

镍钴基

Nickel-Cobalt-Based Electrode
Materials for Supercapacitors

超级电容器电极材料

米立伟 卫武涛◎著



中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

镍钴基超级电容器电极材料

米立伟 卫武涛 著



中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

内 容 提 要

《镍钴基超级电容器电极材料》是中原工学院材料学、材料物理与化学、材料加工工程、高分子材料与工程专业硕士课程配套用书之一。目前国内还没有一本完整的关于镍钴基超级电容器电极材料制备工艺、储能原理及分析等方面的书籍。本书全面系统地介绍了作者利用泡沫镍自身三维网状多孔结构、优异的机械强度、良好的导电性和柔韧性,借助先进的微纳米制备技术,如原位生长、离子置换、异质结构筑等,构筑具有独特电化学特性的镍钴基超级电容器电极材料的详细工艺及电化学测试结果,专业实战性强,实用价值高。本书图文并茂、通俗易懂、操作性强。

本书可作为高等院校本专科生及研究生专业教材及科技读本,也可供储能行业及功能微纳米材料研发领域的科研技术人员参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

镍钴基超级电容器电极材料/米立伟,卫武涛著.--北京:
中国纺织出版社有限公司,2019.9
ISBN 978-7-5180-6394-9

I.①镍… II.①米… ②卫… III.①电容器—电极—
材料—研究 IV.①TM53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 144772 号

策划编辑:李泽华 责任编辑:陈怡晓
责任校对:寇晨晨 责任印制:何建

中国纺织出版社有限公司出版发行
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124
销售电话:010—67004422 传真:010—87155801
<http://www.c-textilep.com>
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
北京虎彩文化传播有限公司印刷 各地新华书店经销
2019 年 9 月第 1 版第 1 次印刷
开本:710×1000 1/16 印张:6.75
字数:92 千字 定价:88.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

当前,化石燃料的燃烧已造成了严重的环境问题,且化石燃料为不可再生能源,能源危机也成为人类所面临的严峻考验。储能器件作为清洁、可再生能源走向应用的桥梁,近半个世纪以来已经成为国际热点话题。超级电容器作为一种新型的化学储能器件,结合了传统电容器和电池的优点,有望实现同时具备高能量密度和高功率密度。电极材料作为超级电容器的核心组成,对超级电容器的性能起着决定性作用,因此开发廉价、高性能的电极材料,将是推动超级电容器产业化的重要途径。镍、钴离子具有高的电化学活性、良好的可逆氧化还原性,通过温和的方法能够实现镍、钴基化合物的微纳米制备,非常适合用作超级电容器电极材料。

本书作者多年来以镍、钴基化合物为研究对象,对其应用于超级电容器进行了一系列研究,积累了大量的实验数据。在此基础上,提出了泡沫镍原位生长技术、离子置换方法、异质结构筑及柔性制备等策略,通过优化电极材料组成、微纳米形貌、结构等物化特性,来实现高性能电极材料的可控制备。该系列研究对其他微纳米材料性能优化和可控制备也有重要的参考意义。

本书主要包括以下五方面内容。

一是介绍了超级电容器的研究背景和发展历程、超级电容器的分类及储能机制、超级电容器电极材料研究现况、超级电容器的性能特点和应用,使读者能够较全面地了解超级电容器。

二是提出原位生长技术,以具有多孔网状结构的泡沫镍为模板,通过反应条件的优化实现具有特殊形貌和结构的硫化镍电极材料的可控制备;并引入离子置换技术,对母体材料分别以阳离子(钴离子)和阴离子(硒离子)进行性能优化,同时实现了形貌遗传和性能提升。这部分研究提出的三维模板原位生长技术和离子置换技术,为大规模多元微纳米材料的制备提供了参考,该方法具有普适性。

三是提出利用泡沫镍的高导电性,通过控制反应条件来调控泡沫镍的部分反应,一步实现活性材料和集流体的紧密结合,有效提高了电极材料的利用率。该方法得到的材料可以不经过后续加工,直接用于超级电容器工作电极,实现了电极材料的直接制备,简化了电极材料的制备工艺;并提出通过异质结的构筑来实现具有不同特性活性材料之间的优势互补和协同效应,对制备多功能微纳米材料具有重要的借鉴意义。

四是将气相沉积技术和离子置换技术协同构筑多元微纳米材料新技术,并基于第三部分的工作,成功地将 Ni—Co—Se 三元电极材料构筑在泡沫镍的表面。该工作为

多元微纳米材料的构筑提供了新方法;还提出利用连续阴阳离子置换方法,根据不同阴阳离子的本征特性,实现多重异质结材料的制备,为多组分微纳米材料的构筑提供借鉴。

五是基于金属良好的延展性,提出利用泡沫镍良好的柔韧性,并借助前面的原位生长技术和离子置换技术,将多元电极材料构筑在泡沫镍的表面,并实现了大规模制备,发挥泡沫镍自身的良好柔韧性,实现了卷绕式超级电容器的设计与组装。该部分工作,为柔性材料的可控制备提供了思路,为柔性超级电容器组装提供了新方法,拓宽了超级电容器的应用领域。

本书内容既包括超级电容器的发展现状,也包括不同策略对镍、钴基电极材料结构、组成和性能的调控,对电极材料的评价机制,以及使用于不同结构电极材料的超级电容器器件组装技术。近年来化学电源方面的新材料、新工艺及新技术层出不穷,因此在编写过程中,既考虑到技术及理论的成熟性,也兼顾了技术的发展和展望。

本书内容主要总结米立伟教授课题组近年来在镍、钴基超级电容器电极材料领域的研究进展,特别感谢参与该部分研究工作的丁奇、高阳、郭凯璐、黄少博和周少杰五位同学。全书由米立伟和卫武涛编写、统稿。

在本书编写过程中,还参考了近年来专业理论电化学、化学电源、电化学测量等传统教学内容,及国内外相关专著和一些文献资料,在此向各位作者一并致以诚挚的谢意,衷心感谢国内外同人们在超级电容器应用方面所做的工作。

本书也得到中原工学院学术专著出版基金资助,在此表示由衷的感谢。

我们尽最大努力去完成本书,但是由于水平有限,书中不当之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

著者

2019年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超级电容器的发展状况	1
1.1.1 超级电容器的研究背景	1
1.1.2 超级电容器的发展简史	2
1.2 超级电容器的分类及储能机制	3
1.2.1 双电层电容器 (Double layer capacitor)	3
1.2.2 赝电容器 (Pseudo-capacitor)	4
1.2.3 混合电容器 (Hybrid capacitor)	4
1.3 超级电容器电极材料	4
1.3.1 具有电容特性的碳材料	4
1.3.2 具有赝电容特性的金属氧化物	6
1.3.3 具有赝电容行为的导电聚合物	7
1.4 超级电容器的性能特点	7
1.5 超级电容器的应用	8
第 2 章 泡沫镍模板法构筑高性能超级电容器电极材料	9
2.1 研究背景与意义	9
2.2 样品的制备方法	10
2.2.1 三维分等级鸟巢状 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料的原位合成	10
2.2.2 三维分等级鸟巢状 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 材料的制备	11
2.2.3 三维网状 $\text{NiSe}_2@\text{NiS}$ 复合材料的制备	11
2.3 结果与讨论	11
2.3.1 鸟巢状 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米棒阵列材料的表征	11
2.3.2 阳离子交换法合成 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 复合电极	14
2.3.3 阴离子交换法合成 $\text{NiSe}_2@\text{NiS}$ 复合电极	18
2.3.4 电化学性能测试	21
2.4 小结	26

第 3 章 利用泡沫镍的高导电性提高电极材料电化学性能	27
3.1 分等级结构 NiSe 微米球的制备及其在超级电容器中的应用	27
3.1.1 研究背景与意义	27
3.1.2 样品的合成与制备	28
3.1.3 结果与讨论	28
3.1.4 小结	37
3.2 高利用率 α -Ni(OH) ₂ 的制备及其电化学性能研究	37
3.2.1 研究背景与意义	37
3.2.2 样品的合成与制备	38
3.2.3 结果与讨论	38
3.2.4 小结	50
3.3 α -Co(OH) ₂ / α -Ni(OH) ₂ 异质结的制备及其电化学性能研究	50
3.3.1 研究背景与意义	50
3.3.2 样品的合成与制备	52
3.3.3 结果与讨论	52
3.3.4 小结	62
第 4 章 基于泡沫镍的高导电性及利用双重离子置换提高电极材料电化学性能	64
4.1 三元 Ni-Co-Se 纳米线的制备及其在超级电容器中的应用	64
4.1.1 研究背景与意义	64
4.1.2 样品合成与制备	65
4.1.3 结果与讨论	66
4.1.4 小结	76
4.2 分等级 Ni ₃ S ₂ /Co ₉ S ₈ /NiSe 电极材料的制备与表征	76
4.2.1 研究背景与意义	76
4.2.2 样品的合成与制备	78
4.2.3 结果与讨论	78
4.2.4 小结	88
第 5 章 基于泡沫镍良好柔韧性设计组装卷绕式超级电容器	90
5.1 研究背景与意义	90
5.2 样品的合成与制备	92
5.3 结果与讨论	92
5.4 小结	102

第1章 绪论

超级电容器是一种介于传统电容器和化学电池之间的储能器件，兼具两者的优点，如功率密度高、能量密度高、循环寿命长、可快速充放电，并具有瞬时大电流放电和对环境无污染等特性。与传统电容相比，具备达到法拉级别的超大电容量、较高的能量、较宽的工作温度范围和极长的使用寿命，充放电循环周数可达十万周以上，且不用维护；与化学电池相比，具备较高的比功率，且对环境无污染。因此，超级电容器是一种高效、实用、环保的能量存储装置，它优越的性能得到各方的重视，目前发展十分迅速。它涉及材料、能源、化学、电子器件等多个学科，成为交叉学科研究的热点之一。作为一种绿色环保、性能优异的新型储能器件，超级电容器在众多的领域有广泛的应用，包括国防、军工，以及电动汽车、计算机、移动通信等民用领域，因而受到了世界各国，尤其是发达国家的高度重视。近几年来，我国科研人员和国家相关部门也对此高度关注。

1.1 超级电容器的发展状况

1.1.1 超级电容器的研究背景

化石燃料的日益枯竭及其燃烧对环境的破坏导致全球对可持续能源的需求日益增加。可再生能源，如太阳能、水能、风能、潮汐能等被给予厚望。然而，这些能源受光照、天气、环境等不可控因素的影响，造成发电量随机波动。因此可再生能源转换的电必须有效地储存起来，才能满足世界对能源的需求。图 1-1 为不同种类能量存储器件能量密度、功率密度和放电时间性能对比，在众多储能器件中，电池和超级电容器分别代表了两种领先的电化学储能技术。锂离子电池具有高能量密度（大约 $180\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ），目前已经广泛应用于消费类电子产品中。然而，锂离子电池内部电子和离子传输缓慢造成能量循环严重，并且在高功率运行时会产生热量和锂枝晶，导致锂离子电池存在严重的安全隐患。

超级电容器，也被称为电化学电容器，因其具有安全、高功率、快速充电及超长循环寿命（ >100000 周）等优势，在某些应用中可以补充甚至替代电池。因此，超级电容器使人们研发具有快速充电、长循环、高稳定性、高安全性及高功率储能器件成为可能。现在超级电容器已经被用于重型汽车、卡车和公共汽车的混合平台、

间歇性可再生能源的负载均衡系统、电动汽车和轻轨的再生制动系统。虽然目前商用的超级电容器能够提供比传统固态电容器更高的能量密度（可达 $5\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ），但是仍然无法与电池（可达 $200\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ）和燃料电池（可达 $350\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ）相比。这严重限制了超级电容器的广泛应用，进一步促使广大科研人员在不牺牲功率密度和循环稳定性的前提下为了提升超级电容器的能量密度开展研究工作。

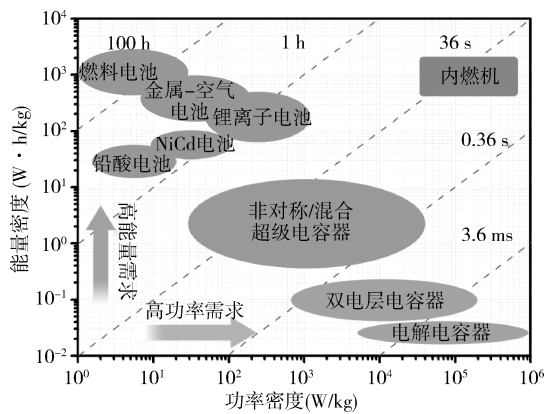


图 1-1 不同种类能量存储器件能量密度、功率密度和放电时间性能对比

1.1.2 超级电容器的发展简史

双电层电容器是建立在双电层理论基础之上的。1879 年，Helmholz 发现了电化学界面的双电层电容性质；1957 年，Becker 申请了第一个由高比表面积活性炭作电极材料的电化学电容器方面的专利（提出可以将小型电化学电容器用做储能器件）；1962 年，标准石油公司（SOHIO）生产了一种 6V 的以活性炭（AC）作为电极材料，以硫酸水溶液作为电解质的超级电容器；1969 年该公司首先实现了碳材料电化学电容器的商业化；1979 年，NEC 公司开始生产超级电容器（Supercapacitor），开始了电化学电容器的大规模商业应用。随着材料与工艺关键技术的不断突破，产品质量和性能不断得到稳定和提升，到了 20 世纪 90 年代末开始进入大容量高功率型超级电容器的全面产业化发展时期。在超级电容器的产业化上，最早是 1980 年 NEC/Tokin 与 1987 年松下三菱的产品。到 20 世纪 90 年代，Econd 和 ELIT 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，各个国家的超级电容量器产品在功率、容量、价格等方面都有自己的特点和优势。

与国外相比,我国超级电容器的研究起步晚,始于20世纪90年代末,目前国内研制超级电容器企业有天津力神公司、上海奥威科技发展有限公司、北京集星联合电子科技有限公司、哈尔滨巨容新能源有限公司、锦州富辰超级电容器有限责任公司等。国内研发和生产的超级电容器主要用于民用,如各种电动交通工具的辅助电源、UPS系统、电磁开关、安全气囊、电站峰谷电力平衡、电动起重机的吊件位能回收等高功率用电场合。

天津力神公司与美国Maxwell公司合作研发的产品性能达到国内领先;上海奥威科技发展有限公司以开发超级电容器电动汽车为研发目标,并将上海11路公共汽车定为超级电容电动车的示范线,开始了商业化运营;北京集星联合电子科技有限公司的产品主要以卷绕型活性炭纤维布作电极,生产高电压和高容量的有机超级电容器。这一产品不断地得到市场的认知,市场的拓展也在成几何倍数增长。

1.2 超级电容器的分类及储能机制

超级电容器又称电化学电容器或双电层电容器,是一种新型储能器件,它利用电极/电解质交界面上的双电层或在电极界面上发生快速、可逆的氧化还原反应来储存能量。

超级电容器采用活性炭材料制作成多孔碳电极,同时在相对的多孔电极之间填充电解质溶液,当两端施加电压时,相对的多孔电极上分别聚集了正负电子,而电解质溶液中的正负离子将由于电场作用分别聚集到与正负极板相对的界面上,从而形成两个集电层。

由于活性炭材料具有超高比表面积($\geq 1200\text{m}^2/\text{g}$),即获得了极大的电极面积,而且电解质与多孔电极间的界面距离不到1nm,即获得了极小的介质厚度,所以这种具有双电层结构的超级电容器比传统的物理电容的容量要大得多,比容量可以提高100倍以上,从而使利用电容器进行大电量的储能成为可能。

目前国际上研究与发展的超级电容器主要有双电层电容器、赝电容器和混合电容器。

1.2.1 双电层电容器(Double layer capacitor)

双电层电容器由具有高表面积碳电极在水溶液电解质(如硫酸等)或有机电解质溶液中形成的,如图1-2所示。该图还表示出一个典型双电层电容器的形成原理。显然双电层是在电极材料(包括其空隙中)与电解质交界面两侧形成的。双电层电容量的大小取决于双电层上分离电荷的数量,因此电极材料和电解质对电容量的影响最大。一般都采用多孔高表面积碳材料作为双电层电容器的电极材料,其比表面积可达到 $1000\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$,比容量可达 $280\text{F}/\text{g}$ 。

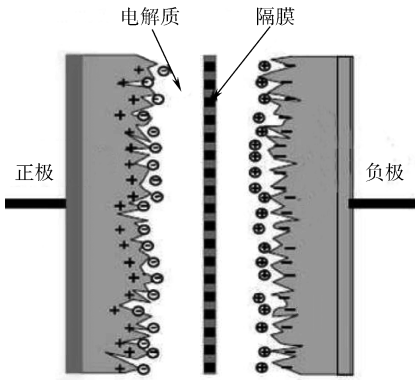


图 1-2 双电层电容器储能机理

1.2.2 赝电容器 (Pseudo-capacitor)

赝电容器是由电极表面上或者体相中的二维或准二维空间上, 发生活性材料的欠电位沉积, 形成高度可逆的化学吸附/脱附或氧化/还原反应, 产生和电极充电电位有关的电容, 又称法拉第准电容。典型的赝电容器是由金属氧化物 (如氧化钨) 构成的, 其比电容高达 760F/g 。但由于氧化钨太贵, 现已开始采用氧化钴、氧化镍和二氧化锰来取代。

1.2.3 混合电容器 (Hybrid capacitor)

混合电容器是由半个形成双电层电容的碳电极, 与半个导电聚合物或者其他无机化合物的表面反应或电极嵌入反应电极等构成。目前在水溶液电解质体系中, 已有碳/氧化镍混合电容器产品, 同时有机电解质体系的碳/碳 (锂离子嵌入反应碳材料)、碳/二氧化锰等混合电容器正在发展。

此外, 超级电容器按照采用的电极材料可分为碳基型、氧化物型和导电聚合物型; 而按采用的电解质类型可分为水溶液电解质型和非水电解质型 (主要为有机电解质型)。在有机电解质溶液中, 超级电容器的工作电压可提高至 2.5V 以上。

1.3 超级电容器电极材料

1.3.1 具有电容特性的碳材料

众所周知, 碳材料具有丰量、易制备、无毒、高比表面积、良好电子导电性、高化学稳定性和宽温度工作范围等特点, 是一种极具发展前景的超级电容器电极材料。近年来, 活性炭、碳纳米管、多孔碳、石墨烯等众多碳材料被广泛报道作为超级电容器的电极材料。针对碳材料, 主要是通过多孔结构优化、形貌控制及表面改性来提高其在超级电容器领域的储能性能。

活性炭作为传统的超级电容器电极材料, 其可以提供大的比表面积, 在水系和有机体系中分别能展示出 200F/g 和 100F/g 的比容量。一般来说, 碳材料在电极/电解质界面的电荷积聚能力随其比表面积的增加而增大。然而由于碳材料孔径分布较宽, 同时具有微孔 (约 0.3nm)、大孔和孔隙连接的随机性, 导致其比容量与其比表面积并不是呈线性关系。如果微孔的尺寸小于 0.5nm 时, 电解液离子就很难浸润进去, 导致电解液离子在孔隙中的传输速率显著减慢, 从而限制了超级电容器的能量

密度和功率密度,尤其是在有机体系中。此后,研究人员开发了另一种碳材料,其介孔分布较窄(2~50nm),且孔隙连接均匀,即有序介孔碳。由于有序介孔碳中存在有序介孔通道且相互连接,有利于电解质离子的渗透和传输,有效克服了传统活性炭的缺点,表现出更优异的电化学性能,尤其是在高电流密度下。例如,利用SBA-15作为硬模板制备的有序介孔碳具有纤维密堆积的结构,孔径为3.9nm,比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$;将其用作超级电容器电极材料,在有机电解液中比容量为 $90\text{F}/\text{g}$ 。近年来,许多有序的介孔碳材料被制备出来,并被用作超级电容器电极材料,也得到了不错的评价。

但是有序介孔碳材料具有较大的介孔孔隙率和相对较低的比表面积(约 $1000\text{m}^2/\text{g}$),使得其比容量非常有限。因此,适当的孔径对碳材料比容量是非常重要的。最近,一些研究人员调整碳材料的孔径大小,以提高与电解质离子半径的匹配性,进一步获得具有更高比容量的碳材料。Gogotsi等人报道了一种碳衍生的碳材料,当其孔径小于1nm时,比容量呈现急速增加的现象。这说明除了碳材料孔隙有序度之外,碳衍生碳材料的孔径小于1nm也可以提高其比容量。基于这两点,复旦大学夏永姚教授课题组通过原位氯化有序介孔纳米炭化钛/碳复合材料的方法制备了一种分等级的介孔/微孔碳材料,该材料同时展现出有序的介孔(约3nm)和微孔(约0.69nm和1.25nm)。有序的介孔通道有利于电解质的浸润,为电解液提供更便利的传输通道。同时,介孔壁上的微孔增加了材料的比表面积,为电荷的存储提供了更多的空间。这些特性使得该有序分等级碳材料在有机电解质中比容量达到 $146\text{F}/\text{g}$,其循环伏安曲线表现出完美的矩形,即使在 $200\text{mV}/\text{s}$ 的高扫描速度下也是如此。分等级多孔碳材料作为超级电容器电极材料展现出优异性能主要是因为丰富的微孔和介孔提供了大的有效比表面积,导致了高的比容量和能量密度;而相互连接的微孔和介孔有利于电解质离子向碳材料内部扩散,保证了卓越的倍率性能和高的功率密度。

碳纳米管因其固有的高导电性和化学稳定性,被认为是极具发展前景的超级电容器电极材料之一。但是其低的比表面积使得其在有机体系中比容量在 $30\text{F}/\text{g}$ 左右。因此,通过酸/碱处理或实现碳纳米管的阵列,有效将其比表面积提升至 $1000\text{m}^2/\text{g}$,在有机电解质中比容量提高到 $80\text{F}/\text{g}$ 。

石墨烯具有高导电性和高电荷迁移率,是一种典型的二维材料,在高功率超级电容器领域受到广泛的关注。例如,Miller课题组将石墨烯生长在金属集流体上表现出了高功率密度,其性能甚至接近于传统介质电容器。研究人员还通过KOH活化法,制备出了多孔氧化石墨烯,其比容量达到 $160\text{F}/\text{g}$ 。

除了高比表面积、适当的孔径和导电性之外,表面功能化也是提高碳材料电容性能的另一种有效途径。通常是通过氮、氧、硼或者硫掺杂对碳材料进行改性。其中,含氮碳材料作为超级电容器电极材料得到了广泛研究。由于含氮基团可以产生

或增强氧化还原活性、电子给体能力和电极浸润性，所以对碳材料进行氮掺杂改性可以大大提高其电容特性，比容量可以被提高到 325F/g。在氮掺杂的碳材料中，氮原子通常可以分为三种不同的类型：吡啶型氮原子，与两个碳原子形成 sp^2 杂化，并给予芳香体系一个 p 型电子；吡咯型氮原子，与五元环上两个碳原子相连；季氮原子，与石墨烯上三个碳原子相连。如果在石墨烯边缘进行氮掺杂，吡啶型和吡咯型氮原子会引入赝电容效应，季氮原子可以促进电子在碳中的转移。此外，氧原子是另一种常被用于修饰碳材料表面的杂原子。至于碳材料中氧原子的掺杂，也可以形成四种不同的状态： $C=O$ 醌型氧原子， $C-OH$ 苯酚型基团、 $C-O-C$ 醚类基团、 $COOH$ 化学吸附的氧原子或者水分子。在酸性电解质中，只有醌型氧原子具有电化学活性。丰富的氧基官能团可以提供稳定的赝电容特性，使得制备的功能化碳材料具有较高的比容量，在 1mol/L H_2SO_4 电解质中可以达到 369F/g。通常情况下，由于氮和氧原子的协同效应，氮和氧原子被共同掺杂到碳骨架中。因此，碳材料表面氮、氧官能团的存在，可以引入法拉第氧化还原反应。

最近，生物质碳材料因其不需要任何化学试剂，仅仅需要通过一步炭化处理就可以得到，因此得到了广泛的研究。此外，生物质材料还具有资源丰富、成本低、环境友好等优势。并且炭化后的碳材料多孔结构在很大程度上依赖于生物质前驱体的结构。因此，通过对选定的生物质前驱体材料进行炭化，可以获得具有可控微观结构的多孔碳材料，同时可以掺杂所需的杂原子。

1.3.2 具有赝电容特性的金属氧化物

众所周知，金属氧化物的赝电容是由活性材料的氧化还原反应和电解质离子在电极/电解质界面上电化学吸附/脱附引起的。因此，与碳材料相比，金属氧化物具有更高的电容特性。在过去几年中，众多的金属氧化物 ($RuO_2 \cdot H_2O$ 、 $IrO_2 \cdot H_2O$ 、 $MnO_2 \cdot H_2O$ 、 V_2O_5 、 NiO 、 Co_3O_4 、 SnO_2 和 Fe_2O_3 等) 和一些氢氧化物 [$Co(OH)_2$ 、 $Ni(OH)_2$ 以及它们的复合物] 已经被广泛地用作赝电容电极材料。

在 1975 年，Conway 等研究人员首次研究了 RuO_2 的电荷存储性能，并提出了超级电容器概念，研究表面 RuO_2 基电极材料的氧化还原过程是基于 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{4+} 之间连续的电子转移。同时， OH^- 和 O^{2-} 之间发生连续的质子交换来平衡电子转移。并指出超级电容器中化学和相关电极电位随着电荷量的变化而连续变化，这与电池电极材料的热力学行为不同。因此，根据 Conway 等人的早期研究报告，含水 RuO_2 的赝电容行为通常在循环伏安曲线中也呈现矩形，与碳材料相似，而典型的电池行为在循环伏安曲线上能呈现出明显的氧化还原峰。

尽管 Ru 基电极材料具有优异的性能，但由于其成本高、对环境有害，使其无法广泛应用于超级电容器中。 MnO_2 具有廉价、高理论比容量 (1100~1300F/g)，被认

为是一种极具发展前景的超级电容器替代材料。尤其是 MnO_2 在中性电解液 (Na_2SO_4 、 K_2SO_4 或者 NaCl 水溶液) 中, 其相应的电极电位正比于电荷量的累积, 这一特性与含水的 RuO_2 相似。因此, 研究报告显示, MnO_2 在中性电解液中以 Ag/AgCl 电极为参比电极, 在 $0\sim 0.9\text{V}$ 电压区间内, 其循环伏安曲线呈现典型的矩形。除了 MnO_2 之外, V_2O_5 在中性电解液中也展现出了典型的赝电容特性。近年来, Ni/Co 级氧化物和氢氧化物作为赝电容电极材料吸引了人们广泛的关注。镍钴双金属氧化物和硫化物具有更高的电子导电性, 也被作为赝电容电极材料进行了研究。

1.3.3 具有赝电容行为的导电聚合物

目前常被用作超级电容器电极材料的导电聚合物主要包括聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等, 其通过聚合物骨架的共轭键进行导电。其电容性行为也是通过氧化还原反应来体现, 该氧化还原反应不仅发生在材料表面, 而且发生在整个体相内。因在反应过程中没有发生结构变化和相变, 因此氧化还原反应过程高度可逆。在导电聚合物家族中, 聚苯胺和聚吡咯因其成本低、稳定且合成方便被视为最有前途的导电聚合物。

1.4 超级电容器的性能特点

超级电容器是介于电容器和电池之间的储能器件, 它既具有电容器可以快速充电的特点, 又具有电化学电池的储能机理。

超级电容器作为一种新型能源器件具有以下主要优点:

(1) 功率密度高。超级电容器的内阻很小, 且在电极/溶液界面和电极材料内部均能够实现电荷的快速储存和释放, 因此它的输出功率密度高达数千瓦/千克, 是任何一种化学电源都无法比拟的, 是一般蓄电池的数十倍。

(2) 充放电循环寿命长。超级电容器在充放电过程中只有离子和电荷的传递, 没有发生电化学反应而引起相变, 因此其容量几乎没有衰减, 循环寿命可达万周以上, 远远大于蓄电池的充放电循环寿命。

(3) 充电时间短。从目前已经做出的超级电容器充电试验来看, 在电流密度 $7\text{mA}/\text{cm}^2$ 时 (相当于一般蓄电池充电电流密度), 完全充电时间只要 $10\sim 12\text{min}$, 而蓄电池在这么短的时间内是无法实现完全充电的。

(4) 特殊功率密度和适度能量密度。对于普通蓄电池来说, 如果能量密度高, 其功率密度不会太高; 而功率密度高, 其能量密度则不会太高。但超级电容器在提供 $1\sim 5\text{kW}/\text{kg}$, 高功率密度输出的同时, 其能量密度可以达到 $5\sim 20\text{Wh}/\text{kg}$ 。若将它与蓄电池组合起来, 就会组成一个兼有高能量密度和高功率密度输出的储能系统。

(5) 储存寿命长。超级电容器在充电之后的储存过程中,虽然也存在微小的漏电电流,但这种发生在超级电容器内部的离子或质子迁移运动是在电场的作用下产生的,并没有出现化学或电化学反应,电极材料在电解质中也是相对稳定的,因此超级电容器的储存寿命几乎是无限的。

(6) 工作稳定范围宽。超级电容器可在 $-50\sim 75^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下工作,优于传统电容器和蓄电池。

1.5 超级电容器的应用

超级电容器的脉冲功率性能、较长的使用寿命以及能够在极端的温度环境中可靠操作的特点,完全适合于那些需要在几分之一秒至几分钟时间的重复电能脉冲的应用产品,使其成为运输、可再生能源、工业与消费电子以及其他应用产品的首选蓄能与电力运输器件,例如,在电动汽车(EV/HEV)、军工、轻轨、航空、电动自行车、后备电源、发电(风能发电、太阳能发电)、通信、消费和娱乐电子、信号监控等领域的电源应用方面具有广阔的应用前景。

近年来,由于能源问题和环境保护的要求,世界上对电动汽车和混合动力汽车的需求越来越紧迫,电动汽车的关键部分是蓄电池,但蓄电池的峰值功率特性无法满足汽车在启动、加速和爬坡等特殊情况下对功率的需求。但超级电容器在电动汽车中与蓄电池并联作辅助电源的应用,可以弥补蓄电池在功率特性方面的不足。当汽车处于正常行驶状态时,超级电容器处于充电状态,在加速或载重爬坡等特殊情况下由超级电容器实现高功率放电;突然制动时,则通过超级电容器的高功率充电吸收制动过程中产生的能量。超级电容器的使用可以满足电动汽车的启动、制动和爬坡时对高功率放电的需求,起到平衡蓄电池负载的作用,可以延长蓄电池的使用寿命。

第2章 泡沫镍模板法构筑高性能 超级电容器电极材料

2.1 研究背景与意义

近些年,能量储存与转换材料受到了越来越多国内外专家的关注。与传统电容器相比,超级电容器具有许多不可替代和不可或缺的优势,如充放电速率快、循环寿命长、能量转化效率高、操作稳定、小尺寸、无污染等,是一种非常有前途的能量储存设备,已经成为近几年研究的热点之一。目前关于超级电容器的研究主要在于制备具有卓越电化学性能的超级电容器材料,而本研究旨在设计一种简单的方法,其可以实现电极材料合成领域的举一反三,并提高其电化学性能。

过渡金属硫族化合物作为锂离子电池和超级电容器电极材料的报道已经屡见不鲜,尤其是镍的硫化物(NiS 和 Ni_3S_2)和钴的硫化物($\text{Co}_{1.097}$ 和 Co_9S_8)。其中变价金属离子可逆氧化还原反应使它们成为很有前途的超级电容器电极候选材料。材料的组成往往很大程度上决定了材料的性能。有目的的向母体材料中引入有益离子,对材料的组成进行调整,实现材料性能优化,这种方法已经成功地应用于超离子导体、光电器件、催化材料、电化学材料的制备,但是很少应用于超级电容器电极材料的制备。Co离子可以作为有益金属离子的代表,将其引入镍的硫化物中制备成Co—Ni硫化物复合材料,以实现钴的硫化物和镍的硫化物的优势互补,达到提高电极材料的电化学性能的目的。最近的报道显示,含有Se元素的锂离子电池电极材料表现出了卓越的循环稳定性和较高的倍率性能。然而,硒化物在超级电容器方面的潜在应用还没有报道过。因此将Se离子作为有益阴离子的代表,注入镍的硫化物制备出镍的硫化物和硒化物复合电极,有可能展示出意想不到的电化学性能。在材料制备的领域里,分别将阴离子和阳离子引入同一种材料中,也未曾报道过。

此外,材料的性能还受限于材料的形貌和结构,超级电容器电极材料也不例外。通常,具有一维纳米阵列结构的电极材料能够展现出卓越的电化学性能,因为这种结构不仅能够提供较大的比表面积,更重要的是大大缩短了离子的扩散路径。例如,Zhang等人成功地将 NiCo_2O_4 纳米针阵列于泡沫镍表面,这种材料展示出非常高的容量和卓越的循环稳定性。Xu和他的同事们制备了 Co_9S_8 纳米棒阵列材料,将其作为

活性材料能表现出卓越的电化学性能。然而,具有一维纳米阵列结构的超级电容器电极材料非常有限。因此很有必要设计一个简单的方法,来丰富具有一维纳米阵列结构的电极材料。基于前面的研究,形貌遗传可以在不改变材料形貌和结构的情况下有效地调整材料的组成,因此,巧妙地利用现存的晶格作为模板,有目的地引进有益离子制备所需材料,是一种很有前途的方法,并且在这个过程中有可能实现纳米材料单晶到单晶的转移。据文献调研,到目前为止这种方法还没有被应用于超级电容器电极材料的制备方面。

在这部分工作中,首先成功地合成了以纳米棒作为基本组成单元的三维分等级鸟巢状 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料。分别将有益阴阳离子 Co 离子和 Se 离子引入鸟巢状 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 材料中制备出具有与母体材料相似形貌的 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 和 $\text{NiSe}_2@\text{NiS}$ 复合电极材料。在这个过程中成功地将材料组分进行了调优,并且实现了形貌遗传。离子置换前后电极材料的电化学性能得到了很大的提高,尤其是倍率性能和充放电比容量。循环伏安测试证明,所制备的材料在大扫描速率下仍然具有非常尖锐的氧化还原峰,尤其是 $\text{NiSe}_2@\text{NiS}$ 复合电极材料,其在 10000mV/s 的扫描速度下氧化还原峰几乎没有变化。恒流充放电测试说明,所有的电极材料均具备高的比容量。 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 和 $\text{NiSe}_2@\text{NiS}$ 三种电极材料在电流密度为 0.5A/g 时首周恒流充放电比容量依次为 2440F/g 、 6427F/g 、 7717F/g 。总之,通过这种方法成功地提高了材料的倍率性能和充放电比容量,为其他新材料的合成提供一个有价值的参考。

此外,采用一系列表征手段对离子置换前后电极材料的组成、形貌和晶相等做了详细的研究。结果表明,所有制备的电极材料都具有很高的纯度和结晶度,甚至实现了单晶到单晶的转移。

2.2 样品的制备方法

2.2.1 三维分等级鸟巢状 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料的原位合成

在之前的研究中,对乙二醇和无水乙二胺的比例对产物形貌的影响已经做了详细的研究。仅改变加料顺序,通过简单的一步溶剂热法成功地合成了具有三维分等级鸟巢状结构的 $\text{NiS}@\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料。具体合成路线如下:先将 0.5mmol 清洁的泡沫镍 (0.0293g)、 7.5mL 乙二醇、 1mmol 升华硫 (0.0321g) 和 8.5mL 无水乙二胺依次加入 20mL 聚四氟乙烯的反应釜中,在 160°C 下反应 24h ,然后自然冷却至室温,将产物从反应釜中取出,依次用去离子水和 95% 乙醇洗涤几次。最后将产品 60°C 下真空干燥 8h ,样品命名为 $\text{NS}@\text{NS}$ (样品 1)。