

文章编号:1006-3471(2004)02-0190-07

新型非对称电化学电容器的电极匹配研究

苏岳锋^{1,2}, 吴 锋^{*1,2}

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 活性炭负极容量的有效利用率是导致双电层电化学电容器和 C/Ni(OH)₂ 非对称电化学电容器容量性质差异的主要因素, 并可将其作为非对称电化学电容器容量设计和测算的依据; 本文引入 Ni(OH)₂ 正极有效活性物质概念, 以正极有效活性物质的量匹配负极的设计容量, 从而优化正、负极的容量匹配, 改善非对称电化学电容器的容量和大电流性能。

关键词: 双电层电容器; 非对称电容器; 活性炭负极; Ni(OH)₂ 正极

中图分类号: TM 53

文献标识码: A

电化学电容器是具有高功率密度的新型储能装置, 若与二次电池组合使用, 可较好地满足电动汽车启动、加速、爬坡时对高功率的要求, 并迅速回收电动汽车刹车时产生的瞬间能量, 使二次电池能始终维持在一个比较稳定的电流状态下工作, 延长其循环寿命^[1]。电化学电容器根据储能机理的不同, 可分为双电层电容器和法拉第准电容电容器^[2]。双电层电容的作用机理是: 以高比表面积的活性材料作电极, 在强电场作用下, 电极的正负电荷与电解液中的正负离子在界面上分离吸附产生两个双电层而储存电能; 而法拉第准电容的工作原理: 用过渡金属氧化物或导电聚合物作电极, 在强电场作用下, 电解液中的离子会在电极表面及体相发生吸附、氧化还原、n 或 p 型掺杂等快速电化学反应而储存电能, 体系呈现电容特性, 其工作电压随充入或放出电荷量的多少呈线性变化, 当向电极施加一个随时间变化的外电压 $V_t = dV/dt$ ($V \cdot s^{-1}$) 时, 则会出现一个近乎常量的充放电电流或电容 ($I = CV_t = C(dV/dt)$), 并伴随电荷传递过程发生^[3]。

为同时获得较高的能量密度和功率密度, 人们开始设计新型的非对称电化学电容器(也叫混合电化学电容器), 即电容器的一极是双电层电极, 而另一极为法拉第准电容电极。如 NiO/KOH/C^[21]、Ni(OH)₂/KOH/C^[4]、石墨/Li⁺/C^[5]、聚苯胺/KOH/C^[6]、n-doped pMeT/PC-Et₄NBF₄/p-doped pMeT^[7]等体系, 非对称电容器综合了两类电化学电容器的特点, 可更好地满足实际应用中负载对电源系统能量密度和功率密度的整体要求。其中 C/Ni(OH)₂ 体系因其

收稿日期: 2003-09-11, 修订日期: 2003-11-17

*通讯联系人, Tel: (86-10) 68912508, E-mail: wufeng@vip.sina.com.cn

国家重点基础研究发展计划(2002CB211800), 国家科技部基础研究重大项目前期研究专项(2001CCA05000)资助

原料易得,工艺相对简单,并可借鉴 Ni/MH 电池和双电层电容的电极生产工艺,具有一定的研发价值,与双电层电化学电容器相比,C/Ni(OH)₂ 非对称电容器因其正、负电极活性物质电化学性能的差异,两极匹配较为复杂.本文结合原理分析以及电化学测试,从非对称电容器理论容量的设计与估算以及正极有效活性物质含量对电极容量匹配的影响等方面,对非对称电容电极匹配相关内容进行了研究分析.

1 实验

1.1 电极的制备

将活性炭粉、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液(PTEE)按 87:10:3 的质量比混合,添加少量无水乙醇再加热破乳至呈膏状浆料,涂敷于集流上烘至半干,然后用液压机在一定压力下压实,最后置于真空烘箱中以 120℃ 烘干制得活性炭电极备用.

将 -Ni(OH)₂、镍粉、CoO 粉末、粘结剂以一定比例混合,加少量水调制成浆料,按前法压制成极片,置于真空烘箱以 80℃ 烘干备用.

1.2 模拟电容器的装配

将直径均为 20 mm 的圆形正负极片在 30% 的 KOH 溶液(质量分数)中真空浸渍 12 h,采用聚丙烯无纺布作隔膜,依次装入圆形测试模具,加密封圈,用弹簧加压紧固后组装成半密封状态的模拟电容器.

1.3 电化学性能测试

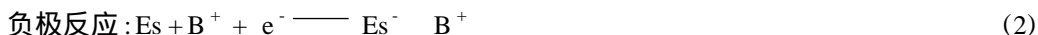
将组装完成的模拟电容器静置 24 h,经活化后用 LAND 电池测试系统进行恒流充放电实验;由正、负极及参比电极构成三电极体系,用 CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)对正负极进行恒流充放电实验,用晶体管数字电压表记录电极电位的变化;同时利用电化学工作站对电极进行循环伏安测试.

2 结果与讨论

2.1 电容器容量和活性炭负极容量利用率

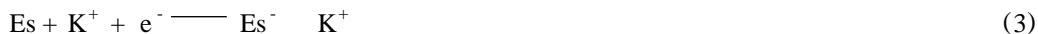
图 1 为双电层电化学电容器与 C/Ni(OH)₂ 非对称电化学电容器工作原理示意图. d_1 、 d_2 为双电层间距(一般约为水合阴阳离子的半径), E_1 、 E_1' 、 E_2 、 E_2' 分别为充电过程中各电极电位的变化.

因为双电层电容器乃由两个极化电极构成,可视为两个双电层电容的串联,通常不分其正、负极,相关电化学过程可表示为^[8]:



式中 Es 代表电极表面,“ \rightleftharpoons ”代表双电层, B^+ 、 A^- 分别为电解液中的正、负离子.

对非对称电容器其负极的电化学过程可确定为:



正极为 Ni(OH)₂ 电极,其在碱性溶液中的电化学过程为:

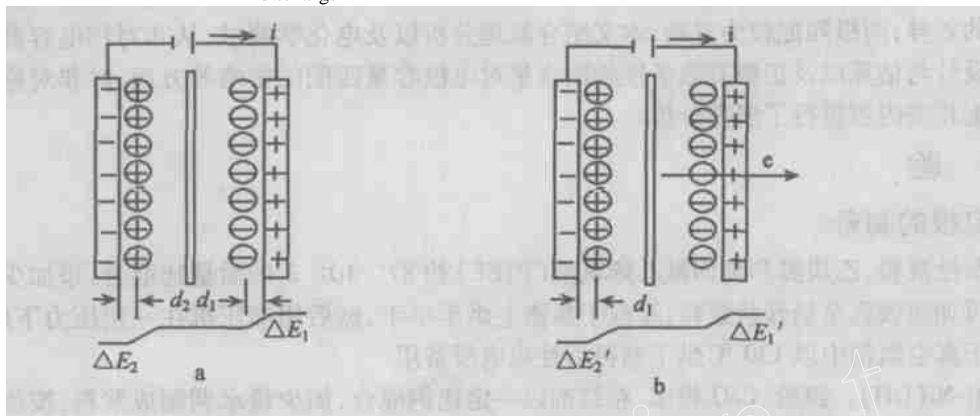
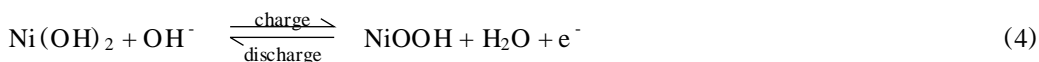


图 1 活性炭双电层容器(a)与 C/ Ni(OH)₂ 非对称电容器(b)充电状态原理示意图

Fig. 1 The principle of EDLC(a) and hybrid capacitor (b) in charged state

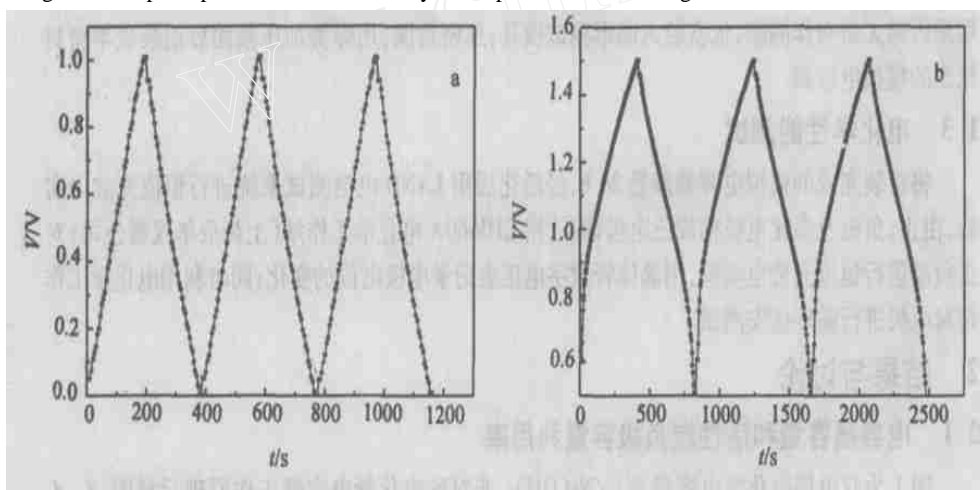


图 2 活性炭双电层电容器(a)与 C/ Ni(OH)₂ 非对称电容器(b)的充放电曲线

Fig. 2 Galvanostatic charge/ discharge cycles of EDLC (a) and hybrid capacitor(b)

图 2 是实验组装的两种模拟单元电容器于室温下的充放电曲线,其中图 2a 是由单电极质量为 0.08 g 的活性炭电极对组成的双电层电容器,充放电电压区间为 0.01 ~ 1 V;图 2b 是由质量均为 0.08 g 的 Ni(OH)₂ 电极和活性炭电极组成的非对称电容器,充放电电压区间为 0.5 ~ 1.5 V。在 500 mA/g 电流下,其充放电容量分别为 2.2 mAh 和 4.6 mAh,即后者的能量密度约为前者之 2.1 倍;若将双电层电容器的工作电压区间设成 0.4 ~ 1 V (实际工作状态可能采用的电压区间),则其充放电容量仅剩 1.1 mAh,此时非对称电容器的能量密度便是双电层电容器的 4.2 倍。上述双电层电容器与非对称电容器都采用相同的活性炭负极,且具有相同的电解液环境,那么两者之间的容量性质差异究竟是什么引起的,本文对此进行以下实验设计探

究.

采用三电极体系,电解液为 30 % 的 KOH 溶液,参比电极为 Hg/ HgO 电极,测试时,对双电层电容体系,其工作电极和辅助电极均为活性炭电极;而非对称电容体系的工作电极和辅助电极则分别为活性炭电极和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极,此两者可以互换.在三电极体系中,工作电极和辅助电极必须平行放置,且间距(如 1 mm)固定.将管径细微的鲁金毛细管平行放置于两电极之间,管口位于两电极的几何中心,用 CHI660A 电化学工作站对工作电极与辅助电极进行恒流充放电,同时用晶体管数字电压表记录两电极相对于参比电极的电位变化.

电解液(水合钾离子)与活性炭负极形式的双电层电容 C_{neg} ,可用下式表示^[8]:

$$C_{\text{neg}} = \frac{\epsilon_0}{4} \frac{dS}{d_1} \quad (5)$$

式中 ϵ 是介质的介电常数, ϵ_0 是真空绝对介电常数, S 为电极实际面积, d_1 为介质厚度(近似为水合钾离子的半径).严格而言, C_{neg} 应由内层电容与分散层电容两部分串联组成,但分散层电容一般很大,故 C_{neg} 略等于其内层电容.

充放电过程中,活性炭表面的化学官能团也会发生氧化还原反应,但对活化后的活性炭负极,其 C_{neg} 仍可近似为一常数.根据双电层电容性质,实验测试时, C_{neg} 值可由(6)式得之:

$$C_{\text{neg}} = \frac{I}{dE/dt} \quad (6)$$

此处, dE/dt 为电化学过程中负极电位随时间的变化率, I 为充放电电流.

若 C_{neg} 已知,则储存在活性炭负极与电解液之间形成的双电层中的电量 Q 为:

$$Q = C_{\text{neg}} E \quad (7)$$

E 为活性炭负极的电位变化.

实验表明,在 30 % KOH 电解液体系中,由活性炭电极对组成的双电层容器正极容量偏小,其电位变化范围比负极的宽,由于受水的分解电压限制,以致在负极容量还未达到充分利用时(负极电位变化仅约 350 mV),正极已经进入析氧电位区(正极电位变化约 600 mV),使得电容器的实际工作电压限仅在 1 V 左右.由此可见,此类电化学电容器的容量性质很大程度上受正极容量限制,负极储能电位区间小.

而就非对称电化学电容器而言,图 3 示出上述活性炭电极和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极在 30 % KOH 溶液的循环伏安曲线.据图可知, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极具有良好的容量性质,活性炭负极在较大的电位范围内存储电荷,按两者发生电化学反应的电位区间判断,非对称电容器的工作电压区间可取 0.5 ~ 1.5 V.

上述两种电容器的容量关系可确定如下:先分别将双电层电容器在 0 ~ 1 V 电压区间和非对称电容器在 0.5 ~ 1.5 V 电压区间进行恒流充放电实验,记录各电容器活性炭负极的电位变化,依次以 E_1 和 E_2 表示之.据式(7)可知,在一定的工作电压区间内,对具有相同活性炭负极的非对称电容器和双电层电容器(电解液体系也近似相同),其容量比当等于其负极容量的有效利用率之比,即 E_1 / E_2 .

兹假定以上由活性炭电极(单位面积)对组成的双电层电容器在 0 ~ 1 V 区间及一定电流下的充放电容量为 C_d ,其负极电位变化为 E_1 ,而具有相同活性炭负极的非对称电容体系的

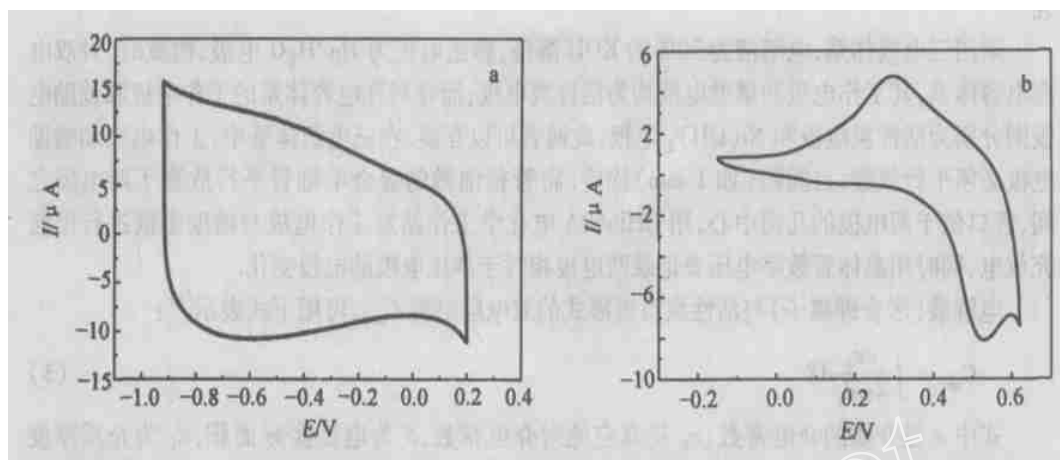


图 3 活性炭电极(a)和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极(b)在碱性溶液中的循环伏安曲线(扫描速率: 30 mV s^{-1})

Fig. 3 CV curves of activated carbon electrode (a) and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (b) electrode in alkaline solution (scan rate: 30 mV s^{-1})

负极最大电位变化为 $E_{2\max}$, 则该非对称电容器在特定电流下的理论容量应为 $C_d =$

$$\frac{E_{2\max}}{E_2}, \text{ 此处 } C_d、E_{2\max} \text{ 均可由实验测}$$

之. 这一理论容量可作为非对称电容器正极容量设计的参考, 并作为其活化状况的判断依据.

2.2 正极有效活性物质的含量匹配

如上所述, 对以碳材料为活性物质的负极, 其比容量远小于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极, 但在体系的电化学反应过程中, 正、负两极所储存或释放的电量是相等的(电量守恒), 因而若正极容量设计过量, 则负极容量是决定非对称电化学电容器容量的主导因素. 据此, 可根据负极的容量的大体估算所需正极活性物质的量, 进而作为设计正极容量的理论参考.

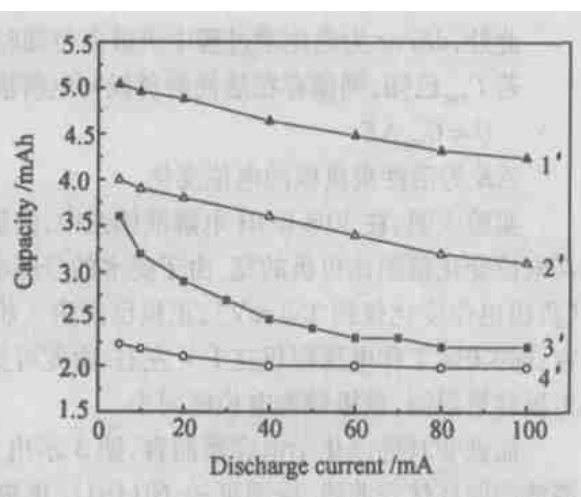


图 4 $\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 非对称电容器及活性炭双电层电容器在不同电流下的放电容量

Fig. 4 Capacities of the EDLC and hybrid capacitors at different current

然而模拟测试发现, 即使正极容量设计过量, 非对称电容器容量的实验值往往低于以上理论容量值估算. 图 4 分别示出由负极质量为 0.08 g 的活性炭电极和质量各为 0.15 g 、 0.10 g 与 0.05 g 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极(同一制备工艺)构成的 3 种非对称电容器(标号 $1^\# \sim 3^\#$), 以及由两个 0.08 g 活性炭电极构成的双电层电容器(标号 $4^\#$)在不同电流下的放电容量, 按 Ni

(OH)₂ 材料比容量计算,对 1[#] ~ 3[#] 电容器,其正极设计容量均大于按负极估算的理论容量。但如图 4 所见,这 3 个非对称电容器的实际容量相差悬殊,在 1 250 mA/g 电流下,1[#] 电容器的放电容量约为 3[#] 电容器的两倍,且其中仅 1[#] 电容器基本符合理论容量估算值。对此,只有引入正极有效活性物质的概念才能作出解释。

由于活性炭负极乃以双电层形式储存和释放电能,电极上电荷的吸附与释放十分迅速,工作体系的电压随充入或放出的电荷量呈线性变化(见图 2a),效率较高,但对 Ni(OH)₂ 电极,其充放电过程发生的电化学反应如式(4)所见,其间反应界面伴随有大量的电荷转移,与双电层吸释电荷过程相比,正极的氧化还原反应速率相对较慢。Ni(OH)₂ 是一种 P 型掺杂的半导体材料,即使添加一定数量的电子导体,电子在电极材料内部的传递速率仍受较大限制,充放电过程中, Ni³⁺ 容易在电极上积累,这可能就是正极具有快速充放电性能的条件之一^[8]。此外,图 2b 中的充放电曲线也基本成线性关系,按法拉第准电容作用机理推测,对非对称电容体系,正极的快速电化学反应可能集中在 Ni(OH)₂ 颗粒的表层进行,此乃正极具有快速充放电性能的条件之二。这里,作者将材料表层经活化后能快速发生电化学反应的 Ni²⁺ 与 Ni³⁺ 总和称为有效活性物质,亦称电化学反应活性物质,其充放电过程的电化学反应呈现出法拉第准电容性质。

Ni(OH)₂ 电极发生快速氧化还原反应的能力,成为其容量性质的制约因素,也是负极容量能否被充分利用的前提。正极上单位时间内吸收或释放的电子越多,负极双电层内所能储存的电量就越多,反之亦然。由此可见,非对称电容 Ni(OH)₂ 电极上的有效活性物质含量可以影响活性炭负极容量的有效利用率,最终影响到电容器的容量和大电流性能,图 4 给出的实验结果正好说明了这一点。

理论上,负极活性物质的比容量远远小于正极活性物质的比容量,只要正极容量设计过量,负极的容量就决定了非对称电容器容量的大小;但正极有效活性物质含量的多少,则是制约非对称电容器容量大小的主要因素之一。-Ni(OH)₂ 电极有效活性物质含量在不同的充放电体系和充放电条件下各不相同,也会因电极本身的材料性质、导电性能以及制备工艺(包括电极工艺尺寸)的不同而有一定差异,理论计算难度较大。但对相同的实验体系, Ni(OH)₂ 电极的有效活性物质含量可通过设计负极过量的非对称模拟电容,进而根据该非对称电容的实测容量值估算该电容器正极单位面积上的有效活性物质含量。

3 结 论

活性炭负极容量的有效利用率决定了双电层电容器及非对称电容器的容量,在相同电解液环境下,对具有相同负极的非对称电容器和双电层电容器,其容量性质存在特定关联,前者在 0.5 ~ 1.5 V 区间的理论充放电容量约为后者在 0 ~ 1 V 区间充放电容量的 $\frac{1}{2}$ 倍,据此即可简单估算非对称电容器的理论容量; Ni(OH)₂ 电极有效活性物质含量会影响负极容量的利用率,因此应由非对称电容器理论容量计算正极所需的有效活性物质的量,使之与有负极匹配。这样,才能使非对称电容具有较佳的容量和大电流性能。

The Matching Study of Electrodes in C/ Ni(OH)₂ Hybrid Capacitor

SU Yue-feng^{1,2}, WU Feng^{*1,2}

(1. School of Chemical Engineering & Environment,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China,

2, Lab. of National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: The energy storage mechanisms of electrochemical double-layer capacitor (EDLC) and C/ Ni(OH)₂ hybrid capacitor had been studied. The results proved that, the difference between the capacity of EDLC and C/ Ni(OH)₂ hybrid capacitor was determined by the effectiveness usage of the activated carbon negative electrode, which is a criterion to estimate or design the theoretic capacity of the C/ Ni(OH)₂ hybrid capacitor. The electrochemical availability of activated matter in Ni(OH)₂ electrode was introduced, and the quantity of the activated matter in Ni(OH)₂ electrode should be compatible with the capacity of carbon electrode. When the capacities of Ni(OH)₂ electrode and activated carbon electrode were matched well, the capacity and high rate performance of the hybrid capacitor would be improved.

Key words: EDLC, Hybrid capacitor, Activated carbon negative electrode, Ni(OH)₂ electrode

References:

- [1] Kotz R, Carbon M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45:2 483 ~ 2 498.
- [2] Andrew Burke. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology[J]. J. Power Sources, 2000, 91:37 ~ 50.
- [3] Conway B E, Birss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors[J]. J. Power Sources, 1997, 66:1 ~ 44.
- [4] LIU Zhi-xiang, ZHANG Mi-lin, DING Hai-yang, et al. Electrode performance of -Ni(OH)₂/ C hybrid capacitor [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2002, 23:135 ~ 138.
- [5] Morimoto T, Tsushima M, Che Y. Performance of capacitors using organic electrolytes[M]. Boston: New Materials for Batteries and Fuel Cells. Mat. Res. Soc. Proc., MA, 2000. 575.
- [6] Jong Hyeok Park, Park O Ok. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes[J]. J. Power Sources, 2002, 111: 185 ~ 190.
- [7] Arbizzani C, Mastragostino M, Soavi F. New trends in electrochemical supercapacitors[J]. J. Power Sources, 2001, 100: 164 ~ 170.
- [8] ZHUANG Xin-guo. The study on electrochemical capacitor and its electrode materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2001.