介孔-C/MnO₂ 非对称超级电容器的研究孙 哲¹ 刘开宇^{1,*} 张海峰² 李傲生¹ 徐小存¹⁽¹⁾ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; ⁽²⁾ 隆泰微波热工有限公司, 长沙 410083)

摘要: 以氧化硅介孔分子筛 SBA-15 为模板制备出介孔 MnO₂ 和介孔炭, 并分别作为正极和负极在 6 mol·L⁻¹ KOH 电解液中组装出新型非对称超级电容器. 小角 X 射线衍射(LXRD)、透射电镜(TEM)以及 N₂ 吸附-脱附测试表明样品具有介孔结构, 且比表面积较大, 孔径分布范围较窄. 采用恒流充放电、循环伏安、交流阻抗等电化学方法考察了非对称超级电容器的性能. 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度、不同充放电电位下进行研究, 得出最佳充放电电位为 1.8 V. 结果表明, 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度、1.8 V 的充放电电位下电容器的充放电性能良好, 等效串联电阻(ESR)为 1.15 Ω, 功率密度为 89.0 W·kg⁻¹, 能量密度达 31.3 Wh·kg⁻¹, 首次放电比容量为 76.7 F·g⁻¹, 经过 1000 次循环容量仍保持在 69.5 F·g⁻¹.

关键词: 非对称超级电容器; 介孔二氧化锰; 介孔炭; 电化学性能

中图分类号: O646

Study on Meso-C/MnO₂ Asymmetric SupercapacitorsSUN Zhe¹ LIU Kai-Yu^{1,*} ZHANG Hai-Feng² LI Ao-Sheng¹ XU Xiao-Cun¹⁽¹⁾ School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;⁽²⁾ Changsha Longtech Co. Ltd., Changsha 410083, P. R. China)

Abstract: Mesoporous MnO₂ and mesoporous carbon were prepared using silica mesoporous molecular sieves (SBA-15) as a hard template. A meso-C/MnO₂ asymmetrical supercapacitor was assembled and characterized in 6 mol·L⁻¹ KOH electrolyte. Low X-ray diffraction (LXRD), transmission electron microscopy (TEM), and nitrogen adsorption-desorption results indicated that the as-prepared samples had mesoporous structures, large specific surface areas, and a narrow pore diameter distribution range. Galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammetry, and AC (alternating current) impedance were used to investigate the electrochemical performance. At 0.1 A·g⁻¹ current density, different potentials were applied to obtain the optimum cell voltage of 1.8 V. Under this condition, the supercapacitor exhibited good charge/discharge capacities. Results showed that the equivalent series resistance (ESR), power density, and energy density were 1.15 Ω, 89.0 W·kg⁻¹, and 31.3 Wh·kg⁻¹, respectively. The initial specific capacitance was 76.7 F·g⁻¹ and 69.5 F·g⁻¹ was obtained after 1000 cycles.

Key Words: Asymmetric supercapacitor; Mesoporous MnO₂; Mesoporous carbon; Electrochemical performance

超级电容器因其充放电速度快、环境友好以及超长的循环寿命有望成为本世纪的新型绿色能源^[1-3]. 超级电容器按储能机理可分为双电层电容、法拉第赝电容和混合电容, 电极材料主要有碳材料、过渡金

属氧化物和导电聚合物三大类^[4]. 其中活性炭的循环寿命长, 但其比容量较低, 大电流放电下的能量密度和功率密度较差^[5]; 目前研究最成功的过渡金属氧化物材料是氧化钨及其水合物, 它们的循环性能

Received: May 13, 2009; Revised: June 29, 2009; Published on Web: September 2, 2009.

*Corresponding author. Email: kaiyuliu@263.net; Tel: +86-731-8830886.

The project was supported by the Science and Technology Key Projects of Hunan Province, China (2008GK2008).

湖南省科技计划重点项目(2008GK2008)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

好、容量高,但昂贵的价格和对环境的污染性限制了它们的应用,近年来二氧化锰因其价格低廉、环境友好成为研究热点^[6-8],但它的循环性能及可逆性较活性炭差,多利用掺杂改性来提高其容量和循环寿命;导电聚合物可塑性好,但在循环寿命和热稳定方面还有待提高^[9].因此,如何改进普通超级电容器,使其不仅拥有较高容量、较长的循环寿命,同时储能密度也有所提高则显得非常重要.

非对称型(混合)超级电容器同时具备双电层电容和法拉第赝电容,兼具蓄电池和超级电容器的特点,具有较高的工作电压和能量密度^[10].目前已有一些关于活性炭/MnO₂非对称体系在中性溶液中的研究^[11-14],Chen等^[15]研究了活性炭/ λ -MnO₂在1 mol·L⁻¹ Li₂SO₄溶液中的超级电容器性能,电位在0~2.2 V范围内变化,10 mA·cm⁻²电流密度下的比容量为53 F·g⁻¹,能量密度为36 Wh·kg⁻¹;Brousse等^[16]报道的活性炭/MnO₂超级电容器在K₂SO₄中2 V槽电压下的比容量为(21±2) F·g⁻¹,具有超长的循环寿命.

介孔材料因其特殊的物理化学性质以及在催化、吸附、分离等领域的优越性能引起了国内外材料界的广泛关注^[17,18].介孔材料作为超级电容器电极材料在保持高比表面积的同时,能够有效扩大其孔径(活性炭材料通常小于2 nm的孔径不利于水合离子在其孔道内的快速迁移),在大电流放电情况下仍可以满足离子的快速迁移,显示出了良好的电容性能^[19-21].本文以介孔MnO₂和介孔炭为电极材料分别作为正负极,首次组装出新型介孔-C/MnO₂非对称超级电容器,同时研究了介孔MnO₂和介孔炭分别作为正极和负极的电化学性质,并对非对称超级电容器的性能做了详细的考察.

1 实验部分

1.1 主要试剂

主要化学试剂为三嵌段共聚物EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123, MR5400, 美国Aldrich),正硅酸乙酯(TEOS, ≥98%, 美国Aldrich),盐酸(36.46%, GR, 国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(AR),硝酸锰(50%, AR),氢氧化钠(AR),H₂SO₄(≥98%, AR),蔗糖(AR),HF(10%, AR),均为天津市大茂化学试剂厂生产.

1.2 介孔电极材料的制备

SBA-15模板按Zhao等^[22]的方法制备.

介孔MnO₂的合成采用超声-浸渍法按以下步骤制备:取1 g SBA-15于40 mL乙醇溶液中,超声

分散2 h使其充分浸润SBA-15的介孔通道,然后于35℃下滴加1.5 g硝酸锰溶液,强烈搅拌24 h,经洗涤、抽滤、60℃干燥后得到粉末状物质.将其置于马弗炉中于300℃下煅烧3 h,最后用2 mol·L⁻¹的NaOH溶液去除模板,所得样品记为a.

介孔炭的合成采用微波烧结法如下进行^[23]:取1.2 g SBA-15、0.14 g H₂SO₄、1.2 g蔗糖和5.2 g H₂O于烧杯中,超声分散3 h后置于干燥箱中于60℃下干燥6 h,然后再升温至120℃保持6 h,将得到的块状物质研磨后再加入0.14 g H₂SO₄、5.2 g H₂O和0.8 g蔗糖重复以上步骤,将所得物质置于微波烧结炉(3000 W微波真空烧结炉,长沙隆泰微波热工有限公司)中,氮气保护下以2℃·min⁻¹的速率升温至900℃,保温7 h.最后用10% HF去除模板即得到实验所需的介孔炭材料,记为b.

1.3 材料的物相表征

XRD测试采用D500型X射线衍射仪(德国Siemens公司产),Cu K α 靶材,波长0.154 nm,管电压为40 kV,电流为300 mA,扫描速率为0.02 (°)·s⁻¹;TEM照片在TSM6360型(日本JEOL)透射电镜下获得;样品的比表面积和孔隙结构由ASAP2020型气体吸附仪(美国麦克仪器公司)测定.

1.4 电极制备及电化学性能测试

将制备的样品分别和乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)(5%, *w*)按质量比80:10:10均匀混合,采用辊压法,以泡沫镍为集流体,压制成厚0.3 mm的电极片,于120℃下干燥至恒重.

将待测的电极片浸泡在6 mol·L⁻¹ KOH电解液中,真空脱气6 h以除去极片上存在的气泡.以Hg/HgO电极作为参比电极,大面积铂片作为辅助电极,对样品进行循环伏安及交流阻抗测试;以介孔MnO₂电极为正极,介孔炭电极为负极组装成非对称超级电容器,在电池测试系统上对其进行充放电性能测试.

2 结果与讨论

2.1 材料结构及物理特征分析

图1为样品的小角XRD图,由图可以看出,样品a, b在2 θ =0°~3°之间存在三个特征峰,分别对应于二维六角结构的(100)、(110)、(200)衍射晶面,表明样品复制了SBA-15的介孔结构^[20,23].图2为样品a, b的TEM图,从图中可以看出两者均存在明显的介孔通道,尺寸在介孔材料范围内,颗粒大小约为

图 1 样品的小角 XRD 图
Fig.1 Low-angle XRD curves of the samples
(a) meso MnO₂; (b) meso carbon

图 2 样品的 TEM 图
Fig.2 TEM images of the samples
(a) meso MnO₂; (b) meso carbon

图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线
Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the samples
The insert illustrations are corresponding pore size distributions. (a) meso MnO₂; (b) meso carbon

200–250 nm, 样品 MnO₂ 在其颗粒中心发生了一定程度的团聚. 图 3 为样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线, 由图 3 可以看出, 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线呈现典型的 IV 型等温线和 H1 型滞后环, 与二维六角介孔结构的典型特征相吻合^[22]. 由 BJH 模型方法可以计算出样品的 BET 比表面积、平均孔径以及孔容, 结果如表 1 所示.

表 1 介孔电极材料的氮气吸附数据			
Table 1 Nitrogen adsorption data of the samples			
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm	$V_{\text{tot}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
meso carbon	578	3.05	0.56
meso MnO ₂	282	2.75	0.38

S_{BET} : BET specific surface area; V_{tot} : total pore volume;
 D : average pore size

2.2 循环伏安特性

图 4 中的(a, 1)和(b, 1)分别为介孔-C/MnO₂ 非

图4 介孔炭和介孔 MnO_2 的循环伏安图Fig.4 CV curves of meso carbon and meso MnO_2 (a) meso MnO_2 ; (b) meso carbon; 1) at different scanning rates; 2) at different potentials;(a, 1), (b, 1): the direction of the arrow indicates scanning rate increasing, $v=2, 5, 15, 30, 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;(a, 2): (a) $-0.2 - 0.0 \text{ V}$, (b) $-0.1 - 0.0 \text{ V}$, (c) $0.0 - 0.2 \text{ V}$, (d) $0.0 - 0.4 \text{ V}$, (e) $0.0 - 0.6 \text{ V}$, (f) $0.0 - 0.8 \text{ V}$;(b, 2): (a) $-1.0 - 0.0 \text{ V}$, (b) $-0.8 - 0.0 \text{ V}$, (c) $-0.6 - 0.0 \text{ V}$, (d) $-0.4 - 0.0 \text{ V}$, (e) $-0.2 - 0.0 \text{ V}$, (f) $0.0 - 0.1 \text{ V}$, (g) $0.0 - 0.2 \text{ V}$

对称超级电容器的正极和负极在不同扫速下的循环伏安图. 由图可以看出, 随着扫描速率的增大, 两电极的 CV 曲线均保持较好的矩形特征, 阳极过程和阴极过程关于零电流线基本对称, 说明介孔电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中的超级电容特征显著, 充放电过程的动力学可逆性好. 当扫描方向改变时电极表现出快速的电流响应, 并迅速处于稳定状态, 说明其内阻小, 具有良好的电荷传递性能, 适合大电流工作.

电位窗口的大小直接影响到超级电容器的能量密度和功率密度, 因此对电极在不同电位窗口下的循环伏安性能进行了测试, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 结果如图(a, 2)和(b, 2)所示. 由图可知, 介孔 MnO_2 电极和介孔炭电极分别在其正电位($0.0 - 0.8 \text{ V}$)(vs Hg/HgO)和负电位($-1.0 - 0.0 \text{ V}$)(vs Hg/HgO)范围内, CV 曲线呈现较好的矩形特征, 没有出现明显的氧化还原峰, 电流响应值几乎恒定. 但介孔 MnO_2 电极在其负电位($-0.2 - 0.0 \text{ V}$)范围内 CV 曲线严重偏离了近似矩形对称状, 性能较差, 这是因为 MnO_2 正极

在电位大于 0.8 V 范围内发生析氧等副反应, 不具备典型的超级电容器特征. 由图(b, 2)可以看出, 介孔炭电极的 CV 曲线在 $0 - 0.2 \text{ V}$ 正电位范围内发生了一定程度的极化, 此外, 若电位过负也可能发生析氢等副反应. 因此为了提供 1.8 V 的电容器槽电压, 选择介孔 MnO_2 电极和介孔炭电极在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中的电化学稳定窗口分别为 $0.0 - 0.8 \text{ V}$ 和 $-1.0 - 0.0 \text{ V}$ (vs Hg/HgO). 由此可见, 若以介孔 MnO_2 为正极、介孔炭为负极组成非对称超级电容器, 则可以产生较大的电化学稳定窗口.

根据以上分析可知, 由于介孔电极材料具有特殊的立体通道和合适的孔径, 即使在扫速较大、离子传输量较多的情况下, 也有足够的通道来进行离子传输, 从而减小了超级电容器的内阻, 提高了可逆性能和电化学速率. 因此, 介孔电极是较好的超级电容器电极材料, 表现出理想的超级电容器特征.

2.3 充放电性能

当电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 混合超级电容器分别在 $1.2, 1.4, 1.6$ 和 1.8 V 电位下的充放电曲线如图 5

图 5 不同电位范围内的恒流充放电曲线
Fig.5 Galvanostatic charge/discharge curves in different voltage ranges
 $j=0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

所示. 从图中可以看出, 在较低电压下混合电容器的充放电曲线对称显著, 随着电位范围的增大, 逐渐呈现不对称三角形, 充放电曲线发生不同程度的弯曲. 这是因为在较低电位范围下, 正极达不到 MnO_2 可发生氧化还原反应的电位, 主要产生双电层电容, 故呈现出斜率恒定的理想斜线, 而较高电位下 MnO_2 发生了氧化还原反应, 故表现出一定的弯曲.

由公式(1)、(2)、(3)可计算得到不同电位范围内超级电容器充放电性能, 结果如表 2 所示.

$$\text{ESR}=\frac{\Delta E}{2I} \tag{1}$$

其中 ESR 为超级电容器的等效串联电阻, ΔE 为电位的突变范围, I 为充放电电流.

$$P=\frac{E}{2m}\cdot I \tag{2}$$

其中 P 为实际功率密度($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$); E 为充放电电位, m 为正负极活性物质的质量(kg).

$$E_d=P\cdot t \tag{3}$$

其中 E_d 为实际能量密度($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$); t 为放电时间(h).

图 6 为介孔-C/ MnO_2 非对称超级电容器在不同电流密度下的恒流充放电曲线图. 由图可以看出充放电曲线的电位-时间基本呈线性关系, 也就是说

图 6 不同电流密度下的恒流充放电曲线
Fig.6 Galvanostatic charge/discharge curves at various constant current densities

恒流充放电曲线的斜率 dE/dt 基本上是恒定的, 这表明电极具有较好的超级电容特性. 随着充放电电流的减小, 曲线在 1.6–1.8 V 电位范围内逐渐发生弯曲, 表明在此区间内介孔 MnO_2 正极发生了氧化还原反应, 产生了法拉第电容, 而在较大电流下这一弯曲则不明显, 这是由于在较大的充放电电流下, 电解液离子的运动速率较快, 没有充分的时间进入材料体相发生电化学反应. 由图还可以看出在充放电转换瞬间, 存在一段电压突降的过程, 在小电流充放电情况下, 电压突降不明显, 随着电流密度的增加, 电压降逐渐增大, 根据该电压降, 由公式(1)可以计算出超级电容器的等效串联电阻.

由表 3 可以看出, 随着电流密度的减小, 比容量呈增加趋势. 这是由于充放电进行是否完全不仅与电解液中离子运动速率有关, 还与其在电极表面沉积的时间有关. 在较大的充放电电流下, 活性物质的利用率低, 从而比容量较低; 随着电流减小, 离子运动速率变慢, 电极反应不仅发生在电极表面, 而且能发生在体相中, 电极材料中活性物质的利用率较高, 使得充放电比较完全, 因而电容性能较好. 同时由于小电流密度下放电时间较长, 所以能量密度也较高. 另外, 从表中可以看出介孔-C/ MnO_2 非对称超级电容器的等效串联电阻较小, 这是因为介孔材料物质

表 2 不同电位范围内超级电容器的性能对比
Table 2 Capabilities of the supercapacitors in different voltage ranges

E/V	$C/(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	$P/(\text{W}\cdot\text{kg}^{-1})$	$E_d/(\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\text{ESR}/(\Omega)$	$\eta(\%)$
1.2	59.8	49.4	8.9	1.60	94.7
1.4	57.3	59.3	13.0	1.34	93.6
1.6	65.3	69.2	19.7	1.32	87.7
1.8	76.7	89.0	31.3	1.15	82.8

E_d : energy density; P : power density; η : charge/discharge efficiency

表 3 不同电流密度下超级电容器的性能对比
Table 3 Capabilities of the capacitor at different current densities

$j/(\text{A}\cdot\text{g}^{-1})$	$C/(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	$P/(\text{W}\cdot\text{kg}^{-1})$	$E_d/(\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\text{ESR}/(\Omega)$
0.05	83.7	45.2	39.1	0.80
0.1	76.7	89.0	31.3	1.15
0.3	58.1	266.8	25.8	1.65
0.5	51.8	415.8	22.5	2.05

图7 超级电容器与电极的恒流充放电曲线

Fig.7 Galvanostatic charge/discharge curves of supercapacitor and electrodes

$j=0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; $m_+=87 \text{ mg}$, $m_-=86 \text{ mg}$; Dotted lines indicate the variations of electrode potential. The positive electrode varied in $0.0-0.8 \text{ V}$; the negative electrode in $-1.0-0.0 \text{ V}$; m_+ : mass of active material of anode; m_- : mass of active material of cathode

内部排列相对有序, 活性物质间的电荷传递阻力变小, 有利于电子的传输和离子的扩散。

图7为非对称超级电容器的恒流充放电曲线, 充放电电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 使正负极电位分别在 $0-0.8 \text{ V}$, $-1.0-0 \text{ V}$ (vs Hg/HgO) 之间变化, 正负极活性物质的质量分别为 87 和 86 mg . 由图可以看出, 电容器的充放电循环曲线呈对称三角形, 说明介孔电极的可逆性较好, 具有良好的电容特性. 图中虚线部分分别为正负极的电位变化曲线, 在这个双电极体系中, 介孔炭作为负极, 充放电曲线表现出很好的线性关系, 双电层电容特征显著. 而介孔 MnO_2 正极则在充放电过程中发生了一定程度的弯曲, 说明正极发生了氧化还原反应, 产生了法拉第赝电容. 此外, 从图中还可以看出, 正极的电位范围略小于负极, 约占总电压的 45% .

为了考察正负极对整个电容器容量的贡献, 由公式(4)、(5)可分别计算出正负极单电极的比容量为 171.5 和 $138.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 由此可知在该体系中, 介孔 MnO_2 正极对整个混合超级电容器电容的贡献大一些, 这是因为介孔 MnO_2 拥有较高的比表面积, 同时可以发生较深度的氧化还原反应, 这两个因素使它兼具双电层电容和法拉第赝电容, 而介孔炭负极则仅产生基于高比表面积的双电层电容.

$$C_+ = \frac{It}{\Delta E_+ \cdot m_+} \quad (4)$$

$$C_- = \frac{It}{\Delta E_- \cdot m_-} \quad (5)$$

其中+号表示正极, -号表示负极; C 为比容量; I 为

图8 电容器的充放电循环性能

Fig.8 Cycle performance of the capacitor

charge/discharge potential: 1.8 V ; $j=0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

充放电电流; t 为放电时间; ΔE 为电位范围; m_+ 和 m_- 分别为正负极活性物质的质量.

图8为非对称超级电容器在 1.8 V 充放电电位, $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环容量曲线, 由图可以看出, 电容器的放电比电容最大值为 $76.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 1000 次充放电循环后仍保持在 $69.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 衰减不到 10% , 说明它具有较好的循环特性.

2.4 交流阻抗分析

图9为样品的交流阻抗图, 如图所示, 随着扫描频率的降低, 电极的阻抗曲线由小半圆逐渐变为斜

图9 电极的交流阻抗图

Fig.9 AC impedance spectra of the electrodes

(a) meso MnO_2 , (b) meso carbon;

R_s : solution resistance; R_t : reaction resistance

线. 在高频区, 电极复平面图表现为不规则半圆, 说明电极过程由电化学极化控制, 不规则半圆的直径较小, 说明介孔 MnO₂ 电极具有良好的电化学活性, 电极/电解质界面的电荷转移电阻较低. 在中频区, 电极阻抗图开始由半圆逐渐变为一条斜线, 说明电极过程控制步骤发生变换, 逐渐由电化学控制步骤转换成扩散控制步骤; 在低频区, 完全表现为斜线, 近似垂直于实轴, 接近理想状态, 表明样品的扩散动力学性质良好^[21].

如图 9 中所示, R_s 表示溶液电阻, R_f 对应于电子转移过程时的赝电容充电的过程, 即反应电阻. 从图中可以计算出, 实验制备的介孔 MnO₂ 和介孔炭的电化学反应电阻较小, 分别为 0.55、0.58 Ω . 这主要是由于具有介孔孔道的电极材料更易于溶液中和材料体相中离子和质子的通过, 从而降低等效串联电阻和溶液电阻而具有较高的电化学活性.

3 结 论

(1) 以介孔 MnO₂ 和介孔炭材料分别作为正负极的非对称超级电容器, 在 6 mol·L⁻¹ KOH 电解液中由于具有较多的通道来进行离子传输, 电极可逆性良好, 电化学活性高, 大电流放电特性好, 电容器等效串联电阻低.

(2) 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下, 电容器槽电压最高可达 1.8 V, 在此电压下, 由于介孔 MnO₂ 正极发生氧化还原反应产生法拉第赝电容, 比容量和储能密度均达最大.

(3) 随着电流密度的增大, 由于活性物质利用率的减小, 比容量和能量密度均随之衰减, 且电容器内电阻大大增加.

(4) 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度和 1.8 V 充放电电位条件下, 电容器功率密度为 89.0 W·kg⁻¹, 能量密度达 31.3 Wh·kg⁻¹, 首次放电比容量为 76.7 F·g⁻¹, 经过 1000 次循环容量衰减不到 10%, 表现出良好的超级电容特性.

References

- 1 Niu, J. J.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *J. Power Sources*, **2006**, **156**: 725
- 2 Kötzt, R.; Carlen, M. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 2483
- 3 Nishino, A. *J. Power Sources*, **1996**, **60**: 137
- 4 Conway, B. E. *Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological application*. Trans. Chen, A.; Wu, M. Q.; Zhang, X. L.; Gao, N. W. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 560–565 [电化学超级电容器科学原理及技术应用. 陈 艾, 吴孟强, 张绪礼, 高能武译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 560–565]
- 5 Frackowiak, E.; Beguin, F. *Carbon*, **2001**, **39**: 937
- 6 Lee, H. Y.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.*, **1999**, **144**: 220
- 7 Hu, C. C.; Tsou, T. W. *Electrochem. Commun.*, **2002**, **4**: 105
- 8 Toupin, M.; Brousse, T.; Belanger, D. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 3184
- 9 Ghosh, S.; Inganas, O. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**: 1214
- 10 Conway, B. E. *J. Electrochem Soc.*, **1991**, **138**: 1539
- 11 Cottineau, T.; Toupin, M.; Delahaye, T.; Brousse, T.; Belanger, D. *Appl. Phys. A-Mater.*, **2006**, **82**: 599
- 12 Hong, M. S.; Lee, S. H.; Kim, S. W. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, **5**: A227
- 13 Brousse, T.; Toupin, M.; Belanger, D. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**: A614
- 14 Khomenko, V.; Raymundo, P. E.; Beguin, F. *J. Power Sources*, **2006**, **153**: 183
- 15 Xue, Y.; Chen, Y.; Zhang, M. L.; Yan, Y. D. *Materials Letters*, **2008**, **62**: 3884
- 16 Brousse, T.; Taberna, P. L.; Crosnier, O. *J. Power Sources*, **2007**, **173**: 633
- 17 Yang, X. H.; Wang, Y. G.; Xiong, H. M.; Xia, Y. Y. *Electrochim. Acta*, **2007**, **53**: 752
- 18 Prasad, K. R.; Koga, K.; Miura, N. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 1845
- 19 Lee, J.; Yoon, S.; Oh, S. M.; Kim, K. B. *Chem. Commun.*, **1999**: 2177
- 20 Zhou, Q.; Li, X.; Li, Y. G.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y.; Jiang, Z. Y. *Chin. J. Chem.*, **2006**, **24**: 835
- 21 Kiyobayashi, T.; Kuratani, K.; Kuriyama, N. *J. Power Sources*, **2009**, **189**: 1284
- 22 Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120** (24): 6024
- 23 Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 7743