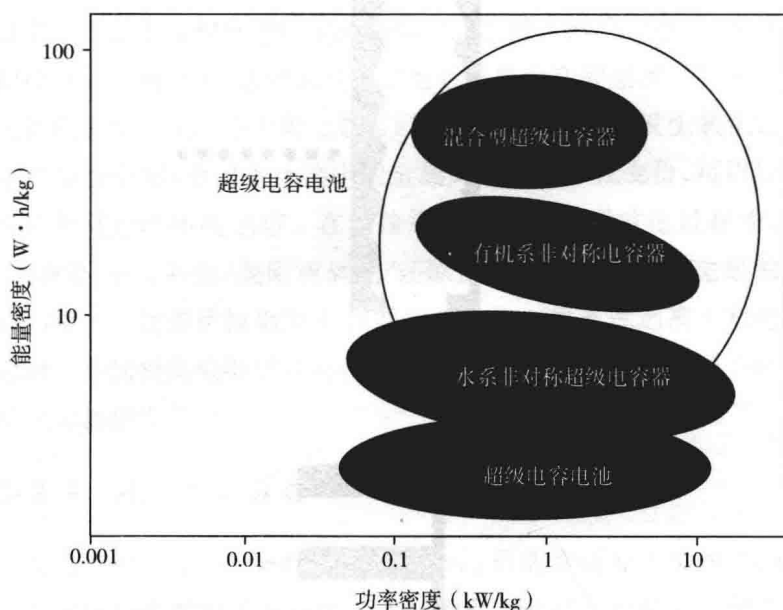


图 1-6 超级电容器、水系和有机系非对称超级电容器及杂化电极材料组装的混合器件的能量比较示意图

1.1.3 超级电容器结构特点

超级电容器的结构如图 1-7 所示^[7],三电极超级电容器一般用来测试电极材料的电容特性。在应用时,按照实际需要,超级电容器可以被制作成对称超级电容器、纤维超级电容器、柔性超级电容器或微型超级电容器。无论是何种超级电容器,都是由其电极材料、电解液、集电极、隔膜、电极柱以及壳体组成的。^[16]电极材料和电解液是超级电容器的主要组成部分,决定了超级电容器的各项性能。