超级电容器用炭材料的研究进展

袁定胜，胡向春，刘应亮，杨创涛

(暨南大学化学系，广东广州510632)

摘要：综述了活性炭(AC)、活性炭纤维(ACF)、炭气凝胶、碳纳米管(CNTs)和模板炭等5种用于超级电容器的炭材料的性能和不足，展望了炭材料应用于超级电容器的发展方向。

超级电容器也被称为电化学电容器，是一种介于蓄电池和传统静电电容器之间的储能装置。它具有比能量高、比功率高及循环寿命长等特点，广泛用于微机的备用电源、太阳能充电器、报警装置、家用电器、照相机闪光灯和电动汽车等领域，尤其是在电动汽车领域，已引起广泛重视。

超级电容器按储能机理不同，可分为赝电容器、双电层电容器及混合电容器等3类；电极材料亦可分为炭材料、金属氧化物(如RuO_2
)和导电聚合物[如聚吡啶(PPy)、聚丙烯腈(PAN)]等3大类。金属氧化物与导电聚合物产生的主要是赝电容，而炭材料主要形成双电层电容。将3类电极材料中的两种复合起来形成混合电容，已成为目前的一种研究趋势。

本文作者综述了超级电容器用炭材料的研究进展。

1用于超级电容器的炭材料

碳是最早被用于制作超级电容器的电极材料。炭材料是目前研究和应用得很广泛的超级电容器电极材料。炭材料的比表面积是决定电容器电容的重要因素。从理论上讲，比表面积越大，电容也越大；但实验发现，实际测得的比电容与比表面积并不呈线性关系。这是因为比表面积越大，微孔含量越高，而微孔不利于电解液的浸润，进而不利于双电层的形成。孔径也是影响双电层的重要因素之一；此外，炭材料的表面性能(官能团)、电导率和表观密度等对电容器的性能也有影响。用于超级电容器的炭材料目前主要集中于活性炭(AC)、活性炭纤维(ACF)、炭气凝胶、碳纳米管(CNTs)和模板炭等。

2炭材料用于超级电容器的电化学性质

2.1活性炭(AC)

活性炭有很高的比表面积(1000～3000m2/g)，高的孔隙率，生产工艺简单且价格低廉，一直受到人们的青睐，是目前已经商品化的电极材料之一。

制备AC的原料丰富，如石油焦、沥青焦、煤、沥青、木质素及果壳等。不同原料的生产工艺也略有差别，但都是经调制后进行炭化、活化。

活化的方法有物理活化和化学活化两种。物理活化主要是在水蒸气、CO2和空气的存在下，于700～1000℃进行热处理。这些氧化性气氛的存在，能极大地增加材料的比表面积和多孔性，从而增大材料的比电容。化学活化是利用某些酸(如HNO_3
)或碱(如KOH)进行化学腐蚀，以增加材料的比表面积和表面官能团，或用表面活性剂(如油酸钠)对材料进行化学改性，以提高电解液在材料中的浸润性，从而提高比电容。化学活化和改性比物理活化应用得更普遍。海永强等和W.M.Qiao等分别用KOH对
AC进行活化，均取得了良好的效果，材料的比表面积达2000～3000m^2/g，比电容也有所提高。

B.Fang等用油酸钠在室温下对AC进行化学改性，通过在有机电解液Et4NBF42PC中测定电化学性能，发现表面改性提高了有机电解液在材料中的浸润性，降低了电解液传输过程中引起的阻抗，提高了AC的导电性和比电容。除了采用各种方法活化外，利用贵金属氧化物或金属化合物等对AC进行表面修饰，利用氧化物2AC复合材料制成电极增加赝电容，也可以提高比电容。W.C.Chen
等用改性溶胶2凝胶的方法制得了RuO_2/AC复合材料(含10%的RuO_2
)，在200℃下活化2h后，在0.1mol/LH_2SO_4溶液中，以25mV/s的扫描速度测得比电容达111.7F/g。

AC的比表面积高，但存在着大量微孔，利用率不高。开发高中孔率的AC是目前的研究重点。

2.2活性炭纤维(ACF)

ACF是一种性能优于AC的材料。目前开发的ACF种类有很多，如活性炭纤维束、活性炭纤维须、活性炭纤维垫、活性炭纤维毡、活性炭纤维布和活性炭纤维线等。高比表面积的活性炭纤维布是已商品化的电极材料之一。

ACF的制备，一般是将有机前驱体纤维在低温(200～400℃)下进行稳定化处理，再进行炭化活化(700～1000℃)。ACF具有比表面积高、孔径分布窄、导电性好及比电容高的特点。C.Kim采用电纺的方法，制得了含有250nm超细ACF的纤维网。这种纤维网经体积比30%的水蒸气活
化后，比表面积达1220m^2
/g，在30%KOH中的比电容达125～178F/g。X.Y.Tao等用金属催化剂合成了一种结构独特的多分支纳米ACF。该纳米ACF在6mol/LKOH溶液中的比电容高达297F/g，是具有潜在应用价值的超级电容器电极材料。

对ACF进行等离子改性处理，也能使表面的官能团增加，增加赝电容效应，从而提高比电容。

ACF的比表面积大、导电性好，活化后的比电容高，但表观密度通常较低，因此，电容密度较低，还有待进一步改善性能。

2.3炭气凝胶

炭气凝胶是一种轻质、纳米级且具有多孔性的非晶炭素材料，孔隙率高达80%～98%，典型孔隙尺寸<50nm，比表面积为600～1000m^2/g，导电性比AC要高1～2个数量级，是一种有应用前景的电极材料。

炭气凝胶一般是通过有机气凝胶高温分解制得的，可由间苯二酚与甲醛聚合缩合，再通过溶胶2凝胶过程，最后高温分解制备。控制溶胶2凝胶过程的条件，可调节炭气凝胶的表观密度、孔隙尺寸和孔形状等一些性质。炭气凝胶虽然性能优良，但制备时需要的超临界干燥过程时间长、设备昂贵且复杂。

S.W.Hwang等初
步探讨了用丙酮交换/控制蒸发来代
替传统的超临界干燥过程，制得了在6mol/LH_2SO_4
溶液中比电容达220F/g的炭气凝胶。对炭气凝胶进行热处理活化时，由于在活化过程中产生了大量孔径小的微孔，阻碍了电解液的浸润与传输，
比电容得不到提高，为此，Y.Z.Wei等将制得的炭气凝
胶在CO_2
气氛下用油酸钠进行改性，增加表面的非极性有机官能团，提高有机电解液在其中的浸润性，使炭气凝胶在有机电解液中的比电容、比能量和比功率提高。

炭气凝胶干燥使用的设备昂贵，一直难以实现规模化生产。各国研究者试图采用其他廉价原料和干燥方法代替超临界干燥，以降低成本、缩短生产周期，虽取得了一定的成功，但是产品性能与超临界干燥得到的炭气凝胶还有一定的差距，还有待进一步的研究。

2.4碳纳米管(CNTs)

CNTs具有高比表面积、合适的孔结构和高导电性，被认为是电化学电容器(ECs)的理想电极材料。

未经活化
的CNTs用作电极，封闭
的CNTs孔道得不到充分的利用，因此比电容较
低。用KOH、浓HNO_3
等活化剂对CNTs进行活化处理，可打通封闭的孔道，增加表面官能团的含量，提高内腔利用率。江奇等用KOH对CNTs进行活化
，得到了两端开口、长度
较短且管壁粗糙的活性CNTs。与活化前相比，比表
面积由194.1m^2/g增大到510.5m^2

/g，
在有机电
解液中的比电容也
得到了提高。J.S.Ye等采用更简便的方
法来提高CNTs的比电容，在0.2mol/LHNO_3溶液中对CNTs进行电化学氧化，结果比电容提高了11倍。

CNTs有许多优点，但仅用CNTs作ECs的电极材料时，性能还不是很好，如可逆比电容不很高、充放电效率低、自放电现象严重和易团聚等，加之成本较高，不能很好地满足实际需要。有关CNTs的研究多限于基础理论。为了提高电容器的性能，充分利用CNTs的双电层电容原理和赝电容原理存储电荷，需要对CNTs进行修饰，这就出现了复合CNTs的电极材料。

复合电
极材料分为两大类
：CNTs与金属氧化物复合和CNTs与
导电聚合物复合。王晓峰等制得的超细RuO_2
/CNTs电极复合材料表现出了良好的高功率放电特性，在1mol/LH_2SO_4溶液中的比电容达860F/g。

RuO $_2$
赝电容效应良好，但价格较高，大量应用受
到限制。G.X.Wang等用MnO_2代替RuO_2制得MnO_2
/CNTs复合电极材料，作为负极，与CNTs正极组成不对称杂化电容器。这种不对称杂化电极比对称电极的电化学性能更好，比能量达到32.91Wh/kg，比电容分别是MnO_2/CNTs电极和单纯CNTs电极的1.3倍和3.4倍。

目前研究的CNTs与导电聚合物复合的材料主要有CNTs/聚苯胺、CNTs/聚吡咯等。与CNTs和金属氧化物复合的电极材料相比，CNTs和导电聚合物复合的材料不仅可以提高ECs的比电容，而且能降低成本，赝电容效应也较稳定。

管壁尽量薄、长度短、比表面积大且石墨化程度适中的CNTs有较好的电化学性能。经活化处理后，CNTs的比电容会有不同程度的增加；由于协同效应的产生，复合电极材料能充分利用双电层电容原理和赝电容原理存储电荷，性能优于单纯的CNTs。选择性能好、价格低廉的金属氧化物、氢氧化物、复合氧化物或导电聚合物与CNTs复合，将是一个发展方向。

2.5模板炭

近年来，人们尝试采用模板技术来制备中孔炭，力求获得具有更高利用率的多孔炭材料。用模板技术制得的炭材料，孔径分布均匀，一般呈单峰或双峰分布；孔都属于中孔，利用率比AC大得多。A.B.Fuertes等以硅胶为模板，制得了单峰孔径分布和双峰孔径分布的两种中孔炭，发现后者具有更大的比表面积和孔容量，将该炭材料制成混合电极后，在低电流密度(1mA/cm^2
)时的比电容为200F
/g，比能量和比功率分别达到3Wh/kg
和300W/kg。S.Wen等用可以作集流体的Al_2O_3
为模板，制得孔径分别为(50±10)nm和(44±2)nm的规则CNTs，在制备过程中不用去除模板剂，操作更为简便。M.Kodama等用氟膨胀云母为模板，以含氮有机杂环化合物为碳源，制得了具有边缘线条结构的薄膜型炭材料。所得材料中残留有氮，增加了赝电容效应，在1mol/LH_2SO_4溶液中的比电容为100～180F/g。

模板技术制得的炭材料孔径规则，大小可通过选用不同规格的模板剂来控制，电化学性能优良。

3展望

使用炭材料的超级电容器已经商品化，但为了进一步提高电容器的性能，还要解决很多问题。制备孔径尺寸可调的炭材料，以获得高比电容和低阻抗；与金属氧化物或导电聚合物复合，以增加赝电容效应，获得比电容较高、综合性能较好的复合材料；提高炭电极的工作电压；在不降低比功率的同时，提高超级电容器的比能量等都是今后研究的方向。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/98011.html