

超级电容器电极材料研究现状

朱浩鹏 林柏仲 王宏伟 赵连成 赵丽

吉林建筑大学 材料科学与工程学院 建筑节能技术工程实验室

DOI:10.32629/btr.v3i3.2944

[摘要] 随着人们对储能要求的不断提高,超级电容器以其充电放电速度快、功率密度大和循环稳定性好等优点广泛应用于新能源汽车、智能电网、通信系统、建筑节能自供电家居器件等领域。本文简单介绍超级电容器的储能机理和不同电极材料的研究现状。

[关键词] 电容器; 电极材料; 双电层电容器; 法拉第赝电容器; 非对称电容器

引言

随着全球经济的迅速发展,石油、天然气等矿物资源消耗引起能源危机和日益严重的环境,新型高效清洁可再生能源发展日益重要,新型储能材料和储能装置成为研究的热点。

1 储能机理

超级电容器按储能机理和活性物质的不同分为双电层电容器、法拉第赝电容器和混合两种机理的非对称电容器。

1.1 双电层电容器。双电层电容器一般采用石墨烯、活性炭等碳材料作为活性物质,充电时极板上的电荷吸引电解液中的离子而在极板表面形成离子层,电荷和离子构成双电层结构并用于储存能量。电容器放电时,电荷从正极经过负载流向负极,双电层中被吸引的离子脱离库仑力的束缚,双电层消失而释放能量。双电层电容器利用电荷在碳材料表面的快速吸附和解吸进行能量的存储和释放,工作时极板和电解液的性质均未改变,是一个物理过程,具有较好的稳定性,循环寿命长,但该物理吸附只发生在极板表面,其比电容和能量密度均低于赝电容^[1]。

1.2 法拉第赝电容器。赝电容器通过电解液中的质子和电极材料表面发生法拉第电荷转移而进行储能,可分为欠电位沉积、氧化还原赝电容和插层式赝电容三种类型。欠电位沉积是溶液中金属离子在其氧化还原电位下吸附在另一种金属表面形成单层金属层的过程。氧化还原赝电容工作机理是溶液中的离子在材料表面发生电化学吸附进而发生氧化还原反应的过程。插层式赝电容是离子嵌入到活性材料的层间或孔洞中并与周围的原子发生氧化还原反应的过程。赝电容可以在电极表面以及整个电极内部产生,具有比双电层电容更高的电容量和能量密度,但其循环稳定性和功率密度低于双电层超级电容器。

1.3 非对称型电容器。将以上两种电容器的优点相结合组成的非对称型超级电容器,具有高功率密度、高能量密度和使用寿命长的优点。

2 电极材料的发展现状

2.1 双电层材料。双电层超级电容器的电极材料主要是炭基材料,包括石墨烯、洋葱碳、活性炭、碳纳米管、生物炭、碳气凝胶等,具有成本低、比表面积大、导电率高、电解液浸润性好、化学稳定性高等优点^[2]。

肖^[3]等采用天然高分子酪蛋白为碳前驱体,在酸性条件下与植酸混合,植酸与前驱体酪蛋白形成了酸碱交联,经过碳化、活化制备了高比表面积的多孔碳材料。该多孔碳材料在三电极体系,在5A/g电流密度下充放电循环8000次后比电容仍有231F/g,具有良好的循环稳定性。Chen^[4]等制备的孔结构可控的石墨烯在中性电解质中具有高容量能量密度(257w/L时为15.1 Wh/L),在5A/g的电流密度下循环9000次电容保持率为94.2%。梁^[5]以生物质罗摩藤为原料通过先碳化再活化的方法得到比表面积大的一维多孔碳材料,其在KOH电解液中的比电容可达256.5F/g。超级电容器碳电极材料要求有高比表面积和多级孔结构且孔径与电解质离子直径相匹配,这有利于电解液的渗入和离子的扩散以及电解质离子在孔道中的快速传输,使性能得到优化。

2.2 赝电容材料。赝电容是一种涉及表面或近表面氧化还原反应的法拉第过程,在高充放电速率下实现高能量密度,一般采用各种金属氧化物硫化物、氢氧化物、导电高分子等作为活性物质。赝电容材料的能量密度高于双电层材料,具有更大的发展潜力。Zhu^[6]等采用电沉积和水热法在碳布上制备了ZnO@MOF@PANI核壳纳米棒阵列。在1A/g的电流密度下的KClO₄电解液中,该材料最大比电容为340.7F/g,经过5000次循环的电容保持率为82.5%。Pan^[7]在泡沫镍上生长的层状双金属ZnCo氢氧化物纳米片在3A/g电流密度下的比电容可达3946.5F/g。原因为直接生长在导电衬底上的有序阵列结构克服了与导电碳/聚合物结合剂混合的缺点,为电子和离子提供了有效的传输途径。Wang^[8]等将TiO₂纳米阵列直接生长在Ti箔上作为阳极,采用一步水热法制备的三维多孔石墨烯水凝胶作为阴极,在LiPF₆电解液中制成的非对称型超级电容器,在功率密度为19Wh/kg时能量密度为21Wh/kg。

3 总结

超级电容器因其绿色环保、成本较低等优势在新能源汽车、智能家居、电力系统等领域受到人们的青睐并取得较快的发展,但仍存在着能量密度偏低的缺点。电极材料是影响超级电容器性能的关键。为了提高超级电容器的电学性能需要不断优化电极材料,如何提高电极材料活性物质的表面积、杜绝其与电解质溶液的反应以及提高导电率等是其研究的重点。

[参考文献]

- [1]肖谥,宿玉鹏,杜伯学.超级电容器研究进展[J].电子元件与材料,2019,38(09):1-12.
- [2]郭慰彬,陈嘉炼,刘金玲,等.超级电容器用碳基电极材料研究进展[J].电子元件与材料,2019,38(01):1-8.
- [3]肖建伟,肖谷雨.酪蛋白热解制备多孔碳及其超级电容器性能[J].功能高分子学报,2020,(33):1-8.
- [4]Chen S, Gao W, Chao Y, et al. Low temperature preparation of pore structure controllable graphene for high volumetric performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2018,273:181-190.
- [5]梁晨.用于超级电容器电极的生物基炭及其复合材料的制备与性能研究[D].吉林大学,2019.
- [6]Zhu C, He Y, Liu Y, et al. ZnO@MOF@PANI core-shell nanoarrays on carbon cloth for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 35:124-131.
- [7]Pan Z, Jiang Y, Yang P, et al. In-situ Growth of Layered Bimetallic ZnCo Hydroxide Nanosheets for High-Performance All-Solid-State Pseudocapacitor [J]. ACS Nano 2018, 12(3): 2968-2979.
- [8]Wang H, Guan C, Wang X, et al. A High Energy and Power Li-Ion Capacitor Based on a TiO₂ Nanobelt Array Anode and a Graphene Hydrogel Cathode [J]. Small, 2015, 11(12):1470-1477.