

混合型超级电容器的研究进展

刘海晶, 夏永姚

(复旦大学化学系上海市分子催化与先进材料重点实验室新能源研究院 上海 200433)

摘要: 与传统的二次电池相比, 超级电容器具有长寿命、高功率密度的特点, 但是能量密度较低。本文主要介绍了混合超级电容器的发展状况以及电极材料的最新研究进展。目前有许多研究工作者都致力于改善超级电容器体系的能量密度, 一个有效的途径是提高电容器电极材料的比电容, 另一个途径则应用不对称混合型超级电容器体系, 即一个电极采用电极活性炭电极, 而另一个电极采用赝电容电极材料或电池电极材料, 通过提高电容器的工作电压, 从而提高电容器的能量密度。针对提高混合型超级电容器能量密度的工作主要集中在采用具有氧化还原活性的材料与活性炭组成不对称超级电容器, 比如: 活性炭/NiOOH(FeOOH), 活性炭/石墨, 活性炭/金属氧化物以及活性炭/聚合物等混合超级电容器。近年来, 锂离子嵌入化合物以及锂离子电池碳材料作为混合超级电容器的正极材料得到了广泛的关注。同时, 介绍了针对由水系锂离子电池电极材料作为正极, 活性炭作为负极组成的混合型超级电容器开展的研究工作, 其正极材料包括 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 以及 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等。以上混合型超级电容器相比于活性炭/活性炭双电层电容器, 均在能量密度的提高以及工作电压的提高上得到了较大的进展。最后本文还对近几年比较热门的几种混合型电化学电容器和相关材料的未来发展趋势作了简单介绍。

1 引言

超级电容器的发展始于20世纪60年代, 在20世纪90年代由于混合电动汽车的兴起, 超级电容器受到了广泛的关注并开始迅速发展起来^[1-6]

。超级电容器是介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置^[7-11]

, 其容量可达几百至上千法拉。与传统电容器相比, 它具有较大的容量、较高的能量、较宽的工作温度范围和极长的使用寿命, 传统电容器以 μF (微法)标称电容量, 超级电容器静电容量可达到10万F以上; 而与蓄电池相比, 它又具有较高的功率密度和更好的循环寿命, 且对环境无污染(见表1)。因此, 它结合了传统电容器与电池的优点, 是一种应用前景广阔的化学电源, 属于新兴的功率补偿和储能装置范畴。近几年来, 超级电容器技术的发展引起了人们的广泛关注, 并成功应用在消费电子类产品、能源交通(电动汽车、太阳能和风能储能)、功率补偿等领域, 其市场规模正在快速扩大。

表 1 电容器与电池的性能比较

Table 1 Properties of capacitor and battery

	energy density (Wh/kg)	power density (W/kg)	cycling life (cycles)
capacitor	< 0.2	$10^4 - 10^6$	$> 10^6$
supercapacitor	0.2—20	$10^2 - 10^4$	$> 10^5$
battery	20—200	< 500	$< 10^4$

2 电化学超级电容器简介

2.1 超级电容器工作原理及分类

超级电容器作为功率补偿和能量存储装置, 其储存电量的多少表现为电容F的大小。根据电能的储存与转化机理, 超级电容器分为双电层电容器(electric double layer capacitors, EDLC)和法拉第准电容器(又叫赝电容器, pseudo-capacitors), 其中法拉第准电容器又包括金属氧化物电容器和导电高分子电容器。最近又出现了一种正负极分别采用电池材料和活性炭材料的混合超级电容器。

2.1.1 双电层电容器

双电层电容器的基本原理是利用电极和电解质之间形成的界面双电层来存储能量的一种新型电子元件。是以双电层-双电层(electric double layer)为主要机制,即在充电时,正极和负极的炭材料表面分别吸附相反电荷的离子,电荷保持在炭电极材料与液体电解质的界面双电层中。这种电容器的储能是通过使电解质溶液进行电化学极化来实现的,并没有产生电化学反应,这种储能过程是可逆的。双电层电容器主要是由具有高比表面积的电极材料组成,目前主要研究开发了采用碳电极的电化学双电层电容器。该碳电极主要是由高比表面积的活性炭颗粒制得,以硫酸或到导电型的固体电解质作为电解液,在其使用电位范围内,充电时可得到很大的界面双电层电容。

2.1.2 法拉第准电容器

法拉第准电容是以准电容-准电容(pseudo-capacitance)为主要机制,在电极表面或体相中的二维或准二维空间上,正极和负极表面分别以金属氧化物的氧化/还原反应为基础或以有机半导体聚合物表面掺杂不同电荷的离子为基础,产生与电极充电电位有关的电容[12, 13]。在相同的电极面积的情况下,容量是双电层电容的10—100倍。

2.1.3 混合型超级电容器

超级电容器又可分为对称型和非对称型,其中正负极材料的电化储能机理相同或相近的为对称型超级电容器,如碳/碳双电层电容器和 $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2$ 电容器。为了进一步提高超级电容器的能量密度,近年来开发出了一种新型的电容器——混合型超级电容器。在混合型超级电容器中,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。电池电极具有高的能量密度,同时两者结合起来会产生更高的工作电压,因此混合型超级电容器的能量密度远大于双电层电容器。目前,混合型超级电容器是电容器研究的热点。在超级电容器的充放电过程中正负极的储能机理不同,因此其具有双电层电容器和电池的双重特征。混合型超级电容器的充放电速度、功率密度、内阻、循环寿命等性能主要由电池电极决定,同时充放电过程中其电解液体积和电解质浓度会发生改变。

2.2 超级电容器的特点

超级电容器是介于传统物理电容器和电池之间的一种较佳的储能元件,其巨大的优越性表现为:

- (1)功率密度高。超级电容器的内阻很小,而且在电极/溶液界面和电极材料本体内均能实现电荷的快速储存和释放。
- (2)充放电循环寿命长。超级电容器在充放电过程中没有发生电化学反应,其循环寿命可达万次以上。
- (3)充电时间短。完全充电只需数分钟。
- (4)实现高比功率和高比能量输出。
- (5)环境温度对正常使用影响不大。超级电容器正常工作温度范围在 $-35\text{—}75$ 。

3 混合型超级电容器的研究进展

虽然双电层电容器和法拉第准电容器的能量密度远远大于传统的物理电容器,但是其能量密度和电池如锂离子电池、镍氢电池等相比还是很低的。

产生这一现象的主要原因是:无论是双电层电容还是法拉第准电容,其储能过程都仅发生在电极材料的表面或近表面;相对于此,电池材料则是通过体相的氧化还原过程来储存能量的。为了近一步提高超级电容器的能量密度,人们发明了混合体系,并且这种混合体系近几年逐渐成为研究热点^[14—26]。

混合型电化学超级电容器是近年来被关注的储能元件,它具有比常规电容器能量密度大、比二次电池功率密度高的优点(如图1)^[2]

,而且可快速充放电,使用寿命长,是一种高效、实用的能量存储装置,因而有着广泛的应用前景,如便携式仪器设备、数据记忆存储系统、电动汽车电源及应急后备电源等,特别是在电动汽车上,超级电容器与电池联合,分别提供高功率和高能量,既减小了电源体积,又延长了电池的寿命。目前,世界各国纷纷制定近期的目标和发展计划,将其列为重点研究对象。俄罗斯、美国和日本等发达国家都为混合型超级电容器的研制开发投入了大量资金。在中国混合电容器也正在迅速发展,并展现出一定的市场前景。目前,上海奥威、哈尔滨巨容等电容器公司已经开始批量生产由

EMSA公司研制的AC/NiOOH混合型超级电容器,并将其应用到电动公交车或太阳能电池领域。为了同时获得较高的能量密度和功率密度,人们开始设计新型的非对称型电化学超级电容器,即电容器的一极是双电层电极,另一极为法拉第准电容电极。非对称型电化学超级电容器综合了两类电化学电容器的优点,可更好地满足实际应用中负载对电源系统的能量密度和功率密度的整体要求。另外,人们开始尝试用二次电池的电极材料取代传统电化学电容器的一极,制成电池型电容器,适宜在短时间大电流放电的情况下工作,可作为电动车辆的启动、制动电源。

电容器电容值的高低与电极材料的比表面积有密切的关系,制备具有高比表面积的纳米级微孔材料成为一种改善电极材料电容性能的新思路。目前的研究热点非对称型超级电容器体系与双电层电容器体系的性能比较如表2所示。以下简单介绍几种不同类型的混合型超级电容器。

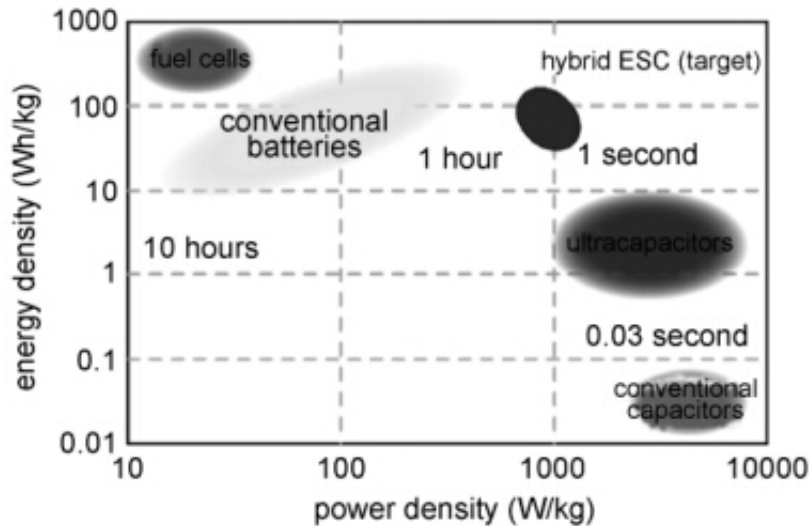


图1 现今各种储能体系的比较^[27]

Fig.1 Comparison of present power sources^[27]

表2 混合型电容器与双电层电容器的性能比较^[22-24, 28, 31, 40]

Table 2 Properties of hybrid supercapacitor and EDLC^[22-24, 28, 31, 40]

positive/negative	capacity-capacity	electrolyte	working voltage (V)	energy density (Wh/kg)
AC/AC	280F/g-280F/g	5M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	0-1.0	7
AC/AC	100F/g-100F/g	1M Et ₄ NBF ₄ in PC	0-2.7	9
AC/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	100F/g-168mAh/g	1M LiPF ₆ in EC:DMC	1.5-2.8	6
Ni(OH) ₂ /AC	292mAh/g-280F/g	6M KOH in H ₂ O	0-1.5	32
LiMn ₂ O ₄ /AC	110mAh/g-280F/g	1M Li ₂ SO ₄ in H ₂ O	0.8-1.9	39
LiCoO ₂ /AC	126mAh/g-280F/g	1M Li ₂ SO ₄ in H ₂ O	0.5-2.05	45

3.1 活性炭/NiOOH(FeOOH)混合电化学超级电容器

Varakin等用

碳材料作负极,用NiOOH

作正极组装的碳镍混合超级电容器,其能量密度达到7

.95Wh/kg^[29]

;国内也有人对此进行了一定的研究

,刘志祥等用活性炭作负极,用 -Ni(OH)₂

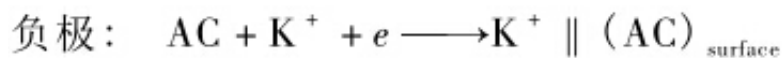
作正极的碳镍混合超级电

容器,其双电极比容量可达到90.7F/g,其能量密度

达到5.12Wh/kg^[30]

。1997俄罗斯的EMSA公司年推出牵引型AC/NiOOH超级电容器,其比能量达12Wh/kg,比功率为400W/kg;启动型C/NiOOH超级电容器目前能做到比能

量3Wh/kg，比功率1000W/kg，水系AC/Ni(OH)₂已经实现了商品化。本课题组采用化学沉积的方法将Ni(OH)₂纳米颗粒沉积在碳纳米管的表面，采用Ni(OH)₂含量为70%的复合材料为正极，活性炭为负极，组成混合超级电容器，在功率密度为1500W时，可保持能量密度32Wh/g，经过2000周循环后仍可维持90%以上的容量^[31]。目前这类混合型超级电容器已被成功应用于电动汽车的动力系统。例如，由上海的奥威公司研制的超级电容器公交车已经成功在上海运行。该电容公交车完全以AC/NiOOH超级电容器为动力。最近，山东烟台也出现了以这种混合电容器为动力的超级电容公交车。这些都说明了混合型电容器的广阔市场前景。但与AC/PbO₂体系相似，AC/NiOOH超级电容器在充电过程同样存在电解液消耗的问题。该体系的正负极在充电过程分别发生以下反应：



在充电过程中电解液中OH⁻向正极迁移并与Ni(OH)₂发生反应，产生NiOOH且释放出电子。与此同时，K⁺向负极迁移，并在活性炭电极的表面吸附产生吸附电容。通过以上分析我们可以发现：在充电过程中的阴阳离子分离造成了电解质消耗的问题。

本课题组采用铁盐水解的方法，制备了beta-FeOOH化合物，该化合物在工作区间1.5—3.3V(vsLi+/Li)表现出良好的循环特性，并且其容量可以达到200mAh/g，比较适合作为电化学不对称电容器的负极^[17]。将FeOOH和商用活性炭配对组装的不对称电容器，其工作区间在0—3V，比容量为30mAh/g，其实际能量密度可以达到碳/碳双电层电容器的2—3倍。对该体系进行倍率测试，发现其具有较好的倍率特性，在10C电流下工作，仍有80%的容量维持率，经过800次循环，基本无衰减。

3.2 Li₄Ti₅O₁₂/活性炭混合电化学超级电容器

2001年美国Telcordia

Technologies报道了有机电解质溶液系Li₄Ti₅O₁₂/AC混合电容器^[19]

。这一混合体系分别以活性炭(AC)和Li₄Ti₅O₁₂为正负极，其能量密度可达每公斤数十瓦时(接近目前铅酸蓄电池的能量密度水平)，50C倍率放电是5C倍率放电容量的75%，4000次循环后容量保持90%以上，有商品化的可能。采用同样的电极材料体系和2M的LiBF₄/乙腈溶液制成的软包装模拟电容器，比能量达11Wh/kg，循环寿命可达100000次。如图2所示，在充电过程中，电解质中的阴离子向正极(活性炭)迁移并产生吸附电容，同时Li⁺向负极(Li₄Ti₅O₁₂)迁移并发生嵌入反应。

该体系与一般双电层电容器的工作曲线如图3所示。Li₄Ti₅O₁₂/AC体系的工作电压范围为1.5—2.8V或者更高，而一般的双电层电容器的工作电压基本在0—2.7V范围，根据体系能量密度计算公式：E=1/2CV²，该体系就可以得到几倍于双电层电容器的能量密度。

Li₄Ti₅O₁₂

/AC体系的能量密度在很大程度上取决于活性炭电极，由于活性炭材料在电极过程中发生阴离子的吸附脱附反应，该非法拉第过程所能够储存的能量有限，一般在有机体系中，活性炭材料的容量基本在100F/g左右。同样的，该体系的功率密度则在很大程度上取决于Li₄Ti₅O₁₂材料，因为Li₄Ti₅O₁₂的电极过程是锂离子的嵌入脱嵌反应，因此在反应速率上远不及活性炭电极的吸附脱附过程。Li₄Ti₅O₁₂作为锂离子电池负极材料，对于石墨等碳材料而言，具有更好的安全性能、较高的可靠性和循环寿命等优点，因此，近年来被认为可能在不对称电容器以及高功率储能电池方面得以应用。

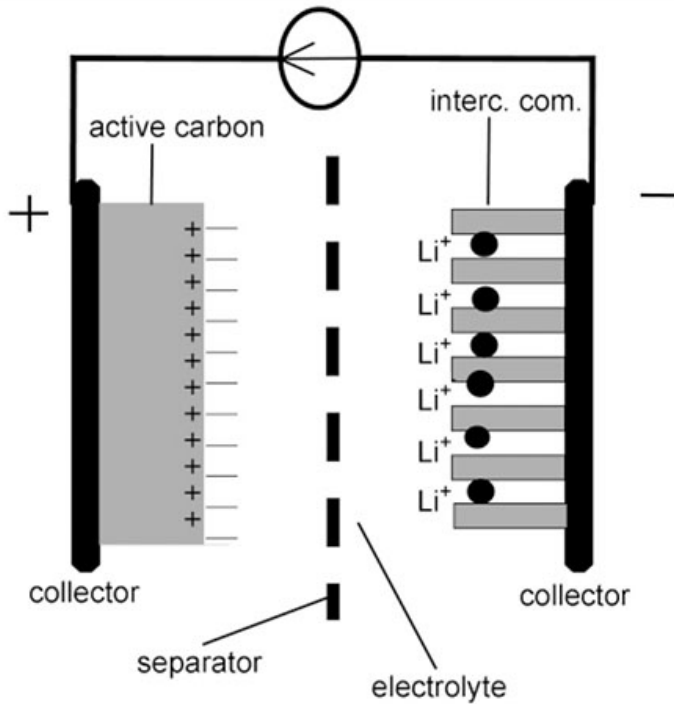


图 2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /活性炭混合电化学超级电容器结构示意图

Fig. 2 Scheme of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /AC hybrid supercapacitor

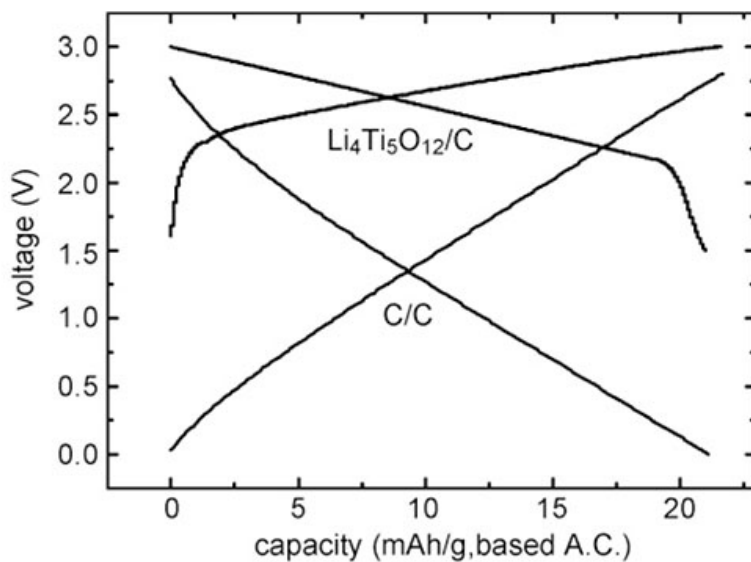
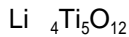


图 3 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /活性炭以及活性炭/活性炭混合电化学超级电容器的充放电曲线

Fig. 3 The charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /AC hybrid system and AC/AC EDLC



尖晶石材料是一种典型的零应变嵌入化合物, 显著特点是具有一个十分平坦的充放电电压平台。它能够避免充放电循环中由于电极材料来回伸缩而导致的结构破坏, 从而提高电极的循环性能和使用寿命, 减少了随循环次数的增加而带来的比容量的大幅度衰减^[32, 33]。尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

的理论容量为175mAh/g, 实际循环容量在150—160m

Ah/g范围内^[34, 35], 目前市售的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 其容量可以达到160mAh/g左右。

国外有很多关于基于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

的混合超级电容器的报道, Pasquier等报道了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为负极聚合物为正极的杂电容器^[36]

。Rambabu课题组尝试以活性炭为正极, LiCrTiO_4

为负极, 组装非水体系不对称混合超级电容器^[37]

。其电压曲线在1—3V之间呈倾斜趋势, 平均

电位接近2V, 并在1mA/cm²

的充放电电流下表现了59mAh/g的比容量。该体系还表现出卓越的循环寿命, 经过1000次循环体系容量保持率为96%

。然而, 由于目前传统方法制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

材料颗粒较大(通常在1 μm左右), 且材料的本征电导率很低(10 - 13S/cm), 并不适合在大功率输出场合应用, 因此, 这类材料乃至基于此类材料的不对称电容器的发展与应用受到了一定制约。

本课题组创新性地将熔融盐引入到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

合成工艺之中^[38]

, 借助于低温熔融的LiCl为熔盐, 在

反应过程中提供一个液相反应环境, 使得 TiO_2

原料和反应锂盐得以充分接触, 促进了反应进行, 缩短了反应时间。而且在整个反应过程中LiCl熔盐为反应惰性, 并不参与化学嵌锂反应, 因此可以确保最终产物为化学

计量比的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。我们在最优化合成条件(LiCl/ TiO_2

=16/1, 煅烧温度750 °C, 处理时间1h)下得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

材料, 其颗粒在100nm左右, 容量约为159mAh/g。将此材料与活性炭配对组装成不对称电容器进行测试, 其倍率性能远远优于应用传统方法合成的大颗粒 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

所组装的电容器体系

, 其在130C大电流倍率下放电, 仍保有50

%左右的初始容量, 而以大颗粒 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为负极的电容器, 在50C时的容量维持率已经低于50%。

同时本课题组率先提出改良的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 固相合成方法^[39]。通过碳包覆方法预处理 TiO_2

原料, 使其表面均匀包覆一层导电炭, 继而将该材料混合以化学计量比的锂盐, 在惰性气氛下高温固相煅烧制备得到样品。由于碳层在惰性气氛下的稳定性, 将反应原料颗粒互相隔开, 避免材料由于高温处理而烧结导致颗粒增大。最终得到的产物, 其粒度在几十纳米左右

; 由于炭层的高导电性, 最终得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

材料也具备较高的电子导电性; 由于该方法的可操作性与简便性, 具备一定的量产前景。该方法为我们提供了一种全



作为负极, 与商用活性炭配对组装成不对称电化学电容器。组装得到的AAA电容器体系, 其能量密度可以达到6Wh/kg, 两倍于目前的活性炭/活性炭双电层电容器(EDLC), 其倍率特性更为出色, 在40C时的容量维持率仍有62%。

对于超级电容器体系的电解液来说主要分为水体系以及非水体系, 水系电解质中电容器的工作电压仅仅局限在1.2V以下, 而在非水体系中由于考虑循环寿命以及电解液安全问题也控制在2.7V以下。然而较高的能量密度取决于电容器的电容以及工作电

位的提高。为了满足以上两点就需要

开发新体系的混合电容器。2006年YoShio等^[21]

发现, 在高于一定高电位时, 某些石墨化碳与阴离子产生嵌入反应, 以这种石墨代替无定形的活性炭作为正极, 活性炭为负极组装成有机电解质体系混合超级电容器。在充放电过程中, 石墨正极发生阴离子的嵌入脱出反应, 同时负极发生阳离子的吸附脱附反应。

该体系的工作电压范围为2—3.5V, 比能量可达15Wh/kg, 首3圈的充放电性能如图4所示。当负极与正极的质量比增

加时,体系的比容量增加,但循环寿命下降,为了得到好的循环寿命,正极的利用率应控制在70mAh/g以下。当采用不同的电解液时,阳离子种类不同将对活性炭负极产生影响,进而影响整个混合体系的性能。目前,该体系正在产业化的过程中。

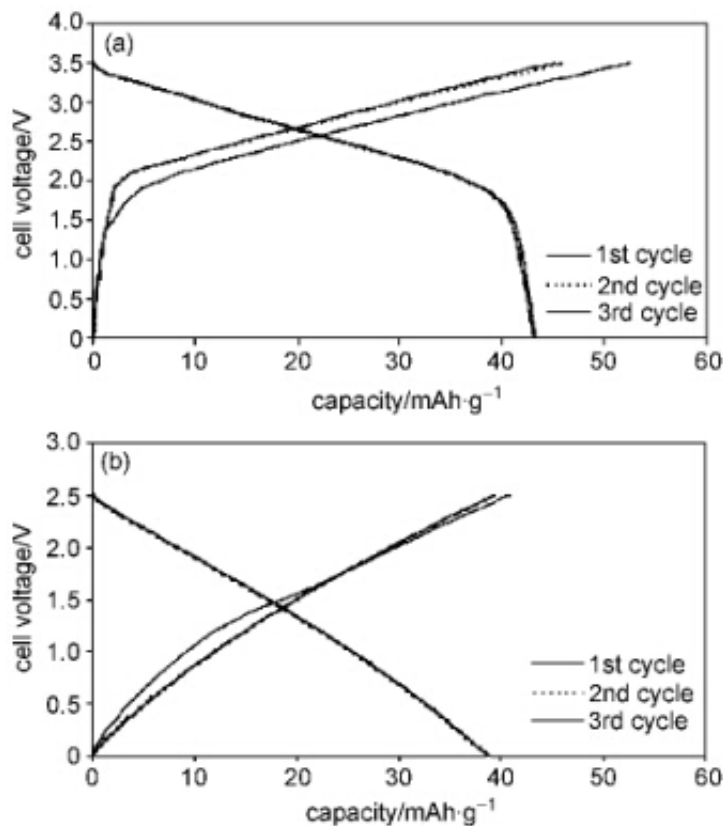


图4 首3圈充放电性能比较:(a) 石墨/活性炭混合超级电容器 (b) 活性炭/活性炭混合超级电容器^[20]

Fig. 4 Typical charge-discharge curves of capacitors in the first three cycles: (a) graphite/AC capacitor and (b) AC/AC capacitor^[20]

3.4 锂离子电池碳材料/活性炭混合电化学超级电容器

锂离子电容器(LIC)^[40]

是一种混合型超级电容器,正极采用类似于EDLC电极材料的活性炭,负极采用锂离子电池负极碳材料。通过金属Li在充电过程中的预掺杂降低负极电位,由于负极材料比电容明显高于正极材料比电容,因此在放电过程负极电位仍旧能够保持在较低的电位,从而提高混合超级电容器的工作电压。JM能源公司已经将这种锂离子电容器组装测试,并得到了较好的结果:该超级电容器可在较宽的温度范围内工作(-20—70℃),工作电压范围在2.2V—3.8V,平均工作电压达到3.0V,能量密度达到了14Wh/kg、25Wh/L的较高水平,同时具有较好的倍率效果,有望进一步产业化生产。

3.5 水系锂离子电池材料/活性炭混合电化学超级电容器

总观电化学双层电容器和现有报道的混合型电化学超电容器,存在着一个共同的问题,这就是在充电过程中,电解质溶液的阴阳离子分离,造成电容器内阻增大,为克服这个问题,需要加入大量电解质溶液,导致电容器比能量降低,同时这个原因也使得现有电容器固态化和半固态化困难。Zheng^[28]

在J.Electrochem.Soc.杂志提出了估算电容器最大比能量密度的模型,并计算现有报道的电容体系的最大比能量和充电

过程由于离子分离所需的最少电解质量。如果活性物质的重量(包括正负极电极材料和电解质溶液)占整个电容器总重量的40%，现有电

容器的比能量密度最大能达到20Wh/kg

g。上述体系也存在一些问题，AC/Ni(OH)₂采用Ni(OH)₂作正极材料，但Ni(OH)₂

倍率特性较差，影响电容器的比功率。有机电解质溶液系

Li₄Ti₅O₁₂

/AC虽然具有高的工作电压，由于采用的有机电解质溶液电导较低，大电流充放电性能较差，另外由于采用易燃有毒性的有机电解质溶液，存在安全性的问题，并且由于需要在无水条件下操作，制造成本较高。

3.5.1 活性炭/锰酸锂混合电化学超级电容器

为了解决上述问题，本课题组发明了一种新型混合型水系锂离子电池/电容器，这种电化学超级电容器将离子嵌入-脱嵌机制与电化学超级电容器由离

子吸附产生的双电层机制协调组合于一个储能器件中^[22-24]

。正极采用含有锂离子的嵌入化合物材料，负极采用高比表面的活性炭、介孔碳或碳纳米管等，电解液采用含锂离子、或者其他碱金属、碱土金属、稀土金属、铝或锌的一种或几种离子的混合物的水溶液。其充放电过程只涉及一种离子在两电极间的转移，而电解液主要充当离子导体的作用，工作原理类似于锂离子电池，因此也叫“摇椅式电容器”。其充放电过程与常规的电化学双电层超级电容器(EDLCs)以及其他见诸报道的阴阳离子分离、电解液损耗的混合超级电容器的电化学行为有很大的不同(如图5)，因此具有较高的比能量，并且有利于电容器固态化和半固态化。

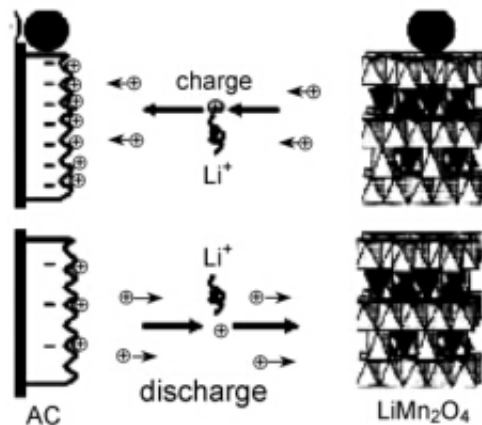


图5 AC/1M Li₂SO₄/LiMn₂O₄ 混合超级电容器工作原理示意图^[22]

Fig. 5 Simplified schematic of electrode reactions of AC/1M Li₂SO₄/LiMn₂O₄ hybrid supercapacitors^[22]

新型混合型水系锂离子电池/电容器具

有比能量和非常长的循环寿命，LiMn₂O₄，LiCoO₂和LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂

都可作为该体系的正极，其中LiMn₂O₄

在不同pH值溶液中都表现出稳定的电化学性能，而LiCoO₂和LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂

2O₄、AC/LiCoO₂和AC/LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂的能量密度是接近的；AC/LiCoO₂

体系具有较好的功率特性，但其循环性能较差；AC/LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂

体系具有较好的循环寿命，但其

功率密度较差。综合各个方面的参数比较，AC/LiMn₂O₄

体系的综合性能最佳，具

有产业化的前景，采用活性炭负极、尖晶石型锰酸

锂正极和2MLi₂SO₄水溶液电解质组成的混合型电容器(AC/LiMn₂O₄

)其最大耐压为1.8V，平均工作电压为1.3V，单从电容器的活性物质包括正负极活性材料和电解质溶液计算，新型AC/

LiMn_2O_4 的最大比能量为54Wh/kg, 高于现有体系($\text{AC}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为51Wh/kg, $\text{AC}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为50Wh/kg, AC/AC 有机电解液体系为9Wh/kg, AC/AC 水溶液电解液为7Wh/kg), 实际电容器估算比能量为15Wh/kg。现有实验表明循环20000次, 容量维持率大于95%, 是普通二次电池的10倍以上, 并且具有大功率、安全、低成本和无环境污染的特点。从性能、成本和环境影响的综合面来分析, 新型混合型水系锂离子电池/电容器的综合性能超过现有任何一种电容器, 因此具有很大的商业化前景。特别适合于作为电动汽车的动力电源。

3.5.2 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{MnO}_2$ (活性炭)混合电化学超级电容器

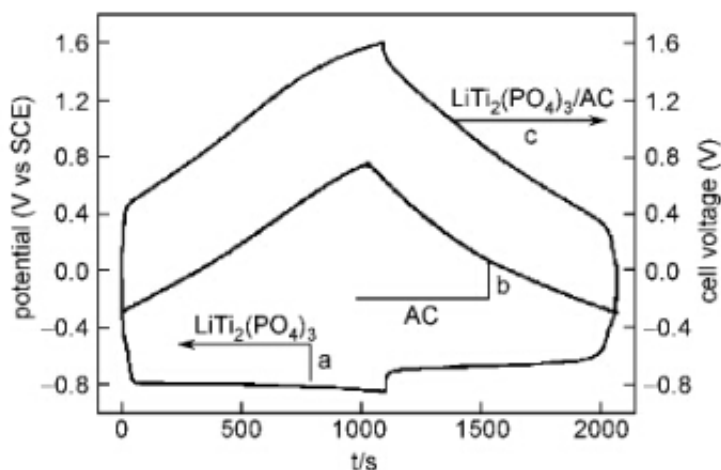


图6 充放电曲线:(a) 碳包覆 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 单电极, (b) 活性炭单电极, (c) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{AC}$ 混合超级电容器^[42]

Fig. 6 Typical charge/discharge curves of individual electrode (a) carbon-coated $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and (b) AC along with (c) a composite voltage profile of the $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{AC}$ hybrid aqueous capacitor at a current rate of 2mA/cm in 1M Li_2SO_4 ^[42]

近期本课题组报道了以 MnO_2 为正极, 碳包覆的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 为负极, 1M Li_2SO_4 为电解液组成的水系不对称混合超级电容器^[41]

。其电压曲线在0.7—1.9V之间呈倾斜趋势, 平均电位为1.3V, 并表现了36mAh/g的比容量, 较大的能量密度达到47Wh/kg(按电极活性物质总重量计算)。该

体系还表现出较好的循环寿命, 在10mA/cm²

充放电的条件下, 经过1000次以上循环, 该体系容量保持率为80%。该混合超级电容器体系表现了优良的倍率性能, 相比较在200W/kg的功率密度下能量密度为43Wh/kg, 在大倍率1000W/kg下进行充放仍得到25Wh/kg的能量密度。

在此基础上, 尝试以活性炭为正极, 碳包覆的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 为负极, 1M Li_2SO_4 为电解液组成的水系不对称混合超级电容器^[42]

。其电压曲线在0.3—1.5V之间呈倾斜趋势, 平均电位为0.9V(如图6), 并表现了30mAh/g的比容量, 能量密度达到

27Wh/kg(按电极活性物质

总重量计算)。该体系还表现出卓越的循环寿命, 在10mA/cm²

充放电的条件

下, 经过1000次以上循环,

该体系容量保持率为85%。然而该混合超级电容器体系较 MnO_2 /碳包覆的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

混合电容器体系表现了更加优良的倍率性能, 相比较在200W/kg的功率密度下能量密度为24Wh/kg, 在大倍率1000W/kg下进行充放仍得到15Wh/kg的能量密度。

3.6 活性炭/金属氧化物混合电化学超级电容器

近年来, 利用金属氧化物发生氧化还原反应而产生的法拉第准电容进行能量储存的电化学电容器引起了科研工作者的极大兴趣^[43, 44]。

3.6.1 活性炭/RuO₂·H₂O体系

由于RuO₂·H₂O具有高的比容量, 因而是一种良好的电极材料。正极采用RuO₂·H₂O, 负极采用活性炭, 电解液采用H₂SO₄, 制得的混合电容器的比容量达770F/g, 比能量达26.7Wh/kg^[45], 但是因为钌的价格昂贵, 它的应用受到了一定的限制。制备高比表面积RuO₂以提高材料的利用率、合成RuO₂与其他金属氧化物的复合材料以减少RuO₂的用量、寻找廉价金属氧化物以替代稀贵金属等成为近几年的研究热点。目前已经合成了RuO₂与MoO_x、VO_x和Co₃O₄等复合的氧化物材料。Evans等^[46]将80%的无定形RuO₂和20%的炭黑混合, 制成薄膜电极, 其比容量达到570F/g, 在200 mV/s下将薄膜沉积在钽基体上, 最大比容量可达590F/g, 循环8×10⁵次, 容量变化不明显。以RuO₂等贵金属氧化物为电极材料的准电容器的研究较多, 但其价格昂贵且有毒, 因此在商品化方面存在困难^[47]。钴、锰、镍的氧化物具有与RuO₂相似的性质, 它们资源丰富价格便宜, 是较好的替代RuO₂的超级电容器电极材料^[48, 49]。

3.6.2 活性炭/NiO体系

由于镍和钌具有类似的电化学性质, 用其制得的电容器电压比活性炭双电层电容器的电压高1倍。NiO的制备方法不同, 制得的电容器的性能也有很大差别。将其作为正极, 与活性炭负极组成非对称型超级电容器, 正、负极活性物质的质量比为1:3, 工作电流密度为200mA/g时, 比容量达71.5F/g^[50]。

3.6.3 活性炭/MnO₂体系

据文献报道MnO₂比电容高达698F/g^[51], Fe₃O₄膜为100F/g^[52], 但由于其用溶胶-凝胶浸渍法制备的薄膜电极用于超级电容器时, 只有当膜层很薄时才具有高的质量比电容, 因为集流体单位面积活性物质太少, 导致体积比电容很小, 难以在实际中应用。王先友课题组采用纳米MnO₂-MnO₂, 活性炭为电极材料, 组装成混合型超级电容器^[53], MnO₂单电极比电容可达237F/g, 混合电容器工作电压高达1.5V, 并且具有良好的大电流放电性能和较好的循环寿命, 400圈循环后容量可以保持97%, 并且具有极低的自放电率。也有研究者用活性炭作负极, 用纳米MnO₂水合作正极的碳锰混合超级电容器, 其双电极比容量能达到42.5F/g^[54, 55]。混合超级电容器与一般超级电容器相比, 其工作电压窗较宽, 比能量密度较大。

3.6.4 活性炭/Fe₃O₄体系

王成扬课题组研究了以纳米Fe₃O₄和活性炭为电极材料的超级电容器^[52], 混合电容器的工作电压可达到1.2V, 电流密度为0.5mA/cm²时, 电容器的能量密度达到9.25Wh/kg。

3.6.5 活性炭/PbO₂混合电化学超级电容器

Volkovich等报道AC/PbO₂

混合电化学超级电容器(HESC),以碳布(1000—2500m²/g)作负极,以小型PbSO₄-PbO₂极化电极为正极,采用多孔聚合

物隔膜和硫酸电解液,其能量密度达到18.5W·h/kg^[56]

。为了使AC/PbO₂在极化电极模式下工作,必须选择合适的活性材料质量比使正负极容量相匹配,充放电曲线只有在电流不太高的情况下才具有线形特征。HESC在放电过程中电解液体积减少5%—20%,电解质浓度下降15%—50%,在PbSO₄-PbO₂电极上发生液-固反应,使得固相体积膨胀,因此其内阻也在不断发生变化。分析测试表明,有少量铅迁移至负极,在活性炭表面沉积出0.5—2mg/cm²

金属铅,导致负极容量增大而漏电流减小。HESC可作为动力电源用于小型电动车、闪光灯、便携式仪器等。

3.7活性炭/聚合物混合超级电容器

导电聚合物电极电容器最大的优点是可以在高电压下工作(3.0—3.2V),可弥补过渡金属氧化物系列工作电压不高的缺点,代表着超级电容器电极材料的一个发展方向。目前应用最广的导电聚合物是聚噻吩及其各种衍生物。聚3-甲基噻吩(PMeT)n/p型掺杂的超级电容器(阳极是p型掺杂PMeT,阴极是活性炭),相对于双电层电容器,它具有较低的放电容量,最大容量一般为40F/g左右^[57]

,但由于其有较高的放电电压,所以可满足高电压领域的要求。聚苯胺具有很大的法拉第电容,是一种良好的电极材料。Laforgue等^[58]用p型掺杂聚苯胺作为正极材料,活性炭作为负极材料,6.0mol/LKOH溶液作为电解液,制成混合电容器,其比容量达380F/g,循环寿命达4000次,在1.0—1.6V之间,比能量达到18Wh/kg,比功率达到1.25kW/kg。另外,聚吡咯、聚对苯和聚并苯等均可用作超级电容器的电极材料。

4总结与展望

综上所述,混合型电化学超级电容器是一种介于超级电容器和二次电池之间的一种非常有前景的储能装置,是混合电动车等的理想电源。相比于双电层电容器,其能量密度有利于显著的提高,然而同时也存在一些问题:虽然其功率密度高于二次电池,但相比于传统超级电容器来说,并没有达到理想的功率密度,在大电流充放时仍有一定的容量衰减;并且由于二次电池电极的寿命及体相反应安全性的限制,混合型超级电容器的循环性能和安全性能也受到一定影响。电极材料作为决定电容器性能的关键因素之一,是目前研究的重点。因此开发具有高比电容量、高工作电压、大比功率以及长循环寿命的复合电极材料以提高混合型超级电容器的能量密度和功率密度是今后努力的方向。

参考文献

- [1]Conway B E.Electrochemical Supercapacitors, New York:Kluwer, Academic/Plenum Publishers, 1999
- [2]Conway B E.J.Electrochem.Soc., 1991, 138(6): 1539—1548
- [3]Zheng J P, Jow T R.J.Electrochem.Soc., 1995, 142(1):L6—L8
- [4]Huggins R A.Solid State Ionics, 2000, 134 (1/2): 179—195
- [5]南俊民(Nan J M), 杨勇(Yang Y), 林祖庚(Lin Z G).电源技术(Chinese Journal of Power Sources), 1996, 20(4): 152—156
- [6]Faggioli E, Rena P, Danel V.J.Power Sources, 1999, 84(2):261—269
- [7]Chu A, Braatz P.J.Power Sources, 2002, 112(1): 236—246
- [8]Shukla A K, Aricò A S, Antonucci V.Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2001, 5(2): 137—155
- [9]Ktz R, Carlen M.Electrochim.Acta, 2000, 45(15/16):2483—2498
- [10]Conway B E, Pell W G.J.Power Sources, 2002, 105 (2):169—181
- [11]Pell W G, Conway B E.J.Power Sources, 2001, 96(1): 57—67

- [12]Zheng J P.J.Electrochem.Soc. , 1995 , 142(8): 2699—2703
- [13]Zheng J P.J.Electrochem.Soc. , 1995 , 143(3): 1068—1072
- [14]Sikha G , White R E , Popov B N.J.Electrochem.Soc. , 2005 , 152: A1682—A1693
- [15]Wang Y G , Cheng L , Xia Y Y.J.Power Source , 2006 , 153:191—196
- [16]Khomenko V , Raymundo-Pinero E , Beguin F.J.Power Source , 2006 , 153: 183—190
- [17]Cheng L , Li H Q , Xia Y Y.J.Solid State Electrochem. , 2006 , 10: 405—410
- [18]Nohara S , Toshihide A A , Wada H , Furukawa N , Inoue H , Sugoh N , Iwasaki H , Iwakura C.J.Power Sources , 2006 , 157:605—609
- [19]Amatucci G G , Badway F , Pasquier A D , Zheng T.J.Electrochem.Soc. , 2001 , 148: A930—A939
- [20]Wang H Y , Yoshio M , Electrochem.Comm. , 2006 , 8:1481—1486
- [21]Yoshio M , Nakamura H , Wang H Y.Electrochemical and Solid State Letters , 2006 , 9: A561—A563
- [22]Wang Y G , Xia Y Y.J.Electrochem.Soc. , 2006 , 153:A450—A454
- [23]Wang Y G , Luo J Y , Wang C X , Xia Y Y.J.Electrochem.Soc. , 2006 , 153: A1425—A1431
- [24]Wang Y G , Lou J Y , Wu W , Wang C X , Xia Y Y.J.Electrochem.Soc. , 2007 , 154: A228—A234
- [25]Wang Y G , Wang Z D , Xia Y Y.Electrochim.Acta , 2005 , 50:5641—5646
- [26]田志宏(Tian Z H) , 赵海雷(Zhao H L) , 李明(Li M) , 王治峰(Wang Z F) , 仇卫华(Qiu W H).电池(Battery Bimonthly) , 2006 , 36(6) , 469—471
- [27]Stan Zurek.Ragone plot showing energy density vs.power density for various devices.Vector conversion from Image:Supercapacitors chart.png , from Maxwell Technologies.[2006-06- 12].
- [28]Zheng J P.J.Electrochem.Soc. , 2003 , 150: A484—A492
- [29]Varakin I N , Kimentov A D , Litvineko S V , Proceedings of the 8th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices , Deerfield Beach , FL , 1998
- [30]刘志祥(Liu Z X) , 张密林(Zhang M L) , 闪星(Shan X).电源技术(Chinese Journal of Power Sources) , 2001 , 25(5): 354—356
- [31]Wang Y G , Yu L , Xia Y Y.J.Electrochem.Soc. , 2006 , 153:A743—A748
- [32]Singhal A , Skandan G , Amatucci G.J.Power Sources , 2004 , 129: 38—44
- [33]Kavan L , Prochazka J , Spitler T M.J.Electrochem.Soc. , 2003 , 150: A1000—A1007
- [34]Kanamura K , Umegaki T , Naito H.J.Appl.Electrochem. , 2001 , 31: 73—78
- [35]Ohzuku T , Ueda A , Yamamoto N.J.Electrochem.Soc. , 1995 , 142: 1431—1435
- [36]Pasquier D A , Laforgue A , Simon P.J.Power Sources , 2004 , 125(1): 95—102

- [37]Rao C V , Rambabu B.Solid State Ionics , 2010 , 181: 839—843
- [38]Cheng L , Liu H J , Zhang J J , Xiong H M , Xia Y Y.J.Electrochem.Soc. , 2006 , 153 (8): A1472—1477
- [39]Cheng L , Li X L , Liu H J , Xiong H M , Zhang P W , Xia Y Y.J.Electrochem.Soc. , 2007 , 154: A228—A234
- [40]Ando N , Taguchi M , Marumo C.Proceedings of 2010 International Conference on Advanced Capacitors , Kyoto Terra , Japan , 2010
- [41]Luo J Y , Liu J L , He P , Xia Y Y.Electrochim.Acta , 2008 , 53: 8128—8133
- [42]Luo J Y , Xia Y Y.J.Power Sources , 2009 , 186: 224—227
- [43]Nam K W , Yoon W S , Kim K B.Electrochim.Acta , 2002 , 47(19): 3201—3209
- [44]汪形艳(Wang X Y) , 王先友(Wang X Y) , 黄伟国(Huang WG) , 湘潭大学自然科学学报(Natural Science Journal of Xiangtan University) , 2004 , 26 (3): 287—290
- [45]Jow T R , Zheng J P , Ding S P.The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices Deerfield Beach , FL , 1997
- [46]Evans D , Zheng J P , Roberson S.Proceedings of the 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices , Deerfield Beach , Florida , 1999
- [47]汪形艳(Wang X Y) , 王先友(Wang X Y) , 黄伟国(Huang WG).电池(Battery Bimonthly) , 2004 , 34 (3): 192—193
- [48]Kim H K , Seong T Y , Lim J H.J.Power Sources , 2001 , 102(1/2): 167—171
- [49]Hu C C , Tsou T W.Electrochem.Commun. , 2002 , 4(2):105—109
- [50]庄凯 (Zhuang K) , 梁逵 (Liang K) , 李兵红(Li B H).西华大学学报(自然科学版)(Journal of Xihua University(Natural Science Edition)) , 2006 , 25(1):6—7
- [51]Pang S C , Anderson M A , Chapman T W.J.Electrochem Soc. , 2000 , 147 (2): 444—450
- [52]杜嫒(Du X) , 王成扬(Wang C Y) , 陈明鸣(Chen M M) , 焦旻(Jiao Y).无机材料学报(Journal of Inorganic Materials) , 2008 , 23(6): 1193—1198
- [53]汪形艳(Wang X Y) , 王先友(Wang X Y) , 侯天兰 Hou TL) , 李俊(Li J) , 黄庆华(Huang Q H).化工学报(Cheical Industry and Engineering Progress) , 2006 , 57(2): 442—447
- [54]闪星(Shan X) , 张密林(Zhang M L) , 董国君(Dong G J).电源技术(Chinese Journal of Power Sources) , 2002 , 26(2): 92—94
- [55]Hong M S , Lee S H , Kim S W.Electrochem.Solid-State Lett. , 2002 , 5(10): A227—A230
- [56]Volfkovech Y M , Shmatko P A.Proceedings of the 8th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices , Deerfield Beach , FL , 1998
- [57]Arbizzani C , Mastragostino M , Soavi F.J.Power Sources , 2001 , 100(1/2):164—170
- [58]Laforgue P , Simon P , Fauvarque J F.J.Electrochem.Soc. , 2003 , 150(5):A645—A651

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/93982.html>