中国科学: 技术科学 2014 年 第 44 卷 第 11 期: 1197 ~ 1201
论 文 www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

双电层电容器电极平衡技术的研究

阮殿波[①②*], 王成扬[①*], 杨斌[②], 傅冠生[②]

① 天津大学化工学院, 天津 300072;
② 宁波南车新能源科技有限公司, 宁波 315112
* E-mail: dbruan@csrcap.com; cywang@tju.edu.cn

收稿日期: 2014-06-16; 接受日期: 2014-08-22

摘要 以复合型活性炭为原料, 通过拌浆、涂布、干燥及老化检测等工艺制备出正负电极厚度不同的方形双电层电容器, 通过加速循环寿命测试分析了不同电极厚度双电层电容器体积比电容与内阻等方面的变化. 结果表明: 长时间的加速循环寿命测试会导致电容器隔膜变黄、变黑; 当正极厚度大于负极时, 双电层电容器具有更加稳定的电化学性能和更小的膨胀率. 此外, 在电容器负极厚度一定、电极平衡系数为 0.20 时, 双电层电容器的综合性能最佳.

关键词
双电层电容器
电极厚度
容量
内阻
电极平衡系数

1 引言

双电层电容器因具有功率密度高(＞5 kW/kg), 循环寿命长(＞100 万次)及工作温度范围宽(–40~70℃)等优异的特性而受到广泛的关注[1~4]. 基于双电层理论进行储能的双电层电容器是目前研究与应用范围最为广泛的一种超级电容器[5,6], 其所用电极材料主要为具有稳定理化性能和相对低生产成本的活性炭[7]. 虽然人们对活性炭电极材料进行了大量的研究, 但研究主要集中于正负电极材料与电极厚度完全相同时, 不同孔道结构、不同比表面积以及不同表面官能团含量等多孔活性炭的研究[8,9], 而对正负电极厚度不同的研究相对较小. 为此, 笔者从双电层电容器单体的循环稳定性出发, 系统研究了不同正负极厚度对电容器比电容、电阻等性能影响, 旨在为进一步提高双电层电容器的综合性能提供有益的理论依据.

2 实验

2.1 实验原料与设备

实验原料: 复合型活性炭为盐城纳新天地新材料科技有限公司生产的石墨烯/活性炭复合材料, 比表面积为 1666 m^2/g, 平均孔径为 2.2 nm, 命名为 AC-2%G; 隔膜为日本 NKK 公司生产的 TF48-40 型纤维素纸; 铝箔为韩国 KJCC 公司生产的 30 μm 型腐蚀铝箔; 电解液为深圳新宙邦科技股份有限公司生产的 1 mol/L $TEABP_4$/AN; 外壳为 56 mm×60 mm×160 mm 铝制壳体.

主要设备: 邵阳市达力电源实业有限公司生产的 10 L 拌浆机; 500 mm 双面间歇式涂布机以及 D400 油压对辊机; 西北机器厂生产的 500 mm 分切机; 日本松下生产的全自动焊接机器人; 深圳永兴业生产的六工位手套箱; 美国 Arbin 仪器公司生产的 BT2000 测试设备.

引用格式: 阮殿波, 王成扬, 杨斌, 等. 双电层电容器电极平衡技术的研究. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1197–1201
Ruan D B, Wang C Y, Yang B, et al. Study on the electrode's balance for electrochemical double-layer capacitor (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1197–1201, doi: 10.1360/N092014-00129

2.2 电极制备与电容器组装

将导电剂(导电炭黑, Super P)、分散剂(羟甲基纤维素钠, CMC)、复合型活性炭(AC-2%G)以及黏结剂(丁苯橡胶, SBR)按照质量比为 5∶3∶89∶3 依次加入拌浆机中, 搅拌一定时间后获得涂布用电极浆料. 控制涂布挡板间距调节电极厚度. 而后, 将所制电极浆料均匀涂布在 30 μm 的腐蚀铝箔两面, 控制两面的涂覆厚度相同. 最后, 将上述极片进行干燥与碾压, 获得组装用电极.

将所制电极分切至合适尺寸后与 TF48-40 型纤维素隔膜按照“Z”型方式叠片成方形电芯. 然后, 将由多块极片组成的电芯装入 56 mm×60 mm×160 mm 的方形铝制壳体中, 经真空干燥、面盖组装、注液、氩弧焊接、清洗测漏以及老化检测后, 得到方形超级电容器单体, 电容器电芯及外壳如图 1 所示.

2.3 电容器性能表征

2.3.1 体积比电容与内阻

使用 BT2000/164787-T 型充放电测试仪对方形电容器进行体积比电容与内阻的测定.

用 100 A 的电流将电容器充电至 2.7 V 后, 以同样的电流将电容器放电至 0.2 V 以下, 然后计算出电容器的体积比电容与内阻.

体积比电容与内阻的计算公式如下:

$$C = \Delta Q/(\Delta U \cdot V_0) = I\Delta t/\Delta U V_0, \tag{1}$$

式中, C 为电容器的体积比电容(F/cm^3); I 为恒流充放电电流(A); ΔU 为放电过程中的电压差(V); Δt 为放电电压差过程对应的放电时间差; V_0 为整个电容器的体积(cm^3). 为了方便比较, 取电压差 2~1 V, 放电时间差取此区间对应的时间差.

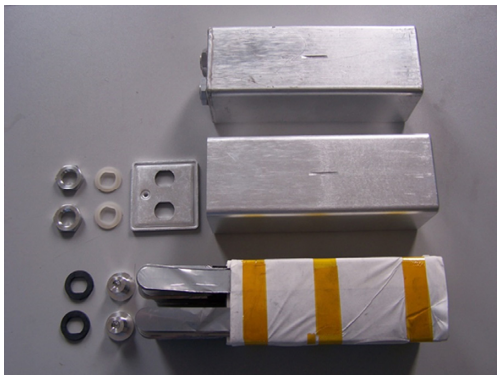

图 1 (网络版彩图)双电层电容器单体的电芯与外壳

$$R = \Delta U_1/2I, \tag{2}$$

式中, R 为直流电阻(Ω), ΔU_1 为放电开始 10 ms 后电容器的电压降.

2.3.2 高温加速寿命特性

双电层电容器具有超长的循环使用寿命, 受制于检测时间的限制, 通常采用高温加速寿命特性检测[10,11].

测试步骤: 于电容器加载电压至 2.7 V 后, 升温至 65℃, 每隔 168 h 取下单体, 对其进行体积比电容与内阻的测定, 直至 1008 h 为止. 而后, 通过(3)式(已修订的松下公司经验公式)计算电容器在一定温度 θ 和一定电压 V 下的使用寿命值 $T(\theta, V)$, 例如 70℃, 1000 h 的产品寿命就相当于 10℃, 额定电压下 7.3 年的寿命.

$$T(\theta, V) = 5000 \times 2^{(70-\theta)/10} \times 1.5^{(2.7-V)/10}. \tag{3}$$

由于电容器在长期加速寿命测试过程中电极材料会发生一定的形变, 测试中采用千分尺对方形电容器每隔 168 h 进行长度与宽度方向上的测定, 进而判断电极材料的形变情况.

3 结果与讨论

3.1 不同正负电极厚度比对电容器体积比电容与内阻的影响

一般来说, 超级电容器的电极厚度是对称的[12], 实际上由于电解液中正负离子的存在, 设计时要考虑其腐蚀性[13]. 鉴于电位越高腐蚀性越强, 因此正极材料须耐强腐蚀. 为了考察不同正负极厚度比对电容器体积比电容与内阻的影响, 实验中采用正负电极厚度分别为 240 μm/200 μm, 200 μm/200 μm, 200 μm/240 μm 的不同电极进行高温加速循环寿命测试, 测试结果如图 1 所示.

从图 2 可以看出, 当正极厚度大于负极厚度时, 电容器的体积比电容与内阻的稳定性更高. 其原因可能是由于电容器充电至额定电压后, 正负电极所处的电极电势不同[14], 即正极的电势远高于负极, 此时处于极化状态下的正极材料, 对应于电解液中具有极强腐蚀性的阴离子 BF_4^-, 亦即在高电势条件下 BF_4^-会不断地腐蚀正极材料, 特别是长时间的腐蚀会

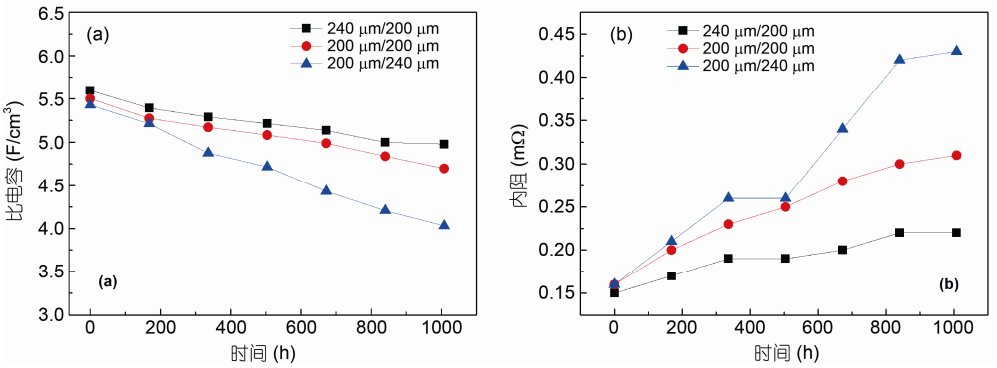

图 2　(网络版彩图)不同电极厚度比时电容器体积比电容(a)与内阻(b)随测试时间的变化曲线

造成正极如“虫子啃食苹果”的效果(图 3(a)和(b)), 导致电容器的体积比电容值下降, 内阻增大. 但当正极厚度大于负极时, 在同样额定电压条件下, 正极极片上每点活性物质所承受的电压则小于正负电极厚度相同时的正极极片所承受的电压值, 从而使得正极材料的“腐蚀”效果减缓, 电容器产品的电化学性能更加稳定. 此外, 发现长时间加速老化测试后正极一侧的隔膜纸也会变黄、变黑, 影响产品的电化学性能.

3.2　不同正负电极厚度比对电容器尺寸的影响

长期处于高电极电势条件下的炭电极会与电解液发生反应, 产生大量的 CO, H_2 及 CO_2 等气体分子, 导致电容器在长和宽方向上发生膨胀现象[15].

在高温 65℃, 额定电压 2.7 V 的条件下, 不同正负电极厚度比的电容器在长度与宽度方向上随时间的变化曲线如图 4 所示. 由图 4 可以发现, 当正极厚度大于负极厚度时, 电容器在长与宽方向上的膨胀率均最小. 在高温 65℃, 额定电压 2.7 V 的条件下, 稳定 1008 h 后, 正负极电极厚度为 240 μm/200 μm 时, 电容器在长与宽方向上的膨胀比仅为 1.83%, 3.33%, 而正负极厚度为 200 μm/240 μm 电容器相应的膨胀比则分别达到了 13.58%, 15.58%. 产生这一现象的原因可能是由于正极厚度偏薄时, 电容器容量储存大小由正极决定, 而此时由于 BF_4^-的离子直径(约为 0.458 nm)小于 TEA^+的直径(约为 0.686 nm)[16], 使得负极的有效利用率高于正负极厚度相同的利用率; 为了平衡两极之间的电荷, 此时的正极材料利用率也会相对较高, 进而引起正极活性炭与电解液的反应加速, 导致电容器的产气量增多, 造成电容器在长、宽方向的膨胀率增大.

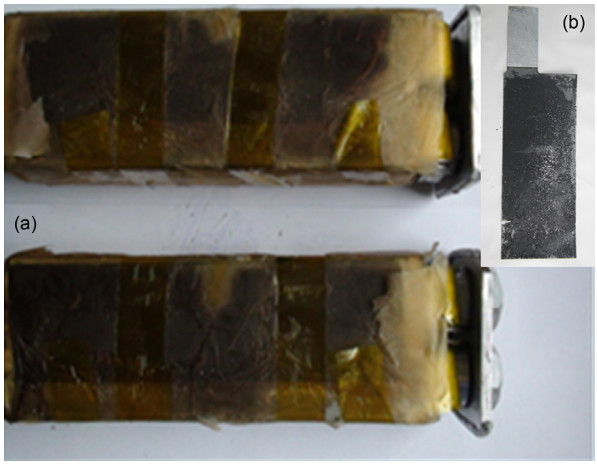

图 3　(网络版彩图)加速寿命测试后电容器的电芯(a)与正极片(b)形貌图

3.3　电极平衡系数与电容器体积比电容与内阻的关系

由图 2 可知, 当电容器正极厚度高于负极时, 电容器的体积比电容和内阻表现出更好的稳定性. 为了获得电容器体积比电容与内阻等综合性能最佳的正负电极厚度比, 在负极厚度确定后, 正极厚度的选择非常重要. 特此引入电极平衡系数的概念, 以便于最佳正极厚度选取.

电极平衡系数定义: 正负电极厚度差与负极厚度的比值.

电极平衡系数的计算公式

$$r=(\delta_{正极}-\delta_{负极})/\delta_{负极}, \tag{4}$$

式中, r 为电极平衡系数, $\delta_{正极}$为正极厚度, $\delta_{负极}$为负极厚度.

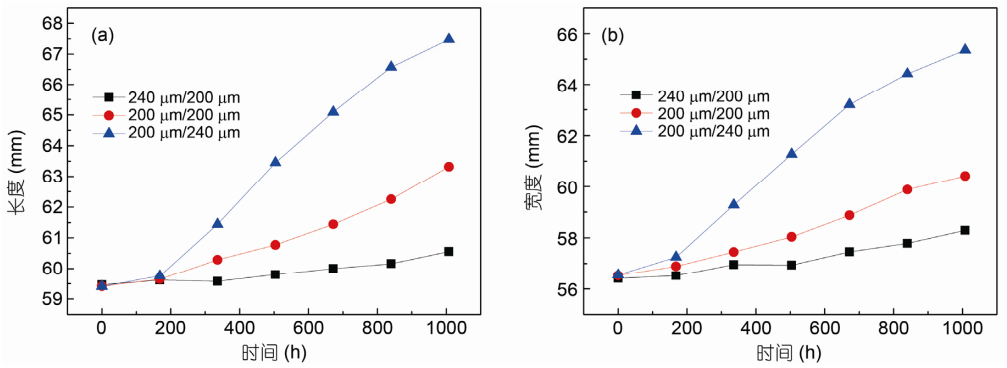

图 4　(网络版彩图)不同正负电极厚度比的电容器在长度与宽度方向上随时间的变化曲线

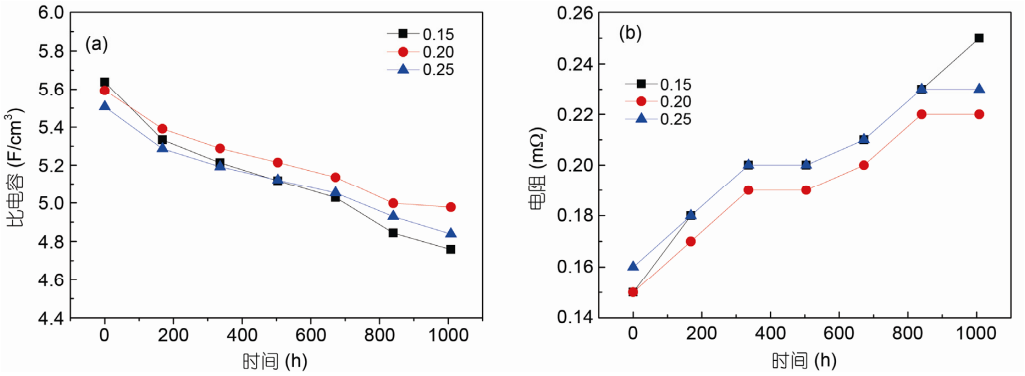

图 5　(网络版彩图)不同电极平衡系数的电容器体积比电容(a)与内阻(b)随加速循环寿命测试时间的变化曲线

当正负电极厚度分别为 230 μm/200 μm, 240 μm/200 μm 和 250 μm/200 μm 时, 由(4)式求得各自相应的电极平衡系数分别为 0.15, 0.20, 0.25.

不同电极平衡系数的电容器体积比电容与内阻随加速循环寿命测试时间的变化曲线, 如图 5 所示. 从图 5(a)可以看出, 电极平衡系数为 0.15 的电容器, 初始比电容值最大; 而电极平衡系数为 0.25 的电容器, 初始比电容值最小. 这因为当电容器壳体容积一定时, 较薄的正极可以增加电容器的整体电极对数所致. 由图 5(b)可知, 在电极平衡系数为 0.25 时, 电容器的初始内阻值最大, 这主要是由于电极厚度的增加可使电子和离子的运动距离增长, 亦即组成等效串联电阻的电子阻抗和离子阻抗同时增加, 进而引起电容器的内阻值增大. 关联图 5(a)和(b)还可发现: 电极平衡系数为 0.20 和 0.25 时, 电容器的体积比电容与内阻变化情况类似; 而平衡系数为 0.15 的电容器变化最大. 由此可以认为, 在负极厚度为 200 μm 时, 电极平衡系数为 0.20 的电容器综合性能最优.

4　结论

1) 当正极厚度大于负极厚度时, 电容器的容量与内阻的稳定性更高. 在正负极厚度分别为 240 μm/200 μm 时, 电容器具有最佳的循环稳定性和较小的膨胀率.

2) 长时间的高温加速循环会导致电容器隔膜的变黄、变黑, 同时正极呈现出如“虫子啃食苹果”的刻蚀痕迹.

3) 在电容器负极厚度为 200 μm 时, 电极平衡系数为 0.20 的电容器具有最佳的综合性能.

参考文献

1 Choi N S, Chen Z H, Bruce P G, et al. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 9994–10024

2 Shukla A K, Banerjee A, Ravikumar M K. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. Electrochimica Acta, 2012, 84: 165–173

3 Brandt A, Balducci A. Theoretical and practical energy limitations of organic and ionic liquid-based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors. J Power Sources, 2014, 250: 343–351

4 Wu Z, Huang X L, Wang Z L, et al. Electrostatic induced stretch growth of homogeneous β-$Ni(OH)_2$ on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors. Sci Rep, 2014, 4, doi: 10.1038/srep03669

5 Yan J, Wang Q, Fan Z J, et al. Recent Advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. Adv Energy Mater, 2014, 4, doi: 10.1002/aenm.201300816

6 Wang Y G, Xia Y Y. Recent progress in supercapacitors: From materials design to system construction. Adv Mater, 2013, 25: 5336–5342

7 Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors. J Power Sources, 2006, 157: 11–27

8 Xia Y N, Yang P D, Sun Y G. One-dimensional nanostructure: synthesis, characterization, and application. Adv Mater, 2003, 15: 353–389

9 Jiang H, Lee P S, Li C Z. 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors. Energy Environ Sci, 2013, 6: 41–53

10 阮殿波, 王成扬, 王晓峰, 等. 超高功率型双电层电容器的研制. 电池工业, 2011, 16: 195–199

11 阮殿波, 王成扬, 聂加发. 动力型超级电容器应用研发. 电力机车与城轨车辆, 2012, 35: 16–20

12 Simon P, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon–electrolyte systems. Accounts Chem Res, 2013, 46: 1094–1103

13 Kurzweil P, Chwistek M. Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. J Power Sources, 2008, 176: 555–567

14 Risa M, Yukinori H, Masako I. Development of high-power lithium-ion capacitor. NEC Tech J, 2010, 5: 52–56

15 Aida T, Yamada K, Morita M. An advanced hybrid electrochemical capacitor that uses a wide potential range at the positive electrode. Electrochem Solid St, 2006, 9: A534–A536

16 Inagaki M, Konno H, Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors. J Power Sources, 2010, 195: 7880–7903

Study on the electrode's balance for electrochemical double-layer capacitor

RUAN DianBo[1,2], WANG ChengYang[1], YANG Bin[2] & FU GuanSheng[2]

[1] *School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*
[2] *Ningbo CSR New Energy Technology Co Ltd., Ningbo 315112, China*

Cube-electrochemical double-layer capacitors with different electrode thickness have been prepared from composite activated carbons via slurry, vacuum dring, aging formation and so on. After accelerated cycle-lifetime's testing, we comprehensively analyzed the changes in specific capacitance and internal resistance. The result shows that after been accelerated cycling test for a long time, the separator became yellow and black, what's more, when the positive thickness was over negative side, the EDLC would embrace a more stable and much little expansion rate. Furthermore, if the negative side was fixed and the electrode balance coefficient is 0.2, the EDLC would exhibit an optimal performance.

electrochemical double-layer capacitor, electrode thickness, capacitance, internal resistance, coefficient of electrode balance

doi: 10.1360/N092014-00129