

# 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算

米娟<sup>1,2</sup>, 李文翠<sup>1</sup>

(1.大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室 辽宁 大连 116024;

2. 中国电子科技集团公司 第十八研究所 天津 300384)

**摘要** 超级电容器电化学性能测试技术多种多样,针对不同测试技术其比电容值计算方法不同,而比电容值是评价超级电容器性能好坏的一个重要指标。总结了不同测试技术下超级电容器比电容值的计算方法,经过分析比较,给出了不同测试技术下电容值对应的合理计算方法,并讨论了计算超级电容器比电容值时需要注意的主要问题,期望为相关研究人员提供一定的借鉴和参考。

**关键词** 超级电容器; 测试技术; 比电容值; 计算方法

中图分类号: TM 53

文献标识码: A

文章编号: 1002-087X(2014)07-1394-05

## Capacitance calculation of supercapacitors based on different test technologies

MI Juan<sup>1,2</sup>, LI Wen-Cui<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024,

China; 2. Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The electrochemical performance test technologies of supercapacitors are various; the capacitance calculation methods are different based on various testing technologies. The capacitance is an important parameter for evaluating the performance of supercapacitors. The capacitance calculation methods based on various testing technologies were summarized. Through comparison and summarization, the appropriate capacitance calculation methods were proposed, and some problems on which should be careful in the capacitance calculation of the supercapacitors were discussed, hoping to provide some references for relative researchers.

**Key words:** supercapacitor; test technology; capacitance; calculation method

超级电容器作为新型化学电源,以其功率密度高、循环寿命长、安全性好、绿色环保等特点,成为目前各国政府大力扶持和发展的重点战略研究对象,也成为许多科研工作者研究的重点与热点<sup>[1]</sup>。近年来,随着超级电容器技术的日益成熟,其应用领域不断扩大,不仅广泛用于各种便携式电子设备,而且小批量应用于电动汽车、功率补偿设备等。评价超级电容器电化学性能的一个重要指标是比电容值,它反映了超级电容器容纳电荷的能力,一般由公式计算得到。但在实际研究工作中,比电容值的计算方法经常因为测试体系和测试技术的不同而不同,特别是当材料中存在赝电容现象时,不同课题组之间的计算结果差别很大,这使得研究者对电容值的理解和计算容易产生偏差,严重影响到对超级电容器电化学性能的评价<sup>[2-3]</sup>。因此理解并掌握超级电容器的储能机理和测试技术,根据不同的储能机理和测试技术选用合适的比电容值计算方

法,有利于获得更为准确的电化学信息,便于不同超级电容器之间的性能比较。

电容(也称电容量)是表征电容器容纳电荷本领的物理量,通常将电容器的两极板间的电势差增加 1 V 所需的电量,叫做电容器的电容。电容的符号是  $C$ ,国际单位是法拉(F),由于法拉这个单位比较大,所以常用的单位还有毫法(mF)和微法( $\mu\text{F}$ )等。根据电容、电量( $Q$ )和电压( $U$ )之间的关系  $C=Q/U$ ,以及电量与电流( $I$ )之间的关系  $Q=It$  可得  $C=I/(dU/dt)$ 。由此可见,测定恒定电流  $I$  下电压与时间的变化( $dU/dt$ )或是在恒定电压与时间的变化率下测定电流随电压的变化,将其带入上述电容的基本计算公式里即可计算电容值。目前,应用于超级电容器中的电化学测试技术有很多种,主要有电位扫描技术、计时电位分析技术和阻抗测量技术等。其中以循环伏安法、恒流充放电法和交流阻抗法最为常用。根据不同的测试技术需要选取不同的电容值计算方法。因此,依据某一特定的测试技术,如何准确快速地选择电容值的计算方法是一个亟待解决的问题。本文根据超级电容器不同的储能机理,基于以上三种不同的电化学测试技术,分析讨论了相关电容值计算方法的特点,并指出了计算电容值过程中需要注意的事项,以期对从事超级电容器的研究者有所帮助。

收稿日期: 2013-11-29

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(DUT12ZD218) 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0075)

作者简介: 米娟(1987—),女,安徽省人,硕士,主要研究方向为碳基超级电容器及锂离子电池。

通信作者: 李文翠

## 1 不同测试技术下比电容值的计算

### 1.1 循环伏安测试技术

循环伏安测试技术是在给电极施加恒定扫描速度的电压下,持续观察电极表面电流和电位的关系,从而表征电极表面发生的反应以及探讨电极反应机理的一种测试方法<sup>[4]</sup>。循环伏安法是超级电容器电化学测试技术中最常用的一种技术手段,可用来研究物质的电化学性质及电化学行为,判断电极反应的可逆性及鉴别电极反应的产物等。其中循环伏安谱图中氧化、还原峰面积,宏观上表现为氧化还原电量的改变,由电量的变化通常可以计算电容值<sup>[5-8]</sup>。

对于制备好的电极,在电解液确定的条件下,其容量基本确定。由电学基本公式<sup>[9]</sup>:

$$dQ = I dt \quad (1)$$

$$C = Q / U \quad (2)$$

可得:

$$I = dQ / dt = C dU / dt \quad (3)$$

式中:  $I$  为电流, A;  $dQ$  为电量的微分, C;  $dt$  为时间的微分, s;  $dU$  为电位的微分, V。因此,在电极上施加一个线性变化的电位信号时,得到的电流响应信号将是一个不变的量。由(3)式可知,在扫描速度一定的情况下,电极上通过的电流( $I$ )和容量( $C$ )成正比关系。

对于一个给定的电极,在一定的扫描速度下对这个电极进行循环伏安测试,通过研究曲线纵坐标上电流的变化,就可以计算出电极容量的大小。然后根据电极上活性物质的质量即可计算出这种电极材料的单位质量比电容:

$$C_m = \frac{I}{m \cdot dU / dt} \quad (4)$$

式中:  $m$  为电极活性物质的质量, g;  $dU / dt$  为扫描速度, V/s。式(4)通常适用于所测电容器的内阻非常小,电容行为表现为理想的双电层电容的情况,测定出的循环伏安曲线呈近似理想的矩形特征,如图 1<sup>[10]</sup>所示。

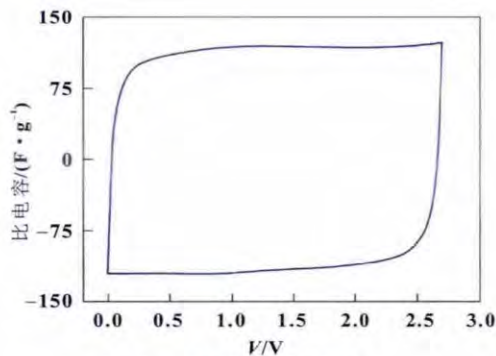


图 1 理想循环伏安曲线<sup>[10]</sup>

但是,在实际情况下,超级电容器都有一定的内阻,它相当于很多个电容和电阻混联而成,相应循环伏安图中会出现一段有一定弧度的曲线。因此通常是依据循环伏安曲线的形状首先定性地研究某种材料的电容性能。如果这种材料根据双电层原理储存电荷,循环伏安曲线呈理想的矩形特征,就可以利用循环伏安曲线的纵坐标上电流的变化情况来计算电极

的比电容,此时计算结果与根据恒流充放电测试计算的结果基本一致。

当超级电容器以赝电容储能机理为主时,其循环伏安曲线会出现鼓包峰,显示非理想化矩形特点,电流随着电压的变化而变化。这种情况下,可以通过计算循环伏安曲线中电流和电压之间的包围面积来计算电极材料的比电容,具体计算方法见式(5)<sup>[10-11]</sup>。

$$C_m = \frac{1}{m \cdot (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} (Q / \Delta V) dV = \frac{1}{m \cdot (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} (I / v) dV = \frac{1}{m \cdot v \cdot (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I dV \quad (5)$$

式中:  $m$  为电极片中活性物质的质量, g;  $v$  为扫描速度, V/s;  $V_1$  和  $V_2$  分别是循环伏安测试过程中的电势窗口低压和高压值, V;  $I$  为循环伏安测试过程中的电流, A。这种方法通过积分的方式将变量(电流和电压),转变成不变的量  $\int_{V_1}^{V_2} I dV$  (也就是循环伏安曲线中电流和电压包围的面积)。由式(5)可见,这种方法本质上是通过考察电量的变化计算电容值的。基于此,在循环伏安测试过程中,若电化学工作站可以直接测定出电量  $Q$  值,由电学基本公式(2)出发就可得到电极材料单位质量比电容值的计算公式<sup>[12]</sup>:

$$C_m = \frac{Q}{m \Delta E} \quad (6)$$

式中:  $Q$  为阳极(或阴极)电量的积分, C;  $m$  为电极片中活性物质的质量, g;  $\Delta E$  为循环伏安测试中电压范围, V。需要注意的是采用积分方法计算比电容值,往往容易造成比电容值虚高。通过循环伏安测试技术可以比较直观地显示出电容器充放电过程中电极表面的电化学行为以及电极反应的难易程度、可逆性、析氧特性、充放电效率以及电极表面的吸/脱附特征等。不仅可以利用循环伏安曲线计算超级电容器的电容值,还可以通过其形状定性的研究电极材料的电容性质,如可以通过改变扫描速度来观察循环伏安曲线的形状变化,考察电极材料的循环寿命;也可以通过改变电压窗口范围,研究不同电位窗口下电极材料的电容性质等。

### 1.2 恒流充放电测试技术

恒流充放电测试方法是使处于特定充电/放电状态下的被测电极或电容器在恒电流条件下充放电,同时考察其电位随时间的变化,研究电极或电容器的性能,进而计算比容量<sup>[13-14]</sup>。通过恒电流充放电测试,可以得到充放电时间、电压和电量等数据,并可以由这些数据来计算电容器或电极材料的比容量。

由恒流充放电测试技术,依据式(7)<sup>[1,15-16]</sup>可计算出电容器或电极材料的比电容值:

$$C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta U} \quad (7)$$

式中:  $I$  为恒定的电流常数, A;  $\Delta t$  为放电时间, s;  $\Delta U$  为对应放电时间下的电势差, V;  $m$  为电极活性物质的质量, g。

对比式(5)和(7)发现,二者在表现形式上是一致的,但是所表达的意义有所不同。式(5)是在循环伏安测试技术下,得到矩

形特征良好的循环伏安曲线的情况下使用的计算公式,式中电流值是变量,而扫速  $dU/dt$  是常数。式(7)是在恒流充放电测试技术下使用的计算公式,式中电流是常数,而放电曲线斜率  $k=dU/dt$  是变量。

对于双电层超级电容器,其内阻很小可忽略,容量是恒定值,电位随时间是线性变化的,表现为充/放电曲线均呈直线特征。在这种情况下,充放电曲线的斜率  $k=dU/dt$  为一恒定值,通过计算放电曲线的斜率,带入式(7)中即可计算出恒流充放电测试条件下的电容值。事实上,由于电容器中活性电极材料和电解液之间存在液接电势,集流体与活性物质之间存在接触内阻,导致电容器存在一定的内阻,充放电曲线并不完全呈直线特征,通常会发生一定程度的弯曲。

目前科研工作者和许多超级电容器生产厂家多数是采用恒流充放电测试方法按式(7)计算电容值。由于电容器内阻的存在,导致放电曲线出现一定程度的电压降,内阻越大,电压降越大,如图2所示<sup>[17]</sup>,图中  $IR$  即为电压降部分。

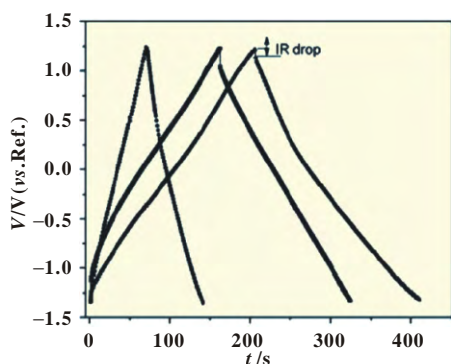


图2 不同电极材料在电流密度为 1 A/g 下的恒流充放电曲线图

一般以恒流充放电测试方法计算电容值时选择除去电压降部分进行计算。影响超级电容器性能因素有很多,因而即使是同一批次生产的电容器产品,也不能保证每一个电容器产品在恒流充放电测试下其电压降完全一样,对于这个问题,有些电容器生产厂家在应用式(7)时,为避免电压降部分,分别选择充电电压的 20%和 80%作为电压范围的临界点,计算出  $\Delta U'$ ,用  $\Delta U'$  替换式(7)中的  $\Delta U$ ,从而计算电容值。

### 1.3 交流阻抗测试技术

交流阻抗法是用小幅度交流信号扰动电解池,并观察体系在稳态时对抗动的跟随情况,同时测量电极的交流阻抗,进而计算电极的电化学参数。从原理上来说,阻抗测量可应用于任何物理材料和任何体系,只要该体系具有双电极,并在该双电极上对电流电压具有瞬时的交流电流响应特性即可。通过电化学体系阻抗的测定,可以知道体系的物理性质以及电化学反应机理<sup>[18]</sup>。

Yushin 等人<sup>[19]</sup>利用循环伏安法、恒流充放电法和交流阻抗法具体研究了制备的微孔炭电极材料在有机体系下的电化学性能。研究中指出,利用下述公式:

$$C_m = \frac{|Z_{Im}|}{2\pi f \cdot (Z_{Im}^2 + Z_{Re}^2) \cdot m} \quad (8)$$

式中:  $f$  为交流阻抗测试中设置的频率, Hz;  $Z_{Im}$  和  $Z_{Re}$  分别为

电极内阻的虚部和实部,  $m$  为活性电极材料的质量, g。这样即可计算出电容器的比电容值。

综合前述对于电容值计算方法的分析,发现不同测试技术下超级电容器电容值的计算方法不同,每种计算方法各有其应用的条件。循环伏安测试技术是判定某种材料是否适合做双电层超级电容器电极材料的最基本测试手段。通常循环伏安测试技术下的电容值计算方法适用于双电层电容器,即循环伏安曲线呈现明显的矩形特征。如果偏离矩形特征,采用积分方法去计算比电容值,往往造成比电容值虚高。恒流充放电测试技术是应用最为广泛的一种测试技术,根据其充放电曲线的线性关系和电压降等参数即可计算电容器的充放电容量及等效串联电阻等。当放电曲线线性特征明显时,可以利用放电曲线的斜率进行计算;当放电曲线具有明显氧化还原峰时即线性特征不明显时,可以直接使用式(7)进行计算。交流阻抗测试技术一直是评定电极和电化学电容器内阻以及有关电极反应机理的相关信息,包括欧姆电阻、电解液离子的吸脱附、电极过程动力学参数等。可以利用交流阻抗分析实验,观察超级电容器在不同频率与工作电压下的阻抗变化,建立超级电容器等效电路模型。此外,表征电极界面的双电层电容或电极电容直接响应于施加在电极界面上的交流电压所产生的交变电流,可根据阻抗谱的虚部与电容量进行关联从而计算电容值。但是,交流阻抗测试技术重点用于对电极反应机理进行研究,而其用于电容值的计算只是作为辅助参考,因而,纵观中外文研究论文发现,以交流阻抗测试技术计算超级电容器电容值的方法在当前并没有广泛推广使用。

### 1.4 测试体系的影响

目前,很多做基础研究的文献中给出的比电容值多数是基于三电极测试体系下电极材料的电容值,在两个单电极片之间放置隔膜后即可组装成简单超级电容器单体,也即是文献中常说的两电极测试体系。超级电容器单体的电容值与三电极体系下测试的电极片的电容值之间存在系数差别。

由组装的超级电容器单体及其拟合电路示意图<sup>[20]</sup>(图3)可见,两个电极片组装成超级电容器单体后,其拟合电路中相当于两个电容器串联,将整个电路的电容值定义为  $C_{总}$ ,由串联电路电容计算公式可知:

$$\frac{1}{C_{总}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (9)$$

对于目前商业化广泛使用的炭基对称型超级电容器而言,其正负极电极片材料一样,质量相当,则正负极电极片电

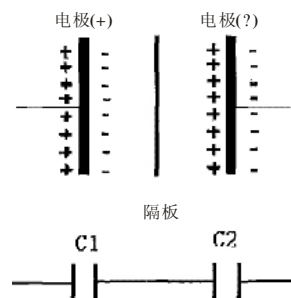


图3 电化学双电层电容器示意图<sup>[20]</sup>

容值近似相等,即  $C_1=C_2=C$ , 带入式(9)后, 经过整理得到式(10):

$$C_{\text{总}} = \frac{1}{2} C \quad (10)$$

在考虑单位活性物质质量的情况下, 得到两电极体系下也即超级电容器单体的电容值:

$$C_{\text{unit}} = \frac{C_{\text{总}}}{2m} = \frac{1}{4} \left( \frac{C}{m} \right) = \frac{1}{4} C_{\text{single}} \quad (11)$$

式中:  $m$  是单个电极片质量。式(11)具体描述了两电极体系下超级电容器单体的质量比电容( $C_{\text{unit}}$ )和三电极体系下单个电极片的质量比电容( $C_{\text{single}}$ )之间的关系, 这也是为什么有些文献中在两电极体系下测试后, 为了和某些文献中的数值作对比, 乘以系数 4 的原因<sup>[21-22]</sup>。

对于一个涉及本领域的初学者来说, 在看不同文献的介绍时, 会发现即使是用同一种测试技术(比如恒流充放电测试技术), 关于电容值的计算公式中也会存在某些区别(比如系数方面的差别)。Yushin 等人<sup>[19]</sup>在进行水热炭化制备炭材料应用于超级电容器领域的研究中, 利用恒流充放电技术计算电容值时计算公式:  $C = \frac{2I}{m(dV/dt)}$  (式中:  $I$  为电流, A;  $dV/dt$  为放电曲线斜率, V/s;  $m$  为单个电极片质量, g)。而 Puziy 等人<sup>[22]</sup>在研究富磷多孔炭应用于超级电容器中其稳定性的问题时, 同样选择恒流充放电测试技术, 但使用的电容值计算公式如:  $C_{\text{spec-cell}} = I \cdot \Delta t / \Delta V$  (式中:  $I$  为单位活性物质放电曲线下电流密度值, A/g;  $\Delta t$  是放电时间, s;  $\Delta V$  为除去电压降后的放电电压, V)。仔细研究前述的文献会发现, 二者使用的计算公式实质是一样的, 所不同的是关于质量  $m$  所指不同, 前者  $m$  代表单个电极片质量, 而后者在电流中体现出的  $m$  是指组装成单体超级电容器所用的两个电极片质量, 因而会存在系数的区别, 而且二者的电容值指示内容不同, 前者指代单个电极片电容值, 而后者指代超级电容器单体器件的电容值。

## 2 超级电容器比电容值的表达方式

当前文献中使用的电容值多数是质量比电容值 (F/g), 但是有研究者指出, 单纯考察材料的质量比电容, 以此作为衡量电容行为好坏的依据并没有足够的说服力, 对于孔隙发达的材料而言更不合适<sup>[23]</sup>。电极材料的振实密度、孔隙率及孔容等对其电化学行为具有重要的影响, 因而在研究电极材料的过程中需要综合考虑这些参数。在一些文献中, 使用微电容器作为研究对象, 在玻炭电极上涂覆 1 mg 左右的活性物质制作成工作电极, 在三电极或两电极等不同测试体系下考察其电化学性能, 进而比较材料的电化学性能<sup>[24-25]</sup>。由于以质量比电容作为标准, 计算过程中需要考虑工作电极活性物质的质量问题, 当工作电极上涂覆的活性物质质量太小时, 根据公式计算出的电容值很大, 有些文献中对于炭基电极材料其电容值可高达 900 F/g 以上<sup>[26]</sup>, 超过其上限(炭基材料电容值通常在 300~400 F/g), 这里存在很大的测试误差。

Gogotsi 指出相关研究中单纯从活性电极材料出发计算得到的能量密度和功率密度不能真实体现电容器器件所能达到

的储能值, 这是因为在计算能量密度或功率密度时, 电容器器件中的其他组分也需要考虑。对于一个商业化的炭基超级电容器来说, 通常其炭基电极材料质量占整个电容器的 30%。假如仅从电极材料角度出发计算所得能量密度为 20 Wh/kg, 当转化成具有完好包装实际使用的电容器器件后, 其能量密度只有 5 Wh/kg, 而且这种推算仅在电极涂覆的厚度及密度与商业化电极涂覆一致的情况下才有效(通常商业化电极涂覆厚度在 100~200  $\mu\text{m}$ , 单位面积的质量在 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )<sup>[23]</sup>。

我们曾测试在相同面积下(约  $1 \text{ cm}^2$ ), 电极片所用质量与比电容之间的关系, 如图 4 所示, 发现当电极片质量低于 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  时, 计算得到的电容值随着电极片质量的减小而显著增大; 当质量超过 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  时, 计算得到的比电容值基本稳定<sup>[27]</sup>。由此可见, 不能通过测量一个 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  电极片的比电容去推测一个 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  甚至更重的电极片的比电容。

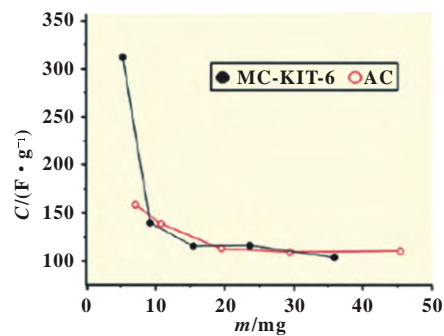


图 4 电极片质量与比电容值的关系示意图<sup>[27]</sup>

考虑到超级电容器的实际生产与应用, 在电极材料基础研究过程中, 工作电极上活性物质的质量涂覆在大约 5~10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  为宜, 如果活性物质质量涂覆太小(约 1~2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) 则计算的电容值并不能本征反应电极材料的电容行为, 其电容值的计算意义也将不存在。电容值的考察是超级电容器研究中的重要问题, 其决定着能量密度和功率密度。但是考虑到不同材料的孔道结构、振实密度和比表面积等不同以及电容器外包装等因素, 在考察电容值时, 不能仅仅依靠质量比电容作为考察电容值的依据, 还需要考虑体积比电容( $\text{F}/\text{cm}^3$ )和面积比电容( $\text{F}/\text{m}^2$ )等, 这样更能反映超级电容器的能量储存性质。

## 3 结论

比电容值是表征超级电容器以及电极材料电化学性能的一个重要指标, 电容值往往决定着电容器的能量密度和功率密度, 准确计算比电容值意义重大。结合目前对超级电容器电极材料与器件性能的文献对比分析, 发现目前在超级电容器研究领域, 计算超级电容器电容值的计算公式主要依赖于测试技术和测试体系, 常用的测试技术主要有循环伏安测试技术、恒流充放电测试技术以及交流阻抗测试技术, 不同测试技术下电容值的计算公式不同, 而其中又以循环伏安测试技术和恒流充放电测试技术最为常用。其中依据恒流充放电测试技术使用的电容值计算公式是目前研究人员以及超级电容器生产厂家比较公认并使用的一种计算方法。在超级电容器实际应用领域的研究中, 不仅仅局限在质量比电容的对比与

考察上,通常还要考察电容器的单位体积比电容。

此外,在超级电容器领域的基础研究过程中,学习借鉴其他小组的工作方法与研究经验非常重要。在电容值的考察过程中,不能仅仅局限于考察和比较电容值大小,应该通览全局,在测试体系(如三电极或是两电极)、测试技术(循环伏安测试技术、恒流充放电测试技术或是交流阻抗测试技术等)以及计算公式一致的情况下考察超级电容器的电容值及电化行为,如此才有利于进一步进行横向对比分析研究。

## 参考文献:

- [1] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nat Mater*, 2008(7): 845-854.
- [2] CHMIOLA J, YUSHIN G, GOGOTSI Y, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer [J]. *Science*, 2006, 313: 1760-1763.
- [3] HUANG J S, SUMPTER B G, MEUNIER V. Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 520-524.
- [4] 藤嶋昭,相泽益男,井上徹. 电化学测定方法[M]. 北京: 北京出版社, 1995: 82-88.
- [5] FAN J, WANG T, YU C H, et al. Ordered, nanostructured tin-based oxides/carbon composite as the negative-electrode material for lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 1432-1436.
- [6] DONG X P, SHEN W H, GU J L, et al. MnO<sub>2</sub>-embedded-in-mesoporous-carbon-wall structure for use as electrochemical capacitors [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 6015-6019.
- [7] WANG Y G, YU L, XIA Y Y. Electrochemical capacitance performance of hybrid supercapacitors based on Ni(OH)<sub>2</sub>/carbon nanotube composites and activated carbon [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A743-A748.
- [8] KIM Y T, OHSHIMA K, HIGASHIMINE K. Fine size control of platinum on carbon nanotubes: from single atoms to clusters [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 407-411.
- [9] 秦曾煌,姜三勇. 电工技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 85-88.
- [10] FAN Z J, YAN J, ZHI L J, et al. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 3723-3728.
- [11] BAO L H, ZANG J F, LI X D. Flexible Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> core/shell nanocable-carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Nano Lett*, 2011, 11: 1215-1220.
- [12] ZHANG L, HOLT C M B, LUBER E J, et al. High rate electrochemical capacitors from three-dimensional arrays of vanadium nitride functionalized carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 24381-24393.
- [13] CONWAY B E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications* [M]. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999: 552.
- [14] OKAJIMA K, IKEDA A, KAMOSHITA K, et al. High rate performance of highly dispersed C<sub>60</sub> on activated carbon capacitor [J]. *Electrochim Acta*, 2005, 51: 972-977.
- [15] BROUSSE T, TOUPIN M, BÉLANGER D. A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A614-A622.
- [16] ZHAO L, FAN L Z, ZHOU M Q, et al. Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 5202-5206.
- [17] CHEN Z, WEN J, YAN C Z, et al. High-performance supercapacitors based on hierarchically porous graphite particles [J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 551-556.
- [18] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 59-65.
- [19] WEI L, SEVILLA M, FUERTES A B, et al. Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 356-361.
- [20] FRACKOWIAK E, BÉGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors [J]. *Carbon*, 2001, 39: 937-950.
- [21] QU D Y, SHI H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors [J]. *J Power Sources*, 1998, 74: 99-107.
- [22] HULICOVA-JURCAKOVA D, PUZYI A M, PODDUBNAYA O I, et al. Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5026-5027.
- [23] GOGOTSI Y, SIMON P. True performance metrics in electrochemical energy storage [J]. *Science*, 2011, 334: 917-918.
- [24] ZHANG L L, ZHAO S Y, TIAN X N, et al. Layered graphene oxide nanostructures with sandwiched conducting polymers as supercapacitor electrodes [J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 17624-17628.
- [25] XIE K, QIN X T, WANG X Z, et al. Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 347-352.
- [26] ROLDÁN S, BLANCO C, GRANDA M, et al. Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1699-1701.
- [27] LI W C, NONG G Z, LU A H, et al. Synthesis of nanocast ordered mesoporous carbons and their application as electrode materials for supercapacitor [J]. *J Porous Mater*, 2011, 18: 23-30.
- [26] WANG X, MA Y, LI S, et al. Ceria-based nanocomposite with simultaneous proton and oxygen ion conductivity for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(5): 2754-2758.
- [27] QIN H Y, ZHU Z G, LIU Q H, et al. Direct biofuel low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1273-1276.
- [28] JIA L J, TIAN Y, LIU Q H, et al. A direct carbon fuel cell with (molten carbonate)/(doped ceria) composite electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(17): 5581-5586.
- [29] YU J, YU B, LI Y. Electrochemical oxidation of catalytic grown carbon fiber in a direct carbon fuel cell using Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>-carbonate electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(36): 16615-16622.
- [30] ELLEUCH A, YU J, BOUSSETTA A, et al. Electrochemical oxidation of graphite in an intermediate temperature direct carbon fuel cell based on two-phases electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(20): 8514-8523.

(上接第 1376 页)

*Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 4270-4275.

- [21] MUHAMMED A S, MUCHTAR A, BAKAR S A, et al. Influence of sintering temperature on the power density of samarium-doped ceria carbonate electrolyte composites for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5813-5820.
- [22] ZHU B. Next generation fuel cell R&D [J]. *International Journal of Energy Research*, 2006, 30(11): 895-903.
- [23] DI J, CHEN M M, WANG C Y, et al. Samarium doped ceria-(Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4695-4699.
- [24] ZHAO Y C, XIA C, XU Z R, et al. Validation of H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup> conduction in doped ceria-carbonate composite material using an electrochemical pumping method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(15): 11378-11382.
- [25] ZHAO Y C, XU Z R, XIA C, et al. Oxide ion and proton conduction in doped ceria-carbonate composite materials [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1553-1559.