超级电容器用活性炭电极材料的研究进展

邢宝林，谌伦建，张传祥，黄光许，朱孔远

(河南理工大学材料科学与工程学院，焦作454003)

摘要：活性炭因具有制备简单、成本低、比表面积大、导电性好以及化学稳定性高等特点，作为超级电容器电极材料已得到广泛应用。论述了活性炭电极超级电容器的工作原理及活性炭物化性质对超级电容器电化学性能的影响，介绍了活性炭电极材料的最新研究进展，展望了其应用前景，指出寻找新炭源及活化技术、探索活性炭孔结构和表面性质的有效控制手段、开发活性炭复合材料等是该领域今后研究的重点方向。

0引言

超级电容器(Supercapacitor)又称电化学电容器(Elec-trochemicalcapacitor)，是一种介于普通电容器与电池之间的新型储能元件，兼有普通电容器功率密度大和二次电池能量密度高的优点，且充电速度快，循环寿命长，对环境无污染，广泛应用于各种电子产品的备用电源及混合动力汽车的辅助电源。

电极材料是超级电容器的核心部件，对超级电容器的性能起着关键性作用，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。电极材料主要有多孔炭材料、金属氧化物和导电聚合物3大类，其中多孔炭材料因其良好的充放电稳定性而受到学术界和工业界的广泛关注，也是目前唯一已经工业化的电极材料。可用作超级电容器电极材料的多孔炭主要有活性炭、炭气凝胶、炭纳米管等，其中活性炭因具有比表面积大、化学稳定性高、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。

本文主要论述了活性炭电极超级电容器的工作原理及活性炭物化性质对其电化学性能的影响，介绍了活性炭电极材料的最新研究进展，指出了该研究领域的发展方向。

1活性炭电极超级电容器的工作原理

根据电能储存机理的不同，超级电容器一般分为双电层电容器和法拉第赝(准)电容器两种，前者电极材料主要为多孔炭材料，以双电层形式储存能量；后者电极材料为金属氧化物和导电聚合物，以活性物质表面及体相中的二维或准二维空间上发生高度可逆的氧化还原反应的形式储存能量。活性炭电极超级电容器(即双电层电容器)的工作原理如图1所示，一对活性炭电极浸在电解质溶液中，当施加的电压低于溶液的分解电压时，电荷在极化电极/电解液界面重新分布排列，形成紧密的双电层(Electricdoublelayers)存储电荷，但电荷不通过界面转移，该过程中的电流基本上是由电荷重排而产生的位移电流。能量以电荷或浓缩的电子存储在电极材料表面，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返回电解液本体中。

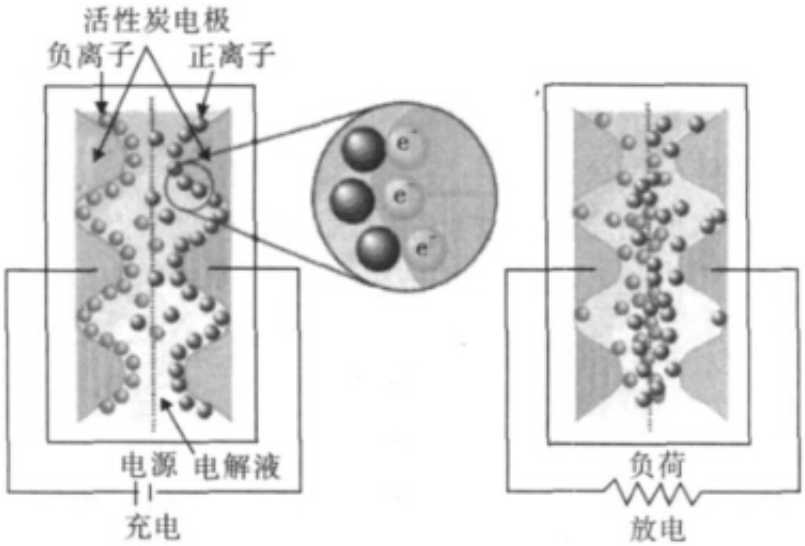

图 1　双电层电容器的原理图

Fig. 1　Principle of electric double layer capacitor

实际上活性炭电极超级电容器的电容同时包含双电层电容和氧化还原反应所引起的法拉第赝电容，但以双电层电容为主，普通活性炭表面存在的官能团只能产生少量的法拉第赝电容。

2活性炭物化性质对超级电容器性能的影响

活性炭是超级电容器电极的首选材料，其比表面积、孔径分布及表面官能团等都是直接影响超级电容器电化学性能的重要参数。

2.1比表面积

从理论上讲，活性炭电极材料的比表面积越大，超级电容器的比电容越大，但实际情况却复杂得多。通常，比电容与比表面积并不呈线性关系。Lozano-Castello等以煤为前驱体，采用化学活化法制备出一系列活性炭电极材料，结果表明，比电容随比表面积的增大而增加，但二者并不存在简单的正比关系。Kobe等以石油沥青为原料制备出高比表面积(2500~3000m^2/g)活性炭，但以其作电极材料的超级电容器的性能并不理想，在充分考虑孔径分布、表观密度等因素后认为，优化制备工艺才能提高超级电容器的综合性能。

T.C.Weng等以中间相沥青为原料，KOH为活化剂，制得比表面积达2860m^2/g的活性炭，但其因比表面积主要由孔径小于2nm的微孔贡献，在1mol/LH_2SO_4溶液中比电容仅有130F/g。H.Teng等以酚醛树脂为原料，KOH为活化剂，700e活化2h制得比表面积为1900m^2/g的活性炭，在1mol/LH_2SO_4溶液中其比电容仅有100F/g。张翠等以酚醛树脂在800e下的炭化料为前驱体，NaOH为活化剂，采用相同的活化条件制得比表面积为1750m^2/g的活性炭，在6mol/LKOH电解液中的比电容达266F/g。张传祥以神华烟煤为前驱体，KOH为活化剂，在碱炭比为4B1(质量比)的条件下采用常规加热方式制得比表面积高达3134m^2/g的活性炭电极材料，在3mol/LKOH电解液中的比电容为281F/g。采用快速加热工艺所制得活性炭的比表面积虽然只有1950m^2/g，但比电容高达370F/g。

综合分析活性炭原料及制备工艺可知，导致活性炭电极超级电容器性能产生差异的主要原因在于：(1)采用不同的前驱体，经不同的活化工艺制得的活性炭材料，即使比表面积相近，但在电解液中形成双电层电容的有效比表面积也

可能存在较大差异，从而影响电极材料的单元静电容量；(2)各种电解质离子的直径不同，对活性炭电极中可利用的最小微孔的孔径要求也不同，从而使可利用的有效表面积不同，影响其电化学性能。因此，改进超级电容器电极材料的性能，不能单纯提高活性炭的比表面积，应综合考虑其物化性质，提高电极材料的有效比表面积。

2.2孔径分布

在超级电容器中，电解质要被吸附到电极材料的孔隙中，不同的电解质所要求的电极材料的孔隙是不一样的。许多学者曾深入研究了多孔炭材料吸附水溶液的情况
，一致认为，由于N_2分子的尺寸与水溶液中OH^-或K^+
的大小相近，因此在77K可以吸附N_2
分子的孔隙，也可以吸附简单的水合离子，即原则上孔径大于0.5nm的孔隙对于形成双电层是有利的。HangShi认为微孔表面积(Smi)和中孔表面积(Sext)对双电层电容都有贡献，只是微孔和中孔单位面积上的双电层电容不同，并提出了一个简化的数学模型：

$$C = C_{dl}^{ext} \# S_{ext} + C_{dl}^{mi} \# S_{mi}$$

根据这一模型，活性炭的微孔表面比容量与清洁石墨的相接近，而外表面的比容量则与材料的孔结构、表面形态密切相关，且不同的活性炭之间可能相差很大。

J.A.Fernandez等以12种树脂基活性炭为研究对象，考察了活性炭孔径分布与其电化学性能的关系。结果表明，当孔径大于0.8nm时，/离子筛0效应消失，电解质离子才能进入活性炭孔隙内形成双电层。A.B.Fuertes等以聚糠醇为前驱体，采用模板法制备出平均孔径为3~8nm的超级电容器用中孔活性炭电极材料，通过实验证实孔径分布在3nm范围内的孔隙对超级电容器的电容量贡献较大。江奇等研究发现，KOH二次化学活化处理可大大增加活性炭电极材料在孔径为2~3nm的中孔，同时使其比电容量在1mol/L$LiClO_4$
/EC有机电解液中由原来的45F/g提高至145F/g，从而证实对于有机电解液，活性炭电极材料中2~3nm的中孔对其电容量的提高具有重要意义。

GrazynaGryglewicz等采用水蒸气活化法制备煤基活性炭电极材料的研究发现，活性炭电极材料的微孔对超级电容器的充电起到基础作用，而中孔则影响电荷的转移，孔径小于5nm的中孔对形成双电层有利，大于10nm的孔隙则几乎不起作用，过高或过低的中孔率均不利于提高电容器的性能，理想的中孔比例应在20%~50%之间。K.Kierzek等则提出，较大的微孔与中孔决定着超级电容器充电过程中离子的传递，比电容量与活性炭的比表面积、孔径分布等参数有很大关系。

具有优异性能的活性炭电极超级电容器对其电极材料孔径分布有着严格的要求。在活性炭的制备过程中，必须通过调节和控制活化工艺条件，使活性炭具有合理的孔径分布，以满足其用作超级电容器电极材料的需要。

2.3表面官能团

表面官能团对超级电容器比电容量的提高具有两方面的作用：一方面可以改善活性炭的表面湿润性，有效降低电解质离子在活性炭孔隙内的扩散阻力，提高活性炭的表面积利用率；另一方面可以产生附加的赝电容。

Teng等采用温和氧化法在活性炭表面引入含氧官能团
，在H_2SO_4
电解液中进行电化学测试时发现存在法拉第电流，其比电容由120F/g增加到150F/g。HirokazuOda等在煤基活性炭电极材料的研究中也发现了类似现象。K.Jurewicz采用不同的前驱体及负载方法，合成了一系列含氮活性炭材料，并将其作为超级电容器的电极材料，结果证实，含氮官能团具有改善活性炭电极材料表面湿润性和赝电容的双重作用。DenisaHulicova等以三聚氰胺为前驱体，合成了富氮活性炭电极材料，并对无机和有机电解液体系进行电化学测试，认为氮杂原子在两种体系中均可产生明显的赝电容。

M.J.Bleda-
Martinez等以KOH/NaOH活化法制
备出微孔容大于1cm3/g的煤基活性炭，利用HNO_3
预氧化后，在N2气氛下热处理获得含氧官能团，结果表明，含氧表面官能团不仅能有效改善活性炭电极材料对电解质离子的润湿性，而且可以通过产生附加赝电容来提高超级电容器的电容量。K.Jurewicz等采用氨解氧化法在活性炭电极材料表面引入含氧、氮官能团的研究中也得出相同的结论，并提出利用氨解氧化作用可针对电容器单个电极(正

、负极)的容量进行分别调控，从而实现最优的电化学性能。孟庆函等在高比表面积活性炭上负载Mn、Cu、Ni等金属氧化物，使其比电容得到明显提高。

活性炭的表面官能团对超级电容器的电化学性能有很大影响。从研发高容量电容器的角度出发，希望在活性炭骨架炭周围引入适宜的杂原子或官能团，以改善活性炭电极材料的表面润湿性，提高表面积的利用率，增加法拉第赝电容，提高超级电容器的比电容量。但活性炭表面官能团引起的氧化还原反应也可能会增大超级电容器的漏电流，加剧自放电现象，降低其稳定性。因此，在实际应用过程中，应充分利用表面官能团提高超级电容器电容量的优势，减小其负面效应。

3活性炭电极材料的最新研究进展

随着超级电容器应用领域的不断拓展，研发具有高比容量、高稳定性的超级电容器活性炭电极材料是近年来主要的研究方向之一，并取得较大进展。

EncarnacionR等通过低温(600e)炭化一种海草的提取物，得到比表面积小(273m^2/g)、含氧量高(15%)的活性炭。该活性炭在1mol/LH_2SO_4电解液中的比电容为198F/g，但具有高的能量密度(7.4W·h/kg)和功率密度(10kW/kg)。

郑祥伟等以天然椰壳为原料，采用ZnCl $_2$预活化和CO_2/水蒸气二次活化法制备出中等比表面积(968m^2/g)活性炭电极材料，在6mol/LKOH电解液中其比电容高达278F/g，面积比电容高达29LF/cm^2。刘亚菲等采用同步物理-化学活化法制备出比电容高达360F/g超级电容器活性炭电极材料；杨静等采用相同的活化方法制得能量密度高达7.3W·h/kg的核桃壳活性炭电极材料。

时志强等以不同温度炭化的石油焦为原料，KOH为活化剂制备超级电容器用活性炭电极材料。结果表明，通过调整前驱体的预炭化温度，可实现对石油焦基活性炭的微晶结构和孔结构的调控，分别制得无晶体特征的高比表面积活性炭和由大量类石墨微晶构成的低比表面积(15.9~199.4m^2/g)新型活性炭。该新型活性炭依靠充电过程中电解质离子嵌入类石墨微晶层间而实现能量存储，具有比高比面积活性炭高10倍的面积比电容和更大的体积比电容。

C.X.Zhang等以烟煤为原料，采用KOH快速活化法制备出一种中等比表面积(1950m^2/g)的富氧活性炭。与传统KOH活化法制备的高比表面积活性炭相比，该富氧活性炭作电极材料的超级电容器具有更高的能量密度和功率密度，在低电流密度(50mA/g)和高电流密度(20A/g)下的比电容分别高达370F/g和270F/g。

D.W.Wang等合成了一种具有石墨化三维层次多孔结构的新型活性炭，导电性优异，在6mol/LKOH电解液中，该电极材料的能量密度和功率密度分别高达22.9W·h/kg和23kW/kg。

4结束语

超级电容器作为新型储能元件具有广阔的应用前景及巨大的经济价值。能量密度和功率密度是衡量电容器性能的主要指标，而电极材料的性质是决定电容器能量密度、功率密度等电化学性能的关键。对活性炭电极材料来说，活性炭的比表面积、孔径分布和表面性质是影响超级电容器电化学性能的重要因素，提高活性炭的比表面积及利用率可以提高电容器的能量密度；优化孔径则有利于提高电容器的功率密度；采用新型的活化工艺或表面改性处理，改变活性炭的表面性质也会对超级电容器的电化学性能产生重要影响。但现有的研究成果还不理想，为了进一步提高电容器的性能，加快其推广应用的步伐，开发集各种优良性能于一体、且具有实用价值的新型活性炭电极材料仍是广大研究者追求的目标。

为此，笔者认为应着重从以下几方面进行研究：(1)寻找新的炭源及活化技术，为制备具有高比表面积及合理孔径分布的新型活性炭电极材料开辟新途径；(2)积极探索有效的孔结构和表面性质的控制技术，改善活性炭电极材料的表面性质和表面积利用率，以提高电容器的容量及稳定性；(3)针对活性炭电极超级电容器容量的限制，大力开发活性炭复合材料(与金属氧化物或导电聚合物复合)，增大赝电容效应，提高电容器的能量密度，同时降低生产成本，以满足不同用途的需要。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/94627.html