

中国超级电容产业联盟标准

T/CSCI XXXX—2017

超级电容器电极用多孔炭测试方法

Test methods for Porous carbons for electrodes of supercapacitors

（征求意见稿）

2017-XX-XX 发布

2017 -XX-XX 实施

中国电子工业标准化技术协会
中国超级电容产业联盟

发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 试验方法.....	1
附录 A （规范性附录） 水分的测试方法.....	3
附录 B （规范性附录） pH 值的测试方法.....	5
附录 C （规范性附录） 振实密度的测定.....	7
附录 D （规范性附录） 孔容、孔径分布及比表面积测试方法.....	9
附录 E （规范性附录） 表面含氧官能团含量的测试方法.....	15
附录 F （规范性附录） 灰分的测试方法.....	18
附录 G （规范性附录） 初始比容量、内阻增加率和容量衰减率的测试方法.....	20

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由中国电子工业标准化技术协会归口。

本标准起草单位：山东欧铂新材料有限公司、吉林省凯禹生物质开发利用有限公司、天津工业大学、江苏捷峰高科能源材料股份有限公司、中国科学院山西煤炭化学研究所、云南大学新型储能研究所、吉林大学、清华大学、宁波中车新能源科技有限公司。

本标准主要起草人：。

超级电容器电极用多孔炭测试方法

1 范围

本标准规定了超级电容器电极用多孔炭的试验方法。

本标准适用于超级电容器电极使用的多孔炭材料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T	19077-2016	粒度分析	激光衍射法
GB/T	30902-2014	无机化工产品	杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
GB/T	6682	分析实验室用水规格和试验方法	
GB/T	1914	化学分析滤纸	
GB/T	9724	化学试剂	pH 值测定通则
GB/T	678	化学试剂	乙醇（无水乙醇）
GB/T	601	化学试剂	标准滴定溶液的制备
GB/T	603	化学试剂	试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T	622	化学试剂	盐酸
GB/T	640	化学试剂	碳酸氢钠
GB/T	639	化学试剂	碳酸钠
GB/T	629	化学试剂	氢氧化钠

3 试验方法

3.1 外观

自然光条件下目视观察。

3.2 水分

水分按照附录A的规定进行测定。

3.3 粒度

粒度按GB/T 19077-2016 粒度分析 激光衍射法的规定进行测定。

3.4 pH 值

pH值按照附录B的规定进行测定。

3.5 振实密度

振实密度按照附录C的规定进行测定。

3.6 孔容、孔径分布及比表面积

孔容、孔径分布及比表面积按照附录D的规定进行测定。

3.7 表面含氧官能团含量

表面含氧官能团含量按照附录E的规定进行测定。

3.8 灰分

灰分按照附录F的规定进行测定。

3.9 微量元素元素含量

微量元素元素含量的测定按照GB/T 30902-2014 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法的规定。

3.10 初始比容量、内阻增加率和容量衰减率

初始比容量、内阻增加率和容量衰减率按照附录G的规定进行测定。

附 录 A
(规范性附录)
水分的测试方法

A. 1 范围

本附录规定了超级电容器电极用多孔炭水分的测试方法。
本附录适用于超级电容器电极用多孔炭水分的测定。

A. 2 方法提要

一定质量的试样经烘干，所含水分挥发，以失去水分的质量占原试样质量的百分数表示水分的质量分数。

A. 3 仪器与设备

- A. 3.1 天平：感量 0.0001 g。
- A. 3.2 电热恒温干燥箱：0-300℃。
- A. 3.3 干燥器：内置无水氯化钙或变色硅胶。
- A. 3.4 磨口带盖称量瓶。

A. 4 试样及其制备

对所送样品用四分法取出试样。

A. 5 测定步骤

- A. 5.1 用预先烘干并恒重的带盖称量瓶，称取试样 1-2 g（精确至 0.000 1g），并使试样厚度均匀。
- A. 5.2 将装有试样的称量瓶打开盖子，置于温度调至（150 ± 5）℃的电热恒温干燥箱内，干燥 3 h。
- A. 5.3 取出称量瓶，盖上盖子，放入干燥器内，冷却至室温后称量（精确至 0.000 1 g）。
- A. 5.4 以后每干燥 30 min，再称一次，直至质量变化不大于 0.001 0g 为止，视为干燥质量。如果质量增加，应取增量前一次的质量为准。
- A. 5.5 重复上述步骤，测定第二份试样。

A. 6 测定结果的处理

A. 6.1 水分质量分数按式（A. 1）计算：

$$w(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100 \dots\dots\dots (A. 1)$$

式中：

式中：W—水分质量分数，%；

m_1 —原试样加称量瓶的质量，g；

m_2 —干燥试样加称量瓶的质量，g；

m —称量瓶的质量，g。

A. 6. 2 结果以算术平均值表示，精确至百分位。

A. 6. 3 两份试样测定结果的允许差为 0.2 %。

A. 7 试验报告

试验报告应包括以下内容：

a) 样品名称、生产批号、日期、送样单位等；

b) 测试结果、试验者姓名、审核者姓名等；

c) 在测定中观察到的异常现象。

附 录 B
(规范性附录)
pH 值的测试方法

B.1 范围

本附录规定了超级电容器电极用多孔炭pH值的测试方法。

本附录适用于超级电容器电极用多孔炭pH值的测定。

B.2 方法提要

试样在不含二氧化碳的水中煮沸，过滤，冷却后测定滤液的pH值。

B.3 试剂和材料

B.3.1 水：不含二氧化碳的水，将三级水（GB/T 6682）煮沸3-5min。

B.3.2 定性滤纸：化学分析滤纸（GB/T 1914），中速。

B.4 仪器和设备

B.4.1 天平：感量0.0001g。

B.4.2 加热板或电炉。

B.4.3 定时器或秒表。

B.4.4 pH计：精度为0.1pH。

B.4.5 量筒：100mL。

B.4.6 烧杯：200mL。

B.4.7 三角漏斗。

B.4.8 锥形烧瓶：300mL。

B.4.9 温度计：0-100℃。

B.4.10 回流冷凝管：直管式。

B.5 试样及其制备

对所送样品用四分法取出试样。

B.6 测定步骤

- B.6.1 按附录A方法测定多孔炭的水分含量，计算出相当于1g干炭的湿炭质量。
- B.6.2 称取算出的湿炭质量的试样，放入锥形烧瓶中。
- B.6.3 取煮沸过的蒸馏水100mL，加入烧瓶中与试样摇匀，装上回流冷凝器，放在加热板上。
- B.6.4 用加热板加热使水沸腾，并控制加热温度使水缓慢沸腾，保持 300 ± 10 s。
- B.6.5 停止加热，取下烧瓶，对所溶物质进行过滤，滤液冷却，补足至100mL。
- B.6.6 按GB/T 9724 化学试剂 pH 值测定通则的方法测定pH值。
- B.6.7 重复上述步骤，测定第二份试样。

B.7 测定结果的处理

pH值可直接读数或由电位单位换算。

两份试样各测定一次，允许差应小于0.7pH，计算结果以算数平均值表示，精确至百分位。

B.8 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 样品名称、生产批号、日期、送样单位等；
- b) 测试结果、试验者姓名、审核者姓名等；
- c) 在测定中观察到的异常现象。

附 录 C
(规范性附录)
振实密度的测定

C.1 范围

本附录规定了超级电容器电极用多孔炭振实密度的测试方法。
本附录适用于超级电容器电极用多孔炭振实密度的测定。

C.2 原理

将一定量的粉末装在容器中,通过振动装置振动,直至粉末的体积不再减少。粉末的质量除以振实后的体积,即得到它的振实密度。

C.3 仪器和设备

C.3.1 振实密度测定仪:振动幅度为3mm,振动频率为300次/min,计数器可调至6000次。

C.3.2 量筒:25cm³,刻度高度约为135mm,刻度间距为0.2cm³,测量精度为0.1cm³。

C.3.3 天平:测量精度为0.0001g。

C.4 试样及其制备

对所送样品用四分法选取试样。

C.5 测定步骤

C.5.1 用试管刷清洗量筒内壁,或者用溶剂冲洗,如乙醇溶液。如果使用溶剂,在使用前应彻底干燥量筒,记录量筒的质量。

C.5.2 将适量试样在(120±5)℃的温度下干燥2h。

C.5.3 取20ml筛选好的试样装入量筒。应注意使粉末的表面处于水平状态,置量筒于振实密度仪上,振动次数3000次。

C.5.4 如果振实后粉末上表面是水平的,可直接读数。如果振实后粉末的上表面不是水平的,则读出最高值和最低值,计算它们的平均值得到振实体积,精确至0.1cm³。

C.5.5 振实结束后,从振动装置上取下量筒,记录量筒的质量,精确至0.1g。

C.6 结果表示

C.6.1 振实密度的公式由公式(C.1)给出:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \dots\dots\dots (C. 1)$$

式中：

ρ ----- 振实密度， g/cm³；

m_1 ----- 量筒净重， g；

m_2 ----- 振实后量筒和样品的总重， g；

V ----- 粉末振实后的体积， V。

C. 6. 2 取三次测量结果的算术平均值为最终结果，精确至十分位。

C. 7 试验报告

试验报告应包括以下内容：

a) 样品名称、生产批号、日期、送样单位等；

b) 测试结果、试验者姓名、审核者姓名等；

c) 在测定中观察到的异常现象。

附 录 D
(规范性附录)
孔容、孔径分布及比表面积测试方法

D.1 范围

本附录规定了超级电容器电极用多孔炭孔体积、孔径分布、比表面积的测试方法。
本附录适用于超级电容器电极用多孔炭孔体积、孔径分布、比表面积的测定。

D.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

D.2.1 吸附 adsorption

吸附质分子在吸附剂表面的增稠或积聚过程。

D.2.2 平衡吸附 equilibrium adsorption

单位时间内离开吸附剂表面的分子数等于被吸附的分子数，而吸附态的分子总数始终保持不变。

D.2.3 吸附剂 adsorbent

对气体或液体具有吸附作用的物质。

D.2.4 吸附质 adsorbate

吸附系统中可被吸附剂吸附的物质。

D.2.5 平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure

达到平衡吸附时气体的压力。

D.2.6 饱和蒸气压力 saturation vapour pressure

在吸附温度下完全液化了吸附质的蒸气压力。

D.2.7 相对压力 relative pressure

在给定温度下某一物质蒸气的压力与其饱和蒸气压力的比值。

D.2.8 吸附量 adsorption value

单位体积或质量吸附剂吸附吸附质的量。

D.2.9 平衡吸附量 equilibrium adsorptive capacity

平衡吸附时一定平衡条件下的吸附容量。

D.2.10 单分子层吸附 mono layer adsorption

D.2.11 迟滞环 hysteresis loop

吸附与脱附等温线不重合而形成的回线。

D. 2. 12 脱附 desorption

物理吸附达到平衡后，平衡条件改变而使吸附质脱离吸附剂的现象，

D. 2. 13 吸附等温线 adsorption isotherm

在恒定温度下，达到平衡吸附时平衡压力或相对压力与对应的吸附量的关系曲线。

D. 2. 14 比表面积 specific surface area

单位质量吸附剂的总表面积。

D. 2. 15 总孔体积 total pore volume of pores

吸附剂中孔隙所占的体积。它是微孔、介孔、大孔的容积之和。

D. 2. 16 微孔 micropore

直径小于2nm的孔。

D. 2. 17 介孔 Mesopore

直径大于等于2nm，小于等于50nm的孔。

D. 2. 18 大孔 macropore

直径大于50nm的孔。

D. 2. 19 孔体积 pore volume of pores

孔体积是单位质量固体物质中一定孔径分布范围内的孔体积值。

D. 2. 20 孔径分布 pore size distribution

孔径分布是多孔材料的孔体积相对于孔径大小的分布。

D. 3 原理

D. 3. 1 表面脱气原理

在适宜的加热温度下，多孔炭样品通过真空的应用或干燥惰性气体的流动除去吸附污染物的过程，主要是水汽。

D. 3. 2 气体吸附原理

一切物质都是由原子组成的。气态的原子和分子可以自由地运动。相反，固态时原子由于相邻原子间的静电引力而处于固定的位置。但固体最外层（或表面）的原子比内层原子周围具有更少的相邻原子。为了弥补这种静电引力不平衡，表面原子就会吸附周围空气中的气体分子。整个固体表面吸附周围气体分子的过程称为气体吸附。

D. 3. 3 总孔体积的测定原理

ISO15901-3建议,由吸附平台处的吸附量表征总体积。总孔体积是在相对压力接近于1时吸附的蒸汽量。其假设为:此时孔内充满了液态吸附质。如果固体内无大孔存在,则等温线在 p/p_0 接近于1的范围内吸附量几乎保持水平状态,我们可以得到很好的总孔体积值。

D.3.4 吸附等温线的测定原理

对预处理的多孔炭材料,在液氮温度下吸附氮气,当吸附达到平衡时,测量平衡吸附压力和平衡吸附量,完成一个点测量后,重复上述过程,获得平衡压力由低到高直到饱和蒸汽压的各点吸附量;以吸附量为纵坐标,相对压力为横坐标作图,即得到液氮温度下的吸附等温线。继续测量解吸等温线,在相同的平衡压力下吸附过程与解吸过程中的吸附量不同,反映在等温线上,吸附和解吸线在一定的区域内构成一个环状线,该线称为迟滞环,从低压开始出现的分离点成为迟滞环起点, p/p_0 接近1.0时,解吸和吸附线闭合,该点称为迟滞环的终点。

D.3.5 减少死体积原理

真空体积法吸附仪的灵敏度取决于测试区域(死体积或自由空间)的大小,以及多少气体尚未吸附,在液氮温度(77K)下,每 cm^3 的气体分子数是室温条件下(e.g. 298K)的四倍,因此减少自由空间的体积对测试有重要意义。为了最大程度上提高灵敏度,需减少样品管的冷自由空间,因而需加入填充棒以减少冷自由体积。

D.3.6 真空体积法原理

真空体积法(静态容量法)物理吸附测量,是基于校准过的体积和压力,根据理想气体方程,利用进入样品管的总气体量和自由空间中的气体量的差值计算出吸附量。系统首先向歧管注入定量气体,此时系统压力由歧管所带压力传感器测量。平衡后样品阀打开,气体向样品扩散,此时压力由样品管处的压力传感器测量。当压力达到压力平衡后,得到等温线。

D.3.7 比表面积测定原理

采用微孔 BET 助手或者手动选择吸附等温线中符合原则的点的数值,按照BET方程,求出样品单分子层吸附量,根据吸附质分子截面积,即可计算出多孔炭样品的比表面积。选点的原则是:C值必须为正值;取点范围必须在 $n(1-p/p_0)$ 增大的范围内;单层吸附达到饱和的吸附量对应的压力要计入选点范围。BET方程如下:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

其中:W --相对压力 P/P_0 时的吸附气体的质量

W_m --是吸附质形成表面单层吸附的质量

C-- 有关第一吸附层上的吸附能

记录下以标准状态下的体积 (V_{STP}) 表示的气体吸附量以及其对应的相对压力 (P/P_0)的数据绘制出等温线。计算机程序读取等温线中的数据,并通过对变换了的数据进行最小二乘法线性回归以拟合出最佳的直线: $1/V_{STP} (P_0/P)-1$ 和 P/P_0 。图1为一典型的BET 曲线。

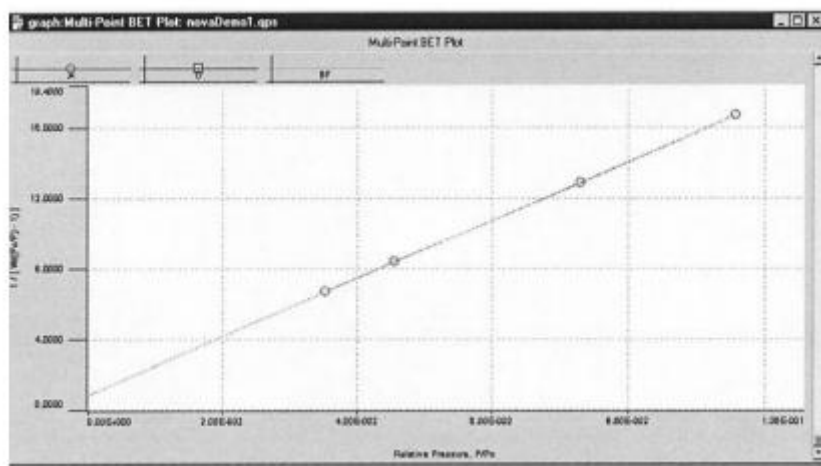


图1 典型的BET曲线

在相对压力合适的范围内，标准的多点BET 方程至少需要三个数据点。单层吸附质的质量 W_m 可从BET 直线中的斜率 S 和截距 I 中得到。从方程（D.1）中：

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

因此，联合方程（D.2）和（D.3）可以得到单层吸附质的质量 W_m 。

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad \dots\dots\dots (D.4)$$

其中：

N —阿佛加德罗常数（ 6.023×10^{23} 个分子/mol）

M — 为吸附质的分子量。

在测量表面积时，最常使用的气体为 N_2 。因为在许多固体表面，由 N_2 得出的常数 C 介于50 至250之间，不仅避免了仅在某点进行吸附，而且 N_2 也不像双原子分子气体。人们认为常数 C 受吸附质截面积的影响，由 N_2 得出的常数 C 可以从其液态性质中计算出截面积。在77K 时以六边形紧密排列的 N_2 单分子层为例，其截面积 A_{cs} 为 16.2 \AA^2 。样品的比表面积可根据总表面积 St 和样品质量 W 计算得到： $S = St / w$

D.3.8 孔径分布的测定原理

通过测试的分压和对应的各级孔的吸附量，来表征材料孔径的分布。表征的方法是，通过各级孔径的体积与对应的分压下的一个曲线图，来表征材料的孔径分布。

DFT和蒙特卡洛计算机模拟技术更加准确地提供了在狭窄孔中的流体结构。密度分布图指出，在一个楔形介孔（裂隙孔）中共存着气态流体和液态流体。共存气体（球形）和液体（方形）的密度是孔壁距离的函数，接近于孔壁的吸附层反映为多层吸附，随着与孔壁距离的增加密度减少。

NLDFT可以正确描述接近于固体孔壁的流体结构;模型孔的吸附等温线的测定是以流体-流体之间和流体-固体之间相互作用的分子间势能为基础的。

由微观方法测定吸附等温线和在多孔固体测得的实验等温线的关系GAI方程 (D.5) :

$$N(P/P_0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(P/P_0, W) f(w) dw \quad \dots\dots\dots (D.5)$$

其中: W——孔宽

f (W) ——孔径分布函数

N (P/P0) ——实验的吸附等温线数据

N (P/P0, W) ——孔宽为W 时的等温线

从GAI方程 (D.5) 中可以看出总的等温线是在孔径范围内许多独立的“个孔”等温线乘以其分布函数f (W) 积分得出的。如上所述可用密度函数理论或Monte Carlo 计算机模拟得到给定体系(吸附质/吸附剂)的一组N (P/P0 W) 等温线 (Kernels)。那么通过快速的非负的最小二乘法解出GAI 方程即可得出孔径分布。

D.4 试剂和材料

D.4.1 高性能比表面积及孔径分析仪测定装置

D.4.2 样品管 (直径9mm)

D.4.3 液氮

D.4.4 氮气 (99.99%)

D.4.5 分析天平 (感量0.0001g)

D.4.6 电热恒温干燥箱 (0℃~300℃)

D.5 测定步骤

D.5.1 称重

称量空样品管的重量。对于多孔炭样品,采用四分法取样,用药匙通过漏斗向样品管加入50mg左右的多孔炭样品,减去样品管的重量,得到多孔炭样品的重量。

D.5.2 脱气

将样品管中的样品加入脱气站进行脱气处理。通过脱气除去试样表面物理吸附的物质,主要是水汽和油。最高加热温度的设置要避免表面发生不可逆的变化。多孔炭样品的加热采用程序升温法,设置的加热温度是300℃,最高温度下的加热时长为3-10h。脱气完成后,样品管冷却至室温,称量后得到最终样品的重量。

D.5.3 吸附等温线的测定

将脱气后的样品管安装到分析站上,加入填充棒,然后在液氮温度下进行对氮气吸附等温线的测试。液氮装填体积为距杜瓦瓶口5~6cm。测量每点平衡压力和平平衡吸附量,得出吸附等温曲线。

D.6 数据分析

D.6.1 多点BET方程压力点选取

选点时,向原点弯曲的点不能参与计算比表面积,因为这些点压力过低,不足以形成单分子层,如图4所示。若得到在常规取值下线0.05 (P/P_0) 以上曲率非常明显的BET图,应删除0.3 (P/P_0) 以下明显弯曲的数据点。

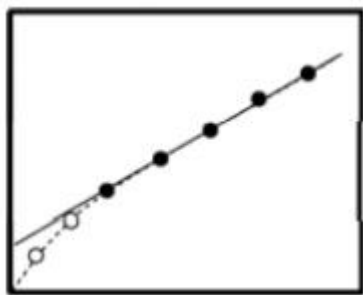


图4. 趋于原点的数据点

D.6.2 比表面积的计算

运用BET模型分析样品比表面积。C常数必须是正值,要保证r值表示的线性回归系数,优于0.9999。若r值低于0.9999,调节回归曲线上的点,删除回归直线上偏离程度大的点,直到r值优于0.9999,并且保证至少三个数据点,按照BET方法,得到多孔炭样品比表面积。

D.6.3 孔径分布及总孔体积的分析

运用DFT模型分析样品的孔径分布及总孔体积。经典的微孔分析法如DR (Dubinin-Radushkevich) 法、半经验法如HK (Horvath-Kawazoe) 法以及SF (Saito-Foley) 法都是基于不同材料建立的模型进而描述微孔填充,不能应用于介孔分析。对于多孔炭样品,微孔和介孔都存在,应采取DFT方法进行计算。对于不同的多孔炭样品,采用相应的NLDFT以及QSDFT模型,选取模型时,应在确保Fitting error值小于0.1%的条件下,选取拟合误差最小的模型。总孔体积值可以在DFT模型的数据表结果中得到。

D.7 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 样品名称、生产批号、日期、送样单位等;
- b) 测试结果、试验者姓名、审核者姓名等;
- c) 在测定中观察到的异常现象。

附 录 E
(规范性附录)
表面含氧官能团含量的测试方法

E.1 范围

本部分规定了超级电容器电极用多孔炭表面含氧官能团的测试方法。
本部分适用于超级电容器电极用多孔炭表面含氧官能团含量的测定。

E.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

E.2.1 含氧官能团

此处指羧基、内酯基、酚羟基、羰基这四类含氧官能团。

E.3 测定原理

不同强度的碱，乙醇钠 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 和碳酸氢钠 (NaHCO_3)，中和超级电容器电极用多孔炭表面不同强度的酸性含氧官能团：碳酸氢钠中和羧基，碳酸钠中和羧基和内酯基，氢氧化钠中和羧基、内酯基和酚羟基，乙醇钠中和羧基、内酯基、酚羟基和羰基。单种含氧官能团的数量分别用上述碱的中和值的差值表示。

在规定试验条件下，超级电容器电极用多孔炭表面含氧官能团的含量统一表示为每克多孔炭表面含氧官能团的物质的量 (mmol/g)。

E.4 试剂和仪器

E.4.1 试剂

E.4.1.1 本方法所用的蒸馏水为脱除 CO_2 的蒸馏水。

E.4.1.2 碳酸氢钠标准滴定溶液， $c(\text{NaHCO}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ，称取 8.4g 碳酸氢钠 (GB/T 640，分析纯)，置于烧杯中，加入蒸馏水至完全溶解后，转至 1L 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。按 GB/T 601 中 4.9.2 的规定标定，调节碳酸氢钠的浓度在 $0.1000 \text{ mol/L} \pm 0.0010 \text{ mol/L}$ 范围内。

E.4.1.3 碳酸钠标准滴定溶液， $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ，称取 5.3g 无水碳酸钠 (GB/T 639，分析纯)，加入蒸馏水至完全溶解后，转至 1L 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。按 GB/T 601 中 4.4.2 的规定标定，调节碳酸钠的浓度在 $0.1000 \text{ mol/L} \pm 0.0010 \text{ mol/L}$ 范围内。

E.4.1.4 氢氧化钠标准滴定溶液, $c(\text{NaOH})=0.1000\text{mol/L}$, 称取110g氢氧化钠(GB/T 629, 分析纯), 溶于100mL无二氧化碳的水中, 摇匀, 注入聚乙烯容器中, 密闭防置至溶液清亮。用塑料管移取5.4mL上层清液, 用无二氧化碳的水稀释至1000mL, 摇匀。按GB/T 601中4.6的规定配制和标定。

E.4.1.5 乙醇钠标准滴定溶液, $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})=0.1000\text{mol/L}$, 称取6.8g乙醇钠, 缓慢加入到一定体积的无水乙醇中, 转至1L容量瓶中, 用无水乙醇稀释至刻度, 摇匀。

E.4.1.6 盐酸(GB/T 622): 分析纯; 盐酸标准滴定溶液, $c(\text{HCl})=0.1000\text{mol/L}$ 。量取9mL盐酸(GB/T 622, 分析纯), 缓慢注入1000mL水中, 摇匀。按GB/T 601中4.2.2的规定标定, 调节盐酸的浓度在 $0.1000\text{mol/L} \pm 0.0010\text{mol/L}$ 范围内。

E.4.1.7 无水乙醇: 分析纯;

E.4.1.8 邻苯二甲酸氢钾: 基准试剂;

E.4.1.9 无水碳酸钠: 基准试剂;

E.4.1.10 酚酞指示液: 0.1%酚酞的乙醇溶液, 取0.1g酚酞, 用95%乙醇溶解至100mL。

E.4.2 仪器

E.4.2.1 分析天平, 感量0.0001g;

E.4.2.2 真空干燥箱;

E.4.2.3 干燥器, 内装无水氯化钙或变色硅胶;

E.4.2.4 具塞锥形瓶: 100mL;

E.4.2.5 数控多联磁力搅拌器或数控振荡器;

E.4.2.6 锥形瓶, 250 mL;

E.4.2.7 水浴锅, 可恒温, 室温—100℃;

E.4.2.8 抽滤装置。

E.5 测定步骤

E.5.1 样品的预处理

称取约5g的多孔炭试样放入真空干燥箱, 在105℃下抽真空干燥2h至恒重, 然后将试样放入干燥器中备用。

E.5.2 称取四份试样各0.5 g, 精确至0.0001 g, 分别放入100 mL的具塞磨口锥形瓶中, 锥形瓶编号分别为1、2、3、4。

E.5.3 按编号分别向锥形瓶中加入碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠、乙醇钠的标准滴定溶液20 mL。

E.5.4 将四个锥形瓶放在振荡器上, 密封振荡24 h。

E.5.5 将四份试样过滤至250mL锥形瓶中, 对应编号为1、2、3、4, 用蒸馏水洗涤至pH为中性, 收集所有滤液。

E.5.6 分别向4个锥形瓶中，加入50ml盐酸标准滴定溶液， $c(\text{HCl}) 0.1000\text{mol/L}$ 。

E.5.7 将1、2号锥形瓶（加入碳酸氢钠标准滴定溶液及碳酸钠标准滴定溶液的滤液）放于恒温至 80°C 的水浴锅中加热30min，以除去溶液中反应产生的 CO_2 ，冷却后再进行滴定；3、4号可直接进行滴定。

E.5.8 以0.1%的酚酞为指示剂， 0.1mol/L 氢氧化钠标液，分别滴定溶液由无色变为粉红色为终点，记录消耗碱液的体积 V 。

E.6 结果计算

各个碱标准溶液消耗的量以毫摩尔每克计算，按（4）式进行计算：

$$N_{\text{碱}} = \frac{cV + c_1V_1 - c_2V_2}{m} \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中：

$N_{\text{碱}}$ ——碱标准溶液消耗的量，单位为毫摩尔每克（ mmol/g ）；

c ——滴定过量盐酸所用氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（ mol/L ）；

V ——滴定过量盐酸所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（ mL ）；

c_1 ——加入各个碱标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（ mol/L ）；

V_1 ——加入各个碱标准滴定溶液的体积，为20mL，单位为毫升（ mL ）；

c_2 ——加入盐酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（ mol/L ）；

V_2 ——加入盐酸标准滴定溶液的体积，为50mL，单位为毫升（ mL ）；

m ——多孔炭试料的使用质量，单位为克（ g ）。

各个含氧官能团的含量以毫摩尔每克计算，按（5）-（8）式进行计算：

$$n_1 = N_1 \dots\dots\dots (\text{E.2})$$

$$n_2 = N_2 - N_1 \dots\dots\dots (\text{E.3})$$

$$n_3 = N_3 - N_2 \dots\dots\dots (\text{E.4})$$

$$n_4 = N_4 - N_3 \dots\dots\dots (\text{E.5})$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \dots\dots\dots (\text{E.6})$$

式中：

n_1 ——羧基的含量，单位为毫摩尔每克（ mmol/g ）；

n_2 ——内酯基的含量，单位为毫摩尔每克（ mmol/g ）；

n_3 ——酚羟基的含量，单位为毫摩尔每克（ mmol/g ）；

n_4 ——羰基的含量，单位为毫摩尔每克（ mmol/g ）；

n ——含氧官能团总含量，单位为毫摩尔每克（ mmol/g ）。

E.7 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 样品名称、生产批号、日期、送样单位等；
- b) 测试结果、试验者姓名、审核者姓名等；
- c) 在测定中观察到的异常现象。

附 录 F

(规范性附录)

灰分的测试方法

F.1 范围

本标准规定了超级电容器电极用多孔炭灰分测定的测试方法。
本标准适用于超级电容器电极用多孔炭灰分测定，也适用于其他多孔炭灰分的测定。

F.2 方法提要

一定质量的试样经灼烧，所得残渣占原试样的质量分数即为灰分含量。

F.3 仪器和设备

- F.3.1 天平：感量0.000 1 g。
- F.3.2 电热恒温干燥箱：0℃-300℃。
- F.3.3 干燥器：内置无水氯化钙或变色硅胶。
- F.3.4 坩埚：瓷质，50mL。
- F.3.5 马弗炉：带有调温装置，能保持800℃±10℃，并附有热电偶和温度指示仪表。

F.4 试样及其制备

- F.4.1 用四分法取5-10g试样。
- F.4.2 将试样置于150℃±5℃电热恒温干燥箱内，干燥2h，放入干燥器中，冷却至室温备用。

F.5 测定步骤

- F.5.1 将坩埚置于马弗炉中，在800℃±20℃下灼烧约1 h，取出后放入干燥器内，冷却至室温称量（精确至0.0001 g），重复灼烧直至恒重。
- F.5.2 在预先已恒重的坩埚内，称取2-3 g试料（精确至0.0001 g），均匀的分布在坩埚中。

F.5.3 将坩埚放在300℃马弗炉中，关闭炉门，打开通风口（如没有通风口可将炉门留有15mm左右的缝隙），在不少于60min的时间内将炉内温度缓缓升至800℃，并在此温度下灼烧不少于3h。

F.5.4 取出坩埚，放在石棉板上，在空气中冷却5～10 min，再放入干燥器内，冷却至室温，称重。

F.5.5 恒重检查：之后每灼烧不少于30 min，直至两次称量误差小于0.0010 g为止，计算时取最小数据。

F.6 测定结果的计算

F.6.1 灰分以质量分数 w 计，数值以%表示，按式（F.1）计算：

$$w(\%) = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中： m_1 —灼烧前试料及灰皿的质量和，g；

m_2 —灼烧后试料及灰皿的质量和，g；

m —灰皿的质量，g。

F.6.2 每个样品做两份试料的平行测定，结果以算术平均值表示，精确至百分位。

F.6.3 两份试样测定结果的允许差为0.05%；

F.7 试验报告

试验报告应包括以下内容：

a) 样品名称、生产批号、日期、送样单位等；

b) 测试结果、试验者姓名、审核者姓名等；

c) 在测定中观察到的异常现象。

附 录 G

（规范性附录）

初始比容量、内阻增加率和容量衰减率的测试方法

G.1 范围

本标准规定了超级电容器电极用多孔炭初始比容量、内阻、容量衰减率的测试方法。

本标准适用于超级电容器电极用多孔炭初始比容量、内阻、容量衰减率的测定。

G.2 方法提要

采用超级电容器电极用多孔炭作为电极活性物质，组装成双电层超级电容器（以下简称“电容器”），采用恒流充放电的方法（使处于特定充放电状态下的被测电极材料在恒电流条件下充放电，同时考察其电位随时间的变化，进而研究电极材料的性能），计算电容器的容量。以超级电容器电极用多孔炭的质量和体积为基准，换算得出超级电容器电极用多孔炭的初始质量比电容和初始体积比电容，经过化成实验后测定其内阻，再经过高温加速实验，测定其容量衰减率。

G.3 电容器组装

G.3.1 制浆

将多孔炭、炭黑、羧甲基纤维素钠（CMC）、丁苯橡胶（SBR）按固体含量比82：13：2：3进行混合，以去离子水为溶剂，充分搅拌，形成均匀分散的浆料。

G.3.2 涂布

将浆料均匀涂覆在腐蚀铝箔（20 μm厚）上，形成单面涂布电极，电极总厚度控制在110~113 μm。

G.3.3 辊压

将单面涂布电极进行热辊压，辊压后电极的厚度控制在100 - 104 μm。

G.3.4 裁切

将辊压后的电极裁切成16 mm宽幅。隔膜裁切成19 mm宽幅。

G.3.5 卷绕

将裁切好的电极和隔膜卷绕成直径约14 mm的芯包。

其中负极长度为500 mm，正极长度大于负极，控制在500 - 550 mm。

G.3.6 干燥

将卷绕好的芯包在真空烘箱中进行充分干燥，干燥温度为160℃，干燥时间为10h。

G.3.7 组装

将干燥好的芯包在手套箱中或者干燥房中进行插胶塞和含浸电解液，最终置于铝壳中进行束腰封口。

G.4 试验条件

除另有规定外，本标准中测量和试验用标准大气条件应符合下列规定：

G.4.1 温度：25±5℃；

G.4.2 相对湿度：25%~75% ；

G.4.3 气压：86kPa~106kPa。

G.5 仪器和设备

仪器和检验设备应符合下列规定：

G.5.1 测量直流电压的仪表准确度不低于0.05%；

G.5.2 测量电流的仪表准确度应不低于0.1%；

G.5.3 测量温度用的仪表应具有适当的量程，其分度值不应大于0.1℃，标定准确度不低于0.5℃；

G.5.4 计时器按时、分、秒分度，准确度为±0.01%；

G.5.5 测量尺寸的量具分度不大于0.1 mm；

G.5.6 称量质量的衡器的准确度为±0.01% 以上。

G.6 测试步骤

G.6.1 设定恒流充放电的电流值为1*C mA、恒压时间为30min、循环数为9个。测量第9个循环电容器端电压从 U_1 下降到 U_2 对应的时间 t_1 和 t_2 。

G.6.2 初始内阻及容量测量

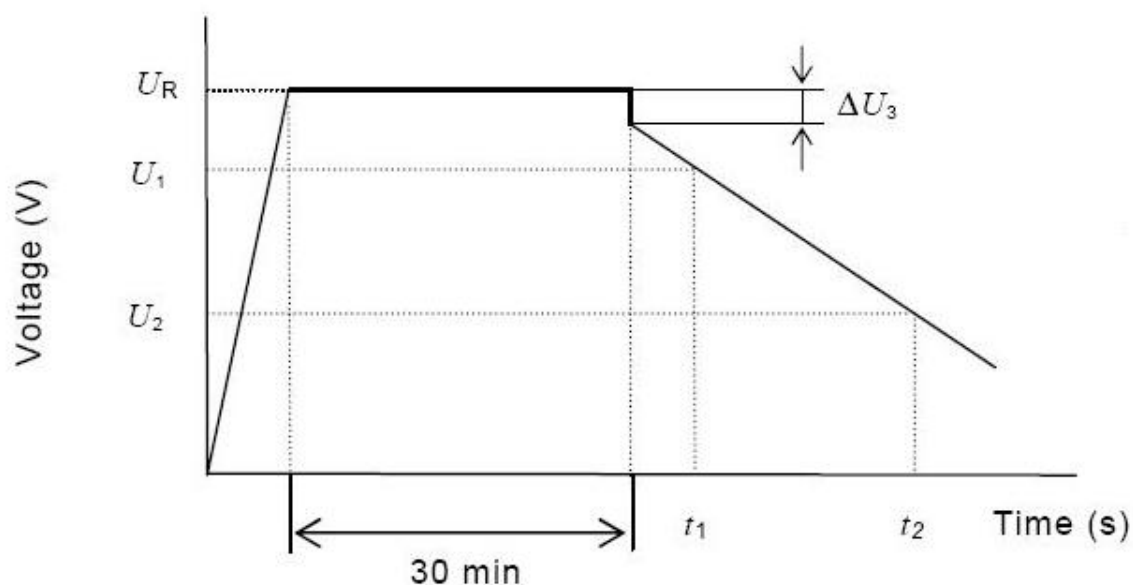
将组装好的电容器静置24h，在标准测试环境下采用容量测试仪测试容量(C_1)及直流内阻(R_{DC1})。

G.6.3 容量衰减率及内阻增加率

初始值测试结束后，将电容器单体置于85℃恒温鼓风烘箱中，在2.85V电压下恒压充电36h小时

后，再放电至 0V，并短路 24h，在标准测试环境下采用容量测试仪测试容量(C_2)及直流内阻 (R_{DC2})。

G.7 结果计算



图G.1电容器的充放电曲线

G.7.1 测量电容器两端电压从 U_1 到 U_2 的时间 t_1 和 t_2 ，如图G.1所示，根据式(G.1-G.6)计算超级电容器电极用多孔炭的初始质量比电容和初始体积比电容：

$$C = \frac{I * (t_2 - t_1)}{(U_1 - U_2)} \dots\dots\dots (G.1)$$

$$C_m = \frac{C_1}{m} \dots\dots\dots (G.2)$$

$$C_v = \frac{C_1}{v} \dots\dots\dots (G.3)$$

$$R_{DC} = \frac{\Delta U_3}{I} \dots\dots\dots (G.4)$$

$$\text{容量衰减率} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{G. 5})$$

$$\text{内阻增加率} = \frac{R_{DC2} - R_{DC1}}{R_{DC1}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{G. 6})$$

- 式中：
- C₁-----超级电容器的初始电容量,F；
 - C₂-----超级电容器加速 36h 后电容量 F；
 - C_m-----超级电容器电极用多孔炭的初始体积比电容,F/g；
 - C_v-----超级电容器电极用多孔炭 36h 后后的体积比电容,F/cm³；
 - R_{DC1}-----电容器初始直流内阻， m Ω ；
 - R_{DC2}-----电容器 36h 直流内阻， m Ω ；
 - U₁-----额定电压的 90%；
 - U₂-----额定电压的 70%；
 - U_R-----额定电压，恒流/恒压源的直流电压；
 - t₁-----恒流放电至电压达到 U₁ 的时间， s；
 - t₂-----恒流放电至电压达到 U₂ 的时间， s；
 - v-----超级电容单体中负极极片涂层体积。；
 - m-----超级电容单体中负极极片中多孔炭的质量。

- G. 7. 2 平行测定20组，取其平均值作为最后测试数据。
- G. 7. 3 平行测定结果的允许差为2%。