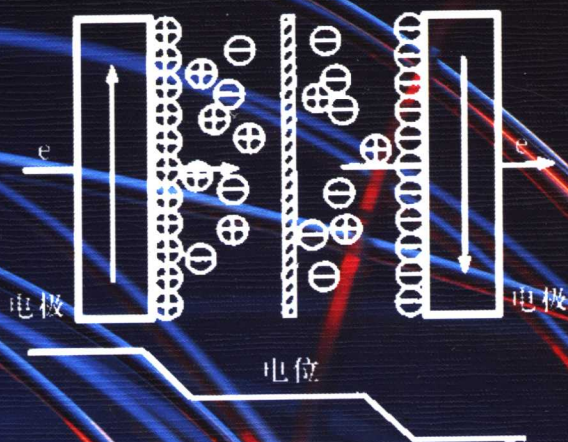


化学电源技术丛书

电化学电容器

袁国辉 主编



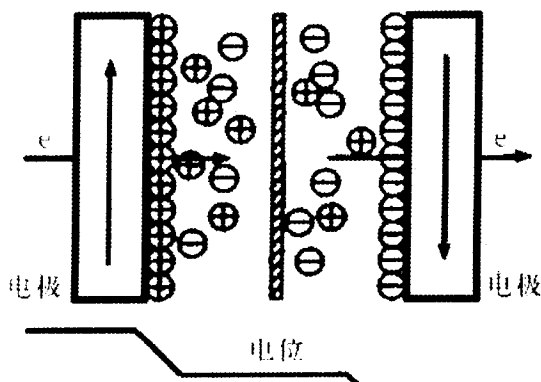
化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

化学电源技术丛书

TM53
5

电化学电容器

袁国辉 主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

本书是《化学电源技术丛书》分册之一。全书共分8章,重点介绍了电化学电容器中双电层、碳材料、准电容、氧化钽材料、导电聚合物等的电容行为;影响电容器性能的电解质因素;电化学电容器的制备技术、生产方法及其研究进展等。全书章节编排逻辑性强、内容丰富、详略得当,具有理论结合技术、实用性强的特点。

本书适用于企业及科研院所从事化学电源研究、生产与应用的科研人员和技术人员,也可用于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/袁国辉主编. —北京:化学工业出版社, 2006. 2

(化学电源技术丛书)

ISBN 7-5025-8217-7

I. 电… II. 袁… III. 电化学-电容器 IV. TM53

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第006631号

化学电源技术丛书

电化学电容器

袁国辉 主编

责任编辑:梁虹 成荣霞

责任校对:于志岩

封面设计:九九设计工作室

*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 250千字

2006年6月第1版 2006年6月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8217-7

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《化学电源技术丛书》编委会

(按姓氏汉语拼音排序)

名誉主任：陈立泉

主 任：黄可龙

副 主 任：江志裕 马紫峰

委 员：付延鲍 郭炳焜 郭自强 何建平 黄可龙

江志裕 李文良 马紫峰 唐有根 王久林

王力臻 王先友 解晶莹 轩小鹏 小泽昭弥

袁国辉 杨 军 杨 立 张虎成 郑洪河

序

化学电源又称电化学电池，是一种直接把化学能转变成低压直流电能的装置。太极图是各种化学电源很好的示意图（见图1），最外的圆圈是电池壳；阴阳鱼是两个电极，白色是阳极，黑色是阴极；它们之间的“S”是电解质隔膜；阴阳鱼头上的两个圆点是电极引线。用导线将电极引线和外电路联结起来，就有电流通过（放电），从而获得电能。放电到一定程度后，有的电池可用充电的方法使活性物质恢复，从而得到再生，又可反复使用，称为蓄电池（或二次电池）；有的电池不能充电复原，则称为原电池（或一次电池）。化学电源具有使用方便，性能可靠，便于携带，容量、电流和电压可在相当大的范围内任意组合等许多优点。在通讯、计算机、家用电器和电动工具等方面以及军用和民用等各个领域都得到了广泛的应用。

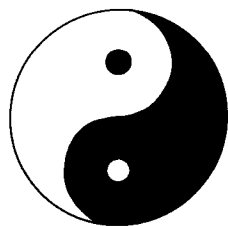


图1 电池示意图（太极图）

到了21世纪，化学电源与能源的关系越来越密切。能源与人类社会生存和发展密切相关。持续发展是全人类的共同愿望与奋斗目标。矿物能源会很快枯竭，这是大家的共识。我国是能源短缺的国家，石油储量不足世界的2%，仅够再用40余年；即使是占我国目前能源构成70%的煤，也只用100余年。我国的能源形势十分严峻，能源安全将面临严重挑战。矿物燃料燃烧时，要放出 SO_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_x 等对环境有害物质，随着能源消耗量的增长， CO_2 释放量在快速增加，是地球气候变暖的重要原因，对生态环境造成严重的破坏，危及人类的生存。21世纪，解决日趋短缺的能源问题和日益严重的环境污染，是对科学技术界的挑战，也是对电化学的挑战，各种高能电池和燃料电池在未来的人类社会中将发挥它应有的作用。为了以电代替石油，并降低城市污染，发展电动车是当务之急，而电动车的关键是电池。现有的可充电电池有铅酸电池、镉镍电池（ Cd/Ni ）、金属氢化物镍电池（ MH/Ni ）和锂离子电池四种。储能电池有两方面的意义，一是更有效

地利用现有能源；另一方面是开发利用新能源，电网的负载有高峰和低谷之分，有效储存和利用低谷电，对于能源短缺的中国，太重要了。储存低谷电有多种方案，用电池储能是最可取的。当前正大力发展太阳能和风能等新能源，由于太阳能和风能都是间隙能源，有风（有太阳）才有电，对于广大农村和社区，用电池来储能，构建分散能源，是最好的解决方案。

正因为化学电源在国民经济中起着越来越重要的作用，我国化学电源工业发展十分迅速。目前，国内每年生产各种型号的化学电源约 120 亿只，占世界电池产量的 1/3，为世界电池生产第一大国。我国已经成为世界上电池的主要出口国，锌锰电池绝大部分出口；镍氢电池一半以上出口；铅酸电池，特别是小型铅酸电池出口量增长很大；锂离子电池的世界市场已呈日、中、韩三足鼎立之势。

我国是电池生产大国，但不是电池研究开发强国。化学电源面临难得的大发展机遇和严峻挑战，走创新之路是唯一选择。但是，目前国内图书市场上尚缺乏系统论述各类化学电源技术和应用方面的书籍，这套《化学电源技术丛书》（以下简称为《丛书》）就是在这种形势下编辑出版的。《丛书》从化学电源发展趋势和国家持续发展的需求出发，选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者和工程技术人员广泛关注的重要研究领域，力求突出的学术意义和实用价值。既介绍这些电池的共性原理和技术，也对各类电池的原理、现状和发展趋势进行了专题论述；既对相关材料的研究开发情况有详细叙述，也对化学电源的测试原理和方法有详细介绍。《丛书》共有 9 个分册，分别为《化学电源设计》、《化学电源概论》、《锂离子电池原理与应用》、《锂离子电池电解质》、《电化学电容器》、《锌锰电池》、《镍氢电池》、《长寿命铅酸电池》、《化学电源测试原理与技术》。相信《丛书》的出版将对科研单位研究人员、高校相关专业的师生、电池应用人员、企业技术人员有所裨益。更希望《丛书》的出版，能够推动和促进我国化学电源的研究、开发以及化学电源工业的快速发展。

中国科学院物理研究所研究员

陈立泉

中国科学院院士

2006 年 6 月

前 言

作为一种新型的储能装置,电化学电容器以其高功率和长寿命引起了众多研究者的注意,目前其已形成了专门的技术,并正在快速的发展中。

早在 18 世纪中叶,人类就制造出了用于存储电能的电容器,即莱顿瓶。但直到 1957 年,以 Becker 的专利为标志,人类才开始研究将大量电能存储在物质表面,像电池一样用于实际目的,揭开了电化学电容器研究开发的序幕。本书第 1 章,以绪论的方式简要地介绍了电化学电容器的发展历史和研发情况。电化学电容器与传统的电池在结构、制作工艺和性能测试等方面有很多相似之处,但在电荷存储机理和应用领域等方面又有一定的差异。因此,在本书第 2 章中,介绍了电化学电容器与电池的相似性与差别。原理上,电化学电容器的电能存储方式有两种,一种是将电荷存储在电极/电解质溶液界面处的电双层中,其中典型的是以高比表面积碳为电极材料;另一种是利用发生在电极表面的二维或准二维法拉第过程存储电荷,一般以某些过渡金属氧化物为电极材料,典型的代表是氧化钨。基于这种差别,本书在第 3 章和第 4 章对这两种机理及其代表性材料分别进行介绍。以导电聚合物为电极材料的电化学电容器,电能存储机制本质上是导电聚合物充放电时周期性地氧化态与还原态之间的转换,即利用的是氧化还原型准电容。但是,由于这些聚合物在其充电态时的类金属性质,产生的电容形式上又是双层型的。因此,本书另辟一章——第 5 章进行介绍。与电池一样,电解质是电化学电容器的重要组成部分,电解质性能对电容器的性能有重要影响。因此,在本书的第 6 章介绍与电化学电容器设计和性能有关的电解质因素。第 7 章和第 8 章分别介绍电化学电容器的制备技术和性能评价以及目前的技术进展。

由于电化学电容器技术正在快速的发展中,因此本书中的某些观点可能并不完全正确,或者是作者理解上的偏差;另外,由于作者水平的限制,书中不足之处在所难免,希望广大读者批评指正。

在本书的编写过程中,姜兆华教授、安茂忠教授、褚德威教授、李宁教授和哈尔滨工业大学电化学教研室的各位老师给予了各种指导和关怀,王德宇博士和化学工业出版社的相关编辑也给予了许多具体的帮助,在此一并表示感谢!

编者

2005 年 9 月 15 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 电容器发展的历史	1
1.2 本书的内容	6
参考文献	7
第 2 章 电化学电容器与电池	8
2.1 概述	8
2.1.1 能量的存储	8
2.1.2 电容器和电池的电存储模式	8
2.2 法拉第和非法拉第过程	10
2.3 电容器类型和电池类型	11
2.3.1 可区分的体系	11
2.3.2 电容器的设计和等效电路	12
2.4 电容器与电池电荷存储密度的差别	13
2.4.1 每个原子或每个分子的电子密度	13
2.4.2 电化学电容器和电池可获得的能量密度比较	14
2.5 电容器和电池充电曲线的比较	15
2.6 循环伏安法评估的电化学电容器和电池充放电行为的比较	16
2.7 Li 嵌入电极——过渡行为	18
2.8 非理想极化电容器电极的充电	19
2.9 电化学电容器与电池性能的总体比较	20
参考文献	22
第 3 章 双电层及碳材料的电化学行为	23
3.1 概述	23
3.2 双层模型、结构及双层的性质	25
3.2.1 双层的模型和结构	25
3.2.2 双层中二维电荷密度	28
3.2.3 双层溶液一侧的离子电荷密度和离子间距	29
3.2.4 电子密度变化	30
3.2.5 穿过双层的电场	31
3.3 双层电容和理想极化电极	33
3.4 非水电解质中双层的行为和非水电解质电容器	35
3.4.1 非水溶液介质中双层电容行为的基础工作	36
3.4.2 几种非水溶液中的双层电容行为比较	39

3.5 用于电化学电容器的碳材料	42
3.6 碳材料的表面性质和官能团	44
3.7 碳材料的双层电容	49
3.8 用于双层型电容器的碳材料的材料学问题	54
3.8.1 用于电容器碳材料的热处理和化学处理	54
3.8.2 用于电化学电容器的碳材料需要进行的基础研究	57
3.8.3 碳表面自由基团的电子自旋共振特征	57
3.8.4 氧与碳表面的相互作用	59
3.8.5 嵌入的影响	60
参考文献	61
第4章 准电容及氧化钌材料的电化学行为	63
4.1 准电容的起因及其理论处理	63
4.1.1 准电容的电吸附等温线处理——热力学方法	65
4.1.2 准电容的动力学理论	72
4.2 几种重要的准电容	80
4.2.1 重要准电容的电势范围	80
4.2.2 氧化还原和嵌入准电容的起源	81
4.2.3 与阴离子特性吸附和局部电荷迁移现象有关的准电容	84
4.2.4 高比表面积碳材料上的准电容行为	85
4.2.5 区分准电容 (C_*) 和双层电容 (C_{dl}) 的方法	85
4.3 用于电化学电容器的氧化钌 (RuO_2) 材料	86
4.4 氧化钌的制备、充放电机理及电化学行为	91
4.4.1 具有电容特性的 RuO_2 膜的制备	91
4.4.2 电化学方法形成 RuO_2 从单层到多层的转化	92
4.4.3 RuO_2 的状态和化学构造	95
4.4.4 RuO_2 的充放电机理	98
4.4.5 与 RuO_2 和 IrO_2 电极的循环伏安测试有关的氧化态	100
4.4.6 关于 RuO_2 电容器材料充电机理的结论	104
4.5 氧化钌的其它性质及其它氧化物膜的准电容行为	105
4.5.1 RuO_2 充电和放电时的质量变化	105
4.5.2 RuO_2 电化学电容器电极的直流和交流响应行为	106
4.5.3 其它氧化物膜表现的氧化还原准电容行为	107
4.5.4 RuO_2 - TiO_2 膜的表面分析和结构	109
4.5.5 RuO_2 - TiO_2 复合电极的阻抗行为	110
4.5.6 IrO_2 的使用和行为	112
4.5.7 金属电极上氧化物膜行为的比较	112
参考文献	112

第 5 章 导电聚合物膜的电容行为	115
5.1 概述	115
5.2 聚合工艺化学	119
5.3 导电聚合物与准电容有关的行为及循环伏安曲线的形式	125
5.4 以导电聚合物为活性材料的电容器系统的分类	130
5.5 其它方法的研究情况	132
5.6 其他进展	138
参考文献	139
第 6 章 影响电容器性能的电解质因素	141
6.1 概述	141
6.2 电解质溶液的电导率及决定因素	142
6.2.1 电解质溶液的电导率	142
6.2.2 自由离子的迁移率	146
6.2.3 介电常数的作用和溶剂的给体性	148
6.3 电化学电容器研究中受到重视的电解质-溶剂体系	150
6.3.1 水溶液介质	150
6.3.2 非水溶液介质	150
6.3.3 熔融电解质	153
6.4 非水溶剂及用于电化学电容器的非水电解质溶液的性质	153
6.5 电解质传导性与电化学可用的表面积关系及多孔电极电化学电容器的功率性能	159
6.6 充电时阴阳离子的分离和其对电解质局部电导率的影响	160
6.7 离子溶剂化因素及溶液性质	161
参考文献	168
第 7 章 制备技术及评价方法	169
7.1 用于测试材料性能的小型碳基电容器电极的制备	169
7.2 基于 RuO_x 的电容器电极的制备	172
7.3 采用聚合物电解质膜的 RuO_x 电容器的制备	173
7.4 电容器的装配	173
7.5 电化学电容器的实验性评价	175
7.5.1 循环伏安	175
7.5.2 阻抗测量电容器的装配	176
7.5.3 恒电流充电或放电	177
7.5.4 恒电位或恒功率充电和放电	178
7.5.5 漏电流和自放电行为	178
7.6 其它方面的测试	178
参考文献	179

第 8 章 技术发展	180
8.1 电化学电容器的开发和技术发展情况	180
8.2 对材料的要求	183
8.2.1 电极	183
8.2.2 碳电极材料	184
8.2.3 碳材料的活化	185
8.2.4 氧化物及氧化还原准电容体系	186
8.2.5 导电聚合物电极	187
8.2.6 电解质体系	187
8.2.7 实际设计问题及电容器堆	188
8.2.8 双极性电极	190
8.2.9 电容器装置的电流分布	191
8.2.10 按比例增大因素	192
8.3 技术现状	194
8.3.1 电极开发	194
8.3.2 氧化钨材料	198
8.3.3 其它方面的进展	198
8.3.4 自放电和热管理	202
8.4 影响电容器的其它可变因素	204
8.4.1 电容和电容器性能与温度的关系	204
8.4.2 充放电模式及倍率的影响	207
8.5 使用电化学电容器的安全性和对健康的损害	207
8.6 材料利用方面的近期进展	208
8.7 电化学电容器的商品化开发	211
8.8 电容器-电池混合体系在电动车上的应用	219
8.9 其它	220
8.9.1 市场状况	220
8.9.2 专利技术的概括	221
8.10 结束语	221
参考文献	222

第 1 章 绪 论

1.1 电容器发展的历史

电化学电容器作为一种新型的储能元件已经引起人们的广泛关注，并进行了广泛的研究。其原理是利用电极表面形成的电双层或发生的二维或准二维法拉第反应存储电能。但这种将电荷存储在物质表面可能性的发现，起因于古代与摩擦琥珀有关的现象，即用毛皮摩擦过的琥珀具有吸引其它轻微物体的能力。当然，人们当时不知其所以然。直到 18 世纪中叶，静电物理学研究的兴起和诸如起电盘和维姆胡斯特起电机这些“电器”的开发，人们才对电现象有了了解。从分子、电子水平认识电现象是在上述研究和开发的 140 年之后，开始于 Faraday、J. J. Tomson 和 Milikan 的工作。

在与电能存储研究有关的历史事件中，莱顿瓶（Leyden jar）的开发占有重要的地位。通过莱顿瓶的研究，人们发现了电荷分离和存储在两个表面上的原理。莱顿瓶在物理学和后来的电气技术、电子学以及电化学工程中具有重要的意义。

莱顿瓶，即最早的电容器，18 世纪中叶由现在荷兰 Leyden 地区的 Dean Kleist 和 Kamin 以及波罗的海沿岸 Pomerania 地区的 Musschenbroek 等人几乎在同一时期发明，并以其发明地命名。在早期的研究和技术应用中，直到 20 世纪中叶，这种器件在英语中一直被称呼为“condenser”（电容器）。而在近期的英语术语上，该器件则被称为“capacitor”（电容器）。广义上，将其每伏存储电荷的能力称为“电容”（capacitance），用 C 表示。“容量”（capacity）一词一般用于电池术语中，表示法拉第电荷存储的程度，单位为库仑或瓦时。不应将其与电容（capacitance）混淆，电容（capacitance）的单位为法拉第，用于电容器。

早期的莱顿瓶由一个玻璃瓶构成，玻璃瓶内装满酸性电解液作为导体并与浸入其中的电极相接触，玻璃瓶的表面贴一层金属箔，中间的玻璃作为介电材料。后来经过改进，就成为现代的电容器，即采用玻璃板作为介电材料，金属箔贴在玻璃的两侧；或者由坚硬的金属板构成，中间被真空或空气（空气电容器）隔开，也可以用云母或聚苯乙烯膜隔开。《大不列颠百科全书》（“Encyclopaedia Britannica”）列出的各种形式的电容器列于图 1-1 中，

其中图 1-1 (a) 就是最早的电容器——莱顿瓶。

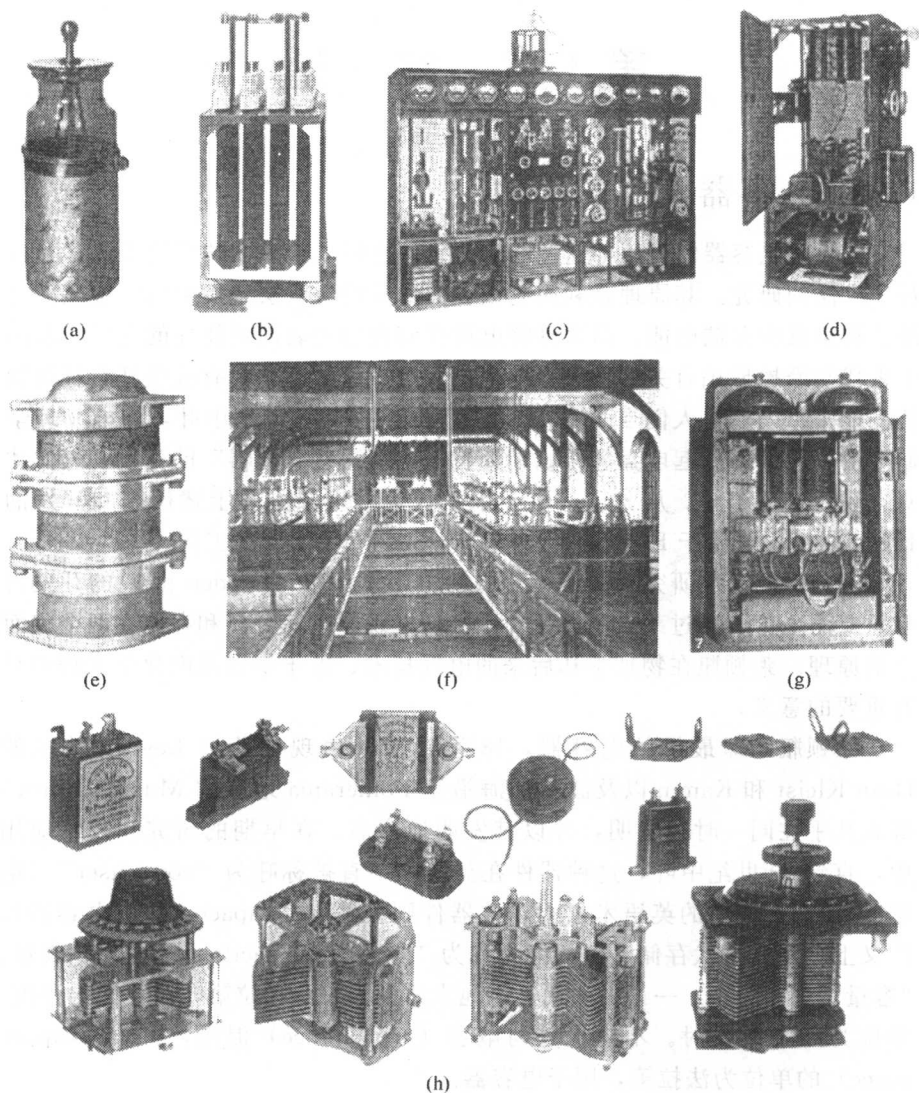


图 1-1 《大不列颠百科全书》中提到的各种形式的电容器及其布局

在 Galvani 于 1776 年发现生物电和 Volta 于 1800 年发现伏打电以后的许多年里，人们还没有完全确定电的本质，尽管这期间 Faraday 已经发现了电荷的化学等价性。这种情况一直持续到 J. J. Thomson 在研究电离低压气体产生负电荷时，即发现了普遍存在的电荷与质量的比例关系以及 Millikan

与 Townsend 进行了关于电荷绝对值的研究工作。1881 年, Johnstone Stoney 创造了名词“electron”(希腊语“琥珀”),用来表示这些作为电的自然单元的负电荷粒子。

自然科学历史上一个非常重要的定律是 Faraday 定律。根据该定律,电解反应中通过的电荷量(电流 $\times$ 时间 $\equiv$ 库仑)在数量上取决于与酸溶液和金属盐溶液电解有关的化学变化的程度。Faraday 定律清楚地定量说明了电荷与发生化学变化程度的等价性。在 Faraday 定律发现后稍后不久的 1881 年, Helmholtz 得出了关键性的结论, Faraday 定律意味着电子是电荷的基本单元,这是一个普遍规律。这为从根本上发展定量的电化学科学和对物质的电性质定量的科学铺平了道路。

尽管表面电荷的实验现象,包括莱顿瓶电容器,在 18 世纪的中、后半叶已被完全熟知,但直到电的微粒性,即电子被表征和其性质能够被直接测量后,人们才充分认识电容器极板上充放电过程的物理意义。类似的,直到金属的电子理论发展起来和弄清金属导体中产生电流的机制后,人们才能理解电容器能够被电路中流动的电荷充电和放电的机理。同样,直到系统地解释了分子和大分子电离的概念后,琥珀充电的物理和化学意义才被理解。因而,直到莱顿瓶电容器和有关电器开发 140 年后,对电荷存储在电容器中机理的理解才开始超越粒子物理水平。

必须说明的是,电容器金属板的充电涉及金属上距金属外表面很短的一段距离内(0.1~0.2nm, Thomas-Fermi 屏蔽距离)的移位电子等离子体密度的剩余(负极板)和缺乏(正极板)。但是,除了非常接近其表面处外,每块板都有其自身的电势(等电势)。在所谓“Thomas-Fermi 屏蔽距离”内变化的局部电荷密度必须遵守表示局部空间电荷密度与电场梯度关系的 Poisson 公式和表示作为表面电荷密度函数的电场的 Gauss 关系。

在绝缘体中,例如琥珀,充电引起的剩余电荷密度具有各种各样的起因,与此相关的是绝缘材料在其表面的局部分子的电离(局部氧化),或某些情况下在表面电子接受点处电子的局部捕获(局部还原)引起的负向电离。

人类在 1745 年就知道了电能够存储在充电电容器中的原理;在一定的电位差 U 下,在两板间确定合适的电荷 $+q$ 和 $-q$,存储的能量 G 为 $\frac{1}{2}CU^2$ 或 $\frac{1}{2}qU$, G 为 Gibbs 自由能,随 U 的平方的增大而增加。

利用这种原理,将大量电能存储在物质表面,像电池一样用于实际目的最早的人,可能是 Becker,他于 1957 年申请了第一个这方面的专利^[1]。该

专利描述了将电荷存储在充满水性电解液的多孔碳电极的界面双层中,从而存储电能的原理,涉及充电的双层电容,它产生于所有的固体/电解质界面,比如金属、半导体和胶体表面,也包括两种难混合电解质溶液间的相界面上^[2]。

到目前为止,人们认为碳几乎是惟一适用于制造双层型电化学电容器的元素。它以几种熟知的同素异形体形式存在,如金刚石、富勒烯和石墨。非晶态碳和炭黑由于是具有高比表面积粉末而可以利用。碳纤维和碳毡特别适合用于制备机械性能完好的电极结构,而高比表面积粉末则很难固定在电极上。然而,玻璃碳、石墨和炭黑材料常常借助于基体的支持而形成高表面积的电极结构。从电化学的观点看,碳相对而言没有活性。因此其能够几乎理想极化的电位范围在水溶液中达到 1.0V,在非水介质中可能提高到 3.5V。

自 Becker 之后,位于美国俄亥俄州克利夫兰市的 Sohio 公司也开始利用高表面积碳材料的双层电容,但使用的是非水溶剂,其中溶有四羟基铵盐电解质。这些体系能够提供较高的工作电压,因为非水电解质的分解电压高于水溶液电解质。这样就能提供较高的电荷密度和较高的比能量存储,因为可存储的能量随可达到的充电电压的平方的增大而增加。

Conway 于 1975 ~ 1981 年间在 Ottawa (渥太华),由 Continental Group 支持下与 D. Craig 等开发了一种类型的“准电容”体系^[3]。该“准电容” C_p ,与依赖于电化学吸附程度的电势有关,这些吸附包括在 Pt 或 Au 上发生的 H 或某些金属 (Pb、Bi、Cu) 单分子层水平的电沉积^[4],可作为电容器存储能量的基础。在另一种形式的体系中,准电容与固体氧化物有关,已经在硫酸溶液中的 RuO_2 膜^[5~8]上开发出超过 1.4V (实际工作范围为 1.2V) 的体系。这种体系达到了几乎理想的电容行为,具有高度的充放电可逆性和超过 10^5 次的循环寿命。

Pinnacle Research 公司, Cupertino (现在 Los Gatos, California) 一直在 Continental Group 的实验室中持续进行有关 RuO_2 体系的研究。已经开发了在军事方面的应用,但对于大规模电容器的开发,例如与电池组成混合动力系统用于电动车辆而言,所用的 Ru 材料太昂贵了。

采用 RuO_2 膜和碳双层型电容器能够获得大于每克若干法拉第水平的比较大的电容,这导致了“超级电容器”(supercapacitor 或 ultracapacitor) 这个术语的使用,用于称呼上述两类比电容非常高的装置。

需要说明的是,在上述利用电化学原理存储电能装置的发展进程中,人们使用了许多不同的名称分别称呼这些储能装置,如动电电容器 (electroki-

netic capacitor)、双电层电容器 (Electrical double-layer capacitor)、金电容器 (Gold capacitor)、准电容器、假电容器或赝电容器 (pseudocapacitor) 和超级电容器 (supercapacitor 或 ultracapacitor)。其中, 超级电容器是许多研究者和企业界最喜爱的称呼。但是近年来, 人们更多地使用比较通用的术语——电化学电容器 (electrochemical capacitors) 称呼这些体系^[9], 因为这更符合其原理。因此在本书中我们统一采用电化学电容器 (electrochemical capacitors), 但有时为了说明原理或尊重某些引用的数据, 也会使用双层电容、准电容和超级电容器这些术语。

若想在很小的体积, 如 1cm^3 上, 获得比毫法拉第大得多的几法拉第或几十法拉第级的高电容, 关键因素是使用高比表面积的材料, 如真实面积达到 $1000\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔活性炭。类似的, 利用 RuO_2 准电容体系, 也可以获得高电容。所用的材料为水合氧化物、具有准三维的电子导电结构, 能够提供质子和电子的可达性, 充电或放电时, 分别涉及 2 个或 3 个连续、可逆的氧化或还原步骤。其氧化或还原反应的程度连续依赖于电极电势, 相当于电荷的通过, 这导致了这些材料非常高的比氧化还原准电容, 通常还伴随有一定的双层电容。

由于使用高比表面积碳材料或氧化物氧化还原体系, 已经出现了电容非常大的商业化电化学电容器产品, 例如 Matsushita Electric Industrial Co. (Osaka, Japan) 的产品 (称为金电容器) 和 Pinnacle Research 公司的产品, 后者主要开发军用产品。商业化产品主要供给 RAM 装置或电话设备的备用动力, 作为动力源用于驱动抖动器, 作为元件用于长时间-常数电路等。Giner 公司开发了在 Nafion 隔膜上使用的 RuO_2 薄膜, 或用 Nafion 处理粉末的吸引人的技术, 得到了高的比电容。该设计避免了液体电解质, 类似于隔膜电解质燃料电池的电极。近年来, 由于与二次电池混合使用用于电动车的动力系统, 就产生了大型电容器开发和使用的机会, 并导致了世界范围内的研究热潮。

20 世纪 80 年代初, 我国学者就注意到了双层电容的研究^[10,11]。但直到 90 年代后, 世界范围内的电化学电容器研究热潮才引起了国内研究者的广泛注意。国内的一些高校、研究机构和企业相继进行了电

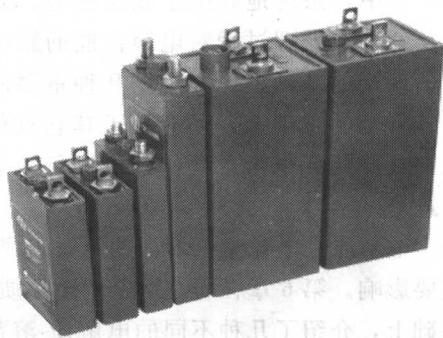


图 1-2 南京双登科技发展研究院生产的各种型号的超级电容器

化学超级电容器的研究和开发工作^[12~17]，其中部分研究机构和企业相继推出了可供商品化的双层型电化学电容器和混合动力用电化学电容器，如南京双登科技发展研究院在哈尔滨工业大学的技术支持下研制生产了多种型号的电化学电容器产品，见图 1-2。尽管国内在电化学电容器领域的研究和开发起步较晚，但其发展势头不容忽视。

1.2 本书的内容

作为一种新型的储能装置，电化学电容器无论在结构上，还是制备工艺上都与传统的电池有许多相似之处，有人甚至将混合型电容器称之为“高功率电池”^[18]。2003 年在上海召开的第 12 次全国电化学会议，也将电化学电容器列入了化学电源专题。因此，本书在系统地阐述电化学电容器技术之前，首先在第 2 章介绍电化学电容器与电池的相似性和差别，内容涉及能量存储模式、电荷存储密度和充放电行为的比较等。

从原理上讲，电化学电容器的电能存储机理有两种，一种是将电荷存储在电极/电解质溶液界面处电双层中，典型的以高比表面积炭为电极材料；另一种是利用发生在电极表面的二维或准二维法拉第反应存储电荷，一般以某些过渡金属氧化物为电极材料，典型的代表是 RuO_2 。基于这种差别，本书将在不同的章节中对这两种机理及其材料分别进行介绍。

以导电聚合物为电极材料的电化学电容器，电能存储机制本质上是导电聚合物充放电时周期性地成为氧化态或还原态，即氧化还原型准电容。但是，由于这些聚合物在其充电态时的类金属性质，产生的电容形式上又是双层型的。基于这种特殊性，本书将另辟一章进行介绍。

碳材料目前几乎是双层型电化学电容器的惟一可用的材料，在本书的第 3 章中，系统地介绍了双层模型、结构及其影响因素，碳材料的表面性质及各种前处理过程对电容性能的影响。第 4 章在介绍准电容的起因及动力学理论的基础上，介绍了几种重要的准电容，在重点介绍氧化钨材料准电容行为的基础上，还介绍了其它氧化物膜的氧化还原准电容行为。第 5 章则在介绍导电聚合物的准电容行为的基础上，介绍了导电聚合物电容器的进展。

电解质是电化学电容器的重要组成部分，电解质性能对电容器的性能有重要影响。第 6 章在研究溶剂对电解质电离和离子成对作用及电导率影响的基础上，介绍了几种不同的电解质-溶剂体系，电解质电导率与电化学可用的表面积的关系和多孔电极超级电容器的功率性能等内容。

在本书的第 7 章中，分别介绍了采用碳材料、氧化钨和采用聚合物电解