超级电容器电极材料的研究进展

摆玉龙

（新疆化工设计研究院，乌鲁木齐830006）

摘要：超级电容器既具有超大容量，又具有很高的功率密度，因此它在后备电源、替代电源、大功率输出等方面都有极为广泛的应用前景。超级电容器的性能主要取决于电极材料，近年来各国学者对于超级电容器的电极材料进行了大量的研究。

1前言

超级电容器的种类按其工作原理可以分为双电层电容器、法拉第准电容器(也称为赝电容电容器)以及二者兼有的混合电容器。双电层电容器基于双电层理论，利用电极和电解质之间形成的界面双电层电容来储存能量。法拉第准电容器则基于法拉第过程，即在法拉第电荷转移的电化学变化过程中产生，不仅发生在电极表面，而且可以深入电极内部。根据这两种原理，目前作为超级电容器的电极
材料的主要分为三类[1]：碳材料、金属氧化物及水合物材料、导电聚合物材料。

2碳材料类电极材料

在所有的电化学超级电容器电极材料中，研究最早和技术最成熟的是碳材料。其研究是从1957年Beck发表的相关专利开始的。碳电极的研究主要集中在制备具有大的比表面积和较小内阻的多孔电极材料上，可用做超级电容器电极的碳材料主要有：活性炭、纳米碳纤维、玻璃碳、碳气凝胶、纳米碳管等。

活性炭(AC)是超级电容器最早采用的碳电极材料[2]。它是碳为主，与氢、氧、氮等相结合，具有良好的吸附作用。其特点是它的比表面积特别大，比容量比铂黑和钯黑高五倍以上[3]。J.Gamby[4]
等对几种不同比表面积的活性炭超
级电容器进行测试，其中比表面积最大为2315m^2
·g的样品得到的比容量最高，达到125F/g，同时发现比表面积和孔结构对活性炭电极的比容量和内阻有很大影响。

活性炭纤维(ACF)是性能优于活性炭的高效活性吸附材料和环保工程材料。ACF的制备一般是将有机前驱体纤维在低温(200°C~400)°C下进行稳定化处理，随后进行炭化、活化(700°C~1000)°C。日本松下电器公司早期使用活性炭粉为原料制
备双电层电容
器的电极，后来发展的型号
则是用导电性优良、平均细孔孔径2~5nm、细孔容积0.7
~1.5m^3/g、比表面积达1500~3000m^2/g的酚醛活性炭纤维[5]
，活性炭纤维的优点是质量比容量高，导电性好，但表观密度低。H.Nakagawa采用热压的方法研制了高密度活性炭纤维(HD-ACF)[6]，其密度为0.2~0.8g/m^3
，且不用任何粘接剂。这种材料的电子导电性远高于活性炭粉末电极，且电容值随活性炭纤维密度的提高而增大，是一种很有前途的电极材料。用这种HD-
ACF制作超级电容器电极[7]，结果表明，对于尺寸相同的单元电容器，采用HD-
ACF为电极的电容器的电容明显提高。

炭气凝胶是一种新型轻质纳米级多孔性非晶炭素材料，其孔隙率高达80%~98%，典型孔隙尺寸<50nm，网络胶体颗粒尺寸3~20nm，比表面积高达60~1000m^2/g，密度为0.05~0.80g/m^3
，是一种具有许多优异性
能(如导电性、光导性和机械性能等)和广阔的应用
前景的新型材料[8]。孟庆函，刘玲[9]等人采用低分子线性酚醛树脂-糠醛为原料通过溶液一溶胶一凝胶途径成功合成了炭气凝胶，结果表明，炭气凝胶电极在0.5mA充放电时电极的比电容为121F/g，充放电效率为95%，具有性能稳定、充放电效率高等优良性能。

随着1991年碳纳米管的首次发现，由于其独特的结构性能，广泛地引起了各界人士的关注。碳纳米管(CNTs)作为超

级电容器的电极材料有它的优越性：结晶度高、导电性好、比表面积大、微孔集中在一定范围内(且微孔大小可控)，从理论上讲应是做超级电容器的理想材料。Niu等[10]
用平均直径约为8nm的碳纳米管制成薄片电极，具有用活性炭和其它碳纤维很难得到的开孔结构。当采用38%的硫酸作为电解质，在1Hz频率下的比容量为102F/g，100Hz频率下的比容量为49F/g，比功率超过8000W/kg。

碳纳米管用作电化学超级电容器电极材料的研究还有许多工作有待进行，比如：碳纳米管的石墨化程度，碳纳米管管径的大小，碳纳米管的长度，碳纳米管的弯曲程度，以及不同处理方式所带来的碳纳米管接上基团的不同等都会对由它组成的电化学超级电容器的性能产生很大的影响。

3金属氧化物以及水合物材料

常见金属氧化物及水合物材料的介绍一些金属氧化物以及水合物是超级电容器电极的很好材料。金属氧化物电极在超级电容器中产生的法拉第准电容比碳材料电极表面的双电层电容要大许多。因为在金属氧化物电极上发生快速可逆的电极反应，而且该电极反应能深入到电极内部，因此能量存储于三维空间中，提高了能量密度[11]。

Ru的氧化物以及水合物作为超级电容器电极材料的研究报道很多，而且性能也比较好，但是Ru属于贵金属，成本较高，不利于工业化大规模生产。因此，人们开始寻找其他廉价的金属材料来代替Ru。现在，用于超级电容器的氧化锰电极材料研究已经取得了很大的进展。高比表面二氧化锰是一种价格低廉且性能良好的新型电极材料。分别用溶胶凝胶法和电化学沉积法来制备MnO_2
，通过比较发现，用溶胶凝胶法制备的MnO_2的比电容量比用沉积法制备的MnO_2
高出1/3，达到698F/g，且循环1500次后，容量衰减不到10%[12]。

除了氧化锰之外，氧化镍和氧化钴材料也是非常具有发展潜力的超级电容器电极材料。也有研究者试验用其他金属氧化物作超级电容器材料。如采用多孔的V_2O_5的水合物作电极的活性物质，比容量可达350F/g。

金属复合电极材料目前研究的重点是找出合适的金属或氧化物来替代Ru，减少Ru用量，降低成本，并提高电极材料的比电容。程杰等[13]
采用超薄型烧结复合镍钴电极(Co：Ni约1：4，厚度为0.31mm)为正极，用比电容达250F/g的活性炭电极为负极，7mol/LKOH溶液为电解液组装成的超级电容器，恒流充放电效率高，倍率性能较好，自放电较小，比能量达到16Wh/kg，最大比功率达10kW/kg(以正、负电极质量之和为基准)。

张宝宏等 [14]
在MnO2中添加了PbO，用以抑制电化学惰性物质Mn_3O_4
的生成
和积累，从而
改善电极的性能。从2000次
的循环性能看，在电流密度为50mA/cm时，添加-PbO的MnO_2电极仍具有较好的循环性，容量衰减不到10%。

也有研究者 [15]将多孔纳米结构的SnO_2
用电化学的方法沉积到价格低廉的不
锈钢电极上制备出复合电极，用0.1M的Na_2SO_4
溶液做电解液，组成发生氧化还原反应的法拉第准超级电容器。然后用循环伏安法进行表征，测得最大的特征阻抗为285F/g。而且，随着SnO_2质量的增多，特征阻抗也呈现增大的趋势。

4导电聚合物电极材料

导电聚合物材料由于缺乏有效的长程有序，其内部自由电荷的运动受到限制，因而大多数导电聚合物的导电性较差，但在导电聚合物材料处于掺杂状态下时，其导电性显著提高，电活性增强。虽然聚合物材料的导电性对其应用产生了一些限制，但在其应用于超级电容器的电极材料时，由于材料表面和内部分布着大量的可充满电解液

的微孔，并且能形成网络式立体结构，电极内电子、离子的迁移可通过与电解液内离子的交换完成，因此作为超级电容器电极材料的导电聚合物无需很高的导电性。

A.Rudge等在1mol/L三氟磺酸四甲基铵的乙腈电解液中，使用可以进行P型、n型掺杂和去掺杂的聚(3-(4-氟苯基)噻吩)(PF—PT)作为电极材料，得到了完全充电状态电压3V、能量密度39W·h/kg、功率密度35kw/kg的超级电容器。

Kat-suhiko
Naoi等研究了聚(1，5-二氨基蒽醌)在超级电容器中的应用[16]
。电化学合成的聚(1，5-二氨基蒽醌)在1.0mol/L高氯酸四乙基铵/碳酸丙烯酯的电解液中可组成III型超级电容器，电容器能量密度为25~46w/h · kg，功率密度为10.2~30.5kw/kg。

5结语

由于各种单电极材料都有着各自缺点，复合电极材料将作为一种新型的超级电容器电极材料。现在在研制的超级电容器复合电极材料有：C/RuO_2、C/lrO_2、C/V_2O_5、Co_3O_4/RuO_2、SnO_2/RuO_2
、C/PANI等，这类材料能够实现材料性能和成本的合理平衡，并且具有单一电极材料所不具备的优良性能，应用前景十分广阔。

参考文献

[1]田艳红，付旭涛，吴伯荣.超级电容器用多孔碳材料的研究进展[J].电源技术，2002，26（6）：466-469.

[2]马柏辉叶，李艺，张会平.活性炭的生产及发展趋势[J].福建化工，2002，（4）：65-69.

[3]Takeshi M，Kazuya H，Yasuhiro S.Development andcurrent status of electric double-layer capacitors[J].Mat Res Soe Symp Proe，1995，393：397-411.

[4]J.Gamby，P.L.Tabema，P.Simon.Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon /carbon supercapacitors[J].Journal of Power Sources，2001，101(l)：109-116.

[5]西野敦.用活性炭纤维制备的双层电容器[J].炭素，1988，132：57-60.

[6]MIURA K，NAKAGAWA H，OKAMOTO H.Production of high density activated carbon fiber by a hot briquetting method[J].Carbon，2000，38：119-124.

[7]NAKAGAWA H，SHUDO A，MIURA K.High-capacity electric double-layer capacitor with high-density-activated carbon fiber electrodes[J].J Electrochemical Society，2000，147(l)：38-41.

[8]Pekala R W，Farmer J C，Alviso C T.Carbon aerogels for electrochemical applications[J].J Non-Cryst Solids，1998，225：74-80.

[9]孟庆函，刘玲，宋怀河，等.炭气凝胶为电极的超级电容器的研究[J].功能材料，2004，35(4)：457-459.

[10]N Chunming，S Enidk，H Robert.Appl.Phys.Lett.，1997，70：1480-1486.

[11]林志东，刘黎明，张万荣.超级电容器氧化物电 极材料研究进展[J].汉化工学院学报，2005，27(2)：40-44.

[12]张治安，杨邦朝，邓梅根.超级电容器氧化锰电 极材料的研究进展[J].无机材料学报，2005，20(3)：529-536.

[13]程杰，李晓忠，曹高萍.活性炭-烧结复合镍钴超 级电容器[J].电池，2005，35(3)：l66-168.

[14]张宝宏，刘彦芳.添加铅氧化物MnO2超级电容 器的研究[J].电源技术，2005，29(3)：175-177.

[15]Kalakodimi Rendra Prasad，Norio Miura. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redoxsupercapacitors[J].Electrochemistry Communications，2004(6)：849-852.

[16]Naoi Katsuhiko，Suematsu Shunzo，Manago Ari. Electro-chemistry of poly(1，5-diaminoanthraquinone) and its application in electrochemical capacitor materials.J Electrochem Soc，2000，147(2)：420-423.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/96421.html