

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201704115



超级电容器一致性制备及性能分析

焦琛¹, 张卫珂^{1,2}, 杨艳青¹, 蔡慧中^{1,3}

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 电子科技大学 光电信息学院, 四川 成都 610054;

3. 西澳大利亚大学 机械与化工系, 西澳大利亚 珀斯 WA-6009)

摘要: 选取日本 50F 活性炭为电极材料, 四氟硼酸四乙基氨盐/碳酸丙烯酯为电解液, 从极片尺寸、极片所受压力、电极片在电解液浸泡时间研究影响超级电容器一致性制备的因素. 结果表明: 5 组超级电容器电荷转移电阻减小, 平均比容量从最初的 $94.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $110.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 提高 17.1%; 比容量方差从 2.92 降到 0.20, 一致性明显提高; 经过 1 000 次循环, 比容量保持率均在 95.0% 以上, 循环稳定性强.

关键词: 超级电容器; 电极材料; 50F 活性炭; 电解液; 一致性制备

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)01-0075-06

Analysis of Consistent Preparation and Performance of Supercapacitors

JIAO Chen¹, ZHANG Weike^{1,2}, YANG Yanqing¹, CHUA Huitong^{1,3}

(1. College of Environmental Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054, China;

3. School of Mechanical and Chemical Engineering, University of Western Australia, Perth WA-6009, Australia)

Abstract: In this paper, 50F activated carbon from Japan was selected as electrode material, tetraethylammonium tetrafluoroborate/propylene carbonate as electrolyte, from the size of the electrode, the pressure of the electrode, the electrode immersion time in electrolyte to study on the influence factors of supercapacitors consistent preparation. Result show that, the impedance resistance of the five sets of supercapacitors was reduced, and the average specific capacitance increased from the initial $94.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ to $110.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, with an increase of 17.1%. The variance of the specific capacitance decreased from 2.92 to 0.20, and the consistency was obviously improved. After 1 000 cycles, the specific capacitance retention rate is above 95.0%, and the cycle stability is strong.

Keywords: supercapacitors; electrode material; 50F activated carbon; electrolyte; consistent preparation

超级电容器具有功率密度高^[1]、快速充放电、使用寿命长^[2]、能量密度高等优点,因而受到广泛关注. 电极材料和电解液是超级电容器的主要组成部分,也是制约超级电容器性能的两大关键因素. 此外,超级电容器一致性制备对其性能的提高也起到至关重要的作用. 然而,现有的研究多集中于提高电极材料与电解液性能,忽略两者之间的匹配性,超级电容器一致性制备也尚未专门研究. 碳材料由于大的比表面积、良好的电子导电性和高的化学稳定性^[3]等优点已被广泛应用于超级电容器. 常用的碳材料包括活性炭^[4-5]、碳纳米管^[6]、活性碳纤维^[7]、石墨烯^[8]、纳米洋葱碳^[9]等. 由于低成本、高比表面积、良好的导

收稿日期: 2017-04-07

通信作者: 张卫珂(1981-),男,副教授,博士,主要从事纳米材料的合成与应用的研究. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn.

基金项目: 中国博士后第 59 批面上基金资助项目(2016M592654); 山西省基础研究计划项目(2015021062)

电性^[10]及制备原料丰富^[11-13]等原因,活性炭成为使用最广泛的超级电容器电极材料.有机电解液高的操作电压(2.5~2.7 V)可以明显改善超级电容器的能量密度和功率密度,使其性能显著提高.现常用的有机电解液是将导电盐(四氟硼酸四乙基铵盐、四氟硼酸三乙基甲基铵盐等)溶入有机溶剂(乙腈、聚碳酸酯等)制成.本文选取日本 50F 活性炭作为电极材料,以 1 mol · L⁻¹ 四氟硼酸四乙基铵盐/碳酸丙烯酯(TEA-BF₄/PC)为电解液,系统研究影响超级电容器一致性制备的因素,得出超级电容器一致性制备最优工艺,进而提高超级电容器性能.

1 实验部分

1.1 超级电容器电极片制备

超级电容器的制备流程,如图 1 所示.由图 1 可知:超级电容器制备步骤众多,易造成制备的超级电容器一致性程度差.依据图 1 所示流程制备电极片.

1) 配置浆液.将制备极片所需要的材料放入真空干燥箱 80 ℃ 真空干燥 24 h,去除材料中多余的水分.按配比依次称取各种原材料,将称量好的增稠剂羧甲基纤维素(CMC)加入玛瑙研钵中,加少许去离子水搅拌 20 min.待 CMC 均匀分散后,加入导电剂(Super-P),搅拌 30 min.将活性炭分批次依次加入所制的混合液体中,并不断搅拌.最后,加入粘结剂丙烯腈共聚物乳胶(XR-0187),将混合均匀的浆液倒入真空搅拌机中,真空搅拌 20 min,使各种组分充分混合,并去除浆料中多余的氧气.

2) 涂布.将真空搅拌后的浆料过 120 目筛,去除浆料中的大颗粒物质,使用自动涂膜烘干机将过滤好的浆料均匀涂在涂炭铝箔上,涂布速度设为 7 mm · s⁻¹,涂布厚度为 100 μm.经 20~80 ℃ 梯度升温烘干所涂极片,将其放入真空干燥箱中继续烘 24 h,保证极片完全烘干.

3) 裁片.用冲片机将电极片裁成直径为 10,14 mm 的圆形电极片,并称量每一个电极片的质量(洗耳球吹去每个电极片表面的杂质),记录数据,选取质量完全一样的极片,放入自封袋中备用.

1.2 超级电容器组装

超级电容器的组装过程应严格控制,电极片的大小、极片所受压力等会影响超级电容器的一致性.

1) 将质量相同的电极片(直径为 10 mm)用 10 MPa 压力进行压片.加压后,将极片放入真空手套箱中进行组装.在组装过程中,将电极片在电解液中浸泡 5 s,完成第 1 次实验.

2) 分别用 2,4,6,8,10 MPa 压力进行压片,电极片在真空手套箱小仓中抽真空,第 1 次真空度为 0.5,第 2 次为 0.8,第 3 次为 1.0,每次静置 3 s.为减少电极材料氧气的体积分数,在抽真空过程中,瓶中电极片控制在 10 片以下.电极片抽真空后,在手套箱真空浸泡 24 h 后进行组装,完成第 2 次实验.

3) 探究极片浸泡时间对超级电容器性能的影响,选取不加压的极片,在真空手套箱进行抽真空处理,处理方式同第 2 次实验,控制瓶中电极片的数量在 5~10 片.电极片抽真空后,在手套箱真空浸泡 60 h,浸泡后再抽真空,方式如上,抽真空后浸泡 12 h 组装,完成第 3 次实验.

4) 极片过小不利于极片的对称,故选用直径为 14 mm 的极片进行实验,流程参照第 3 次实验.

超级电容器组装顺序为负极壳、极片、隔膜、极片、垫片、弹簧片、正极壳,碳酸丙烯酯(PC)膜为隔膜,PC 膜先经过电解液浸泡.同时,使用移液枪严控控制注液量,每次注液量为 20 μL(相当于 2 滴).

2 实验结果与讨论

2.1 活性炭粉末和极片的形貌分析

50F 活性炭粉末、极片俯视图及断面图的扫描(SEM)图,如图 2 所示.

由图 2 可知:50F 活性炭粒径分布均匀,粒径在 2~10 μm 之间,形态均一,活性炭颗粒之间存在间隙;添加导电剂、增稠剂与粘结剂制成极片,由于增稠剂、粘结剂的作用,活性炭颗粒之间的间隙变小,间隙确实存在.

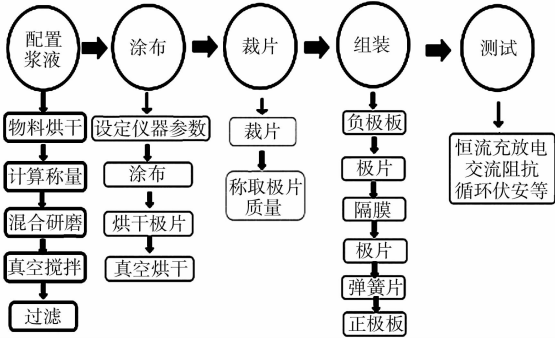
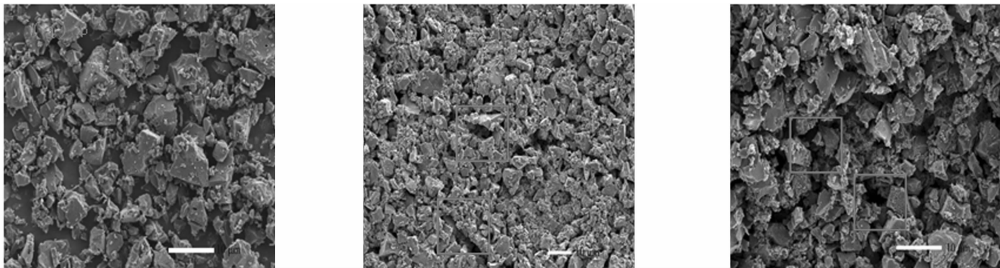


图 1 超级电容器制备流程

Fig. 1 Preparation process of supercapacitors



(a) 50F 活性炭 (b) 极片俯视图 (c) 极片断面图

图 2 电极材料 SEM 图

Fig. 2 SEM images of electrode materials

2.2 活性炭粉末和极片的 BET 分析

50F 活性炭粉末、超级电容器极片 N_2 吸附图与孔径分布(BJH)图,如图 3 所示. 由图 3(a)可知: 50F 活性炭及制备的极片 N_2 吸附图都存在滞后环,符合IV型吸附曲线,说明材料中存在介孔^[14]. 由图 3 (b)可知:孔径分布集中在 2.0 nm 附近,为微介孔结构. 电极材料中存在一定量的介孔有利于电解液离子充分进入孔内部,提高材料比表面积的有效利用率. 导电剂、增稠剂与粘结剂的引入未改变 50F 活性炭原有的孔径分布,但能引起材料比表面积减少,比表面积的改变基本不影响超级电容器的比容量(比表面积超过 1 200 $m^2 \cdot g^{-1}$,比容量趋于稳定^[15]). 材料的比表面积、平均孔径、总孔容,如表 1 所示.

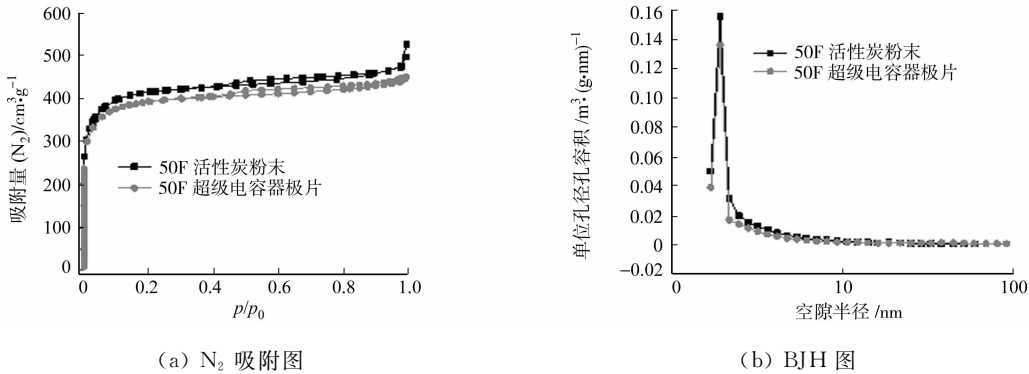


图 3 两种活性炭材料的 N_2 吸附图及 BJH 图

Fig. 3 N_2 adsorption images and BJH images of two kinds of activated carbon materials

表 1 两种活性炭材料孔结构分析表

Tab. 1 Structure of two kinds of activated carbon materials

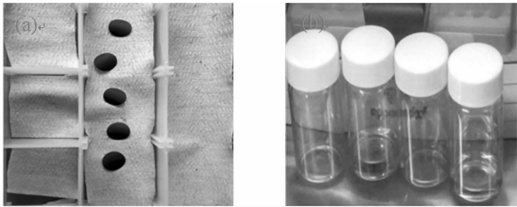
活性炭材料	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	平均孔径/nm	总孔容/ $cm^3 \cdot g^{-1}$
50F 活性炭粉末	1 564	2.04	0.80
50F 超级电容器极片	1 334	2.09	0.70

2.3 超级电容器一致性制备分析

交流阻抗灵敏度高,用交流阻抗法检验超级电容器一致性制备程度高低. 电流密度为 0.5 $A \cdot g^{-1}$ 条件下,循环 1 000 次,测试超级电容器稳定性,进而研究制备工艺对比容量的影响.

2.3.1 第 1 次实验一致性分析 第 1 次实验的压力为 10 MPa,经过加压后的极片和浸泡电极 5 s 后的电解液,如图 4 所示. 由图 4 可知:极片形状发生明显改变,周边向中心弯曲(图 4(a)),电解液底部出现黑色杂质(图 4(b)),说明在浸泡过程中,电极材料发生脱落,造成活性材料的损失,进而影响超级电容器比电容.

第 1 次实验 5 组超级电容器性能,如图 5 所示. 图 5 中: $-Z''$ 为交流阻抗图虚部; Z' 为交流阻抗图实部. 由图 5(a)可知: 5 组超级电容器的交流阻抗一致性差,电荷转



(a) 超级电容器极片 (b) 浸泡后的电解液

图 4 10 MPa 加压后极片与浸泡后电解液

Fig. 4 10 MPa post compression electrode and electrolyte after immersion

移电阻不同(交流阻抗图中半圆的直径)^[16];造成第 2,4 电阻偏大的原因是 10 MPa 压力过大导致极片表面弯曲,超级电容器极片对称性差;5 组超级电容器电荷转移电阻为 3.5~30.0 Ω,偏差较大. 由图 5 (b)可知:5 组超级电容器的初始比容量都在 90~100 F·g⁻¹之间,分别为 96.4,93.5,96.9,92.9,93.2 F·g⁻¹,平均值为 94.6 F·g⁻¹,方差为 2.92. 经过 10 MPa 加压之后,极片表面活性材料掉落严重,导致超级电容器的比容量偏低. 经过 1 000 次循环后,比电容保持率为 94.7%,93.7%,93.9%,96.3%,97.7%,5 组超级电容器存在偏差,一致性差.

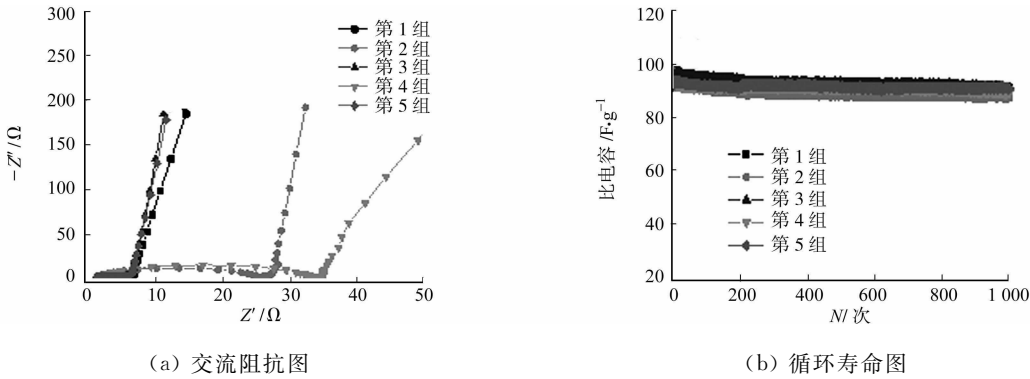


图 5 第 1 次实验的 5 组超级电容器性能

Fig. 5 Performance of five sets of supercapacitors for first experiments

2.3.2 第 2 次实验一致性分析 不同压力加压后极片与浸泡后电解液,如 6 所示. 图 6(a)是经过不同压力加压后的极片,从左往右依次经过 0,2,4,6,8,10 MPa 加压. 由图 6 可知:经过加压后,极片都出现两边向内凹陷的现象,压力过大可能造成极片的破裂;选用不加压极片,极片经过浸泡后电解液电极材料不发生脱落(图 6(b)). 因此,实验所用极片为不加压极片. 选用不加压极片,极片经抽真空-浸泡方法处理后,制备的超级电容器性能,如图 7 所示.



图 6 不同压力加压后极片与浸泡后电解液

Fig. 6 Post compression electrode under different pressure and electrolyte after immersion

由图 7(a)可知:相较于第 1 次实验,5 组超级电容器的一致性有所改善,电荷转移电阻减小,有助于减少循环时的损耗. 由图 7(b)可知:5 组超级电容器的初始比容量分别为 100.1,101.2,99.6,99.1,100.1 F·g⁻¹,比容量平均值为 100.2 F·g⁻¹,方差为 0.49;5 组超级电容器的比容量较第 1 次实验有所提高;经过 1 000 次循环后,比容量保持率分别为 96.0%,96.3%,95.7%,95.1%,96.0%,较第 1 次实验稳定性能提高,与交流阻抗图一致.

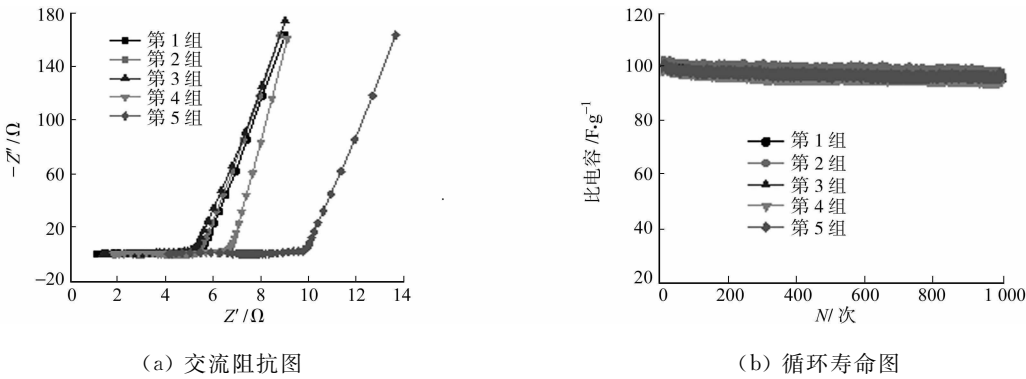


图 7 第 2 次实验的 5 组超级电容器性能

Fig. 7 Performance of five sets of supercapacitors for second experiments

2.3.3 第 3 次实验一致性分析 第 3 次实验的 5 组超级电容器性能,如图 8 所示. 由图 8(a)可知:随着浸泡时间的加长,5 组超级电容器的一致性趋于稳定,电荷转移电阻变小,在 3 Ω 左右;随着浸泡时间的

增加,便于电极材料与电解液相互接触,增加活性材料比面积的利用率,减小内阻的同时,也减少在循环过程中的损耗.由图 8(b)可知:5 组超级电容器的初始比容量分别为 104.1,104.1,104.7,104.4,102.7 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 104.0 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$,方差为 0.47,比容量总体较第 1,2 次实验明显提高;经过 1 000 次循环后,电容保持率分别为 96.2%,94.4%,94.1%,94.1%,95.4%.然而,浸泡时间不能无限加长.首先,因为随着浸泡时间的增加,电极会发生脱落,比容量不会发生明显变化,甚至会减小;其次,浸泡时间的增加会延长实验周期,增加工作量.由实验可知:浸泡 3 d 后,极片电极材料基本不发生脱落.

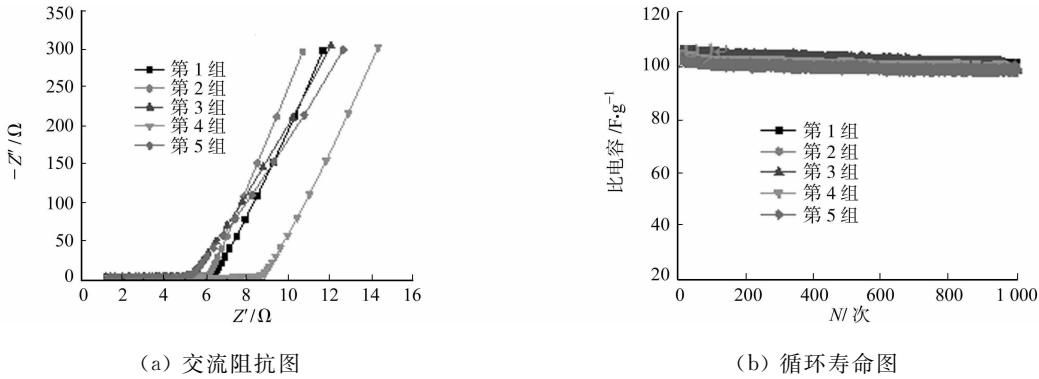


图 8 第 3 次实验的 5 组超级电容器性能

Fig. 8 Performance of five sets of supercapacitors for third experiments

2.3.4 第 4 次实验一致性分析 由前 3 次实验可知:浸泡时间能够提高超级电容器的比容量,提高其循环稳定性.然而,在组装过程中发现极片过小不利于两极片的对齐,进而影响超级电容器的性能.第 4 次实验采用直径为 14 mm 的极片,制备方法如第 3 次实验.

第 4 次实验的 5 组超级电容器性能,如图 9 所示.由图 9(a)可知:5 组超级电容器的交流阻抗曲线在高频区和中频区差距较小,超级电容器传输电阻减小,在 2 Ω 左右,这说明经过浸泡之后,电极材料与电解液接触更充分.由图 9(b)可知:5 组超级电容器初始比容量分别为 110.3,110.2,111.2,111.1,111.2 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$,5 组超级电容器比容量的平均值为 110.8 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$,方差为 0.20,极片变大能更好地进行组装,两个极片的对称性得到保障,比容量得到提高,超级电容器的总容量进而也得到提高(极片直径大,活性物质质量大),循环 1 000 次后,比容量分别为初始的 95.6%,95.7%,95.1%,95.3%,95.1%,超级电容器一致性更好.

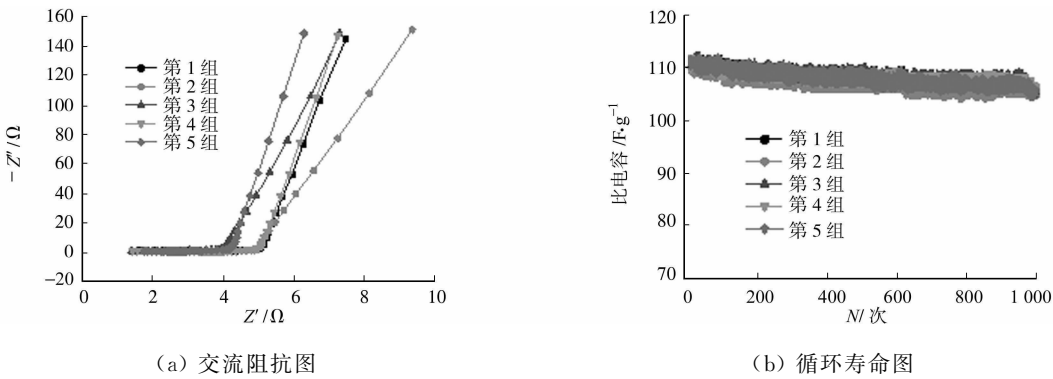


图 9 第 4 次实验的 5 组超级电容器性能

Fig. 9 Performance of five sets of supercapacitors for fourth experiments

3 结论

从极片尺寸、极片所受压力、电极在电解液浸泡时间系统研究影响超级电容器一致性制备因素,提出超级电容器一致性制备最优工艺:采用不加压直径为 14 mm 电极片在真空手套箱小仓中抽真空,第 1 次真空度为 0.5,第 2 次真空度为 0.8,第 3 次真空度为 1.0,每次静置 3 s,控制电极片的数量在 5~10 片;极片抽真空后,用电解液真空浸泡 60 h,浸泡后再抽真空,抽真空后浸泡 12 h 进行组装,每个超级电

容器的注液量为 20 μL (2 滴注液量)。

由此得出超级电容器的性能不仅取决于电极材料与电解液的性能,一致性制备也起到至关重要的作用。在优化电极材料与电解液性能,改进优化工艺的同时,还应该注重改善电极材料和电解液之间的匹配性研究,从电极材料表面化学、孔结构与电解液离子尺寸、盐及溶剂的化学反应性的相关性出发,寻找最优的组合方式。因此,下一步研究重点应集中在建立电极材料与电解液匹配性模型,并从理论上阐明两者之间的匹配性,指导和改进一致性制备工艺,进一步提高超级电容器性能。

参考文献:

- [1] ZHANG L L,ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chem Soc Rev,2009,38(9): 2520-2531. DOI:10. 1039/b813846j.
- [2] STAAF L G H,LUNDGREN P,ENOKSSON P. Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems[J]. Nano Energy,2014,9:128-141. DOI:10. 1016/j. nanoen. 2014. 06. 028.
- [3] ZHANG Jianan,ZHANG Xianglan,ZHOU Yunchun,*et al.* Nitrogen-doped hierarchical porous carbon nanowhisker ensembles on carbon nanofiber for high-performance supercapacitors[J]. ACS Sustain Chem Eng,2014,2(6):1525-1533. DOI:10. 1021/sc500221s.
- [4] ZHANG Yan,ZHANG Yu,HUANG Jufeng,*et al.* Enhanced capacitive performance of N-doped activated carbon from petroleum coke by combining ammoxidation with KOH activation[J]. Nanoscale Res Lett,2016,11(1):1-7. DOI:10. 1186/s11671-016-1460-3.
- [5] SULAIMAN K S,MAT A,AROF A K. Activated carbon from coconut leaves for electrical double-layer capacitor [J]. Ionics,2016,22(6):911-918. DOI:10. 1007/s11581-015-1594-9.
- [6] HUANG Kejing,WANG Lan,ZHANG Jizong,*et al.* One-step preparation of layered molybdenum disulfide/multi-walled carbon nanotube composites for enhanced performance supercapacitor[J]. Energy,2014,67(1):234-240. DOI:10. 1016/j. energy. 2013. 12. 051.
- [7] YANG Qian,DONG Liubing,XU Chengjun,*et al.* High-performance supercapacitors based on graphene/ MnO_2 /activated carbon fiber felt composite electrodes in different neutral electrolytes[J]. RSC Adv,2016,6(15):12525-12529. DOI:10. 1039/c5ra25701h.
- [8] WANG Yan,SHI Zhiqiang,HUANG Yi,*et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials[J]. J Phys Chem C,2009,113(30):13103-13107. DOI:10. 1021/jp902214f.
- [9] GAO Yang,ZHOU Yunshen,QIAN Min,*et al.* Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes[J]. Carbon,2013,51(1):52-58. DOI:10. 1016/j. carbon. 2012. 08. 009.
- [10] SIMON P,GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater,2008,7(11):845-854. DOI:10. 1038/nmat2297.
- [11] PENG Chao,YAN Xingbin,WANG Rutao,*et al.* Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes[J]. Electrochim Acta,2013,87(1):401-408. DOI:10. 1016/j. electacta. 2012. 09. 082.
- [12] LI Lijun,WANG Xiaoyan,WANG Shujuan,*et al.* Activated carbon prepared from lignite as supercapacitor electrode materials[J]. Electroanal,2015,28(1):243-248. DOI:10. 1002/elan. 201500532.
- [13] 陈虹霖,宋磊. 不同活化方法对开心果壳活性炭的孔结构影响[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2014,35(5):558-563. DOI:10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2014. 05. 0558.
- [14] XIE Lijing,SUN Guohua,SU Fangyuan,*et al.* Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications[J]. J Mater Chem A,2016,4(5):1637-1646. DOI:10. 1039/C5TA09043A.
- [15] BARBIERI O,HAHN M,HERZOG A,*et al.* Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors[J]. Carbon,2005,43(6):1303-1310. DOI:10. 1016/j. carbon. 2005. 01. 001.
- [16] SUN Li,TIAN Chungui,LI Meitong,*et al.* From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors[J]. J Mater Chem A,2013,1(21):6462-6470. DOI:10. 1039/c3ta10897j.

(责任编辑:钱筠 英文审校:吴逢铁)