

· 成果简介 ·

有机系超级电容器漏电流性能的研究

阮殿波^{1,2} 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, 浙江 宁波, 315112)

[关键词] 超级电容器, 漏电流, 活性炭, 隔膜, 干燥, 老化

随着社会经济的发展, 人们对于绿色能源和生态环境越来越关注, 超级电容器(Super capacitor)作为一种新型的储能器件, 其功率密度高、充放电速度快、循环寿命长、节约能源和绿色环保等特点, 越来越受到人们的重视^[1]。根据储能机理的不同超级电容器分为双电层电容器(EDLC)和赝电容电容器, 其中双电层电容器由于在制备成本与循环寿命等方面的优势, 成为目前研究与应用最为广泛储能器件之一^[2]。常见的超级电容器大多为双电层电容器, 因此人们往往习惯直接将双电层电容器称之为超级电容器。

超级电容器(双电层电容器)的储能主要依赖于电极-电解液表面的双电层进行储能^[3], 其中影响其储能的重要因素之一是由于漏电流引起的电容器自放电现象^[4]。引起超级电容器漏电流的原由很多, 其中包括电极材料的选取、单体组装元件的选取以及制备工艺的优化等^[5-6]。研究者们通常将超级电容器的研究重点主要集中于电极材料的制备^[7], 而关于电容器单体组装元件和制备工艺对超级电容器性能的影响研究的较少。

受国家自然科学基金面上项目“基于双炭电极的‘离子插层’电池电容器体系基础研究”的资助, 天津大学化工学院王成扬教授课题组通过对电容器用活性炭孔结构与表面官能团含量、电容器隔膜的孔径与厚度以及电极干燥和老化工艺方面对有机系电容器漏电流性能进行了较为全面的研究, 该成果对减小漏电流进一步提高超级电容器的储能特性具有理论与实际应用方面的意义。

1 电极制备与电容器组装

相比于其他储能器件的电极材料, 超级电容器由于采用具有发达孔隙结构的活性炭作为储能部件, 因此使得电容器电极的制备与组装也存在明显的差异, 于是本项目中采用湿法涂布工艺(图 1), 其中电解液采用 1 mol/L 的 TEABF₄/AN 体系; 老化检测条件为 65℃, 2.7 V。

2 活性炭性能对电容器漏电流性能的影响

电极材料活性炭是超级电容器的核心, 活性炭的性能对电容器的漏电流起着主导作用。

2.1 活性炭孔结构的影响

研究表明, 以不同种类活性炭为电极的超级电容器漏电流各不相同, 比较研究 YP50、YP50(50%) + CEP21(50%) 和 YP50(80%) + CEP21(20%) 活性炭电极超级电容器的漏电流可以发现, YP50 活性炭电极超级电容器的漏电流最小。由表 1 可知, YP50 活性炭的平均孔径大于 CEP21 ($D_{YP50} = 2.3 \text{ nm}$, $D_{CEP21} = 2.1 \text{ nm}$), 由此可以推测, 在一定孔径范围内, 活性炭孔径越大漏电流越小。这是因为孔径大有利于离子的移动、缩短离子与电子之间的距离, 较大的孔径可使电极表面与电解液之间的浓度明显减小, 以致吸附在孔道内壁的电解质离子不易脱附, 因而具有大孔径的 YP50 活性炭所制电极组装的超级电容器漏电流最小。

* Email: cywang@tju.edu.cn

本文于 2014 年 3 月 15 日收到。

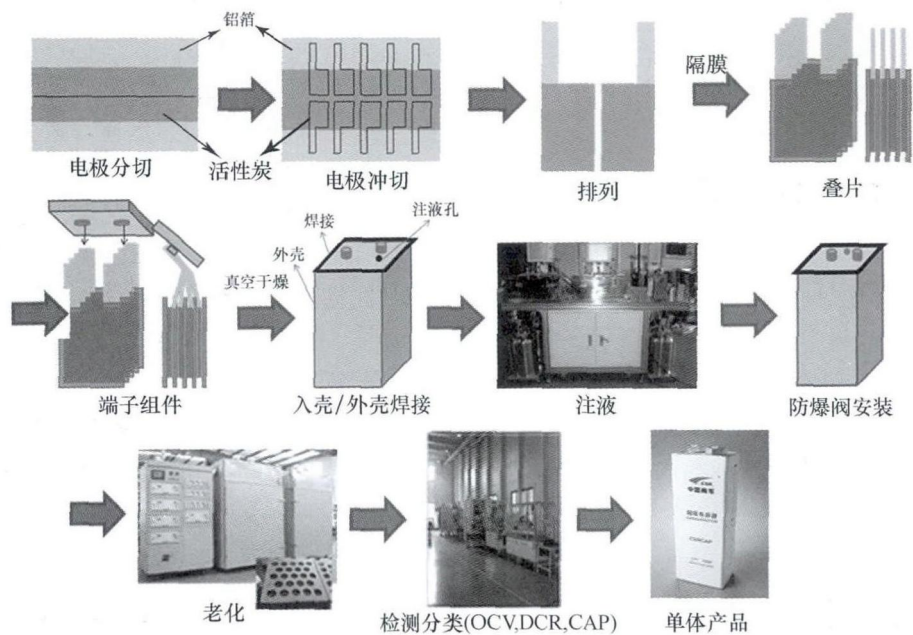


图 1 方形超级电容器的组装工艺流程图

表 1 YP50 与 CEP21 型活性炭的孔结构参数

孔结构参数	$S_{\text{BET}}/\text{m}_2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$v_{\text{tot}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} (p/p_0=0.97)$	$v_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D^*/nm
YP50	1 498	1 104	0.76	0.51	2.3
CEP21	1 959	1 120	0.93	0.51	2.1

* $D=4v_{\text{total}}/S_{\text{BET}}$

2.2 活性炭表面官能团的影响

虽然超级电容器的储能主要是依靠静电吸附阴阳离子进行的,但在荷电状态下也不可避免地存在一定的不可逆氧化还原反应,尤其是当电极表面存在官能团时更是如此,具体表现为电容器漏电流的变化^[8]。有关活性炭表面官能团对电容器漏电流影响的研究表明(表 2),对于同一系列的活性炭,表面官能团含量越小,所制超级电容器的漏电流就越小。这是因为活性炭表面官能团含量较低用于分解它的电流就相对较小,所以在超级电容器用活性炭的制备过程中应尽可能降低表面官能团的含量。

3 隔膜对电容器漏电流的影响

隔膜是超级电容器的重要组成部分之一,隔膜孔

表 2 活性炭表面官能团对电容器漏电流的影响

活性炭名称	表面官能团 $\text{m}/\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	漏电流 I/mA
CEP14	0.50	0.651
CEP14	0.27	0.200
CEP21 KS	0.50	0.861
CEP21 KS	0.32	0.452

的大小与厚度对电容器的漏电流起着一定程度的控制作用^[9]。

相同厚度的不同纤维素隔膜所制电容器的漏电流(I/mA)分别为:TF48-40 为 0.865, NB-FPTC407 为 0.610, NB-ATC405 为 0.529,即:NB 系隔膜(NB-ATC405, NB-FPTC407)所制电容器的漏电流小于 TF 系隔膜(TF48-40)。这是由于 NB 系列隔膜为无纺布加纤维素纸(日本三菱)的孔较小;而 TF 系隔膜是纤维素纸的孔较大(日本 NKK 公司)。在隔膜厚度相同的情况下,电容器的漏电流与隔膜孔的大小有关,在一定孔尺寸范围内,电容器的漏电流与隔膜孔的大小成正比,即隔膜孔越小,电容器的漏电流越小。但若孔太小又会导致电解液中的离子阻抗增加,以致电容器内阻增大,所以实际中隔膜的使用应该根据产品型号的具体要求选择适宜孔尺寸的隔膜。

同一系列不同厚度隔膜电容器的漏电流研究结果表明,隔膜越厚,电容器的漏电流越小。其因在于:隔膜厚度增加,电解液离子的运动阻抗增大,且随着正负离子传输距离的增加,使得离子间相互吸引的电场力减弱,导致电容器的漏电流变小;当隔膜太厚时,不仅会因电解液离子的运动阻力增加引起

电容器的内阻增大,而且还会使得单体在有限的空间内组装时减少电极极片的装入量,进而造成电容器容量的降低。因此,隔膜厚度设计与选取应基于电容器的用途和对漏电流的要求。

4 干燥与老化工艺对电容器漏电流性能的影响

4.1 干燥工艺的影响

电容器在组装过程中会不可避免地吸收一定量的水分,而对有机电解液体系而言,在工作电压 2.7 V 的条件下,水分的存在很容易使电容器内部发生不可逆的氧化还原反应,引起漏电流的增大。显然,电极干燥情况的好坏将对电容器的性能具有重要的影响。

作为电容器电极的活性炭是一种典型的多孔吸附材料,其内部大量纳米孔中吸附的水很难被清除,需要在真空条件下进行干燥。一般情况下,干燥时间越长电极的含水量就越低,用于分解水分的电流就越小,电容器的漏电流就会越小。但是过长的干燥时间会造成生产成本上升,同时引起隔膜“老化”,进而影响电容器其他各项性能参数。因此,在超级电容器的制备过程中,制定合理的“除水工艺”非常重要。电极的干燥时间通常为 6—12 h。

4.2 老化工艺的影响

老化过程对于电容器的稳定性非常重要。由于在老化过程中,既有残余水分的分解,又有表面官能团的分解,初装的电容器通过老化工艺,不仅可以去除其中的残余水分,同时又可减少电极活性炭表面的官能团,进而减小其漏电流。虽然老化过程会导致一部分容量的衰减和直流内阻的上升,但对电容器使用过程的稳定性会大大增强。因此,老化工艺是电容器制备过程中的一道必要且关键的工序。

初装电容器在温度 65℃,电压 2.7 V 条件下老化不同时间的漏电流的研究结果表明,电容器的漏

电流随着老化时间的延长而减小,即老化时间越长漏电流越小。但对老化时间的确定并不是越长越好,因为老化过程也是加速电容器寿命衰减的过程,所以老化时间拟定的判据通常为其直流内阻出现拐点位置的时间,一般将时间控制在 6—12 h。

另外,其他制备工艺,如电极毛刺太大与电极掉粉程度太大也会引起电容器的漏电流增加,因此,制备高储存特性的超级电容器,不仅要选择优质的电极材料、适宜的隔膜,制定合理的制备工艺,还要有配套的工程装备。

综上所述,有机系超级电容器漏电流性能的研究不仅关系到各个器件组件的选择与使用,而且还与产品的制备工艺息息相关。上述研究结果将为后续超级电容器产业化提供理论和实践指导。

参 考 文 献

- [1] Nathalie D, Samir J, Frédéric G, et al. Review of characterization methods for supercapacitor modelling. *Journal of Power Sources*, 2014(246): 596—608.
- [2] Arunabha G, Young H L. Carbon-Based Electrochemical Capacitors *Chem Sus Chem*, 2012(5): 480—499.
- [3] Andrew B. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 2000 (91): 37—50.
- [4] 阮殿波,王成扬,王晓峰. 高比能量混合型超级电容器的研制. *电池*, 2012(42): 91—93.
- [5] Ricketts B W, Ton-That C. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2000(89): 64—69.
- [6] Jang J H, Yoon Songhun, Ka B H, et al. Complex capacitance analysis on leakage current appearing in electric double-layer capacitor carbon electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005(152): A1418—A1422.
- [7] 张伟,张莹,刘开宇. 活性炭超级电容器自放电的研究. *电池工业*, 2008(13): 331—334.
- [8] Michio I, Hidetaka K, Osamu T. Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 2010 (195): 7880—7903.
- [9] 高翠琴,胡经纬,宁兴民等. 电池隔膜纸湿电阻的测试方法. *电池工业*, 2001, 6(4): 174—176.

Leakage Current from Supercapacitors with Organic Electrolytes

Ruan Dianbo^{1,2} Wang Chengyang¹ Yang Bin² Fu Guansheng²

(1 School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 Ningbo CSR New Energy Technology Co. Ltd., Zhejiang 315112, China)

Key words Supercapacitors, Leakage Current, Organic Electrolytes