

# 活性炭纤维电极超级电容器的研制

阮殿波<sup>1,2,3</sup>, 王成扬<sup>2</sup>, 王晓峰<sup>3</sup>

(1.北京集星联合电子科技有限公司, 北京102628; 2.天津大学化工学院, 天津300072; 3.清华大学精密仪器与机械学系, 北京100084)

**摘要:**对粘胶纤维布进行碳化、活化及喷涂铝工艺处理, 制备活性炭纤维电极, 并组装了超级电容器。直流放电、温度环境特性和循环性能测试结果表明, 该电容器的峰值比功率为7.23kW/kg, 比能量为4.22Wh/kg, 直流内阻仅为0.16mΩ, 低温-40℃时的内阻为1.2mΩ, 在-40~70℃的电容变化率小于24%, 具有良好的高低温工作特性。高温加速寿命1008h测试后, 电容衰减10%, 内阻升高60%; 以25A的电流在2.70~1.35V循环50000次, 电容衰减10%, 内阻增加30%。

研制性能优良的活性炭电极材料是提高超级电容器性能的关键因素。活性炭纤维(ACF)为柔性的材料, 制作的超级电容器极板工艺可操作性强, ACF特殊的纳米孔径微观结构, 可保证超级电容器具有更好的性能。

## 活性炭

纤维布是一种传统

的环保吸附性材料, 但目前市场上成

熟技术的ACF材料的比表面积一般在1300m<sup>2</sup>

/g左右, C元素含量一般低于90%, P、O元素含量高, 导电性差, 从而影响超级电容器的性能指标与寿命, 不适合作为商用超级电容器的电极材料。本文作者拟对粘胶纤维布进行优化的碳化、活化与喷涂铝工艺处理, 以求制备C元素含量高, P、O元素含量低的高性能ACF电极, 并试图通过喷涂铝的工艺来降低超级电容器的内阻。

## 1实验

### 1.1ACF材料的制备

用EJK409-30纤维纺纱机(上海产)将粘胶纤维(丹东产, 99%)纺成直径为300Lm线, 再在GA747剑杆织布机(广东产)上织成幅宽2m、面密度490g/m<sup>2</sup>的粘胶纤维布。

将粘胶纤维布在5%磷酸氢铵(北京产, CP)中浸泡24h, 再用HZH2200蒸汽烘干炉(江苏产)烘干。烘干后的原料用SPS-L低温预氧化炉(北京产)在300℃时进行预氧化处理, 速度为4m/min。预氧化后的原料在SPS-H高温碳化、活化炉(北京产)上进行碳化、活化处理, 速度为2m/min, 入口、出口温度分别为500℃、900℃, 温度呈阶梯状提高。在碳化、活化过程中, 采用水蒸气保护, 防止材

料氧化。活化后的ACF材料, 面密度约为140g/m<sup>2</sup>

。用ZPG-400B电弧喷涂机(上海产)在电弧作用下将纯铝丝融化, 利用高速压缩空气将熔化的铝均匀喷涂约0.3mm厚在ACF的表面。

### 1.2电容器的组装

将喷涂铝的ACF裁切为229cm × 14cm的电极。将20Lm厚的铝箔(河北产, 93%)裁切为229cm × 14cm作为集流体, 并在其上点焊10对0.1mm厚、10mm宽的铝箔引流条。在30Lm厚的纤维素纸隔膜(TF-4030, 日本产)两侧放置ACF, 附着的铝层朝外, 在ACF两端最外侧放置铝箔集流体并反复折叠, 形成尺寸为53mm × 57mm × 145mm的内芯。将内芯整形后装入铝制外壳(浙江产, 牌号为1050)中, 正、负引流条焊接到铝制引出端子上, 在端子上套上弹性橡胶密封圈(河北产), 并紧固到铝制上盖的上面, 最后用氩弧焊将上盖和外壳密封焊接, 形成未注液的电容器。未注液的电容器在120℃下真空(真空度为100Pa, 下同)干燥6d, 再在手套箱中真空注入240ml电解液1mol/LTEA-BF<sub>4</sub>/AN(苏州产, 99.9%), 最后在注液孔处拧紧注液密封螺丝。

实验用电容器的基本设计参数为: 额定电压217V, 额定电容2400F, 直流内阻小于1mΩ, 质量600g, 尺寸56mm × 60mm × 160mm。

### 1.3性能测试

用Sorptmatic- 比表面积测试仪(意大利产)对ACF材料进行分析; 用JSM-6390扫描电镜(日本产)分析ACF的元素含量

和形貌。

用BT2000/164787-T恒流电化学充放电测试仪(美国产)对电容器进行直流充放电实验(电流 $I$ 为100A,电压为0~217V),测量电容器的电容 $C$ 和直流内阻 $R$ ,并计算比能量、比功率。相关公式见式(1)-(4)。

$$C = \Delta Q / \Delta U = I \cdot \Delta t / \Delta U \quad (1)$$

$$R = \Delta U_1 / (2I) \quad (2)$$

$$\text{比能量} = (C \cdot U^2 / 2) / (3600 / m) \quad (3)$$

$$\text{比功率} = (U^2 / 4R) / m \quad (4)$$

式(1) - (4)中:  $\Delta Q$  为电量差;  $\Delta U$  为放电过程的电压差;  $\Delta t$  为  $\Delta U$  对应的时间差;  $\Delta U_1$  为放电开始 10 ms 后的电压降;  $U$  为电容器的额定电压;  $m$  为电容器的质量。

用JD(J)S-100高低温环境试验箱(北京产)和充放电测试仪对电容器进行高低温性能测试。从-40e开始,每提高10e为一个温度点,测量电容器的电容和直流内阻,一直测试到70e。测试电流为100A,电压为0~2170V。

在DYG-100鼓风干燥箱(湖南产)中进行高温加速寿命测试。电容器在不同温度下的循环寿命差别很大,一般温度越低,寿命越长。在高温70e时的寿命衰减是最大值,为此,可在70e下进行加载额定电压的加速寿命实验,时间为1008h:电容器在额定电压下保持浮充状态,升温到70e,每168h测量电容器的电容和直流内阻,最后分析变化情况。

可用松下公司经验公式(5)计算电容器在某一温度下的使用寿命,在温度 $H$ 时,经过时间 $tH$ ,电容器电容和直流内阻的变化值等同于高温70e、1008h时的变化值。

$$t_{\theta} = 1008 \times 2^{(70 - \theta) / 10} \quad (5)$$

如  $\theta = 10$  °C 时,计算的寿命为 64 512 h,约 7.36 a。

以 25 A 的电流将电容器充电至额定电压 270 V,然后以 25 A 恒流放电至 1.35 V,再恒压保持 5 s。上述步骤为一个完整的充放电循环。循环寿命实验为不断重复上述循环,每5000次为1组,测试10组,共计50000次。结束后,以100 A 的电流在 0~270 V 测试电容器的电容和直流内阻。

## 2结果与讨论

### 2.1电极材料的分析

经测试,制备的ACF的BET比表面积达1690m<sup>2</sup>/g,平均孔径为1.35nm,总孔容积为0.8346cm<sup>3</sup>/g,微孔容积为0.6589cm<sup>3</sup>/g。

制备的ACF中,C、P及O元素的含量分别为95.49%、3.86%和0.65%。C的含量大于95%,P和O的含量很少,说明电极的纯度高。

制备的ACF以及喷涂铝后的SEM图如图1所示。

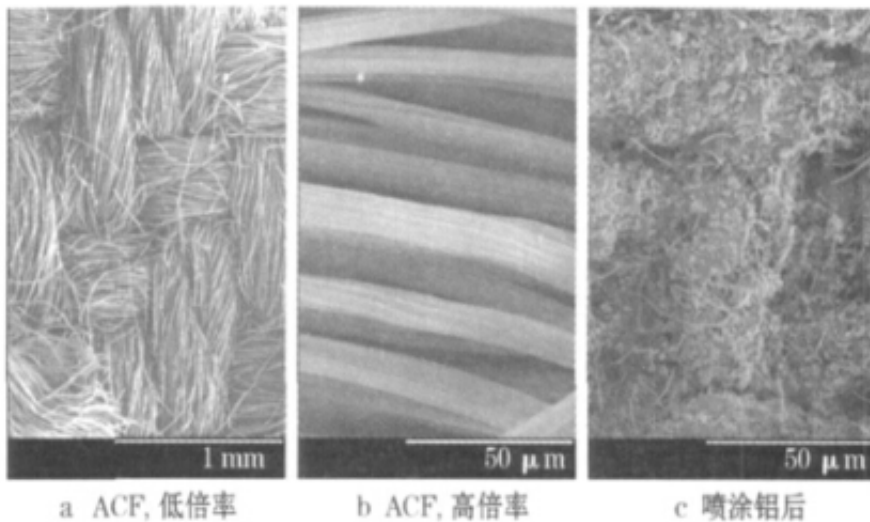


图1 制备的ACF以及喷涂铝后的SEM图

Fig. 1 SEM photographs of the prepared ACF and the ACF sprayed with Al

从图1a可看出，多根粘胶纤维经纺线和织布工序，再经过碳化、活化后的形貌，每根线由多根纤维拧接缠绕组成，多根线编制成布；从图1b可清晰地看到单根ACF丝。

从图1c可看出，熔融的铝均匀覆盖ACF的一侧，虽然会堵住部分ACF上的孔洞，但铝的存在极大地增强了电极的导电性，降低了电容器的直流内阻。

## 2.2 电容器的恒流充放电特性

制备的电容器的首次充放电曲线见图2。

从图2可知，电容器的充放电曲线近似于对称三角形分布；充放电曲线均近似于直线，表明电极反应的可逆性很好。

在充放电流为100A时，电容器的实测电容为2500F，直流内阻仅为0.16mΩ，比能量为4.22Wh/kg，峰值比功率为7.23kW/kg。

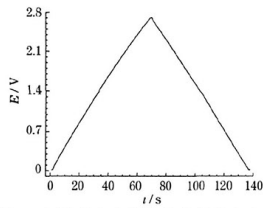


图2 制备的电容器的首次充放电曲线

Fig. 2 Initial charge-discharge curves of prepared capacitor

### 2.3 超级电容器的温度和高温加速寿命特性

制备的电容器电容和直流内阻随温度的变化见图3a;在额定电压、高温70℃下1008h储存过程中电容和直流内阻的变化见图3b。

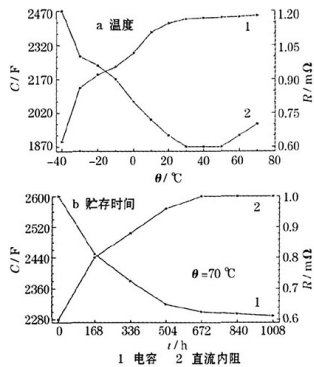


图3 制备的电容器电容和直流内阻随温度和贮存时间的变化

Fig. 3 Change of capacitance and DC internal resistance with temperature and storage time of prepared capacitor

从图3a可知,电容随着温度的升高逐步提高,在-40℃时,电容比常温时衰减24%,在高温70℃时,电容变化不大。直流内阻在低温时上升明显,在高温时有所上升,但不明显,在-40℃时,直流内阻比常温时上升100%,在高温70℃时,直流内阻仅上升3%,变化不大。这是因为在低温时,电解液中电解质T EABF<sub>4</sub>的溶解度变小<sup>[4]</sup>,导致部分盐析出,减少了电解液中离子的数量。

从图3b电容变化的曲线可看出,整体上电容随时间的延长而衰减,在最初的168h下降明显,而后趋于平缓。这是由于原始的ACF材料表面含有一定数量的磷和氧的偏磷酸盐和表面官能团,在高温加电的情况下会逐步分解,官能团上的伪电容会在前168h消失。从直流内阻变化的曲线可看出,随着时间的延长,直流内阻不断缓慢变大。这种变化的原因是电解液中的BF<sub>4</sub><sup>-</sup>具有极强的腐蚀性,会随着充放电的进行不断侵蚀阳极炭,造成炭的逐步失效,炭的表面活性下降,导电性减弱,电容衰减的同时内阻也增大<sup>[5]</sup>。从整体上看,电容降低了10%、直流内阻升高了60%,比一般规定的电容降低20%、直流内阻升高100%要好些。

### 2.4 超级电容器的循环寿命特性测试

制备的电容器以25A的电流循环50000次,电容和直流内阻的变化见图4。

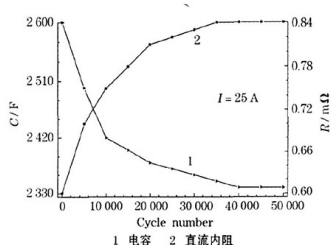


图4 制备的电容器以25A的电流循环50000次的电容和直流内阻变化

Fig. 4 Change of capacitance and DC internal resistance of prepared capacitor during the 50 000 cycles with the current of 25 A

从图8可知,经过50000次的循环,制备的电容器的电容降低了10%、直流内阻升高了30%。

### 3结论

通过优化粘胶纤维的碳化、活化及喷涂铝工艺处理，制备了可用于商用超级电容器的电极材料。

材料的比表面积由普通市场上的1300m<sup>2</sup>/g左右提高到1690m<sup>2</sup>/g，C元素含量由不足90%提高到95.49%，从而提高了电容器的比能量和比功率。

制备的超级电容器的直流内阻还有降低的可能，可考虑对较薄的粘胶纤维布进行工艺优化，进一步降低阻抗。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95484.html>