

超级电容器碳材料的研究现状与发展

张传喜，郑中华

(中国船舶重工集团公司第七一二研究所，武汉430064)

摘要：双电层电容器是近年发展起来的一种新型储能装置。本文简单地介绍了超级电容器的类型以及电极材料的储能原理，对目前所使用的活性炭粉、活性炭纤维、炭气凝胶、碳纳米管等炭电极材料进行了比较。

超级电容器是一种理想的新型储能器件。为开发出性能优异的超级电容器，从材料角度而言，至关重要的就是适合超级电容器应用的、在不同电解液中具有较高比容量的碳电极材料的研究开发。目前主要集中在碳基材料，如活性炭、玻璃碳、纤维、凝胶、高密度石墨、热解聚合物基体而得到的泡沫、碳纳米管、高活性中间相炭微球及具有纳米孔隙的蜂窝状金刚石等方面，及对稀有金属氧化物和导电聚合物等材料的研究^[1]

在这些材料中，碳材料以其价廉易得、性能优异而受到重视，并已成功商业化。因此本文拟对超级电容器用新型碳材料的开发研究进行有关阐述。

1 超级电容器的原理

按储能机理，超级电容器一般分为双电层电容器和法拉第准电容器。双电层电容器建立在双电层理论基础之上，其电极材料为比表面积很大的活性炭。法拉第准电容器根据电极材料的不同，可分为金属氧化物和导电聚合物两类，该类电容器主要利用在活性物质表面及体相界面上发生的高度可逆的快速氧化还原反应来储存能量。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，因此可以获得比双电层电容器更高的电容量和能量密度。最近得到大力发展的是兼具二者优势的混合超级电容器。目前，又发展了新的不对称超级电容器^[2]，这种超级电容器的二个电极材料不一样，可以更好地提高超级电容器的有关性能。

无论基于何种原理，超级电容器都可以分为四大部分：电极、电解质、集流体和隔离物，如图1所示。目前，人们研究的热点主要集中在四个方面：碳电极材料，金属氧化物及其水合物电极材料，导电聚合物电极材料，以及混合超级电容器。电解质需要具有很高的导电性和足够的电化学稳定性，以便超级电容器可以在尽可能高的电压下工作。现有的电解质材料主要有固体电解质、有机物电解质和水溶液电解质。

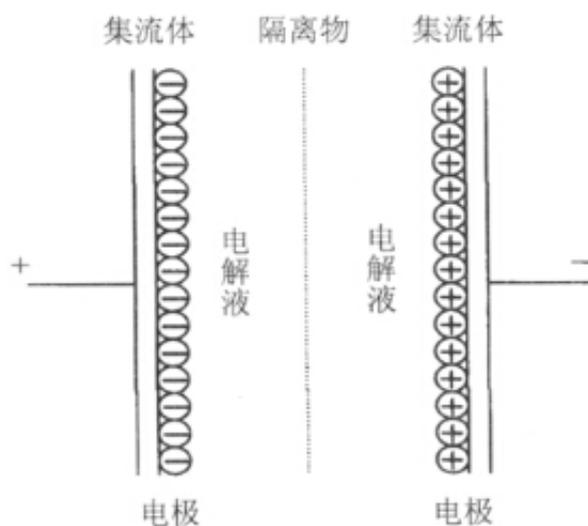


图 1 超级电容器示意图

在所有的电化学超级电容器电极材料中，研究最早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。碳电极材料的比表面很大，原料低廉，有利于实现工业化大生产，但是比容量相对较低，需要通过提高材料的比表面积来相应提高其比容量。目前，主要研究的是具有高比表面积和内阻较小的多孔碳材料、(活化)碳纳米管以及对碳基材料进行改性的含碳的复合材料等(例如活性炭炭黑等复合材料)。

2 炭电极材料的发展

2.1 活性炭粉

活性炭的工业生产和应用历史悠久，它也是超级电容器最早采用的碳电极材料。制备活性炭的原料来源丰富，石油、煤、木材、坚果壳、树脂等都用来制备活性炭粉。原料不同，生产工艺也略有差别。原料经调制后进行炭化活化，活化方法分物理活化(采用CO₂、H₂O蒸气为活化剂)和化学活化(ZnCl₂、KOH等为活化剂)。原料和制备工艺决定了活性炭的物理和化学性能。开始采用超高比表面积活性炭来提高双层电容器的容量，日本曾报道用石油沥青为原料开发了超高比表面积(2500~3000m²/g)活性炭用作双层电容器，但这种材料并不理想，因此又兼顾孔径分布、表观密度等性能开发了很多活性炭，同时考虑了质量比容量、体积比容量，提高了电容器的综合性能。

2.2 活性炭纤维

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(200~400℃)下进行稳定化处理，随后进行炭化活化(700~1000℃)。用作ACF前驱体的有机纤维主要有纤维素基、聚丙烯腈基、沥青基、酚醛基、聚乙烯醇等。商业化的主要是前4种。活性炭纤维在双层电容器中的应用越来越受到重视。

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比表面积达1500~3000m²/g的酚醛活性炭纤维，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)，并用这种HD-ACF制作了超级电容器电极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量明显提高。

2.3 炭气凝胶

炭气凝胶是一种新型轻质纳米多孔无定型碳素材料由Pekala、PW等首先发现^[3]。特点是比表面积高，密度变化范围广，结构可调，在电学、热学、光学等方面具有特殊性能，有着广泛的应用前景，特别是它的大比表面积和高导电率使其成为超级电容器的理想电极材料。炭气凝胶一般采用间苯二酚和甲醛为原料，二者在碳酸钠催化下发生缩聚反应形成间苯二酚甲醛凝胶，用超临界干燥法把孔隙内的溶剂脱除形成RF气凝胶，RF气凝胶在惰性气氛下炭化得到保持其网络结构的炭气凝胶。通过调节间苯二酚与催化剂的比例和凝胶的浓度，可以控制炭气凝胶的网络结构。美国劳伦兹利物莫尔国家实验室在美国能源部支持下研究开发了炭气凝胶炭电极电容器。PowerStor公司已将炭气凝胶为电极的超级电容器商品化。

2.4 碳纳米管

从电容器的储电原理来看，碳纳米管是理想的电极材料。首先碳纳米管是中空管，比表面积大，特别是单壁纳米管，有利于双电层电容的形成。另外，形成碳纳米管中碳为sp²杂化，用三个杂化键成环连在一起，一般形成六元环，还剩一个杂化键，这个杂化键可以接上能发生法拉第反应的官能团(如羟基、羧基等)。因此碳纳米管不仅能形成双电层电容，而且还是能充分利用假电容储能原理的理想材料。中科院成都有机化学所的江奇等人对碳纳米管的电化学超级电容器性能进行了初步研究^[4]，认为碳纳米管的管径小、管长短、石墨化程度低的多壁纳米管更适合做双电层电容器的电极材料。目前碳纳米管的工业化生产技术还不成熟，价格非常高，其在电容器上的应用也处于研究阶段，离实际应用还有一段较长的距离。

3 展望

碳基超级电容器虽然已经成功地商业化，但为进一步提高电容器的性能，碳电极材料还存在很多问题，有待进一步改进。目前，质量比容量大的多孔碳材料比较容易得到，但体积比容量大、长期应用稳定性好的碳材料比较难得到，要想协调解决好电容量与长期使用稳定性这两个相互矛盾的性能指标，还需要开发一些新的活性炭原料、活化技术等。碳材料的孔径分布是影响超级电容器性能的一个关键因素，很好地控制碳电极材料的孔结构还须进一步地探讨。另外，碳基电容器的内阻比较大，也需要从材料本身结构上改善。

参考文献：

[1].贺福．碳(炭)材料与超级电容器[J]．高科技纤维与应用，2005(6)：13-19．

[2].Fang Chen , Rengui Li , et al . Preparation and characterization of ramsdelli $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as all anode material for asymmetric supercapacitors [J] . Electrochemical Acta , 2005 , 51 : 61—65.

[3].PEKAI A R W . Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J] J Mater Sci , 1989 . 24 : 3221 .

[4].江奇，卢晓英，陈召勇等．碳纳米管电化学超级电容器性能初探[J].第五届全国新型碳材料学术研讨会论文集[C]．2001—10.37l.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/99198.html>