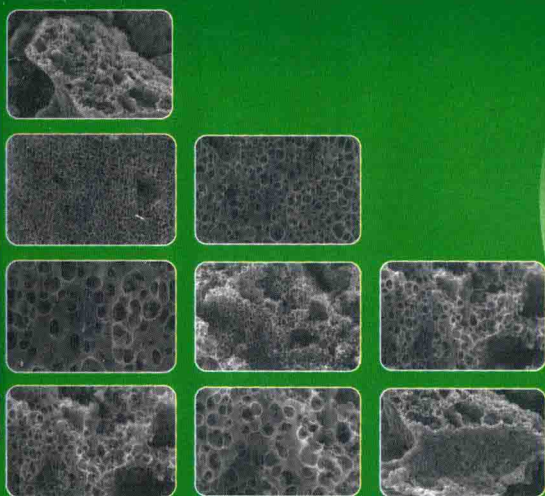


CHAOJI DIANRONGQI HUOXINGTAN  
DIANJI CAILIAO ZHIBEI JI YINGYONG

# 超级电容器活性炭 电极材料制备及应用

邢宝林 著



化学工业出版社

# 超级电容器活性炭 电极材料制备及应用

CHAOJI DIANRONGQI HUOXINGTAN  
DIANJI CAILIAO ZHIBEI JI YINGYONG

邢宝林 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以低阶煤为原料,采用 KOH 活化法制备超级电容器用活性炭,系统考察了碱炭比、活化温度、活化时间、升温速率等制备工艺条件、低阶煤种类及煤炭有机显微组分等对活性炭结构和性能的影响,研究了低阶煤活性炭微观结构及表面化学性质对其电极材料电化学性能的影响规律,并探索出微波活化法及中低温活化条件下制备超级电容器用活性炭的工艺及方法。全书内容丰富,图文并茂,深入浅出,为从事超级电容器用活性炭电极材料研究的科技工作者提供了很好的研究思路和技术方法。

本书可供从事活性炭电极材料研究、煤炭加工与利用的工程技术人员和科研人员阅读,也可供高等学校有关专业的师生查阅参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

超级电容器活性炭电极材料制备及应用/邢宝林著.

北京:化学工业出版社,2017.7

ISBN 978-7-122-29664-1

I. ①超… II. ①邢… III. ①电容器-活性炭-电极-材料-研究 IV. ①TM53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 085917 号

---

责任编辑:刘丽宏

文字编辑:余纪军

责任校对:宋夏

装帧设计:刘丽华

---

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)

印装:北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

710mm×1000mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$  字数305千字 2017年7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:58.00 元

版权所有 违者必究

随着化石能源的过度开发利用，不可再生资源 and 能源日益短缺，人类赖以生存的生态环境日渐恶化，能源危机与环境污染问题已成为人类共同关注且亟待解决的两大难题。面对这种情况，世界各国对新能源利用技术和高性能储能设备的开发提出了迫切要求。超级电容器又称电化学电容器，是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能元件，因具有能量密度和功率密度高、循环使用寿命长、环境友好等优点而广泛应用于混合动力电动车、移动通信、信息技术、消费电子、航空航天及国防等领域，具有广阔的应用前景和巨大的经济价值。电极作为超级电容器的核心部件，控制着整个电化学过程，而电极材料是决定电容器性能优劣的关键因素。因此研发具有优异电化学性能的电极材料是超级电容器研究中最核心的课题。在众多的超级电容器用电极材料中，活性炭因具有比表面积大、物理化学性能稳定、导电性好以及价格低廉等优点，一直是制造超级电容器电极的首选材料。

借助煤炭资源丰富的优势，我国已成为当今世界上最大的活性炭生产国和出口国。但由于活性炭产品质量较差，比表面积低，吸附容量有限，且品种单一，致使国产煤基活性炭产品在国际市场上的竞争力较弱。与此同时，每年还需从国外高价进口高品质活性炭。因此，研发高品质煤基活性炭产品是解决我国活性炭行业现存问题的当务之急。低阶煤是指褐煤、长焰煤、不粘煤、弱粘煤及气煤等变质程度低、成煤较晚的年轻煤种。我国低阶煤资源丰富，其储量约 5000 多亿吨，占中国已探明煤炭储量的 50% 以上。由于低阶煤水分高、含碳量低、热值低、易风化自燃、难以洗选和储存、长距离输送经济性差，使得低阶煤的开发和利用受到很大限制，一般被作为一种低级燃

料，在低阶煤产地附近将其燃烧发电。随着经济发展和能源需求增加，许多以褐煤、长焰煤为主的大型煤田得以开发，低阶煤的高效利用受到国际能源界的高度重视。与高变质程度的烟煤、无烟煤相比，低阶煤价格低廉，反应活性高，结构疏松，原生孔隙发达，在炭化条件下，其碳骨架结构易于朝着孔隙较多的无定形碳结构方向发展，使得低阶煤成为制备活性炭的优质原料。因此，以低阶煤为原料生产高品质活性炭，特别是超级电容器电极材料用活性炭不仅具有重大现实意义，而且可以带来巨大的经济效益。

本书以国内外多种低阶煤为原料，采用 KOH 活化法制备活性炭，并用作超级电容器电极材料，系统考察了 KOH 活化法制备超级电容器用低阶煤基活性炭的制备工艺、低阶煤种类及煤炭有机显微组分等对活性炭孔结构和性能的影响；深入研究了低阶煤基活性炭微观结构及表面化学性质对其电极材料电化学性能的影响规律，探索出微波活化法及中低温活化条件下制备超级电容器用活性炭的工艺及方法。研究成果为超级电容器用低阶煤基活性炭的研发及推广应用提供理论基础和实验依据。

本书编写过程中得到河南理工大学化学化工学院谌伦建教授和张传祥教授的指导和帮助，提出了许多宝贵意见，张传祥教授负责全书的审校。本书涉及的研究内容得到国家自然科学基金（U1361119，51404098）和河南省高校科技创新团队支持计划（16IRTSTHN005）的资助，出版得到煤炭安全生产河南省协同创新中心的资助，在此一并表示感谢！

由于作者水平有限，书中难免存在不足之处，恳请广大读者批评指正。

著者

<b>第1章 超级电容器基础</b>	<b>1</b>
1.1 超级电容器的定义 .....	1
1.2 超级电容器的分类及原理 .....	3
1.2.1 超级电容器的分类 .....	3
1.2.2 超级电容器的工作原理 .....	4
1.3 超级电容器的基本结构 .....	6
1.3.1 极化电极 .....	6
1.3.2 集电极 .....	7
1.3.3 电解液 .....	7
1.3.4 隔膜 .....	8
1.4 超级电容器的研究及应用现状 .....	9
1.5 超级电容器电极材料的研究 .....	10
1.5.1 多孔炭材料 .....	10
1.5.2 金属氧化物电极材料 .....	15
1.5.3 导电聚合物电极材料 .....	16
参考文献 .....	17
<b>第2章 活性炭的结构与性能</b>	<b>26</b>
2.1 活性炭的定义及用途 .....	26
2.2 活性炭的孔隙结构 .....	26
2.3 活性炭的表面化学性质 .....	27
2.3.1 活性炭的表面官能团 .....	27
2.3.2 活性炭表面官能团的表征 .....	28
2.4 活性炭的制备方法 .....	30

2.4.1	物理活化法 .....	30
2.4.2	化学活化法 .....	30
2.4.3	物理-化学联合活化法 .....	34
2.5	活性炭结构及性能表征 .....	34
2.5.1	收率的测定 .....	34
2.5.2	吸附性能的测定 .....	34
2.5.3	比表面积和孔结构的测定 .....	35
2.5.4	活性炭的表面化学性质表征 .....	36
2.5.5	活性炭微晶结构及表面形貌分析 .....	36
	参考文献 .....	38

### 第3章 活性炭电极材料的制备与电化学性能测试

40

3.1	主要原料及仪器设备 .....	40
3.1.1	原料与试剂 .....	40
3.1.2	煤炭显微组分分离 .....	41
3.1.3	主要仪器设备 .....	43
3.1.4	电炉法制备煤基活性炭 .....	44
3.1.5	微波法制备煤基活性炭 .....	44
3.2	活性炭电极制备及超级电容器组装 .....	45
3.2.1	活性炭电极制备 .....	45
3.2.2	超级电容器的组装 .....	46
3.3	活性炭电极润湿性的测定 .....	46
3.4	超级电容器电化学性能测试 .....	48
3.4.1	恒电流充放电测试 .....	48
3.4.2	循环伏安测试 .....	49
3.4.3	交流阻抗测试 .....	50
3.4.4	自放电测试 .....	51
3.4.5	漏电流测试 .....	52
3.4.6	循环性能测试 .....	52
3.5	活性炭电极材料电化学性能的影响因素 .....	52
3.5.1	比表面积 .....	52
3.5.2	孔径分布 .....	53
3.5.3	表面官能团 .....	54

3.5.4 导电性 .....	55
3.5.5 润湿性 .....	55
参考文献 .....	57

## 第4章 超级电容器用低阶煤基活性炭的制备工艺及性能研究

60

4.1 引言 .....	60
4.2 制备工艺对活性炭孔结构及收率的影响 .....	61
4.2.1 碱碳比对活性炭孔结构及收率的影响 .....	63
4.2.2 活化温度对活性炭孔结构及收率的影响 .....	66
4.2.3 活化时间对活性炭孔结构及收率的影响 .....	68
4.2.4 保护气流量对活性炭孔结构及收率的影响 .....	72
4.2.5 升温速率对活性炭孔结构及收率的影响 .....	74
4.3 低阶煤种类对活性炭孔结构及收率的影响 .....	77
4.4 低阶煤基活性炭的微观结构与表面化学性质 .....	82
4.4.1 低阶煤基活性炭的微晶结构 .....	82
4.4.2 低阶煤基活性炭的表面形貌 .....	84
4.4.3 低阶煤基活性炭的表面化学性质 .....	86
4.5 低阶煤基活性炭的电化学性能 .....	91
4.5.1 不同碱碳比下所制活性炭的电化学性能 .....	92
4.5.2 不同活化温度下所制活性炭的电化学性能 .....	100
4.5.3 不同活化时间下所制活性炭的电化学性能 .....	104
4.5.4 不同低阶煤所制活性炭的电化学性能 .....	105
参考文献 .....	112

## 第5章 煤炭显微组分制备超级电容器用活性炭的研究

114

5.1 引言 .....	114
5.2 煤炭显微组分对活性炭孔结构及收率的影响 .....	115
5.3 不同煤炭显微组分所制活性炭的电化学性能 .....	121
5.3.1 恒流充放电性能 .....	121
5.3.2 循环伏安特性 .....	124
5.3.3 交流阻抗特性 .....	126
参考文献 .....	128



6.1 引言 .....	129
6.2 微波场中升温特点 .....	130
6.3 微波法制备工艺条件对活性炭孔结构的影响 .....	131
6.3.1 碱炭比对活性炭孔结构的影响 .....	131
6.3.2 微波加热时间对活性炭孔结构的影响 .....	133
6.4 微波法活性炭的微观结构 .....	135
6.4.1 微波法活性炭的微晶结构 .....	135
6.4.2 微波法活性炭的表面形貌 .....	136
6.5 微波法活性炭的表面化学性质 .....	137
6.5.1 傅里叶红外光谱(FTIR)分析 .....	137
6.5.2 X射线光电子能谱(XPS)分析 .....	137
6.6 微波法活性炭的电化学性能 .....	140
6.6.1 恒流充放电性能 .....	140
6.6.2 循环伏安特性 .....	142
6.7 微波法与电炉法活性炭孔结构及电化学性能比较 .....	143
6.7.1 孔结构比较 .....	144
6.7.2 电化学性能比较 .....	145
参考文献 .....	155

7.1 引言 .....	157
7.2 中低温活化法活性炭的制备 .....	158
7.3 活性炭的微观结构和表面化学性质 .....	158
7.3.1 活性炭的孔结构 .....	158
7.3.2 活性炭的微晶结构 .....	160
7.3.3 活性炭的表面化学性质 .....	161
7.4 活性炭电极的电化学性能 .....	166
7.4.1 KOH 电解液体系 .....	166
7.4.2 有机电解液体系 .....	171
7.5 活性炭应用性能评价 .....	172
7.5.1 孔结构及化学组成 .....	173

7.5.2	恒流充放电性能 .....	173
7.5.3	循环伏安特性 .....	175
7.5.4	大电流充放电性能 .....	177
7.5.5	交流阻抗特性 .....	178
7.5.6	漏电流 .....	180
7.5.7	循环性能 .....	181
7.5.8	能量密度与功率密度 .....	182
7.6	活性炭电化学性能优化 .....	183
7.6.1	活性炭的孔结构及表面化学性质 .....	183
7.6.2	电化学性能 .....	184
	参考文献 .....	191

# 第 1 章

## 超级电容器基础

### 1.1 超级电容器的定义

超级电容器也称电化学电容器，是 20 世纪 70~80 年代发展起来的一类介于传统电容器与电池之间的新型储能器件。与传统储能器件相比，它同时具有较高的能量密度和功率密度，较长的循环使用寿命，可大电流充放电，环境友好等优点。它能有效弥补传统电容器与电池之间的空白，在很多领域具有广阔的应用前景。图 1-1 为超级电容器与其他储能装置能量密度与功率密度的比较。与二次电池相比，超级电容器的能量密度较低，但功率密度较高，是二次电池的 10 倍以上。其电容量比常规电容器大 20~200 倍<sup>[1,2]</sup>。表 1-1 和图 1-2 为超级电容器和电池、传统电容器的主要性能比较。

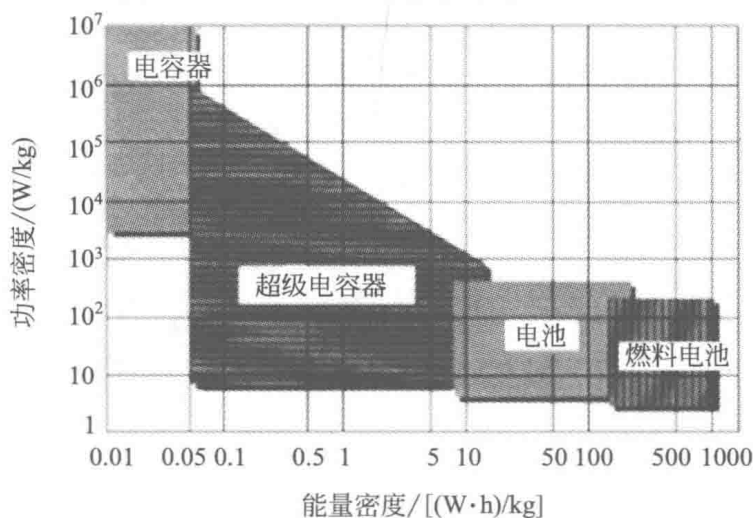


图 1-1 各种储能装置能量密度与功率密度的比较

鉴于其诸多性能优势，超级电容器可广泛应用于汽车工业、航空航天、国防科技、信息技术、电子工业等多个领域，属于标准的全系列低碳经济核心产品<sup>[3~6]</sup>。特别是近年来随着燃油汽车总量的不断增加，石油资源日渐短缺，大量的尾气排放使生态环境日益恶化，超级电容器应用于零耗油、零排放或低耗油、低尾气排放的电动汽车及电汽混合动力汽车的研究已成为全球性的热点。

表 1-1 传统电容器、超级电容器及电池性能的比较

特征	传统电容器	超级电容器	电池
放电时间	$10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ s}$	1~30s	0.3~3hr
充电时间	$10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ s}$	1~30s	1~5hr
能量密度/(Wh/kg)	<0.1	1~10	20~100
功率密度/(W/kg)	>10000	1000~2000	50~200
充放电效率/%	接近 100	90~98	70~85
循环寿命/次	无限大	>100000	500~2000

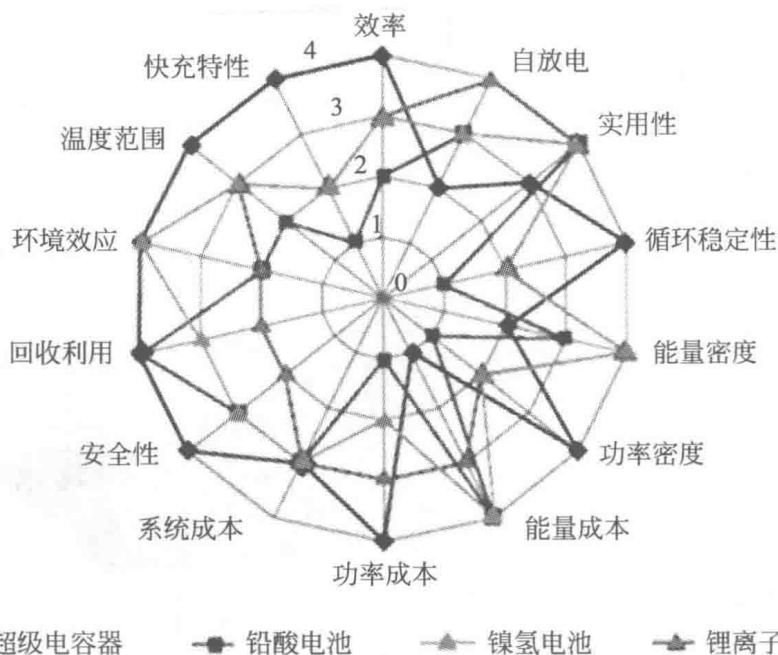


图 1-2 超级电容器的性能优势图

传统的二次电池如镍氢、锂离子电池等,虽然具有很高的能量密度,但功率密度较低,在需要高功率输出、快速充放电等场合无法应用或存在较大的局限性,且在大脉冲电流充放电等条件下工作时会显著降低电池的寿命甚至酿成安全事故<sup>[7,8]</sup>。燃料电池也同样存在功率密度低和耐高脉冲充放电性能差等缺点。相比之下,超级电容器具有功率密度高(1~10kW/kg)、使用温度范围宽(-40~60℃)、充放电速度快(小于3min)及寿命长(10万次以上)等优点,能较好地满足电动汽车,特别是混合动力型电动车在启动、加速、爬坡时对功率的要求,同时还可用于回收、储存刹车时产生的瞬间能量,其能量回收利用率可达70%,而一般的化学电池能量回收效率仅为5%<sup>[9]</sup>。因此,超级电容器成为近年来电动车动力源研发中非常重要的方向之一<sup>[9~12]</sup>。

## 1.2 超级电容器的分类及原理

### 1.2.1 超级电容器的分类

超级电容器(Supercapacitor)又称电化学电容器(Electrochemical Capacitor),也称为超大容量电容器、金电容等<sup>[5]</sup>。一般将多孔炭材料作为电极的电容器称为双电层电容器,其储能机理为双电层储能;将充放电过程中发生氧化还原反应而形成法拉第赝电容的电容器称为法拉第赝(准)电容器。其分类如图1-3所示。实际上,超级电容器的电容同时包含双电层电容和法拉第赝电容,只不过两者所占的比例不同,本书中所涉及的超级电容器主要以双电层电容为主。

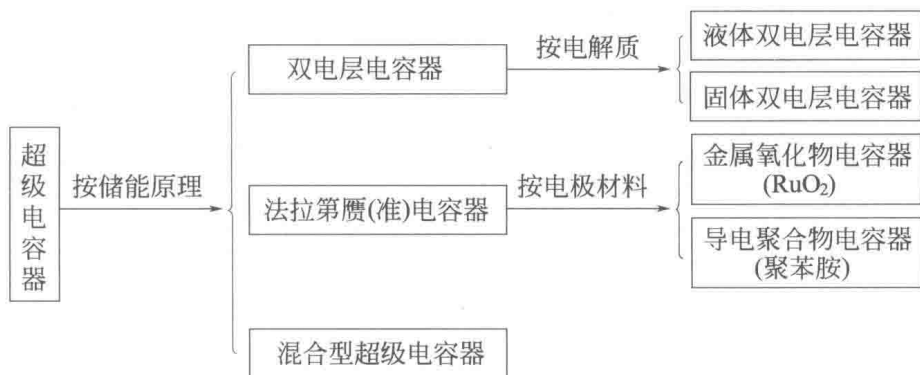


图 1-3 超级电容器的分类

## 1.2.2 超级电容器的工作原理

### 1.2.2.1 双电层电容器

1879年亥姆霍兹(Helmholtz)首先提出了双电层的概念并建立了双电层的物理模型<sup>[5,6]</sup>。1957年美国通用电器(General Electric)公司首先成功开发出双电层电容器,并申请了第一个以多孔炭为电极材料的双电层电容器专利。1970年日本NEC公司和松下电器公司各自独立地将其商品化。

双电层电容器的工作原理如图1-4所示。一对固体电极浸在电解质溶液中,当施加低于电解液的分解电压时,在固体电极与电解液的不同两相间,电荷会在极短距离内分布、排列。作为补偿,带正电荷的正极会吸引溶液中的负离子(相反,负极就会吸引正离子),从而在电极和电解液界面上形成紧密的双电层(Electric Double Layers)并存储电荷,但电荷不通过界面转移,电流基本上是由电荷重排而产生的位移电流<sup>[13]</sup>,伴随双电层的形成,在电极界面形成的电容被称为双电层电容。能量以电荷或浓缩的电子存储在电极材料的表面,充电时电子通过外电源从正极传到负极,同时电解质本体中的正负离子分开并移动至电极表面;放电时电子通过负载从负极移至正极,正负离子则从电极表面释放并移动返回电解质本体中。

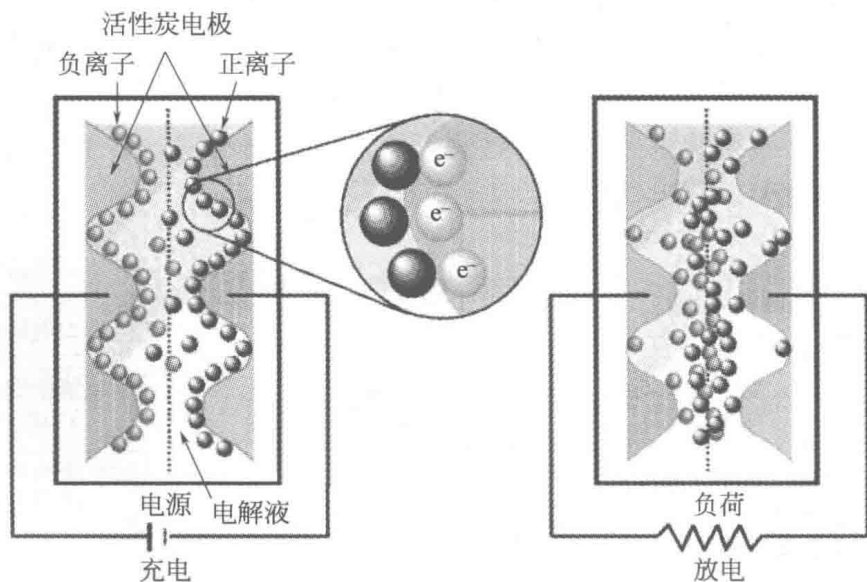


图 1-4 双电层电容器的工作原理

根据 Helmholtz 理论, 双电层电容器用最简单的平行板电容器模型来表示<sup>[14]</sup>, 其静电容量与电极的表面积成正比, 与平板电极间的距离成反比, 具体表达式为:

$$\text{静电容量 } C = \int \frac{\epsilon}{4\pi\delta} dS \quad (1-1)$$

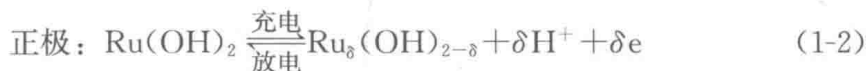
式中,  $\epsilon$  为介电常数;  $S$  为形成双电层的电极实际表面积;  $\delta$  为电解液与多孔电极间的界面距离, 它取决于电解液的浓度以及离子的大小, 对于高浓度的电解液,  $\delta$  通常为  $0.5 \sim 1.0 \text{ nm}$ <sup>[15]</sup>。

### 1.2.2.2 法拉第赝(准)电容器

法拉第赝电容器是通过在电极表面及体相中的二维或准二维空间上电活性物质进行欠电位沉积, 或发生快速可逆的化学吸附、脱附或氧化还原反应, 使电极储存高密度的电荷而形成法拉第赝电容<sup>[5]</sup>。法拉第赝电容器主要包括金属氧化物电容器和导电聚合物电容器两种类型。

#### (1) 金属氧化物电容器

最早使用的金属氧化物超级电容器是以氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 为电极材料, 早在 1971 年, 人们就开始对其电化学性能进行研究。到目前为止,  $\text{RuO}_2$  仍是最具代表性的氧化还原电极材料。以  $\text{RuO}_2$  为电极材料,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液为电解液, 构成的超级电容器工作原理为: 当金属氧化物电极在电解液中充电(放电)时, 电极上发生法拉第反应, 氢离子被吸附(解吸)进入(离开)氧化物晶粒内部, 并在正负两极发生如下氧化还原反应<sup>[5,16~18]</sup>:



#### (2) 导电聚合物电容器

导电聚合物电容器是以导电高分子聚合物作为超级电容器的电极材料, 其作用机理是通过电极上高电化学活性的聚合物膜中发生快速可逆的掺杂和去掺杂等氧化还原反应, 使聚合物电极储存高密度的电荷, 从而形成法拉第赝(准)电容来储存能量<sup>[19]</sup>。依据掺杂方式的不同, 导电聚合物掺杂可以分为 p

型掺杂和 n 型掺杂<sup>[20]</sup>。导电聚合物的 p 型掺杂是外电路从聚合物骨架中吸取电子，使聚合物分子链上分布正电荷，溶液中的阴离子位于聚合物骨架附近保持电荷平衡（如聚苯胺、聚吡咯及其衍生物）；n 型掺杂是从外电路传递过来的电子分布在聚合物分子链上，溶液中的阳离子则位于聚合物骨架附近保持电荷平衡（如聚乙炔、聚噻吩及其衍生物）。

采用导电聚合物作电极材料可构成三种常见的超级电容器<sup>[20]</sup>：①对称结构—电容器中两电极为相同的可进行 p 型掺杂的导电聚合物（如聚噻吩）；②不对称结构—两电极为不同的可进行 p 型掺杂的聚合物材料（如聚吡咯和聚噻吩）；③两电极的导电聚合物可进行 p 型和 n 型掺杂，充电时，一个电极是 n 型掺杂状态而另一个电极是 p 型掺杂状态，放电时，两极都为去掺杂状态。

### 1.2.2.3 混合型超级电容器

混合型超级电容器是将双电层电容器和法拉第赝电容器组合在一起的新型储能元件。混合型超级电容器一极采用传统的电池电极，并通过电化学反应来储存和转化能量；另一极则通过双电层来储存能量。如多孔炭材料和金属氧化物分别作为超级电容器的两极，多孔炭与一种或多种金属氧化物或掺杂的导电聚合物作为电容器的电极都可组成混合型超级电容器<sup>[21]</sup>。在混合型超级电容器的充放电过程中，其正、负极的储能机理不同，因此具有双电层电容器和电池的双重特征。

## 1.3 超级电容器的基本结构

超级电容器主要由极化电极（电极材料）、集电极、电解液、隔膜等部件组成（如图 1-5 所示），其中电极材料对超级电容器的性能起着关键性作用，它是超级电容器最为核心的部件，也是国内外学者研究的热点。

### 1.3.1 极化电极

与电解液不反应，只在与电解液相交的界面上产生极化的电极被称之为极化电极<sup>[22]</sup>，通常也称电极材料。极化电极承担着产生双电层、积累电荷的作用，故应具有以下性能：①化学惰性，不发生电极反应，易于形成稳定的双电层；②比表面积大，以形成更大面积的双电层，进而增大电容量；③导电性



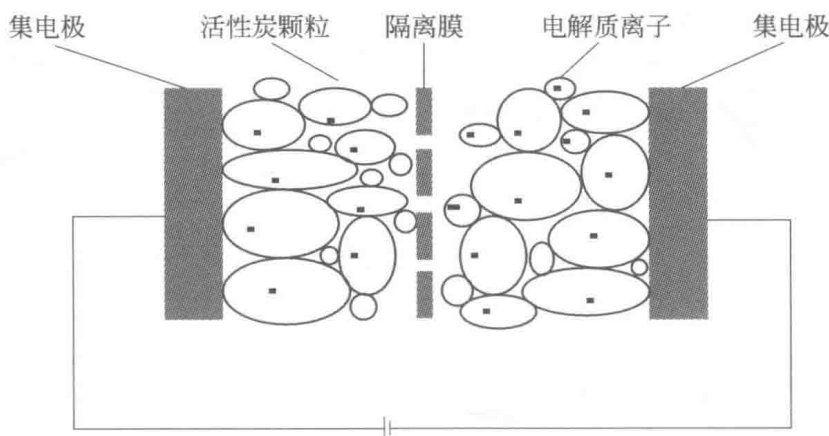


图 1-5 超级电容器的基本结构

好、纯度高，以减少漏电流。目前超级电容器电极材料的研究主要集中在炭材料、金属氧化物及导电聚合物三方面。

### 1.3.2 集电极

集电极是介于极化电极与外引出电极之间的导电结构部分，主要用于完成传递双电层电荷，引出电容量的功能<sup>[23,24]</sup>，因此要求集电极应满足下列要求：①与极化电极接触好，以减少接触电阻；②化学惰性，对工作电解液的化学和电化学稳定性好，不发生化学反应；③导电性能好，以减少内阻。集电极材料主要有石墨、导电橡胶、金属箔、金属网、金属纤维、金属纤维布、金属纤维毡等。金属材料中，通常为铝、钛、钽、镍、铜、不锈钢，尤其是发泡金属，如泡沫镍、泡沫铝等最常用<sup>[24]</sup>。

### 1.3.3 电解液

超级电容器电解液主要由溶剂、电解质、添加剂等组成，其分解电压决定超级电容器的工作电压和能量效率，其电导率直接影响超级电容器的比功率和输出电流，其使用温度则限制了超级电容器的应用范围。因此，电解液的分解电压、电导率和使用温度是评价电解液性能的三个主要指标。理想的电解液应具有以下特点：①化学稳定性好；②分解电压高（电化学窗口宽）；③电导率高；④工作温度范围宽；⑤无毒性，成本低<sup>[25,26]</sup>。超级电容器电解液主要分为四类：水系电解液、有机电解液、固体电解液和凝胶电解液。典型电解液的