

超级电容器 关键材料制备及应用

魏颖 主编

张光菊 郎笑石 副主编

非外借



化学工业出版社

超级电容器 关键材料制备及应用

魏颖 主编

张光菊 郎笑石 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

电极和电解质是超级电容器的重要组成部分,其种类和性质直接影响超级电容器的各方面性能。本书在介绍超级电容器的基本概念和研究进展的基础上,着重对超级电容器的电极材料及电解质的种类、特点、制备方法和应用等进行阐述。电极材料涉及碳基电极材料、金属氧化物、导电聚合物等;电解质包括水系电解液、有机电解液、离子液体电解质、固态电解质等。全书取材丰富,在介绍传统电容器材料的同时,注意吸收当今电容器领域的最新成就,运用大量图表对这些材料进行较为全面的概述和反映。

本书适合企业、科研院所等从事电容器研究和生产的科技人员阅读,也可供高等院校相关专业师生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

超级电容器关键材料制备及应用/魏颖主编. —北京:
化学工业出版社, 2018. 1

ISBN 978-7-122-31157-3

I. ①超… II. ①魏… III. ①电容器-电工材料-材料制备 IV. ①TM205

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第300831号

责任编辑:曾照华

文字编辑:李玥

责任校对:王静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:三河市航远印刷有限公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张13 $\frac{1}{4}$ 字数236千字 2018年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

超级电容器是介于传统电容器和蓄电池之间的一种新型储能装置，其比容量通常为传统电容器的数十倍至几百倍，比功率一般大于 $1000\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，循环寿命可高达百万次，容量远远高于传统电容，并且可以快速地进行充/放电。而且超级电容器对环境友好、污染小，是一种高效、实用、环保的“绿色”能量储蓄装置。在电子、军事、新能源等高新技术领域具有广泛的应用，尤其是在新能源领域所表现出的巨大潜力，使很多发达国家都已经把超级电容器项目作为国家重点研究和开发项目，超级电容器的相关研究及市场化进程正呈现出前所未有的飞速发展态势。

超级电容器的性能主要由电极和电解质两种关键材料的性能水平所决定。根据电容器的作用原理不同，通常可分为双电层超级电容器和赝电容超级电容器两大类。在双电层超级电容器中，其电极材料通常以碳基材料为主，如：活性炭、碳气凝胶、活性炭纤维材料、碳纳米管、石墨烯等。而赝电容超级电容器的电极材料，正极一般采用金属氧化物或导电聚合物，常见的金属氧化物有 NiO_x 、 MnO_2 、 Co_3O_4 等，导电聚合物有 PPy、PTh、PANi、PAS、PFPT 等，经 p 型或 n 型或 p/n 型掺杂制备电极；负极材料通常采用活性炭等。超级电容器的电解质通常包括水性电解质和有机电解质两种。水性电解质有酸性、碱性、中性之分，不同特性的电解质组成也不相同。有机电解质一般选择锂盐、季铵盐等作为电解质，并根据需要使用添加 PC、ACN、GBL、THL 等溶剂。

随着人们对于超级电容器研究的不断深化，各种新型、高性能或具有特定效能的电极材料和电解质不断出现，也在不断提升着超级电容器的性能，以适应目前在新能源、军事、航空航天、电动汽车等新应用领域的需要。鉴于此，本书编者基于超级电容器中最关键的电极材料和电解质的相关理论和应用进展，并根据多年从事超级电容器相关材料研究的科研经验，特向感兴趣的读者们推出这本反映超级电容器关键技术进展的图书，期望能抛砖引玉，为超级电容器的相关发展尽绵薄之力。

在本书的编写过程中，参考了很多相关的文献和资料，在此对这些文献和资料的作者表示衷心的感谢！

特别感谢在编写过程中，渤海大学王秀丽教授、蔡克迪教授、王桂强教授的指导与帮助。

参与本书编撰工作的还有刘凡、徐君君、张鑫源、郭景阳、张文博、徐童童、杨慧歌、修思琦、陶明松、邸阳。

超级电容器的理论和技术一直在飞速发展，由于编写时间和编者水平有限，书中可能有很多不足之处，敬请广大专家、读者不吝批评指正。

编者

2017年12月

第 1 章 超级电容器简介	001
1.1 电容器的历史发展	001
1.2 超级电容器的定义及特性	002
1.2.1 超级电容器定义	002
1.2.2 超级电容器特性	002
1.3 超级电容器的组成	003
1.3.1 电极材料	003
1.3.2 电解液	004
1.4 电容器的分类	007
1.5 应用	008
1.5.1 电子行业	008
1.5.2 电动汽车及混合动力汽车	008
1.5.3 太阳能、风能发电装置辅助电源	009
1.5.4 军事、航空航天	009
参考文献	009
第 2 章 碳基电极材料	011
2.1 活性炭	011
2.1.1 活性炭的结构	012
2.1.2 活性炭的性能特点	013
2.1.3 活性炭的制备	013
2.1.4 活性炭改性	017
2.1.5 活性炭在超级电容器中的应用	019
2.2 活性炭纤维	023
2.2.1 活性炭纤维的结构	023
2.2.2 活性炭纤维的性能及特点	024
2.2.3 活性炭纤维的制备	025
2.2.4 活性炭纤维的功能化	026
2.2.5 活性炭纤维在超级电容器中的应用	028
2.3 碳气凝胶	029
2.3.1 碳气凝胶的结构	029

2.3.2	碳气凝胶的性能	030
2.3.3	碳气凝胶的制备	031
2.3.4	碳气凝胶在超级电容器中的应用	033
2.4	碳纳米管	035
2.4.1	碳纳米管的结构	035
2.4.2	碳纳米管的性能	036
2.4.3	碳纳米管的制备	038
2.4.4	碳纳米管在超级电容器中的应用	040
2.5	石墨烯	042
2.5.1	石墨烯的结构	042
2.5.2	石墨烯的种类及定义	043
2.5.3	石墨烯的性质	044
2.5.4	石墨烯的制备	045
2.5.5	石墨烯在超级电容器中的应用	049
	参考文献	054
第3章 金属氧化物		062
3.1	贵金属氧化物	062
3.1.1	晶态氧化钨电极材料和无定形水合氧化钨电极材料	063
3.1.2	二氧化钨/碳复合电极材料	063
3.1.3	二氧化钨/导电聚合物复合电极材料	064
3.1.4	二氧化钨/其他氧化物复合电极材料	064
3.2	过渡金属氧化物/氢氧化物	065
3.2.1	氧化镍	065
3.2.2	氧化钴和氢氧化钴	066
3.2.3	氧化锰	067
3.2.4	氧化铁	068
3.3	金属氧化物复合材料	069
3.3.1	不同金属氧化物复合材料	069
3.3.2	碳/金属氧化物复合材料	070
	参考文献	072
第4章 导电聚合物		075
4.1	导电聚合物电极材料	075
4.2	导电聚合物电极材料的储能机理	076

4.3	导电聚合物电极材料的种类	078
4.3.1	复合型导电聚合物	078
4.3.2	结构型导电聚合物	079
4.4	导电聚合物电极材料的合成方法	083
4.4.1	化学合成法	083
4.4.2	电化学合成法	084
4.4.3	光化学法	084
4.4.4	复分解法	085
4.4.5	浓缩乳液法	085
4.4.6	等离子体聚合法	085
4.5	导电聚合物在超级电容器中的应用	085
	参考文献	087
第5章	水系电解液	091
5.1	酸性水系电解液	094
5.1.1	电化学双电层电容器	094
5.1.2	赝电容电容器	095
5.1.3	混合型电容器	095
5.2	碱性水系电解液	097
5.2.1	双电层电容器	097
5.2.2	赝电容电容器	097
5.2.3	混合型电容器	099
5.3	中性水系电解液	099
5.3.1	双电层超级电容器	100
5.3.2	赝电容电容器	101
5.3.3	混合型电解质	103
5.4	水系电解液的添加剂	106
5.4.1	氧化还原添加剂——液体电解质	106
5.4.2	氧化还原活性液体电解质	111
	参考文献	113
第6章	有机电解液	119
6.1	双电层超级电容器有机电解液	122
6.1.1	电解质盐	124
6.1.2	有机溶剂	132

6.1.3 添加剂	142
6.2 赝电容超级电容器有机电解液	143
6.3 混合型超级电容器有机电解液	144
参考文献	145
第7章 离子液体电解质(液)	151
7.1 纯离子液体电解质	155
7.1.1 非质子型离子液体	155
7.1.2 质子型离子液体	157
7.1.3 功能化离子液体	158
7.2 离子液体二元体系电解质	163
7.2.1 离子液体与离子液体的混合	163
7.2.2 离子液体与有机溶剂混合电解液	165
7.2.3 离子液体与离子盐混合电解液	166
参考文献	175
第8章 固态电解质	179
8.1 无机固态电解质	181
8.2 固态聚合物电解质	183
8.2.1 聚环氧乙烷(PEO)	183
8.2.2 聚丙烯腈(PAN)	184
8.2.3 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	184
8.2.4 聚偏氟乙烯(PVDF)	185
8.2.5 聚离子液体	185
8.3 凝胶电解质	190
8.4 复合固态聚合物电解质	196
8.4.1 添加无机材料型固态聚合物电解质	196
8.4.2 添加增塑剂型复合聚合物电解质	197
8.4.3 聚合型复合聚合物电解质	198
参考文献	198

第 1 章

超级电容器简介

1.1 电容器的历史发展

电容器最早出现是在 18 世纪中叶，荷兰莱顿大学马森布罗克 (Pieter Van Musschenbrock) 与德国冯·克莱斯特 (Ewald Geory Von Kleist) 研制出莱顿 (leyden) 瓶，被公认为是所有电容器的原型。1879 年，亥姆霍茨 (Hermann Ludwig Ferdinand Von Helmholtz) 发现界面双电层现象。1957 年，Becker 获得了双电层电容器的专利，使电容器的产品化有了新的突破。20 世纪 60 年代后期，一种超级电容器的出现又使电容器的研究和应用得到了飞速的发展。对于超级电容器的研究主要集中在开发新颖的电极材料、选择合适的电解液、优化电容器的组装技术。目前电极材料可以分为三类：第一类是碳材料，第二类是过渡金属氧化物，第三类是导电聚合物材料。实际上，后两种物质作电极的性能要优于碳材料，但贵金属高昂的价格以及导电聚合物掺杂性能的不稳定，使得后两类超级电容器的研究多限于实验室阶段，短期内不太可能进行商业化。此外，还有利用不同正、负电极材料组装成非对称型超级电容器（又称混合超级电容器或杂化超级电容器），储能能力得到显著提升。

1969 年 SOHIO 公司首先实现了碳材料电化学电容器的商业化；1979 年日本 NEC 公司开始生产超级电容器；1980 年 NEC/Tokin 公司与 1987 年松下三菱公司率先实现超级电容器的商业化生产。到 20 世纪 90 年代，Econd 公司和 Elit 公司又推出了适合于大功率启动动力场合的电化学电容器。如今，Panasonic、NEC、EPCOS、Maxwell、PowerStor、Evans、Saft、Cap-XX、Ness 等公司在超级电容器方面的研究均非常活跃。目前美国、日本、俄罗斯的产品几乎占据了整个超级电容器市场^[1]。

1.2 超级电容器的定义及特性

1.2.1 超级电容器定义

超级电容器 (supercapacitor), 又叫电化学电容器 (electrochemical capacitor, EC)、黄金电容、法拉第电容, 是一种介于电池和平板电容器之间的新型储能装置。不同于电池, 超级电容器在充/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, 电极和电解液几乎不会老化, 因此使用寿命长, 并能实现快速充电和大电流放电。另外, 其储存电荷的能力比普通电容器高出近 3~4 个数量级, 因此被称为“超级”电容器。

1.2.2 超级电容器特性

作为介于传统电容器和充电电池之间的一种新型绿色储能装置, 超级电容器具有如下性能优势:

(1) 超高电容量 (0.1~6000F)。传统电容器的电容量较小, 而超级电容器电容量高达 6000F, 是钽、铝等电解电容器的数千倍, 可满足复杂设备的运行要求。

(2) 高功率密度。超级电容器输出的功率密度可达 $10\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是化学电池的数百倍, 能在很短的时间内放出几百安到几千安的电流, 可用于高功率输出设备。

(3) 充电速度快。由于超级电容器充/放电是物理过程或电极表面快速可逆的化学过程, 可采用大电流充电, 在几十秒到数分钟内就能完成, 实现真正意义上的快速充电。

(4) 超长循环寿命。超级电容器是基于离子的高度可逆吸/脱附机理, 不易出现活性物质晶型转变、脱落等影响使用寿命的现象, 碳基电容器的理论循环寿命为无穷, 实际可达到十万次以上, 比化学电池高百倍。

(5) 使用温度范围宽。超级电容器电极材料表面的可逆吸/脱附过程受温度的影响很小, 故可用于较宽的温度范围 ($-40\sim+70^{\circ}\text{C}$)。

(6) 充/放电效率高。超级电容器由于高度可逆, 充/放电效率最高可达 98%, 明显优于化学电池。

(7) 质量轻, 免维护, 污染小, 安全环保。

1.3 超级电容器的组成

1.3.1 电极材料

电极是超级电容器的核心组成部分，主要是产生双电层和积累电荷，因此要求电极材料应具有大的比表面积、不与电解液反应、导电性好等性能特点。常见的有碳材料、金属氧化物和导电聚合物等。

1.3.1.1 碳电极材料

碳材料是超级电容器最常用的电极材料，也是目前商业化较成功的电极材料。碳材料具有较高的比表面积和良好的电子传导性，另外含量丰富、成本较低、易于加工、无毒性、化学稳定性高。目前常用的碳材料主要包括活性炭、碳气凝胶、碳纳米管和石墨烯等。虽然碳材料具有较高的比表面积，但基于碳材料的超级电容器性能并不十分理想，质量比电容只有 $40\sim 200\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。影响碳基超级电容器性能的重要因素主要是其比表面积、孔径分布、孔形状和结构、表面官能团及电导率，其中比表面积和孔径分布是最重要的两个因素。目前，提高碳材料比电容的方法主要有活化改性，在材料表面引入官能团或氧、氮、硫等杂原子等方法。

1.3.1.2 金属氧化物电极材料

一般来说，过渡金属氧化物具有比传统碳材料更高的能量密度，比导电高分子更稳定的电化学性能。它不仅可以像碳材料一样产生双电层储存电荷，还能与电解液离子发生法拉第反应进而产生赝电容。目前应用于电容器的金属氧化物材料有钨、钴、镍、锰、锌、铁等元素的氧化物。其中研究最多的是氧化钨，它具有优异的氧化还原可逆性、高的导电性、宽的电化学窗口，因而具有高的能量密度、功率密度和循环稳定性。但钨高昂的成本和环境有害性限制了其在商业超级电容器中的应用。近年来，廉价、环境友好的金属氧化物电极材料受到研究者越来越多的关注，如 MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 和 Fe_3O_4 等。其中 MnO_2 由于具有相对低的成本、低毒性、环境友好且理论容量高 ($1100\sim 1300\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) 的特点受到了最多的关注。近年来，随着石墨烯、碳纳米管等材料的逐步发展，将石墨烯、碳纳米管引入到过渡金属氧化物中制备复合材料成为研究的热点。与单一电极材料相比，复合材料具有更好的电化学性能。

1.3.1.3 导电聚合物电极材料

导电聚合物是有本征导电特性的一类高分子材料，具有成本低、电导率高、电化学窗口宽及理论容量高等特点，尤其适用于现在的电池工艺来制备超

级电容器。目前研究最多的导电聚合物有聚苯胺 (PANi)、聚吡咯 (PPy) 和聚噻吩 (PTh) 及它们的衍生物等。导电聚合物通过氧化还原反应储存能量, 当发生氧化反应时, 电解液离子转移到聚合物的骨架中; 当发生还原反应时, 离子又从聚合物的骨架中释放到电解液中。这些氧化还原反应发生在导电聚合物的整个材料里, 不仅仅只在材料的表面进行, 整个充/放电过程不涉及材料结构的改变, 因此反应是高度可逆的。但在离子嵌入和脱嵌的过程中, 导电聚合物的体积会膨胀和收缩, 导致电化学性能下降, 循环稳定性降低, 因此限制了导电聚合物作为超级电容器的电极材料。目前解决其循环稳定性差的方法主要有:

(1) 改善其结构和形态 如将其制备成纳米线、纳米棒和纳米管等来减小循环过程中产生的体积膨胀。

(2) 制备非对称电容器 因为导电高分子的 p 型掺杂态要比 n 型掺杂态更稳定, 用碳材料取代 n 型掺杂的高分子作负极, 可有效提高电容器的循环稳定性。

(3) 制备复合电极 如将其与碳材料或金属氧化物复合能够改善其链结构、电导率、机械稳定性、可加工性以及分散应力, 从而提高其电化学稳定性。

1.3.2 电解液

电解液是超级电容器的重要组成部分, 一般由溶剂、电解液和添加剂构成, 与电极材料共同决定着电容器的性能。目前, 超级电容器的电解液主要分为水系、有机系、离子液体及固态电解质等。

1.3.2.1 水系电解液

水系电解液是最早应用于超级电容器的电解液。水系电解液被广泛应用到超级电容器中, 具有较高的电导率、电解质粒子直径较小、容易与微孔充分浸渍、便于充分利用材料表面积且价格便宜的特点, 常用的水系电解液主要有酸性电解液、碱性电解液和中性电解液。在酸性电解液中最常用的是 H_2SO_4 水溶液, 具有高电导率及离子浓度高、电阻低的优点。碱性电解液最常用的是 KOH 水溶液, 也具有电导率高、内阻低等优点。中性电解液虽然电导率不及二者, 但腐蚀性较小、安全性高。水系电解液的主要缺点是电化学窗口窄、氧化分解电压低、能量密度较低并且低温性能较差。较早研究的 C/PbO₂ 混合体系是典型的酸性体系, 其正极采用薄型铅酸电池的正极, 利用 PbSO₄/PbO₂ 电对的氧化还原反应, 负极采用涂膜活性炭或活性炭纤维布, 采用硫酸水溶液作为电解质溶液。此外, 研究较多的是正极采用 NiO 或 NiOOH/Ni(OH)₂,

负极采用活性炭的碱性电化学混合电容器，其电解液采用的是 KOH 水溶液，体系的充电电压约为 1.5V。Y. G. Wang 还报道了以锂离子嵌入化合物为正极、活性炭为负极、 Li_2SO_4 水溶液为电解液的中性混合电容器体系。尽管水系混合电容器的应用广泛，但水系电解液分解电压较低（水的理论分解电压为 1.23V），水的凝固点至沸点的温度范围使电容器的低温性能较差，且其中的强酸或强碱有较强的腐蚀性，不利于操作，也不利于封装。

1.3.2.2 有机系电解液

相对于水系电解液而言，有机系电解液具有电化学窗口宽泛稳定、分解电压高（2~4V）、腐蚀性弱、工作温度范围宽等优点。常用的有机电解液的阳离子主要有季铵盐（ R_4N^+ ），如四甲基铵（ TMA^+ ）、四乙基铵（ TEA^+ ）、三甲基乙基铵（ TMEA^+ ）等，此外锂盐和季磷盐（ R_4P^+ ）也有报道。常用的阴离子主要包括四氟硼酸阴离子（ BF_4^- ）、高氯酸阴离子（ ClO_4^- ）和六氟磷酸阴离子（ PF_6^- ）等。与水系电解液相比，有机系电解液的缺点是电导率低、内阻较大、大倍率充/放电时性能差，同时由于有机溶剂中可溶解的电解质盐的量有限，导致有机电解液中的导电离子浓度较低，在较高电压充电过程后期，容易出现“离子匮乏效应”。

目前，对于有机电解液的研究主要集中在开发新型电解质盐和优化有机溶剂系统，以提高有机电解液的电导率，降低电解液的黏度等，使电解液在高电压和低温等领域具有优异的电化学性能。

双吡咯烷四氟硼酸盐（SBPBF₄）具有优异的电化学性能，引起了人们的广泛关注。SBPBF₄ 电解质盐在许多有机溶剂中的溶解度高于传统季铵盐电解质盐（四乙基铵四氟硼酸盐 TEABF₄，三乙基甲基铵四氟硼酸盐 TEMABF₄）。在相同浓度的 SBPBF₄/PC、TEABF₄ 和 TEMABF₄ 电解液中，SBPBF₄/PC 电解液具有较高的电导率和较宽的电化学窗口。K. Chiba 等^[2,3] 研究表明，SBPBF₄/PC 具有较高的电导率、良好的倍率性能和优异的低温性能。Naoi 等^[4] 研究发现，将 SBPBF₄ 溶解到碳酸丙烯酯（PC）和碳酸二甲酯（DMC）混合溶剂中，配制出的电解液的耐电压可达到 3V。将烷基化环碳酸酯和线型有机溶剂用到电解液中，配制出的 SBPBF₄ 电解液的耐电压可达到 3.2V。将低黏度和中等介电常数的甲氧基丙腈（MP）溶剂加入到碳酸乙烯酯（EC）和乙酸乙酯（EA）溶剂中，并用 SBPBF₄ 替代 TEABF₄，可有效提高超级电容器的低温性能和循环性能。在工作电压为 2.3V 时，使用碳酸乙烯酯（EC）和乙酸乙酯（EA）的混合溶剂能明显提高双电层电容器的循环性能。由于双电层电容器电解液使用的溶剂存在凝固点，低于溶剂的凝固点后，电容器的性能

迅速衰减。常用的乙腈溶剂体系（AN基）和碳酸丙烯酯（PC基）溶剂体系的双电层电容器电解液的最低工作温度分别为 -45°C 和 25°C ，大大地限制了这些电解液在更低温度下的应用。为了拓宽双电层电容器的低温应用范围，需要开发新的低温电解液体系。四乙基铵四氟硼酸盐（TEABF₄）和三乙基甲基铵四氟硼酸盐（TEMABF₄）是双电层电容器最常用的有机电解液。许多研究者都在研究改性或者优化这种电解液体系。Jänes等^[5]将乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）和甲酸甲酯（MF）有机溶剂中加入四乙基铵四氟硼酸盐/碳酸乙烯酯，得到的混合溶剂电解液在低温下的电导率比PC单溶剂的电解液的电导率明显提升。Brandon等^[6]在TEABF₄/AN电解液中加入适当比例的EA、MA、MF或者1,3-二氧戊环等低熔点、低黏度以及中等介电常数的溶剂，得到混合溶剂体系的电解液，从而拓宽超级电容器的低温应用范围。研究表明，用SBPBF₄电解质盐替代TEABF₄电解质盐溶解到各种特性的有机溶剂中，配制出的电解液在极限低温条件下仍表现出十分优异的电化学性能。Chiba等^[3]发现将SBPBF₄溶解到DMC+PC二元溶剂体系得到的电解液在 -40°C 的条件下仍能达到 $15.7\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比电容（基于两电极体系）。当DMC体积含量为30%时，二元溶剂体系的电解液比PC一元溶剂电解液的放电比电容高至少10%。Korenblit等^[7]研究发现，使用SBPBF₄/AN+MF电解液和沸石模板炭在 -70°C 低温时能量密度仍能达到室温能量密度的86%，Perricone等^[8]研究表明，将甲氧基丙腈（MP）加到 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SBPBF₄/EC电解液中得到的混合溶剂，电解液在 -25°C 时具有 $5.2\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率。

1.3.2.3 离子液体体系电解液

室温离子液体（或室温熔盐、室温熔融盐、有机离子液体），简称离子液体。是一种由阴、阳离子构成的物质，在室温或接近室温附近的温度下呈现液态。由于可根据研究者的需求来对阴、阳离子进行设计，制备出具有某种特殊性质的离子液体，所以离子液体又被一些研究者称为“可设计溶剂”。离子液体是最小活动粒子为离子的一类液态物质，其阴、阳离子的大小差距很大，结构不对称，造成空间位阻较小，可以自由移动。用作超级电容器电解液中综合性能较好的离子液体主要包括咪唑盐、烷基季铵盐、吡咯烷盐、烷基哌啶盐、烷基吡啶盐等。一般情况下，乙基咪唑盐的电导率较高，约为 $10\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，其他几种电解液的电导率略低，在 $0.1\sim 5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。由于纯离子液体的黏度较大，且电导率较低，不适宜直接作为电解液使用，但是当添加适当的溶剂后，电解液的黏度明显降低，电导率迅速升高，较为符合超级电容器电解液的应用要求。

1.3.2.4 固态电解质

固态电解质是将电解液和隔膜整合到同一种材料中，在电容器发生破坏时无电解液泄漏，在应用过程中具有很好的安全性和可靠性。固体聚合物电解质具有质量较轻、黏弹性好、稳定性佳等优点，可促进电容器向小型化和超薄型化发展。但是由于固态电解质膜存在机械性差、液体电解质的析出、电解质溶解度低和电导率较低等问题，仍达不到实际应用标准。目前的研究大多仍未走出实验室，距商业化的大规模生产和应用仍有一定距离^[9]。

14 电容器的分类

根据不同的标准，超级电容器可分为不同的种类，具体分类情况如下所示。

按照储能机理的不同可分为：双电层超级电容器（electrostatic double-layer capacitor）、赝电容超级电容器（electrochemical pseudocapacitor）和混合型超级电容器三种。其中混合型超级电容器是将双电层和法拉第赝电容的电极材料组装结合而产生混合电容，储能机理比较复杂，通常认为兼有双电层和法拉第赝电容机理，其组装过程需考虑正、负两极材料各自的电容值和它们之间的质量比例。

按照电极材料的不同可以分为：碳基电极电容器、金属氧化物电极电容器、导电聚合物电容器和复合电极电容器。

按照电解液的不同可以分为：液态电解液超级电容器、固态电解液超级电容器。其中液态电解液电容器按溶剂不同又分为水系超级电容器和有机系超级电容器。

按其正、负极构成与电极上发生反应的不同可分为：对称型超级电容器和非对称型超级电容器。对称型电容器即两个电极的组成相同且电极反应相同，反应方向相反，如碳电极双电层电容器、贵金属氧化物电容器等。此外，还有少数使用不同正、负电极材料的非对称型超级电容器也称混合超级电容器或杂化超级电容器，是在两极分别采用不同的电极材料，如一极是形成双电层电容的碳材料，另一极是利用法拉第准电容储能的金属氧化物电极。在电压保持不变或略有提升的基础上，利用金属氧化物超级电容器的超大比能量与双电层超级电容器的有效配比，获得了比双电层超级电容器高倍的比能量。此类电容器在工作时，既有双电层电容的贡献，又包含准电容的作用，因而其比能量较单纯的双电层电容器大大提高，同时可以具备较高的比功率和循环寿命。

1.5 应用

超级电容器以其众多的优点，一经问世便受到人们的广泛关注，已在很多领域得到成功的应用。充当记忆器、电脑、计时器等电子产品的后备电源，用于电动汽车及混合动力汽车、太阳能、风能发电装置辅助电源，还可应用于军事、航空航天等领域。

1.5.1 电子行业

超级电容器可以在短时间内充电完毕，并能提供比较大的能量，可用作存储器、微型计算机、系统主板和钟表等的备用电源。当主电源中断或由于接触不良等原因引起系统电压降低时，超级电容器就可以起后备补充作用，可以避免因突然断电而对仪器造成的影响。超级电容器可取代电池作为电动玩具、钟表、照相机、录音机、便携式摄影机等小型电器的电源。超级电容器还是数字无线应用的理想选择^[10]。超级电容器还可以用于在相当苛刻环境中工作的数据记录设备上，例如点货设备或者包裹检测器等。目前处于实用阶段的是新型小体积、低高度的柱形脉冲超级电容器。

1.5.2 电动汽车及混合动力汽车

电动汽车对动力电源的要求引起了世界范围对超级电容器这一新型储能装置的广泛重视。包括燃料电池在内的二次电池在高功率输出、快速充电、宽温度范围使用等方面存在一定的局限性，而超级电容器能较好地满足电动车，特别是混合动力型电动车在启动、加速、爬坡时对功率的需求。若与动力电池配合使用，则可充当大电流或能量缓冲区，减少大电流充/放电对电池的伤害，延长电池的使用寿命。同时还能较好地通过再生制动系统将瞬间能量回收于超级电容器中，提高能量利用率^[11]。美国 Maxwell 公司所开发的超级电容器已在各种类型电动车上得到良好应用。本田公司在其开发出的第三代和第四代燃料电池电动车 FCX-V3 和 FCX-V4 中分别使用了自行开发研制的超级电容器来取代二次电池，减少了汽车的重量和体积，使系统效率增加，同时可在刹车时回收能量。2006 年 8 月，上海奥威科技开发有限公司与上海巴士电车等合作开发的超级电容器电车，在上海市中心的繁华地段成功实现了商业化运营，为发展城市公交提供了全新的思路。上海 11 路超级电容公交车已经正式运行 3 年多，17 辆公交车总运行里程超过 150 万千米，完成载客 680 万人次，平均能耗仅为 $0.98\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{km}^{-1}$ （运行能耗成本 0.7 元/km）。正是这些优点，2010