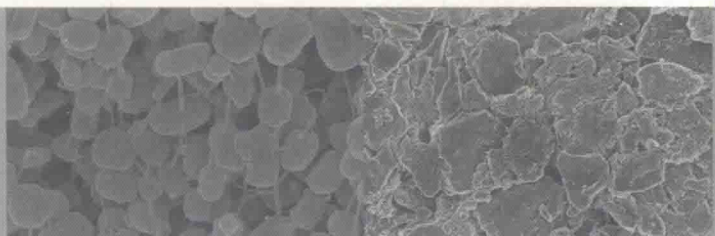




动力型双电层电容器 ——原理、制造及应用

■ 阮殿波 著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

动力型双电层电容器 ——原理、制造及应用

阮殿波 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者十多年来在超级电容器研究、应用领域部分工作的成果总结。全书系统全面地介绍了动力型双电层电容器的原理、原材料、制造工艺、测试评价、系统集成等方面内容,对如何改进电极材料、电解液、隔膜、集流体以及整个储能系统进行了详尽阐述,并对动力型双电层电容器的市场应用以及未来超级电容器的发展方向进行了预测。书中给出了许多具有代表性的实际案例,以期更好地解决实际问题。

本书可供材料、化学、新能源等领域从事研究、制造与应用工作的科学技术人员参考,也可供高等院校相关专业的师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

动力型双电层电容器:原理、制造及应用 / 阮殿波著. —北京:科学出版社, 2018.7

ISBN 978-7-03-056628-7

I. ①动… II. ①阮… III. ①双电层电容器 IV. ①TM53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 035054 号

责任编辑:裴育 纪四稳 / 责任校对:张小霞

责任印制:师艳茹 / 封面设计:蓝正

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中华美凯印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年7月第一版 开本:720×1000 1/16

2018年7月第一次印刷 印张:16 1/2

字数:333 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序 言

国际著名电化学家 B. E. Conway 编著的 *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Application* 一书于 1999 年问世, 引起了世界范围内研究超级电容器的热潮。超级电容器作为新型储能器件, 兼备普通电容器高功率和电池高能量的优点, 具有百万次充放电循环寿命, 因此成为储能科学界研究的重点之一。但是, 就当前的产业化技术而言, 超级电容器的能量密度一般在 $5\text{W}\cdot\text{h/kg}$ 左右, 致使其大规模的市场应用受到极大的限制。因此, 研制更高能量密度的超级电容器势在必行; 同时, 打破国外的技术垄断也至关重要。

阮殿波博士于 20 世纪末开始研究超级电容器的材料、工艺及工程应用, 是最早研制大容量超级电容器单体(双电层电容器)及其模组系统的学者之一。经过长达 15 年的研究, 将超级电容器单体容量从 1F 提高到 9500F , 能量密度达到 $7.29\text{W}\cdot\text{h/kg}$, 全球首创性地将其作为主驱动电源应用于储能式有轨电车和无轨电车上, 开创了高容量、高功率型超级电容器研发、制造以及新型应用的先河。以阮殿波博士为第一完成人申报的“纯电动公共交通工具高安全性牵引储能动力电源的研究”项目荣获 2016 年中国产学研合作创新成果奖一等奖。为了推进行业的发展, 阮殿波博士将多年的心血和科技成果转化为《动力型双电层电容器——原理、制造及应用》一书。

该书对动力型双电层电容器的原理、原材料、制造工艺、测试评价、系统集成、市场应用以及未来超级电容器的发展方向进行了兼具深度和广度的精辟阐述, 对于我国超级电容器整体的发展具有重要的指导作用, 也必将推动超级电容器这一新能源行业的快速发展。

杨裕生

2017 年 5 月于中国人民解放军防化研究院

前 言

近年来,能源与环境污染问题日益严峻,超级电容器作为一种新型超高能量转换效率的储能器件受到了广泛的关注,并迅速发展起来。主要原因在于其自身显著的电化学性能:相较于传统电容器,其具有更高的能量密度;相较于充电电池,其具有更高的功率密度和超长的循环寿命。因此,超级电容器的应用领域不断扩展,从传统的消费类电子产品、风力发电、混合动力汽车到最新应用的油田机械、智能电网及储能式公共交通工具等。其中双电层电容器因其卓越的电化学性能在超级电容器家族中占有重要的地位。目前,双电层电容器虽已大规模商业化使用,但限制其更大扩展的因素依然有很多,尤其是在提高能量密度方面,这就需要对双电层电容器的原理、制造工艺与工程技术有更加清晰的认识与研究。

目前,各热点的电化学应用领域均有大量的相关著作,而关于超级电容器,尤其是动力型双电层电容器的制造工艺与工程技术方面的论述却很少。鉴于中国中车开发了兼具高能量密度与高功率密度的动力型双电层电容器,并将其作为主驱动电源实现了储能式现代有轨电车和超快充超级电容纯电动车商业化载客运营,所以撰写本书的目的是让该领域的工作者更为系统全面地了解动力型双电层电容器的原理、制造以及应用技术。书中不仅对双电层电容器的性能及工作原理进行介绍,而且对如何改进电极材料、电解液、隔膜、集流体以及整个储能系统进行详尽阐述。另外,为了使读者更好地解决实际问题,书中还给出许多具有代表性的实际案例。真诚地希望本书对超级电容器研究和应用领域的工作者有所裨益。

在本书撰写过程中,宁波中车新能源科技有限公司超级电容研究所、储能系统研究所的部分成员做了大量的文献收集、数据整理、图表绘制等工作,在此向他们表示衷心的感谢。

由于双电层电容器涉及学科层面较广,加之目前处于多种技术交叉研究,数据更新较快,同时限于作者的知识、能力,书中难免存在疏漏与不足,敬请同行与读者批评指正。

作 者

2017年4月于宁波

目 录

序言

前言

第 1 章 电化学电容器原理	1
1.1 电化学储能原理和应用	1
1.1.1 电化学定义及研究内容	1
1.1.2 电化学发展简史	1
1.1.3 电化学储能的原理	3
1.1.4 电化学储能的应用	6
1.2 电容器的基础知识	7
1.2.1 电容器的发展史	7
1.2.2 不同种类的电容器	10
1.2.3 不同种类电容器的区别	12
1.3 电化学电容器	18
1.3.1 电化学电容器的发展史	18
1.3.2 电化学电容器的结构和工作机制	21
1.3.3 电化学电容器的分类	28
1.3.4 电化学电容器的产业现状	31
1.3.5 电化学电容器与其他储能器件的鉴别	34
参考文献	36
第 2 章 动力型双电层电容器用原材料及特性	40
2.1 双电层电容器用炭电极材料	40
2.1.1 活性炭	40
2.1.2 介孔炭	49
2.1.3 炭气凝胶	50
2.1.4 碳纳米管	52
2.1.5 石墨烯	54
2.1.6 各种超级电容器炭材料的对比	56
2.2 双电层电容器用电解液	56
2.2.1 水溶液系	57

2.2.2	有机电解液系	60
2.2.3	离子液体	67
2.2.4	电解液的制备与检测方法	67
2.2.5	电解液发展方向	69
2.3	双电层电容器用隔膜	70
2.4	双电层电容器用集流体	74
2.5	双电层电容器用黏结剂	78
	参考文献	83
第3章	动力型双电层电容器的制造工艺及评价测试方法	92
3.1	动力型双电层电容器的制造工艺技术概述	92
3.2	动力型双电层电容器的工艺制备流程	93
3.3	动力型双电层电容器的电极制备	95
3.3.1	湿法电极制备工艺	95
3.3.2	干法电极制备工艺	98
3.4	动力型双电层电容器单体组装工艺	100
3.4.1	圆柱型单体	100
3.4.2	方型单体	102
3.5	关键工艺技术研究	104
3.5.1	电极平衡技术研究	104
3.5.2	电解液注入量的影响	105
3.5.3	漏电流工艺控制	106
3.5.4	单体安全性结构研究	107
3.6	水分与湿度管理	111
3.6.1	水分的影响	111
3.6.2	干燥除水	112
3.6.3	干燥房与手套箱	113
3.7	动力型双电层电容器的特性评价及测试方法	114
3.7.1	电压特性	114
3.7.2	电容量	116
3.7.3	内阻	120
3.7.4	额定电流与短路电流	121
3.7.5	能量密度与功率密度	122
3.7.6	自放电	123
3.7.7	长期使用寿命	125

3.7.8 工作温度	127
3.7.9 存储性能	128
参考文献	129
第 4 章 双电层电容器系统集成技术	132
4.1 双电层电容器建模	132
4.1.1 理想的等效电路模型	132
4.1.2 一阶 RC 串联的电路模型	132
4.1.3 改进的串联 RC 电路模型	133
4.1.4 多分支模型	133
4.2 双电层电容器系统	134
4.2.1 串联组态	134
4.2.2 并联组态	135
4.2.3 先串后并组态	135
4.2.4 先并后串组态	136
4.2.5 混合串并联使用	138
4.2.6 电容器与电池混合组态	138
4.3 双电层电容器系统的电压控制	140
4.3.1 电容器间电压不平衡的原因	140
4.3.2 电压均衡控制技术	141
4.3.3 耗能型均衡方案	141
4.3.4 节能型均衡方案	142
4.4 双电层电容器系统的热管理	147
4.4.1 双电层电容器的温度影响因素	147
4.4.2 双电层电容器的热管理	148
4.5 双电层电容器的管理系统	149
4.6 双电层电容器的失效实验	150
4.6.1 过压	150
4.6.2 过流	152
4.6.3 断路	153
4.6.4 短路	155
参考文献	156
第 5 章 双电层电容器的市场应用	157
5.1 主要生产商	157
5.1.1 国外超级电容器主要生产商	157

5.1.2 国内超级电容器主要生产商	159
5.2 在可再生能源领域的应用	161
5.2.1 在风力发电方面的应用	161
5.2.2 在光伏发电方面的应用	162
5.3 在工业领域的应用	164
5.3.1 在起重机等设备方面的应用	164
5.3.2 在石油机械方面的应用	165
5.3.3 在动力 UPS 方面的应用	166
5.3.4 在微电网储能方面的应用	167
5.4 在交通领域的应用	168
5.4.1 在再生制动系统方面的应用	168
5.4.2 在城轨车辆动力电源方面的应用	171
5.4.3 在车辆低温启动等方面的应用	173
5.4.4 在其他特殊车辆方面的应用	173
5.5 行业发展展望	175
5.5.1 双电层电容器发展趋势	175
5.5.2 双电层电容器市场分布趋势	175
5.5.3 双电层电容器在新能源汽车领域的应用趋势	175
5.5.4 市场规模发展预测	175
参考文献	177
第 6 章 超级电容器发展中的新体系	180
6.1 提高超级电容器能量密度的思路	180
6.2 双电层电容器发展中的新体系: 石墨烯超级电容器	181
6.2.1 石墨烯导电与储能添加剂超级电容器	181
6.2.2 石墨烯超级电容器	183
6.2.3 石墨烯基复合超级电容器技术	190
6.3 双电层电容器与锂离子电池复合的新体系	192
6.3.1 锂离子电容器体系	193
6.3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AC}$ 体系混合电容器	201
6.3.3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}+\text{AC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4+\text{AC}$ 体系电池电容	207
6.3.4 石墨类/磷酸盐系+AC 体系电池电容	217
6.3.5 三元材料体系电池电容	224
6.3.6 混合超级电容器的应用	231
参考文献	232

第 7 章 国内外双电层电容器相关标准	245
7.1 国外有关双电层电容器的标准	245
7.2 国内有关双电层电容器的标准	247
7.3 标准的发展	250
参考文献	251

第1章 电化学电容器原理

1.1 电化学储能原理和应用

自然科学的每一个学科均是根据对某一特定领域中的研究对象所具有的特殊矛盾性来划分的。传统化学在研究化学变化中涉及电子转移的氧化还原反应时，主要讨论化学能与热能的相互转化而基本不涉及电能。如果进行的氧化还原反应消耗外部电能或直接对外提供电能则称为电化学反应^[1]，是电化学研究的对象。电化学反应过程可以通过调节外部电压或电流的方式控制反应速度。随着科学技术的进步与发展，电化学已逐渐发展成为一门独立学科。

1.1.1 电化学定义及研究内容

电化学是研究电能与化学能之间相互转化以及转化过程中相关现象的科学。能够使电能和化学能相互转化的装置称为化学电池：其中能使化学能自发地转变为电能的装置称为原电池；能将电能转变为化学能的装置称为电解池^[2]。电化学反应不同于一般的化学反应，一般的化学反应在化学物质之间进行，而电化学中的电解池和原电池是电极与溶液中的化学物质进行反应的，这是电化学反应的特征。

电化学主要研究电子导体-离子导体、离子导体-离子导体的界面现象结构和化学过程，以及与此相关的现象和过程^[3]。详细内容包括两个方面：一方面是电解质学，研究离子的传输特性、电解质的导电性质以及参与反应的离子的平衡性质，其中电解质溶液的物理化学研究称为电解质溶液理论；另一方面是电极学，包括电子导体-离子导体界面（通常是指电极界面）和离子导体-离子导体界面（二者常称为电化学界面）的平衡性质和非平衡性质（分别称为电化学热力学和电化学动力学）^[4]。当代电化学十分重视研究电化学界面结构、界面上的电化学行为和动力学。

1.1.2 电化学发展简史

电化学是随着生产力的不断进步而渐渐发展起来的，而电能与化学能之间的关系早就被人类认识^[5]。德国考古学家 Wilhelm König 早在 1932 年就发现巴格达电池，意大利的解剖学家 Luigi Galvani（1737~1798 年）在解剖青蛙时发现了动

物电, 这个现象被物理学家 Alessandro Count Volta (1745~1827 年) 证实, 1799 年他把铜片和锌片叠在一起, 中间用浸润了 H_2SO_4 的毛呢隔开, 这个结构构成了 Volta 电堆 (图 1-1), 这就是第一个化学电源, 称为 Galvani (伽伐尼) 电池^[6]。

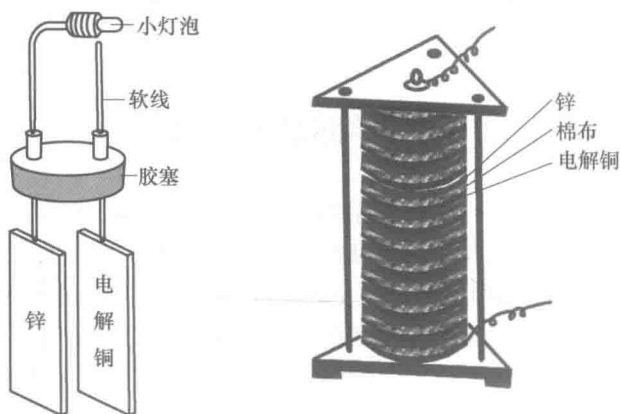


图 1-1 Volta 电堆^[6]

此后, 随着资本主义生产力的发展, 人们加大了电学研究规模。利用 Volta 电堆, 人们有了进一步的研究发现。对于电流通过导体时的现象, 物理学家 Georg Simon Ohm 于 1826 年从物理学方向研究得出欧姆定律, 科学家 Michael Faraday 于 1833 年从化学方向研究电流与化学反应的关系得到法拉第定律。这些工作进展到多学科、多领域的研究, 同时积累了大量的实践经验和科学实验知识, 为当今的医学电子学、分子电子学及有机电化学等奠定了良好的基础^[7-9]。1879 年以后科学家开始研究电极界面, 其中 Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821~1894 年) 提出了 Helmholtz 双电层概念, 为双电层电容器 (electric-double-layer capacitor, EDLC) 奠定了理论基础。1889 年, Nernst 提出对于任何电池反应 $aA + bB = cC + dD$ 都具有如下关系:

$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1-1)$$

式中, φ^θ 表示标准电极电势; R 表示气体常数, $8.31441 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 表示温度; n 表示电极反应中电子转移数; F 表示法拉第常数, $96.487 \text{ kJ}/(\text{V} \cdot \text{mol})$ 。

式 (1-2) 为 Tafel 在 1905 年提出的经验公式, 其数学表达式为

$$\eta = a + b \lg I \quad (1-2)$$

式中, 过电位 η 和电流密度 I 均取绝对值。 a 和 b 为两个常数, a 表示电流密度为单位数值 ($1 \text{ A}/\text{cm}^2$) 时的过电位, 它的大小和电极材料的性质、溶液组成、电极表面状态及温度等因素有关, a 值的不同代表不同电极体系中进行电子转移步骤的难易

程度； b 值的大小与温度有关，在常温下大多数金属的 b 值在 0.12V 左右^[10]。

1935 年，Jaroslav Heyrovský (1890~1967 年) 和 Dionýz Ilkovič 推导出了扩散电流 Heyrovský-Ilkovič 方程。自此以后，国际上对电化学有了很深的认识，进而在传质过程动力学、表面转化步骤及复杂电极过程动力学等理论方面和实验技术方面都有了突破性的进展^[11-13]，致使电化学科学也日渐成熟。同时，电化学的发展为能量的存储和转换、环境检测和变化、腐蚀和防腐蚀等边缘学科领域的研究打开了全新的局面。近年来，在固体物理和量子力学发展的基础上，科学家将量子力学引入电化学领域，使电化学理论有了更深层次的发展，逐渐形成了量子电化学这个新分支。

总之，电化学是不同领域专家通力协作研究开创的多领域跨学科科学。电化学应该是研究电作用和化学作用相互关系的化学分支，是包括控制离子、电子、量子、导体、半导体、介电体间的界面及本体溶液中荷电粒子的存在和移动的科学技术。

1.1.3 电化学储能的原理

电极是与电解质溶液或电解质接触的电子导体或半导体，为多相体系，电化学过程借助电极实现电能的输入或输出，是电化学反应的场所。在电极上发生的反应分为两种过程类型，一种是电荷（如电子）在电极/溶液界面上转移，这种电荷转移引起氧化反应或还原反应，由于这些化学反应的量与所通过的电量成正比，遵守法拉第定律，所以称为法拉第过程；另一种是在某些条件下，在一定的电极/溶液界面，没有发生电荷转移，而是只有吸附和脱附这样类似的过程，电极/溶液界面的结构在反应过程中发生改变，这种过程称为非法拉第过程^[14, 15]。

1. 非法拉第过程

电极反应是一种包含电子的单相或自一种表面（一般为电子导体或半导体）转移的复相化学过程。假设当电极反应时无论外部电源施加怎样的电势，均无电荷穿过电极/溶液界面，则这种电极称为理想化电极^[16]。实际上，没有真正的电极能在溶液中表现为理想化电极，只可能在一定电势范围内无限接近理想化电极。

对于理想化电极，虽然电荷并不通过界面，但电势、电极面积和溶液组成改变时，外部电流可以流动，而电极/溶液界面的这种行为就类似于电容器。电容器是由介电材料隔开的两个金属薄片组成的电路元件。对于不同材料制成的电容器，其电容特性也有所不同，其电容行为遵守如下公式：

$$C = Q/U \quad (1-3)$$

式中， Q 表示电容器上存储的电量，单位为库仑 (C)； U 表示施加给电容器的电压，单位为伏特 (V)； C 表示电容器的电容量，单位为法拉 (F)。当给电容器施

加一定的电势时, 电荷将聚集在两个金属极板上, 直到电量 Q 满足式 (1-3)。

对于理想化的电极/溶液界面, 在一定的电势下, 电极表面所带电荷 q^M 与溶液中所带电荷 q^S 总有 $q^M = -q^S$ 的关系成立, 因此电极/溶液界面上的荷电物质和偶极子可以定向地排列在界面两侧, 称为双电层^[17]。

最简单的双电层就像平板电容器的两个极板, 达到平衡时, 一个极板 (如金属) 上带过剩正电荷, 另一个极板 (如溶液) 上带负电荷, 两个电极板 (双电层) 之间的距离为 d 。这种双电层称为紧密双电层, 如图 1-2 所示。

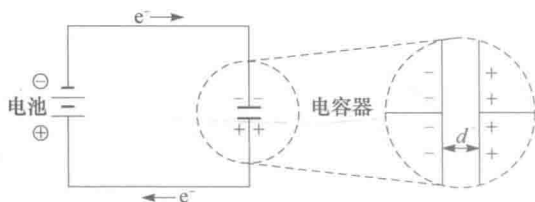


图 1-2 电容器充电^[17]

根据静电学理论, 紧密双电层的电场强度、电势和电容表示为

$$\text{电场强度: } E = 4\pi q / \varepsilon \quad (1-4)$$

$$\text{电势: } \varphi = 4\pi d q / \varepsilon \quad (1-5)$$

$$\text{电容: } C = \varepsilon / (4\pi d) \quad (1-6)$$

式中, d 表示双电层厚度; ε 表示介电常数; q 表示电荷密度; C 表示电容; φ 表示电势; E 表示电场强度。

实际上, 因为热运动, 只有一部分水合离子比较紧密地附着在电极表面上, 而另一部分水合离子则扩散地分布到本体溶液中, 这类似于德拜-休克尔离子氛模型, 这种现象被普遍认为是形成了扩散双电层, 其中紧密地附着在电极表面上的部分称为紧密层, 而另一部分称为扩散层。

在非法拉第过程中, 电荷没有穿过电极的界面, 但是电势、电极面积或溶液组分的变化都会引起外电流的流动, 这部分电流称为法拉第电流。在电化学的许多应用研究领域, 双电层的作用非常重要。例如, 在电镀镍时, 加入十二烷基硫酸钠可以避免镀层出现针孔, 改善镀层质量; 在镍镉电池中, 为了防止镉负极钝化, 常加入一些表面活性剂, 这些表面活性剂能吸附在电极/溶液界面上, 从而改变其双电层结构, 影响电极的反应过程, 达到保护电极的作用^[18]。

2. 法拉第过程

在电极反应发生的过程中, 电荷经过电极/溶液界面进行传递引起某种物质发生氧化或还原反应的过程称为法拉第过程, 所引起的电流称为法拉第电流。有法

拉第电流流过的电化学电池可分为原电池和电解池两种^[19]，表 1-1 为总结的电池类型及能量存储模式。

表 1-1 电池类型及能量存储模式

电池类型		能量存储模式
一次电池 (原电池)	Zn-MnO ₂ 电池、Mg-AgCl 电池、Mg-PbCl ₂ 电池、 Li-SOCl ₂ 电池、Zn-空气电池	法拉第过程
二次电池	铅-酸电池、镉-镍电池、氢-镍电池、锌-镍电池、 锌-氧化汞电池、锌-氧化银电池	法拉第过程
	Li-TiS ₂ 电池、Li-MnO ₂ 电池、Li-MoS ₂ 电池、Li-CoO ₂ 电 池、Li-C-CoO ₂ 电池、Li-硫化铁电池、Na-S 电池	法拉第过程（表现出嵌 入准电容）

对于原电池，当与外部导体接通时，电极上的反应会自发地进行。这类电池常用于将化学能转化为电能，商业上重要的原电池包括一次电池（如锌-锰电池）、二次电池（如铅-酸电池、镉-镍电池、锂离子电池）和燃料电池。

当外加电势大于电池的开路电势时，反应强制发生，此时的反应过程称为电解池。电解池常用于借助电能来完成所预期的化学反应。常用电解池过程包括电解合成（如氯气和铝的生产）、电解精炼(如铜)和电镀(如银和金)。

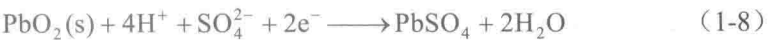
涉及电荷传递的法拉第过程主要反应种类如下^[3, 5, 7, 19]：

(1) 简单电子迁移反应。借助电极，电极/溶液界面的溶液一侧的氧化或还原物质得到或失去电子，生成还原或氧化态的物质，且这些物质溶解于溶液中，而经历过氧化还原反应后的电极并未发生物理化学性质和表面状态的变化。例如，在 Pt 电极上发生的 Fe³⁺还原为 Fe²⁺的反应为



(2) 金属沉积反应。在溶液中，金属离子从电极上得到电子还原成金属，附着在电极表面使得电极表面状态发生改变，如在 Cu 电极上发生的 Cu²⁺还原为 Cu 的反应。

(3) 表面膜的转移反应。电极表面覆盖的物质经过氧化还原反应生成另一种附着于电极表面的氧化物、氢氧化物或硫酸盐等物质，如铅酸电池中正极的放电反应，PbO₂ 还原为 PbSO₄：



(4) 伴随着化学反应的电子迁移反应。在溶液中，氧化或还原物质借助电极实施电子传递反应之前或之后发生的化学反应，如丙烯腈在碱性介质中发生的还原反应。

(5) 多孔气体扩散电极中气体的氧化或还原反应。溶解于溶液中的气体（如

H₂ 或 O₂) 扩散到电极表面后借助气体扩散电极发生电子得失的反应, 利用气体扩散电极可提高电极反应过程中的电流效率。

(6) 气体析出反应。在溶液中, 非金属离子借助电极发生氧化或还原反应生成气体析出。随着反应的进行, 电解液中非金属离子浓度不断降低。

(7) 腐蚀反应。在一定介质中, 金属或非金属发生溶解的反应, 且伴随着反应的进行电极的重量不断减轻。

电极反应的种类繁多, 绝大多数电极反应过程不是简单的电子迁移反应, 而是以多步骤进行的, 如伴随着电荷迁移过程的吸附、脱附反应及化学反应。大多数情况下, 非法拉第过程和法拉第过程是同时存在的。非法拉第过程机理类似于双电层电容器, 对于双电层电容器, 电荷和能量的存储是静电性的, 是理想的, 没有电子迁移。而对于电池, 发生的是法拉第过程, 发生了电荷迁移。总体来说, 电荷存储过程的区别主要有以下几点^[8, 9, 13, 20]:

(1) 对于非法拉第过程, 通过静电方式聚集电荷, 正电荷与负电荷之间通过真空或分子绝缘体分开, 这种介质包括电解电容中的云母膜、双电层、氧化物膜或空气膜等。

(2) 对于法拉第过程, 通过电子迁移来完成电荷的存储, 电活性物质发生了氧化态变化或者化学变化, 这些变化与电极电势有关并遵守法拉第定律, 在一定条件下可产生准电容。这种间接的存储能力类似于电池。

在电池中, 电活性物质发生氧化还原变化, 电子电荷通过电子迁移实现法拉第中和, 如 Ni-Cd 电池的正极:



在电容器中, 电子电荷通过静电方式聚集在电极极板上, 而不发生氧化还原反应。但是, 部分双电层电容器在充电时, 电子会发生迁移而引起准电容。例如, 能够给出电子的阴离子, 如 Cl⁻、Br⁻、I⁻ 或 CNS⁻ 等发生化学吸附反应。

双电层中包含的电子是金属或炭电极离开原位的导带电子, 而电池型法拉第过程的电子则是迁移到或来自于发生氧化还原的阴极或阳极物质的价带电子, 尽管这些电子可能进出于导电材料的导带。某些情况下, 法拉第电池材料本身就像金属一样能够导电 (如 PbO₂、某些硫化物、RuO₂), 或者是导电性良好的半导体和质子导体 (NiOOH)。

1.1.4 电化学储能的应用

电化学是横跨纯自然科学 (理学) 和应用自然科学 (工程、技术) 两大科学的一门交叉学科, 也是应用前景非常广泛的学科, 远远超出了化学领域。此领域大部分工作涉及通过电流导致的化学变化以及通过化学反应产生电能方面的研究,

如电化学工业应用和电化学储能应用。

这里主要讨论电化学在储能方面的应用,电能能够通过两种不同的方式存储^[5,7]:

(1) 以化学能的方式存储。电化学活性物质发生法拉第氧化还原反应并释放电荷,当电荷在不同电势的电极间流动时,就可以对外做功。

(2) 以静电的形式存储,即非法拉第存储过程,电能以正电荷和负电荷的形式存储在电容器极板上。

相比于燃料的燃烧系统,这两种电能存储方式效率要高很多,因为卡诺循环的限制影响燃烧系统的效率,而电化学系统则拥有高度可逆过程,通过化学能直接转换为自由能。

化学电源作为一种能源装置一直在工业生产和科学研究中占有重要地位。在现实生活中,汽车启动、各种便携式电器和通信设备都要依赖于化学电源,尤其是航天工业中的宇宙飞船、卫星等航天设备中更少不了化学电源。近年来,随着人口的急剧增长和工业的迅速发展,环境的破坏日趋严重,环保已成为工艺开发的关键因素。以电子作为清洁剂的电化学产业具有传统的非电化学产业所没有的优越性,如节能、方便、易于自动化、生产成本低等。因此,电化学必将在解决人类面临的环保、资源缺乏、能源短缺等重大问题上发挥更大的作用。

事实上,电化学理论和电化学方法应用非常广泛,近年来出现的与电化学相关的领域主要包括基础界面电化学、电极和电解材料、分析电化学、分子电化学、工业电化学、生物电化学、物理电化学、电子学、固体离子学、电化学工艺学、能量转换和存储、腐蚀、电沉积、表面处理等。这些跨学科的结合可能是人们进一步学习和研究的目标。此外,电化学在选矿、采矿、医疗等方面都有广泛的应用,如浮选电化学、电化学采油、电化学治癌等。电化学在生命科学中也得到了广泛应用,因为生命现象的许多过程伴随着电子传递反应。

总之,电化学与化工、医学、冶金、电子、材料、机械、腐蚀与防护、能源、地质、航天、环保、生物等科学技术部门有着密切关系,它的应用范围在不断拓宽,与电化学有关的新领域也在持续出现,所以电化学科学在理论上和实际应用上都有着很强的生命力,是现代高速发展的学科之一。

1.2 电容器的基础知识

1.2.1 电容器的发展史

1745年,电还是一种十分新颖的东西,当时人们对其了解甚少。Ewald Georg von Kleist 主教当时正在着手研究如何存储大量的电荷,他觉得使用玻璃来存储电量是一种值得尝试的方法,因为玻璃是不导电的,所以可以将电荷束缚于其中。