

文章编号:1673-9981(2013)02-0103-05

制片压力对有机电解液双电层电容器性能的影响*

周海生,何捍卫,解东梅,杨 良,刘雪颖

中南大学粉末冶金国家重点实验室,湖南 长沙 410083

摘 要:通过扫描电镜对不同制片压力下极片的表面形貌进行观察,以及通过交流阻抗和恒流充放电,研究了不同制片压力对极片的比电容、等效串联电阻、功率特性和循环性能的影响。结果表明,在0~45 MPa压力范围内随着制片压力的增大,极片的等效串联电阻先减小后增大,比电容先增大后减小,功率特性也是先变好后变差。当制片压力为35 MPa时,极片各种性能达到最佳:极片得到最小的等效串联电阻0.92 Ω ;在不同的电流密度下比电容均为最大,当电流密度为0.15 A/g时,比电容达到118.3 F/g;电流密度从0.15 A/g增加到9.6 A/g,其比电容仅衰减了4.5%,功率特性较佳。

关键词:双电层电容器;超级电容器;压制;功率特性

中图分类号:TM535

文献标识码:A

双电层电容器又叫超级电容器,是一种介于传统静电电容器和充电电池之间的新型储能元件^[1]。虽然其能量密度比电池小,但功率密度和循环寿命比电池大很多,且具有可快速充放电、无环境污染等优点,受到广泛关注,今后可能发展成为一种新型、高效及实用的能量储存装置^[2-3]。双电层电容器按电解质类型可分为水溶液超级电容器和有机电解液超级电容器,其中水溶液超级电容器的工作电压为1 V左右,有机电解液超级电容器的工作电压可达3 V以上,由于有机电解液超级电容器具有更高的能量密度,目前对其研究较多^[4-5]。

压制工艺是超级电容器极片制作过程中极为重要的工艺,对极片进行压制可以降低极片厚度及提高极片表面平整度,同时还可使活性炭颗粒间更好地接触,从而降低内阻。

本文主要研究了不同制片压力对有机系超级电容器交流阻抗、比电容、等效串联电阻、功率特性及循环性能的影响。结果表明:制片压力除了对等效串联电阻和比电容有影响外,对双电层电容器的功率特性也有较大的影响。

1 实验部分

1.1 电极的制备与压制

按照一定的质量比称取活性炭 YP50F(日本产)、导电炭黑和粘结剂 LA133,加入适量去离子水,经高速搅拌和浆均匀后,用自动涂布机单面涂布在铝箔上,于80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,再在手动压机上经不同的压力压制,其中压制压力分别为0,5,10,15,20,25,30,35,40和45 MPa,然后在120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥8 h,最后裁剪制成面积为1.538 6 cm^2 的圆形极片。

超级电容器单元的装配在氮气气氛的保护手套箱里进行,将隔膜放在两个极片之间,涂活性材料的一面与隔膜接触,置于聚四氟乙烯模具中,加入电解液后密封,制成C-C超级电容器,电解液浓度为1.0 mol/L的四乙基四氟硼酸铵(Et_4NBF_4),溶剂为乙腈(AN)。

1.2 测试与分析

在CHI660B电化学工作站上进行交流阻抗性能测试,采用的交流信号振幅为5 mV,频率范围为

收稿日期:2012-12-20

* 基金项目:粉末冶金国家重点实验室自主课题(20110930Z)

作者简介:周海生(1988-),男,河南平顶山人,研究生。

0.01~100000 Hz. 在 LAND-CT2001A 电池测试系统上进行恒流充放电及循环性能测试,电压范围均为 0~2.7 V. 用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜,对不同制片压力下的极片进行表观形貌观察评价.

2 结果与讨论

2.1 不同制片压力下极片的形貌

图 1 为极片经不同压力压制后的电镜图片. 从图 1 可以看出:导电剂炭黑均匀分布于活性炭上与

活性炭颗粒之间;未压制的极片表面凹凸不平,活性炭颗粒之间的孔隙也比较大;经过压制后,极片表面变得平整,且随着制片压力的增大,极片中活性炭颗粒间的孔隙也逐渐减小,说明随着制片压力的增大活性炭之间的接触更加紧密,从而有利于电极内阻的降低. 但压力过大,活性炭颗粒之间孔隙会进一步减小,甚至导致活性炭部分孔隙被压实而堵塞,从而会降低电解液对活性炭的浸润能力,降低材料的利用率,使电极比电容减小.

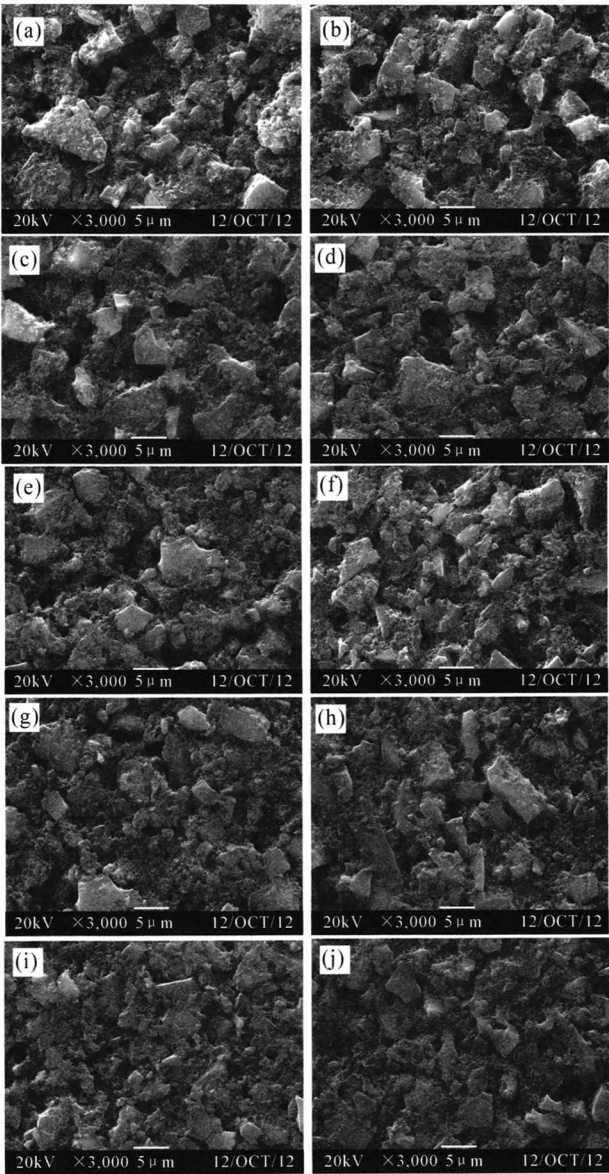


图 1 不同制片压力下极片的 SEM 图片
(a)0;(b)5 MPa;(c)10 MPa;(d)15 MPa;(e)20 MPa;(f)25 MPa;(g)30 MPa;(h)35 MPa;(i)40 MPa;(j)45 MPa

Fig.1 SEM images of electrodes under different compaction pressures

2.2 制片压力对交流阻抗的影响

图 2 为不同制片压力下电极对应的交流阻抗曲线,其中 Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部. 从图 2 可见:在高频区,阻抗曲线是一个半圆,其直径为电荷传递过程的极化电阻,它反映了电解液和电极的本体性能及在电极/电解液界面的电荷传递过程;在中频区,阻抗曲线是一条倾角为 45° 的直线,其是多孔电极阻抗曲线的典型特征^[6];进入低频区,直线的倾角急速增大,趋向垂直于实轴,这意味着炭电极趋于电荷饱和状态,说明低频率时电容器的大部分电容量均可得以利用^[7],显示出良好的电容特性.

从图 2 还可以看出:未压制的极片的高频区半圆直径最大,表明未压制的电极电荷在电极/电解液界面的传递过程中阻力较大,制片压力为 5 MPa 的次之,当制片压力大于等于 10 MPa 时,高频半圆变得较扁,且随着制片压力的增大阻抗图谱高频半圆变化并不明显,说明当制片压力超过 10 MPa 后,制片压力对极化电阻影响并不大;不同制片压力下的极片的阻抗曲线在中频区变化基本一致;在低频区制片压力为 45 MPa 时,直线倾角相对较小,表明电容特性变差,活性炭利用率有所降低.

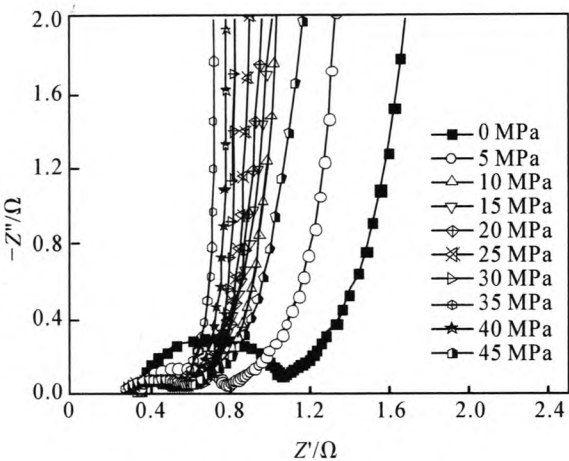


图 2 不同制片压力对应的交流阻抗图

Fig.2 AC impedance spectrums of electrodes under different compaction pressures

2.3 制片压力对等效串联电阻和比电容的影响

超级电容器中等效串联电阻的存在,会造成超级电容器在充电和放电开始的瞬间出现电压的突升或突降. 根据充放电开始瞬间电压的突变值(ΔV)和

充放电电流(I_0),可以计算电容器的等效串联电阻 $R_s = \Delta V / I_0$ ^[8].

图 3 为不同制片压力下极片在电流密度为 0.15 A/g 时,对应的等效串联电阻和比电容. 从图 3 可见:随着制片压力的增大, R_s 先减小,当压力增大到 10 MPa 后, R_s 变化趋缓,当压力为 35 MPa 时, $R_s = 0.92 \Omega$ 达到最小,表明随着压力的增大,活性炭颗粒之间及活性炭与集流体之间的接触越来越紧密,使接触电阻减小,从而使 R_s 减小;随着压力的继续增大, R_s 又略有所增大,这是由于随着活性炭颗粒之间孔隙的进一步减小,电解质离子传递过程的阻力增大,从而导致 R_s 增大.

从图 3 还可见:随着制片压力的增大,比电容逐渐增大,当制片压力为 35 MPa 时,比电容达到最大为 118.3 F/g,这表明随着压力的增大, R_s 减小,使活性炭利用率增大,从而有利于比电容增大;当制片压力继续增大时,比电容反而减小了,这是由于压力过大会导致活性炭部分孔隙被压实而堵塞,导致电解液对活性炭的浸润能力降低,活性炭利用率也随之降低,从而使电极比电容减小.

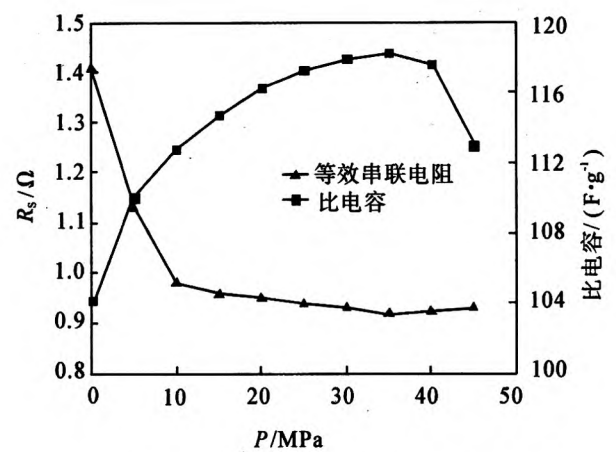


图 3 制片压力对等效串联电阻和比电容的影响

Fig.3 Effect of compaction pressure on equivalent series resistance and specific capacitance

2.4 制片压力对功率特性的影响

图 4 为不同制片压力下极片的比电容与电流密度(J)的关系曲线,其反应了不同制片压力下极片的功率特性. 从图 4 可以看出:在相同的电流密度下,未压制极片的比电容最小,功率特性差;当电流密度从 0.15 A/g 增加到 1.2 A/g 时,经过压制后大

部分极片的比电容下降较明显;当电流密度在 1.2 ~9.6 A/g 之间时,比电容衰减缓慢.当制片压力分别为 0,5,10,15,20,25 和 30 MPa 时,电流密度从 0.15 A/g 增加到 9.6 A/g,比电容分别衰减了 15.2%,12.3%,10.9%,9.4%,7.7%,6.2% 和 5.4%,功率特性逐渐变好;当制片压力为 35 MPa 时,不同电流密度下极片的比电容均为最大,在电流密度为 0.15 A/g 时,比电容为 118.3 F/g,当电流密度增加到 1.2 A/g 时,比电容为 114.7 F/g,仅出现了 3.0% 的衰减;当电流密度增加到 9.6 A/g 时,比电容为 113.0 F/g,仅出现了 4.5% 的衰减,表现出良好的功率特性;当制片压力分别为 40 MPa 和 45 MPa 时,电流密度从 0.15 A/g 增加到 9.6 A/g,比电容分别衰减了 8.3% 和 16.2%,说明功率特性变差,这是由于活性炭之间空隙的进一步减小,在大电流密度下电解质离子不能及时进入活性炭空隙中.综上所述,制片压力为 35 MPa 时可获得最佳的功率特性.

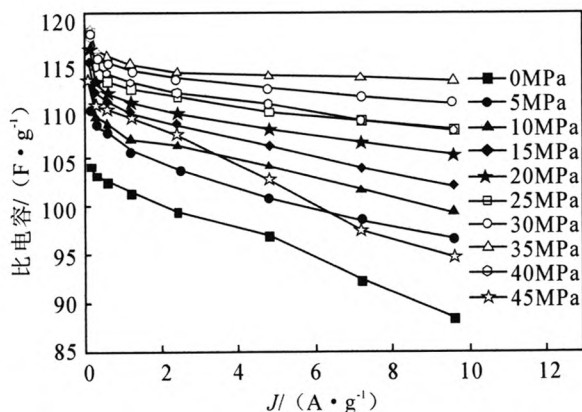


图4 不同制片压力下极片比电容与电流密度的关系

Fig.4 Power property of electrodes under different compaction pressures

2.5 制片压力对循环性能的影响

图5为不同制片压力下极片对应的2000次充放电循环曲线,其中充放电电流密度为1.2 A/g.从图5可见,不同制片压力下,在前200次循环中极片的比电容表现出一定程度的衰减.在实验过程中发现,经200次循环后,不同制片压力下极片的比电容趋于稳定,均没有出现明显的衰减,表现出优良的循环性能.这表明,制片压力对电容的循环性能没有影响.

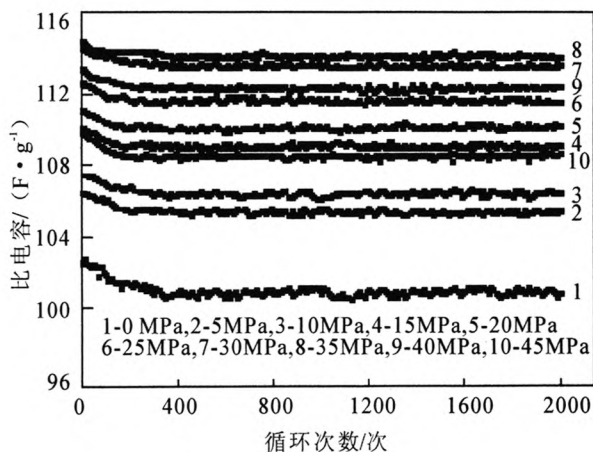


图5 不同制片压力下的循环性能

Fig.5 Cycle performance of electrodes under different compaction pressures

3 结论

(1) 制片压力除对电极的等效串联电阻和比电容有影响外,还对双电层电容器的功率特性也有较大的影响.在0~45 MPa压力范围内,随着制片压力的增大极片的等效串联电阻先减小后增大,比电容先增大后减小,功率特性先变好后变差,极片的最佳制片压力为35 MPa.

(2) 当制片压力为35 MPa时,极片可得到最小的等效串联电阻0.92 Ω,在电流密度为0.15 A/g时,比电容达到118.3 F/g,在其他电流密度下,比电容也均为最大.

(3) 当制片压力为35 MPa时,电流密度从0.15 A/g增加到9.6 A/g,其比电容仅衰减了4.5%,表现出较佳的功率特性.

参考文献:

- [1] CONWAY B E. Transition from super capacitor to battery behavior in electrochemical energy storage[J]. The Electrochemical Society,1991,138(6):1539-1548.
- [2] BURKE A. Ultracapacitors: why,how,and where is the technology[J]. Journal of Power Source,2000,91(1): 37-50.
- [3] MARINA M,FRANCESCS S. Strategies for high-performance supercapacitors for HEV[J]. Journal of Power Source,2007,174(1):89-93.

- [4] ARBIZZANI C, MASTRAGOSTINO M. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15-16): 2483-2498.
- [5] CHU A, BRAATZ P. Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles; I. Initial characterization[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(1): 236-246.
- [6] NIU C, SICHEL E K, HOCH R, et al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(11): 1480-1485.
- [7] 梁達, 陈艾, 冯哲圣, 等. 碳纳米管电极超大容量离子电容器交流阻抗特性[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(4): 381-384.
- [8] QU D Y, SHI H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Source*, 1998, 74(1): 99-107.

Effect of compaction pressure on the performance of organic electrolyte electric double layer capacitor

ZHOU Haisheng, HE Hanwei, XIE Dongmei, YANG Liang, LIU Xueying

State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: The morphology of electrodes under different compaction pressures was observed by scanning electron microscope. The specific capacitance, equivalent series resistance, power characteristic and cycle performance of electrodes under different compaction pressures were studied by AC impedance and constant current charge-discharge. The results show that the equivalent series resistance first decreases and then increases, specific capacitances first increases and then decreases, and power property first becomes better and then deteriorates along with the increase of compaction pressure in the range of 0-45 MPa pressure. All kinds of performance of electrode achieve the best when compaction pressure is 35 MPa. Electrode gets the minimum equivalent series resistance which is 0.92 Ω . In different current density, specific capacitance are all the maximum, and the specific capacitance is 118.3 F/g when the current density is 0.15 A/g. Electrode's specific capacitance only decreases by 4.5% when current density increases from 0.15 A/g to 9.6 A/g, and it's power characteristic is better.

Key words: electric double layer capacitor; supercapacitor; compaction; power characteristic