活性炭纤维电极超级电容器的研制

阮殿波[1, 2, 3]，王成扬[2]，王晓峰[3]

(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016mΩ，低温-40e时的内阻为1.2mΩ，在-40~70e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^2
/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^{2}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300e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500e、900e，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^2
。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120e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-
BF4/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1m8，质量600g，尺寸56mm×60mm×160mm。

1.3性能测试

用Sorptmatic-Ⅱ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)。

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

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

$$\text{比能量} = (C \cdot U^2/2)/(3\,600/m) \quad (3)$$

$$\text{比功率} = (U^2/4R)/m \quad (4)$$

式(1)－(4)中：ΔQ 为电量差；ΔU 为放电过程的电压差；Δt 为 ΔU 对应的时间差；ΔU_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高低温环境实验箱(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1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1008 h：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。

$$t_\theta = 1\,008 \times 2^{(70-\theta)/10} \quad (5)$$

如 $\theta = 10$ ℃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 2.70 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5 000次为 1 组，测试 10 组，共计 50 000 次。结束后，以 100 A 的电流在 0~ 2.70 V 测试电容器的电容和直流内阻。

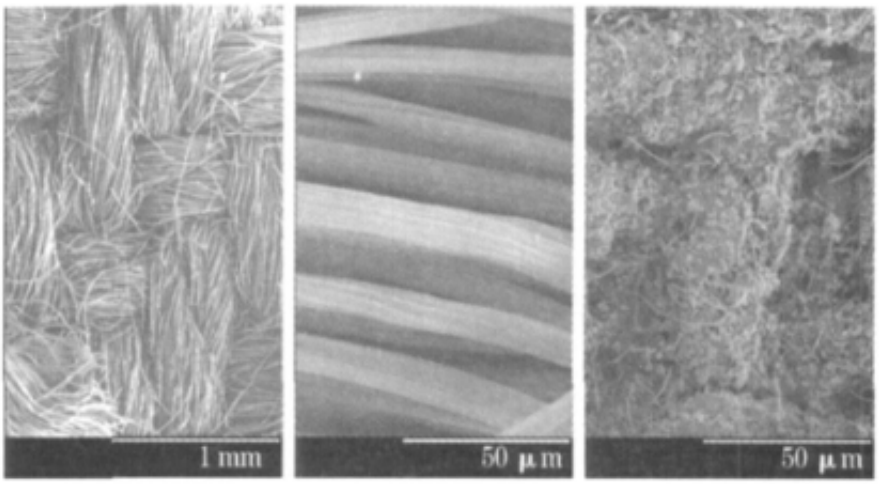
2结果与讨论

2.1电极材料的分析

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



a ACF, 低倍率　　b ACF, 高倍率　　c 喷涂铝后

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016mΩ，比能量为4.22Wh/kg，峰值比功率为7.23 kW/kg。

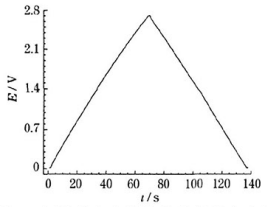


图 2　制备的电容器的首次充放电曲线

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 1 008 h 储存过程中电容和直流内阻的变化见图 3b。

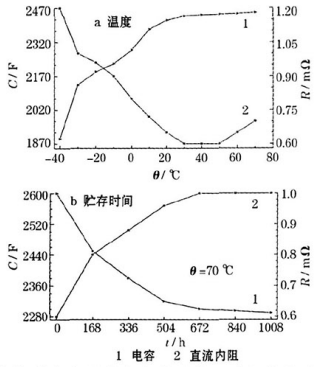


图 3　制备的电容器电容和直流内阻随温度和贮存时间的变化

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 TEABF$_4$ 的溶解度变小[4], 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 168 h 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 168 h 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_4^- 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[5]。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 25 A 的电流循环 50 000 次, 电容和直流内阻的变化见图 4。

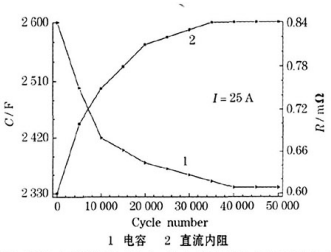


图 4　制备的电容器以 25 A 的电流循环 50 000 次的电容和直流内阻变化

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 50 000 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1300m2/g左右提高到1
690m^2/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