

JINGTAI NAMI TANJI CAILIAO DE ZHIBEI
YU DIANRONG CHUNENG YINGYONG

孙立 杨颖 江艳 著

晶态纳米碳基材料的 制备与电容储能应用



国防工业出版社
National Defense Industry Press



晶态纳米碳基材料的 制备与电容储能应用

孙立 杨颖 江艳 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

晶态纳米碳基材料是一类新型的炭电极材料,其具有高的导电性,优良的稳定性、较大的比表面积和三级孔结构等一系列特点,在锂离子电池、燃料电池及超级电容器等领域具有重要的商业前景和价值。本书主要对晶态纳米碳基材料的合成方法及其电容储能领域的应用进行了介绍。主要包括高比表面积多孔晶态纳米碳基材料、氮掺杂晶态纳米碳基材料、硼氮分别掺杂晶态纳米碳基材料的合成与制备,并进一步介绍了这些材料在电容储能方面的应用情况。

本书可供从事碳材料工业技术、能源化工科技人员参考,也可供大学院校材料学、能源化工等专业师生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

晶态纳米碳基材料的制备与电容储能应用 / 孙立, 杨颖, 江艳著. —北京: 国防工业出版社, 2015.12

ISBN 978-7-118-08147-3

I. ①晶… II. ①孙… ②杨… ③江… III. ①纳米材料—碳/碳复合材料—研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 041017 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)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 4% 字数 138 千字

2015 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1200 册 定价 65.00 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

进入 21 世纪以来,随着传统能源的日渐耗竭与环境污染的日益严重,新型能源材料及其相应装置的研究已引起全社会的广泛关注。超级电容器作为介于传统电容器和二次电池的一种新型能量储存与转换装置,以其高的比容量、稳定的循环寿命、宽的工作电压视窗和高的功率密度等特点,在便携式仪器、动力混合汽车电源、信息技术等领域具有重要的商业前景和价值。其中,电极材料是影响超级电容器电化学性能最为关键的因素之一。在各种电极材料中,晶态纳米碳基材料是十分优异的电极材料,其具备成本低、环境友好、性能优异等特点。本书共七章,第 1 章和第 2 章主要从超级电容器电极材料入手,介绍了晶态纳米碳基材料结构、制备、表征方法以及性能测试技术,其余五章为作者近年来在该领域取得的一些研究成果,主要的研究内容如下。

第一,采用溶液—固体路线以葡萄糖为碳源合成出高比表面积多孔晶态纳米碳材料(PGC),并对其电化学性能进行了系统的研究。电化学测试结果表明,PGC 样品作为超级电容器电极材料表现出很好的电化学性能。PGC 材料优异的电化学特性主要归因于其独特的微观结构。其中,多孔结构有利于电解液离子的传输,而优异的导电性有利于电子在大电流充放电过程中的传递。

第二,采用一步水热的方法以氧化石墨和尿素为原材料合成出具有高含氮量的氮掺杂石墨烯(NGS),并对其电化学性能进行了测试。通过一系列实验证实 NGS 材料的比表面积、氮的含量和类型都可通过改变实验条件来进行调控。当水热温度为 180℃、水热时间为 12h、氧化石墨与尿素质量比为 300:1 时,制备的 NGS 材料展示了最好的电容特性。在水系电解液(6M KOH)中,电流密度为 0.2 A/g 时,NGS

材料的比电容高达 326 F/g。经过 5000 次充放电循环后, NGS 材料的比电容为保持初始电容的 99.9 %。当以 NGS 材料为电极组装成对称电容器时, 在功率密度为 7980 kW/kg 下, 其能量密度为 25.02 W · h/kg。在实验过程中, 我们发现氮的掺杂类型对 NGS 材料的电化学性能有很重要的影响。其中, 吡啶氮和吡咯氮可与电解液离子发生氧化还原反应产生法拉第准电容; 而四元氮可有效改善材料的导电性从而有利于电子的快速传输。

第三, 采用配位/热解碳化方法制备出氮掺杂多孔晶态纳米碳材料 (NPGC), 并研究了不同碳化温度和不同三聚氰胺加入量对 NPGC 材料微观结构和电容特性的影响。测试结果表明, NPGC 材料具有大的比表面积、优良的导电性, 以及高的氮含量, 并且展示了较好的电容特性。在电流密度为 1 A/g 下, 比电容值可达到 293 F/g。经循环 5000 次后, 其比电容仍为初始比电容的 99.5 %。

第四, 采用水热配位-ZnCl₂ 活化的路线以生物衍生物壳聚糖为含氮的碳源制备出硼氮分别掺杂的多孔石墨化纳米碳材料 (BNGC)。在合成过程中, 首先, 壳聚糖与 Fe³⁺ (固氮剂/石墨化催化剂前驱体) 进行配位得到壳聚糖-Fe 前驱体, 随后将硼源加入到壳聚糖-Fe 溶液中, 在 180℃ 进行水热反应, 在此过程中, H₃BO₃ 转化为 B₂O₃ 气体, 它们与壳聚糖-Fe 上剩余的含氧官能团进行反应得到分开掺杂的硼、氮碳材料。在经过氯化锌活化和酸处理后, 合成出具有大的比表面积、优良的导电性、硼氮分别掺杂的 BNGC 样品。BNGC 样品独特的微观结构和硼氮的分别掺杂, 使得其具有高的比电容 (313 F/g, 1 A/g)、优异的倍率特性、较好的电化学循环稳定性和库伦效率、高的能量密度和功率密度。

第五, 采用同步 ZnCl₂ 活化和石墨化的方法以椰壳为碳源合成了多孔层状晶态纳米碳材料 (PNGS)。在合成过程中, 首先将石墨催化剂前驱体 (FeCl₃) 和活化剂 (ZnCl₂) 同时引入到椰壳的骨架中形成椰壳-Fe³⁺ 复合体。将此复合体经过碳化和去催化剂后, 得到 PNGS 材料。所合成的 PNGS 样品具有高的比表面积和较好的导电性。当其作为超级电容器电极材料时, 展示了优异的电容特性。在水系电解液中, PNGS 样品具有高的比电容和优异的电化学循环稳

定性；而在有机系电解液中，PGNS 样品同样展示了好的电化学性能：在功率密度为 10 kW/kg 时，PGNS 样品能量密度可高达 $54.7 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 。

本书共分七章，第 1~3 章由孙立、杨颖撰写，第 4~7 章由孙立、江艳撰写，全书由孙立统稿。由于时间和水平有限，书中难免存在疏漏之处，恳请广大读者批评指正。

作者

2015 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器概述	2
1.2.1 超级电容器的分类及工作原理	2
1.2.2 超级电容器的构成	4
1.2.3 超级电容器的特点	6
1.2.4 超级电容器的发展及应用	6
1.3 超级电容器电极材料的研究	9
1.3.1 金属氧化物电极材料	10
1.3.2 导电聚合物电极材料	14
1.3.3 碳基电极材料	16
1.4 碳基超级电容器的研究进展及应用	17
1.4.1 碳基电极材料电容特性的影响因素	17
1.4.2 碳基超级电容器常用的电极材料	19
1.5 超级电容器的市场前景和发展方向	31
第 2 章 实验用品及表征	34
2.1 实验试剂	34
2.2 实验仪器及设备	34
2.3 表征方法	35
2.3.1 X 射线衍射	35
2.3.2 拉曼光谱	35
2.3.3 N_2 吸附-脱附等温线	36
2.3.4 X 射线光电子能谱	36
2.3.5 元素分析	36

2.3.6	扫描电子显微镜	36
2.3.7	透射电子显微镜	37
2.3.8	原子力显微镜	37
2.4	电化学测量技术	37
2.4.1	循环伏安测试	37
2.4.2	恒电流充放电测试	38
2.4.3	交流阻抗测试	38
第3章	以葡萄糖为碳源制备高比表面积多孔晶态纳米碳材料	39
3.1	引言	39
3.2	实验部分	40
3.2.1	高比表面积多孔晶态纳米碳的制备	40
3.2.2	超级电容器性能测试	41
3.3	实验结果与讨论	42
3.3.1	高比表面积多孔晶态纳米碳的结构与形貌分析	42
3.3.2	高比表面积多孔晶态纳米碳的电化学性能研究	48
3.4	本章小结	52
第4章	一步水热法可控合成高含氮量的氮掺杂石墨烯材料	54
4.1	引言	54
4.2	实验部分	55
4.2.1	氧化石墨的制备	55
4.2.2	高含氮量氮掺杂石墨烯材料的制备	56
4.2.3	超级电容器性能测试	56
4.3	实验结果与讨论	57
4.3.1	高含氮量的氮掺杂石墨烯的结构与形貌分析	57
4.3.2	高含氮量的氮掺杂石墨烯的形成机理研究	63
4.3.3	高含氮量的氮掺杂石墨烯的超电特性研究	65
4.4	本章小结	69
第5章	氮掺杂多孔晶态纳米碳材料的合成设计 及其电容特性研究	71
5.1	引言	71
5.2	实验部分	73

5.2.1	氮掺杂多孔晶态纳米碳材料的制备	73
5.2.2	超级电容器性能测试	74
5.3	实验结果与讨论	74
5.3.1	氮掺杂多孔晶态纳米碳的结构与形貌分析	74
5.3.2	氮掺杂多孔晶态纳米碳的超电特性研究	84
5.4	本章小结	93
第 6 章	硼氮共掺杂多孔晶态纳米碳材料的可控合成 及其超电性能研究	95
6.1	引言	95
6.2	实验部分	97
6.3	实验结果与讨论	98
6.4	本章小结	115
第 7 章	以椰壳为碳源制备多孔层状晶态纳米碳材料	116
7.1	引言	116
7.2	实验部分	117
7.3	实验结果与讨论	119
7.4	本章小结	137
参考文献		138

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

自从进入 21 世纪以来,随着全球经济的飞速发展和工业进程的加快,化石燃料等不可再生能源的大量消耗和环境问题的日趋恶化已严重威胁到人类的生存与进步^[1-7]。因此,研发出新型可再生清洁能源及其相应的能量存储和转换装置已成为解决能源危机与环境污染这两大难题的重要途径之一。超级电容器作为新型的储能装置,以其快速的充放电过程、高的比容量、长的循环寿命、优异的倍率特性、较好的温度特性、高的功率密度和能量密度已经得到了人们的重视。目前,超级电容器已广泛应用在便携式仪器设备、动力混合汽车、电动车混合电源、计算机信息技术等领域^[8-19]。众所周知,电极材料对超级电容器电容特性起到决定性的作用。因为电极材料的电化学性能的好坏直接决定着超级电容器能否工业化大规模生产。在各种电极材料之中(包括过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物、高分子聚合物和碳材料),过渡金属氧化物、氢氧化物和高分子聚合物具有非常高的比电容,可达到 1200F/g,但是它们差的稳定性和电化学不可逆性却大大地限制了其进一步的应用^[20-25]。碳材料却以其长的循环寿命、宽的工作势窗和低的成本作为先进的电极材料应用在商业的超级电容中,但不幸的是,碳基电容器的能量密度仍不能满足人类当前对能量的需求^[26-30]。由此可见,在不牺牲材料高功率密度和稳定的循环寿命的同时,设计合成出具有高能量密度、可再生的价格低廉的碳材料仍是一项非常有意义的工作。

1.2 超级电容器概述

超级电容器 (Supercapacitor, Ultracapacitor) 又称为双电层电容器 (Electrical Double-Layer Capacitor)、电化学电容器 (Electrochemical Capacitor, EC), 是电化学性能介于传统电容器和电池的一种新型的电化学储能装置^[31-34]。它主要是通过双电层电容和氧化还原反应产生的法拉第准电容存储能量。一般说来, 超级电容器的储能方式是可逆, 因此可用来解决电池记忆等问题。当前, 超级电容器的应用范围非常广泛, 尤其是在动力混合汽车方面。其作为混合动力汽车的电源, 可以很好地满足汽车在启动、爬坡和加速时对高功率的需求, 从而有效地节约能源并提高电池的使用寿命^[35-37]。图 1-1 (a) 为组装的超级电容器组, 图 1-1 (b) 为用在混合动力汽车上的超级电容器组。

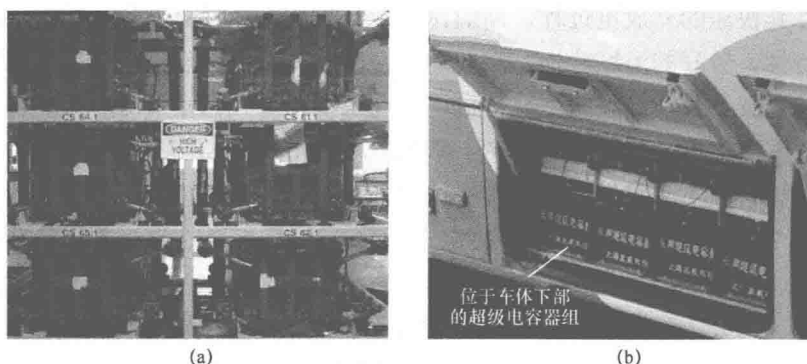


图 1-1 超级电容器组

(a) 普通超级电容器组; (b) 车用超级电容器组。

1.2.1 超级电容器的分类及工作原理

对于超级电容器来说, 依据不同的内容可有不同的分类方法。首先, 根据不同的储能机理, 可将超级电容器分为双电层电容器

(EDLCs) 和法拉第准电容器两大类^[38,39]。其中, 双电层电容器主要是通过纯静电电荷在电极表面进行吸附来产生存储能量。法拉第准电容器主要是通过法拉第准电容活性电极材料(如过渡金属氧化物和高分子聚合物)表面及表面附近发生可逆的氧化还原反应产生法拉第准电容, 从而实现对能量的存储与转换。其次, 根据电解液种类可分为水系超级电容器和有机系超级电容器两大类。此外, 根据活性材料的类型是否相同, 可分为对称超级电容器和非对称超级电容器。最后, 根据电解液的状态形式, 又可将超级电容器分为固体电解质超级电容器和液体电解质超级电容器两大类。

1. 双电层电容器

双电层电容器是利用电荷在电极与电解液界面的定向排列而产生的双电层来存储能量的一种新型绿色的储能装置^[40]。具体的双电层原理示意图如图 1-2 所示, 由图可以看到, 电容器在充电时, 电解液中的正离子被电子所吸引, 与此同时, 电解液中的负离子被空穴所吸引, 因而在电容器的两个电极和电解液的接触面及其附近形成双电层并产生电位差。充电完成之后, 整个超级电容器如同两个电容器串联在一起。在接下来的放电过程中, 由图可知, 电子与空穴并没有结合在一起, 而且将电解液的正、负离子释放到整个双电层电容器系统中去。综上所述, 在整个充放电过程中, 没有任何化学反应的进行, 因此说明双电层电容是通过电极与电解液界面上静电电荷定向排布而产生。

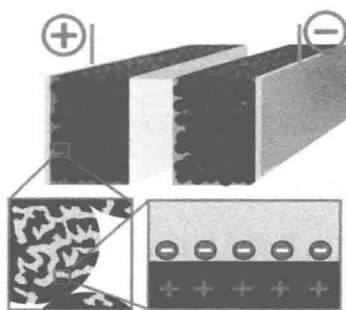


图 1-2 双电层电容器双电层原理示意图

2. 法拉第准电容器

法拉第准电容器的储能原理与双电层电容器的储能原理是有所不同的^[41~43]。由图 1-3 可以清晰地看出, 法拉第准电容是在电极表面以及其近表面空间上, 电极中电活性物质发生欠电位沉积、高度快速的化学吸附和脱附或高度快速的可逆法拉第反应(氧化还原反应)而得到的电容。对于一般的法拉第电容器来说, 其产生法拉第准电容的机理如下: 电解液离子(通常为 H^+ 和 OH^-) 首先在外加的电场下从溶液中扩散到电极的表面和近表面, 然后进行界面反应(电化学反应), 从而使得电解液离子进入电极表面活性物质的体相之中, 在此过程中, 大量电荷就会被存储于电极中。在接下来的放电过程中, 这些进入活性物质体相中的离子又将重新返回到电解液中, 同时所存储的电荷也将通过超级电容器系统的外电路而释放出来。因此, 在此过程中产生了比双电层电容更大的电容量。但是法拉第准电容材料差的导电性和长时间循环过程中材料结构发生膨胀变形, 导致了法拉第准电容器的循环稳定性和倍率效率较差。

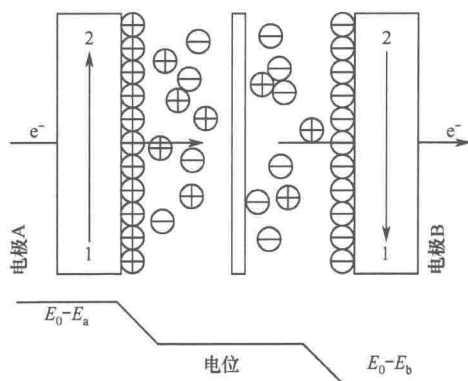


图 1-3 法拉第准电容器的充电状态及其点位分布

1.2.2 超级电容器的构成

图 1-4 为超级电容器简单的构成示意图。可以清楚地看到, 超级电容器主要由电极、电解质和隔膜三部分构成。其中电极是超级电容器最主要的部分, 它主要由电极材料、隔膜和集流体三部分组成^[44]。

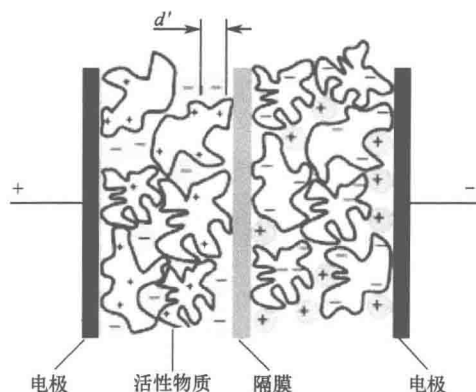


图 1-4 超级电容器简单的构成示意图

1. 电极材料

(1) 电极活性材料。它是决定超级电容器性能好坏的最为关键的因素。作为电极的主要成分，它承担着产生双电层电容或法拉第准电容的任务。电极活性材料应选择导电性优良、比表面积较高同时对电解液有化学惰性的材料为益。当前，双电层电容器主要的电极活性材料以碳材料为主；而法拉第准电容电极活性材料为金属氧化物、氢氧化物和高分子导电聚合物材料。

(2) 黏结剂。它可有效地防止电极活性材料和导电剂从集流体上脱落及膨胀变形。但在实验过程中应控制好黏结剂的用量。目前，常用的黏结剂有聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚偏二氟乙烯 (PVDF)，它们可有效地增加电容器电极的强度并且防止活性物质从集流体上脱落下来的现象发生。但是，如果加入过多的黏结剂，可降低整个电极的导电性，不利于电极电化学性能的提高。

(3) 导电剂。加入导电剂，可以有效地减低电极的内阻。优良的导电性有利于电子的传递，从而有利于电容器比电容的提高。当前，乙炔黑为最常用的导电剂。

(4) 集流体。它主要起到完成电子集结的作用。集流体的导电性要好并且不与电解液离子和电极材料进行反应。目前，在碱性电解液中，常用的集流体为泡沫镍材料；在酸性电解液中，常用的集流体为

不锈钢、碳纸和碳布；在有机电解液中，常用的是铜箔、铝箔和泡沫镍材料。

2. 隔膜

隔膜主要的作用是防止两个电极接触，与此同时，允许电解液离子自由地移动。目前常用的超级电容器隔膜主要是聚丙烯膜材料。

3. 电解液

不同的电极材料要选择不同的电解液。对于电解液来说，有如下的要求：①不与电极材料发生化学反应，并且有很高的分解电压；②导电率要高；③工作温度的范围要宽。通常情况下，水系电解液主要分为酸性、碱性和中性电解液。有机系电解液主要为 $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-PC}$ 或 $\text{Et}_4\text{NBF}_4\text{-AN}$ 电解液。

1.2.3 超级电容器的特点

超级电容器作为一种新型清洁的储能与转换装置，与传统的电容器和二次电池相比，具有很多特点，主要的内容如下。

(1) 超级电容器具有很快的充电速度，在大电流充放电的过程中，超级电容器可以在几十秒内充完电。而在小电流充放电过程中，最长也不过十几分钟，远远快于蓄电池或二次电池的充电时间。

(2) 超级电容器具有较高的功率密度，这是一般的电源所不能比較的。它的功率密度为普通电池功率密度的 5~10 倍。

(3) 超级电容器具有非常稳定的循环寿命。经过上千次循环后，其比电容量仍能保持初始容量的 99 % 以上，远远高于锂离子电池的循环寿命（百次循环后出现大幅度衰减）。

(4) 超级电容器具有较宽的测试温度。它可以在 $-40\sim 70^\circ\text{C}$ 工作。

(5) 超级电容器的电极材料成本低、安全性好、没有污染，是一种新型清洁的储能与转换装置。

1.2.4 超级电容器的发展及应用

1. 超级电容器的发展

图 1-5 为超级电容器的发展史，由图可知，1745 年，德国的工

程师莱斯特根据“静电现象”设计出世界上第一个电容器。1879 年，德国科学家亥姆霍兹首次提出界面双电层理论的概念，其定义：电解液中的离子可被电极表面的净电荷所吸附，与此同时，在电极与电解液之间形成一个新的界面层，这个界面层所带有的电荷正好与电极表面的剩余电荷量相等，但电性相反。由于正负相反的两层中间有界面层存在，因此电荷不能穿过界面中和^[45]。1957 年，通用电气公司的贝克尔（Backer）工程师将较小的双电层电容器用做储能装置，其能量接近于电池的能量^[46]。1966 年，俄亥俄标准石油公司的工程师再次发现双电层效应，并在同年发表专利。该公司在 1978 年将专利转让给日本电气公司（NEC）。此后在 1979 年，NEC 根据此项专利生产了商用的超级电容器，与此同时，将其应用在电动汽车的启动系统之中。此外，松下公司也研究出了以活性炭为电极材料的超级电容器，同时也将其进行了商业化大规模生产。从此，双电层电容器进入到一个新时代。20 世纪 60 年代，加拿大的科学家制备了二氧化钨电极材料，其具有很高的比电容和优异的导电性。但是，它昂贵的价格使其很难工业化生产。根据 Ru 在元素周期表中的位置，人们开始对一些成本相对低的过渡金属氧化物进行了电

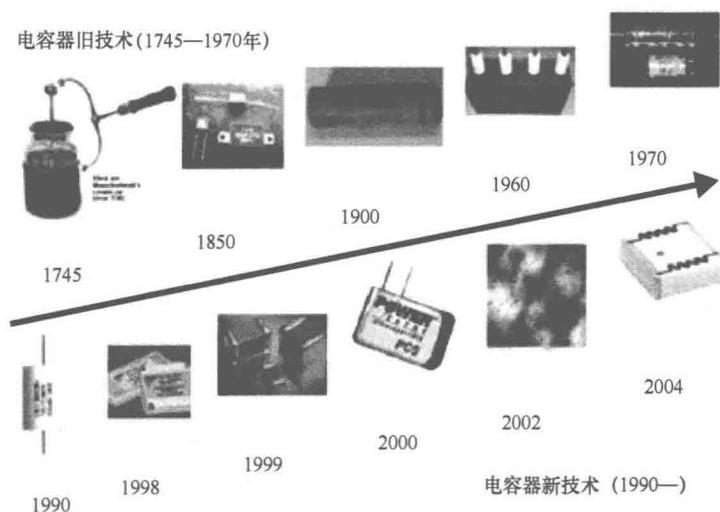


图 1-5 超级电容器的发展史

容特性研究。从此, 各式各样的超级电容器进入人们的生活之中。但是超级电容器的发展仍旧很缓慢。直到进入 21 世纪, 能源短缺和环境污染已严重威胁到人类的正常生活, 开发出一种新型的绿色能源储存和转换的器件越发得到人们的重视。而超级电容器正是这种类型的电子器件。因此, 世界各国的科学家, 对超级电容器各组成部分进行了深入系统的研究, 并且取得了一定的成绩^[47]。我国对超级电容器的研究与西方国家相比起步较晚, 大约在 20 世纪 90 年代开始。但是到目前为止, 我国也实现了对超级电容器大规模的商业生产。

2. 超级电容器的应用

近年来, 超级电容器作为一种新型的绿色能量存储和转换电子器件, 得到人们的极大重视, 并以其高的比电容、稳定的循环寿命、快速的充电速度、运行安全、低成本、高的能量密度和功率密度等特点在很多领域有着广泛的应用, 可以用在工业生产、便携式仪器设备、消费电子、电信通信系统、医疗器械、国防、军事装备、电力和铁路交通等领域^[48-50], 其应用范围从小容量的储能器件到大容量的电力储能装置, 从独立的单元储能器件到锂离子电池、蓄电池和燃料电池组成的混合动力电源储能装置。超级电容器表现出了其特殊的优异性和成效性, 概括起来, 其在以下几个方面有着重要的应用。

(1) 可用于分布式发电系统。电在人类的生活中不可缺少。随着电力系统的快速发展, 研发分布式发电系统越来越受到电力工作者的关注。而以超级电容器为基础的储能装置在分布电力系统工程中起到非常重要的缓冲作用。在分布式发电系统中, 超级电容器利用超级电容组将能量以电场能的方式存储在一起。在能源大量消耗过后, 它可以很快地通过控制单元将存储的能量释放出来, 补偿由于特殊情况造成的能量短缺, 从而确保在危急时整个电力系统正常工作。

(2) 可作风能、太阳能等可再生能源发电装置的补充电源。随着化石能源过度消耗以及由其引起的环境污染日益严重, 风能、太阳能和水能这些可再生资源得到了人们的重视, 并成为人们重点的研究对象。但是由于自然力的作用, 风能或太阳能发电装置在输出电流时电流的波动范围会很大。因此, 将超级电容器组作为风能、太阳能发