

电化学超级电容器

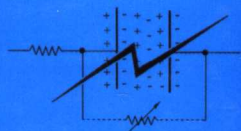
——科学原理及技术应用

[加] B. E. 康维 (B. E. Conway) 著
陈艾 吴孟强 张绪礼 高能武 等译

Chemical Industry Press

Electrochemical
Supercapacitors

Scientific Fundamentals and
Technological Applications



B. E. Conway



化学工业出版社

电化学超级电容器

——科学原理及技术应用

[加] B. E. 康维 著

陈 艾 吴孟强 张绪礼 高能武 等译



化学工业出版社

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学超级电容器——科学原理及技术应用/[加] 康维 (Conway, B. E.) 著; 陈艾, 吴孟强, 张绪礼, 高能武等译. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

书名原文: Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications

ISBN 7-5025-7375-5

I. 电… II. ①康…②陈…③吴…④张…⑤高… III. 电化学-电容 IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 068096 号

Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications/by B. E. Conway.

ISBN 0-306-45736-9

Copyright©1999 by Kluwer Academic/Plenum Publishers. All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by Kluwer Academic/Plenum Publishers.

本书中文简体字版由 Kluwer Academic/Plenum Publishers 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-0325

电化学超级电容器

——科学原理及技术应用

[加] B. E. 康维 著

陈艾 吴孟强 张绪礼 高能武 陶艳玲 等译

责任编辑: 丁尚林 陶艳玲

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社出版发行

(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

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市海波装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 542 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7375-5

定价: 58.00 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

内 容 提 要

电化学超级电容器是介于传统静电电容器与电池之间的全新的能量贮存器件，由于其容量密度极大，从而适合于要求瞬间释放超大电流的场合。

本书给出了这种电容器系统及其应用技术的综合描述。其中包括背景科学的基本细节，以及电极动力学和界面电化学的基本概念、电极化理论、多孔电极以及用以提高比率容量的导电聚合物。这样，了解和学习本书提出的资料，将不需要频繁地去参考其他物理化学或电化学的教科书。

本书收集资料广泛，内容新颖，并纳入了作者本人多年来的实验成果。对从事电化学及能源领域研究与应用的技术人员具有较强的参考价值。

译者前言

改革开放之初，作为第一批公派访美学学者，笔者有机会赴伯克利加州大学材料工程系和劳伦斯国家实验室分子与材料研究部访问学习，并进行相关研究工作。当时涉及的是一种新类型材料：快离子导体（Fast ionic conductor，即固体电解质）。回国后于 20 世纪 80 年代初便步入了这个领域，先后对于该类材料在钠/硫电池、电位记忆管（Memoriode）、电致变色显示器（Electrochemic dispaly）、灵巧窗（Smart window）、 ZrO_2 测氧电池，乃至离子电容器（Ионистор，Ionistor，即超大容量电容器）等方面的应用进行了研究，其间经常阅读到 B. E. 康维教授的文章。

20 世纪 80 年代中期，活性炭电极双电层电容器由于其特大的电容量及与传统静电电容器不同的全新形成机制，深受国内外业者的重视；但由于其等效电阻（esr）值偏高，工作电压较低，通常采用的电解质具有较大腐蚀性，而耐蚀集电极材料价格较昂贵等不足，致使该器件的广泛应用受到限制，相应的研发工作也处于低潮。90 年代中后期，随着赝电容概念的提出，以及对修饰碳纳米管及过渡贱金属氧化物电极的研究，超大容量电化学电容器被重视程度又逐渐升温。近年来，由于石化资源匮乏及其对环保的负面影响越来越突出，城市机动车辆电气化的呼声越来越高，特别是 2008 年将要在我国举行的奥运会，更对绿色电动车辆提出了十分迫切和具体的要求。一项被称为 Loading-leveling 的新技术便应运而生，即采用超大容量电容器与传统电源构成的混合系统“Battery-capacitor hybrid”（Capacitor-battery bank）。从而使电化学电容器的研究与制作重又被推向一个新的高潮。比如，由欧共体赞助、欧盟七国实施的 joule-III 计划（1996 年）、日本的“新阳光计划”中均列出了超级电容器的研制，National、Elna、Hitachi、Muruta 等多家公司

都竞相争取领先占据国际市场，美国将原“星球大战计划”中超级电容器内容解密，由 Cooper 公司研发并投向市场，俄罗斯则已制成全电容器助力汽车，并提供技术出口。国内除先前哈尔滨传感器研究所和大庆公司的工作外，先后出现了北京金正平公司、上海奥威公司、清华大学、电子科技大学、北京航空航天大学、防化研究院、长沙矿冶研究院等单位的积极投入，并取得可喜进展。

正如 Trasatti 教授在序言中所说，当前的状况是研究者们尚未充分顾及电化学原理在超级电容器中的应用，而工程师们则在埋头致力于器件的制作时，十分渴求有关理论的指导。适时出版这本论著恰好填补了这个空白，在这两者之间进行了平衡。因此，在原著出版不久，当我们从国外专门购回该书时就决意译成中文出版，Conway 教授在电化学领域潜心工作五十余年，是国际知名专家，本专著广泛猎及国际相关资料并作了较深入的诠释和论述，确为不可多得，十分珍贵。翻译期间，化学工业出版社给予了热情的支持和极大的帮助，在此谨表示诚挚的谢意。

本书序及前言、第 1、7、13、17、21 章由电子科技大学陈艾教授译；第 4、5、6、10、12、19 章由电子科技大学吴孟强副教授译；第 8、11 章由四川大学张其翼副教授与电子科技大学吴孟强副教授合译；第 15、16 章由华中科技大学张绪礼教授译；第 3 章由电子科技大学何为教授译；第 14、18 章由西南电子设备研究所高能武高工译；第 20 章由西南电子设备研究所徐榕清工程师译，第 2、9 章由电子科技大学梁柱、王勉硕士合译。全书由陈艾教授统稿。在此特别需要感谢的是资深教授张绪礼先生百忙中对该译著的支持。此外，还要对冉晓红小姐、刘锦小姐等在为书稿打印中的认真工作表示谢意。

由于译者的水平所限，全书翻译工作量又较大，不当之处在所难免，恳请读者不吝赐正。

陈 艾
2005 年 6 月

序

有关邻近金属电极表面离子分布的第一个模型是由 Helmholtz 于 1874 年提出的。他设想了两个负荷相反符号电荷的平行面，其中之一在金属表面，另一个则在溶液一边，两者相距仅为数微米，非常相似于平行板电容器的情况。该模型的稳定性随后分别为 Gouy 和 Chapman 所认可，其中考虑到溶液中的离子由于受到热运动，以于是以扩散形式从金属表面向外分布的。Stern 认为，溶液中的离子不像 Gouy-Chpman 所处理的那样，是一个处于金属表面某个距离，处于离子电荷中心的点电荷，而这种分布仍然是根据 Gouy-Chapman 的观点提出的。最后，D. C. Grahame 于 1947 年将有关电解质溶液结构的知识转变成了金属/溶液界面模型，该模型的建立是通过一组设想的最接近电极表面的不同平面作出的，该电极表面或取决于被溶解的离子或是直接与固体壁相互作用。这样，就诞生了被称为双电层的 Gouy-Chapman-Stern-Grahame 模型，虽然理论学家们引入了 50 年前尚未被人们所意识到的很多参数，该模型仍然被定性地接受了。

如果不考虑结构的细节，电极/电解质溶液边界双电层的存在很久以前就已被人们接受了，它控制着吸附现象，并影响着电荷传递反应的速率，双电层中的静电能量就像电容器一样，但是是贮存在几个分子半径厚度上的。不过，双电层的存在通常是被一些间接观察到的性质和数据推断得到的，但尚无直接的证据，所以人们将其比喻为阿拉伯凤凰，即“人人都说其存在，但却无人确有所见”。直至今日，它被理解为每单位电极表面积贮存的能量本身是显而易见的，并成为技术上非常有趣的事，当引入一个具有特别大的活性表面新材料，如特别处理的碳、一些过渡金属氧化物、电合成导电聚合物时，如果纯的电容电荷是由相关的二维氧化还原反应

或三维嵌入过程法拉第电荷所补足，那么界面电容便更令人感兴趣了。

“超级电容器”是一个基于上述现象贮存电能，并能够以比传统电池快得多的速度放电的器件。它已经唤醒了人们对于其各种应用，包括机动车辆，特别是在汽车和火车上应用的兴趣。我可以这样来说，不管我们是否意识到它的原理，超级电容器已经相当突然地显现出了它的科学前景，或至少人们已经有了印象，即意识到了在技术层面上所发生的事情。我们首先能够得到很多使技术发展的发明，然后根据基本观点“发现”，超级电容器又提出了一个具有权威性的相反的说法：技术发明应该由基础知识来推动。

当前的状况是，研究者们基本上明白了双电层的道理，但尚未顾及在超级电容器中的应用（在科学技术的迅猛发展过程中，目前的情况有所改变——译者注），而工程师们则是了解超级电容器，但他们可能只顾及到有关操作的原理。适时出版这本论著恰好填补了这个空白，在针对应用引入基本原理与有关基本原理的应用之间进行了平衡。B. E. 康维在几乎所有电化学，特别是界面电化学领域工作了五十余年，因此他是该领域首次充分领悟很多材料双电层能量潜力的资深学者。

本专著的综合性、详尽性以及准确性是任何其他同类著作所无法比拟的。这本首次非常理论性地描述有关电极双电层的专论本身，就明显地显示出了其在技术应用方面的价值，它具有实际上可以引以自豪的意义。电化学家们认定，在不远的将来，机动车辆中的加速器的确切性能只能由所谓“双电层”（但这确切吗？）的放电特性来决定。对于这一点，技术专家们长期便认为：“没有什么是电化学不能做到的”。

本书的内容，对于进行基础研究的科学家以及技术专家两者都是有用的，实际上会感兴趣的还有：在电化学能量转换、电场界面物理化学以及在电化学能源领域和电能量贮存器件等方面工作的工程师们，他们将发现该书是授人以信息、给人以鼓舞的源泉。对于书中提出的专题，工作在材料物理和化学领域的人们将会发现，这

是一本涉及典型的电化学电容器特性与材料结构关系的、很具普遍兴趣的专著。

Sergio Trasatti
意大利，米兰

前 言

电化学能量产生的系统源自于 1800 年 Volta “伏打电”的发现，以及 19 世纪以多种形式的发展。大约在这个阶段末期，可逆充电电池对于电能的贮存和应用便成为应用电化学的主要发展方向，并且 20 世纪在工艺上得到了很好的改进。它们还在工业电化学经济活动中占据一个较大的份额。

但是，近年来由于 1957 年的专利，发展了一种新型的可逆电化学能量贮存系统，它采用涉及电极界面双电层充放电的电容，或附加涉及电吸收过程或表面氧化还原反应的赝电容。其中第一种情况，活性电极材料每克数十法拉的大界面容量，可用高比表面积的炭颗粒、碳纤维或碳毡获得，而第二种情况，大的赝电容则可采用相当高比表面积的氧化物或导电聚合物得到，其中法拉第电荷 (Q) 传递的量与电极电位 (V) 具有函数关系，从而引出了相应于电容量的导数 dQ/dV 。

这种高比电容值，特别是双电层型电容器，被发觉作为电能量贮存系统时，能提供高的充放电功率密度，而循环寿命为 $10^5 \sim 10^6$ 量级，该值为传统电池的很多倍。如今这种不同用途的电化学电容器或所谓“超级电容器”已被人们认识，而用以作为电池补充的功率源的发展方向亦已被很好地确立。

本专著的一个重要见解，是它给出了这种电容器系统一个综合的描述。其目的在于在该领域内建立一个自含的、统一的处理方法，其中包括背景科学（例如，双电层电容概念，赝电容原理，用于电化学电容器的电解质溶液）的基本细节，以及电极动力学和界面电化学的基本概念，电极化理论，多孔电极，以及用以提高比容量的导电聚合物。这样，了解和学习本书提出的资料，将不需要频繁地去参考其他物理化学或电化学的教科书。

本书正文中包含很多用以说明的插图和在各章之间的交叉参考

资料，并包括很多文献资料。为了使读者方便，有三四幅图在不同的章节中重复使用，以避免读者必须在前后页搜寻，其中还列出了交叉参考资料。

作者在该领域内的工作源于 Continental Group Inc. 与 Ottawa 大学电化学组间的研究合同。在此我们要感谢 H. Angerstein-Kozłowska, V. Birss, J. Wojtowicz 等博士及访问教授 S. Hadzi-Jordanov (Skopje 大学)，与 Continental Group 电气工程师 Dwight Craig 等人于 1975~1981 年期间所进行的工作。近期该领域内新的研究工作正在 Ottawa 大学进行，得到加拿大自然科学与工程委员会资助。关于这项工作，谨向 W. J. Pell 博士与 T. C. Liu 先生致以谢意。

作者还要特别感谢纽约 Occidental Chemical Corp. 的 B. V. Tilak 博士在手稿提交出版前的严格审阅，以及他对于附录和校正稿的建议。对 Tilak 博士和 S. Sarangapani 博士 (ICET Inc., Norwood, Mass.) 给予第 20 章有关技术发展细节的审查，特别是对他们有关这一章所处理的主题十分有条理的组织的建议表示感谢。还要对 S. Gottesfeld 博士 (Los Alamos 国家实验室) 和 J. Miller 博士 (J. M. Inc., Shaker Heights, Ohio) 分别对导电聚合物及交流阻抗有关内容的审阅。我们还要对 J. Miller 博士允许复制他们在电容器交流阻抗测定方面的一些计算机图表表示感谢。

作者还要特别感谢 S. P. Wolsky 博士和 N. Marincic 博士，允许引用他们在 1991~1997 年期间在 Deerfield Beach 以及在 Boca Raton, Fla. 举行的，由 Florida Educational Seminars Inc. (文中缩写为 FES) 赞助的电化学电容器研讨会论文集中发表的图与表。

最后特别要感谢 Denise Ange，她非常高效地为本书所有章节的几次手稿和初稿准确地打字，并进行仔细的核对工作。还要感谢 Eva Szabo 绘制大部分插图。

B. E. 康维
加拿大，渥太华

非法定单位换算表

$$1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$$

$$1\text{in}=0.0254\text{m}$$

$$1\text{mile}=1609.344\text{m}$$

$$1\text{lb}=0.4536\text{kg}$$

$$1\text{erg}=10^{-7}\text{J}$$

$$1\text{dyn}=10^5\text{N}$$

$$1\text{psi}=6894.76\text{Pa}$$

$$1\text{cal}=4.1868\text{J}$$

$$1\text{ppm}=10^{-6}$$

$$1\text{D}=10^{-8}\text{esu}$$

$$1\text{esu}=4.80\times 10^{-10}\text{(静电单位)}$$

$$1\text{emu}=1.60\times 10^{-20}\text{(绝对电磁单位)}$$

目 录

第 1 章 导论及历史回顾	1
1.1 历史概述	1
1.2 本书范围	7
参考文献	8
第 2 章 超大容量电容器和电池存贮电能的相似和差异	9
2.1 引言	9
2.1.1 能量存贮系统	9
2.1.2 电容器和电池的贮能模式	9
2.2 法拉第与非法拉第过程	11
2.2.1 非法拉第模式	12
2.2.2 法拉第模式	12
2.3 电容器和电池类型	13
2.3.1 可识别系统	13
2.3.2 电池设计和等效电路	15
2.4 电容器和电池存贮电荷密度的差异	16
2.4.1 单原子或单分子电子密度	16
2.4.2 电化学电容器和电池容许能量密度的比较	17
2.5 电容器和电池充电曲线的比较	18
2.6 通过循环伏安曲线评价与比较电化学电容器和电池单元的充 放电状态	20
2.7 Li 插入式电极——过渡特性	23
2.8 非理想极化电容器电极的充电过程	25
2.9 电化学电容器和电池特性比较概述	26
参考文献	28
一般参考读物	28
第 3 章 电极过程热力学和动力学基础	29
3.1 引言	29

3.2	电极过程热力学	30
3.3	与电极电势相关的能量因素	33
3.4	金属电极上电极反应的动力学	37
3.4.1	电流和速率方程	37
3.4.2	平衡状态附近(低过电位 η) Butler-Volmer 公式的线性化	40
3.5	交换电流密度 i_0 的图形化描述及平衡态附近的行为	41
3.6	电极动力学中扩散控制的产生	43
3.7	初始电子转移后续步骤速率控制的动力学	44
3.8	电极动力学中的双电层效应	45
3.9	电极电容行为的电学响应表征	47
3.10	电容器性能的电化学表征所需的仪器和电解池	52
3.10.1	电解池与参比电极	52
3.10.2	仪器	54
3.10.3	双电极装置的测试	56
	参考文献	57
	一般参考读物	57
第4章	电容器电极相界离子与双电层研究中的静电学原理	59
4.1	引言	59
4.2	静电学基础	60
4.2.1	库仑规律: 电势和电场, 介电常数的重要意义	60
4.3	作用力线和电场强度——定理	64
4.4	电容器的电容	65
4.5	电荷表面形成的电场: 高斯关系	65
4.6	泊松方程: 三维介质中的电荷	66
4.7	电荷的能量	67
4.8	电场中电介质的电压	68
4.9	分子水平的电极化响应	69
4.9.1	电场中的原子和分子: 电子极化	69
4.9.2	永久偶极子与电场的相互作用	70
4.10	电场中的原子和分子: 介电特性和介电极化	71
4.10.1	电介质	71
4.10.2	双电层中的溶剂分子极化和离子电场	72
4.10.3	复杂分子的偶极矩	72

4.11	电介质中的电极化作用	73
4.12	电容器中存贮的能量和熵	73
	参考文献	76
	一般参考读物	76
第5章	电容器的介电特性及电介质极化理论	77
5.1	引言	77
5.2	电容的定义及与电介质介电常数的关系	78
5.3	电场中电介质的极化强度	80
5.4	经典的电介质静电理论	82
5.5	诱导变形极化导致的介电性质	87
5.6	简单凝聚相电介质的极化	87
5.7	无相互作用的可定向偶极电介质的极化	88
5.8	强相互作用的偶极电介质(高介电常数溶剂)的极化	89
5.9	双电层中溶剂的介电特性	91
	参考文献	93
第6章	电容器电极界面双电层的结构与双电层电容	95
6.1	引言	95
6.2	双电层的模型与结构	97
6.3	双电层中电荷的二维密度	103
6.4	双电层溶液侧的离子电荷密度和离子间距离	104
6.5	电子密度的变化:“Jellium”模型	105
6.6	越过双电层的电场	107
6.7	双电层电容和理想可极化电极	109
6.8	双电层电学特性的等效电路表示方法	111
	参考文献	112
第7章	电极界面双电层理论论述及模型	114
7.1	早期模型	114
7.2	扩展层分析	115
7.3	双电层扩散部分电容量	118
7.4	离子吸附及紧密层或 Helmholtz 层分析	121
7.4.1	Stern 分析	121
7.4.2	阴离子吸附的准化学观点	124
7.5	双电层电容器电解质的溶剂	124

7.5.1	概述	124
7.5.2	构成双电层界面的溶剂类型	125
7.5.3	双电层界面的介电常数	126
7.5.4	双电层中溶剂水的静电极化	127
7.5.5	在充电界面溶剂偶极子取向的分子级分析	129
7.5.6	H-键晶格模型	136
7.5.7	由于化学吸附在电极表面水的自发取向	138
7.5.8	在固态金属上溶剂吸附电容量	138
7.5.9	近代模型计算	140
7.6	金属电子对双电层电容量的贡献	143
7.6.1	金属贡献的起源	143
7.6.2	电极表面电子密度的分布	145
7.7	越过扩散层的电位曲线	147
7.8	多孔电容器电极孔中的双电层	148
	参考文献	152
	一般参考读物	154
第8章	非水电解质和非水电解质电容器的双电层特性	155
8.1	引言	155
8.2	非水溶剂介质中双电层电容特性的基本状况	156
8.3	几种非水溶液中双电层电容器性能的比较	161
8.4	展望	164
	参考文献	165
第9章	碳双电层和表面官能度	166
9.1	前言	166
9.1.1	历史回顾	166
9.1.2	用于电化学电容器的碳材料	168
9.2	碳材料的表面性质和官能度	169
9.3	碳材料双电层电容	175
9.4	碳的氧化	177
9.5	碳与金属双电层电容效应的表面特征	179
9.6	石墨边缘和基晶面处的双电层电容	180
9.7	正常状态双电层电容器材料科学研究状况	183
9.7.1	电容器用碳材料的热处理和化学处理	183

9.7.2	电化学电容器用碳材料的研究要求	187
9.7.3	在碳表面自由官能团上电子的自旋谐振特性	188
9.8	氧与碳表面的相互作用	192
9.9	碳表面的电子功函数和表面势	193
9.10	嵌入效应	195
	参考文献	197
	一般参考读物	199
第 10 章	基于赝电容的电化学电容器	200
10.1	赝电容的起源	200
10.2	赝电容 (C_p) 的理论分析	203
10.2.1	分析类型	203
10.2.2	赝电容的等温电吸附分析: 热力学方法	203
10.3	赝电容的动力学理论	214
10.3.1	电压随时间线性变化的电极动力学	214
10.3.2	特征峰电流和峰电位的计算	218
10.3.3	可逆性与不可逆性间的转变	220
10.3.4	直流充放电条件下的相关行为	224
10.4	有效赝电容的电位范围	225
10.5	氧化还原赝电容和嵌入赝电容的起因	227
10.6	与阴离子选择吸附相关的赝电容效应和局部电荷迁移现象	232
10.7	高比表面积碳材料的赝电容行为	233
10.8	双电层电容 (C_{dl}) 与赝电容 (C_p) 的区分	233
	参考文献	234
	一般参考读物	235
第 11 章	电化学电容器材料氧化钌 (RuO_2) 的电化学性能	236
11.1	历史回顾	236
11.2	导言	241
11.3	具有电容性质的 RuO_2 膜的形成	241
11.4	电化学形成 RuO_2 从单层到多层的转变	243
11.5	电化学和热化学方法制备的电容器用 RuO_2 的化学组成和化学态	247
11.6	RuO_2 的充放电机理	253