双电层电容器及其复合电源系统的研制

王晓峰, 王大志, 梁 吉, 孔祥华
(1. 清华大学机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 碳基双电层电容器作为一种新一代储能系统具有广泛的应用. 直流充放电、循环伏安特性以及交流阻抗等实验显示了本实验室制备的活性炭材料组装的电容器具有良好的电化学性能, 比容量为 173.2F/g, 在大功率充放电条件下的活性物质的能量密度大于 5.0Wh/kg, 同时具有 10^5 以上的循环寿命. 由双电层电容器与镍氢电池组成的复合电源系统具有优良的脉冲充放电特性, 在 GSM、CDMA 移动通讯系统以及电动车电源等领域具有广泛的用途.

关键词: 电化学超电容器; 双电层电容; 活性炭; 复合电源系统
中图分类号: TM53 文献标识码: A 文章编号: 0372-2112 (2002) 08-1109-04

Research on the Carbon Based Double-Layer Capacitor and Hybrid Power Source

WANG Xiao-feng, WANG Da-zhi, LIANG Ji, KONG Xiang-hua
(1. *Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs) are playing great roles in Research-and-Development field of power engineering as a new energy store device. The porous carbon material developed in our Lab exhibits perfect physical structure and properties. Its good electrochemical performances were confirmed by the experiment of CV and AC impedance analysis etc. The specific capacitance of active carbon was 173.2F/g at the 16mA/cm^2 current density discharge. And under large discharge current condition, the specific capacitance of EDLC decayed little with a thrilling life over 10^5 times at the same time. A hybrid power source consisting of Nickel-hydrogen and double layer capacitor was demonstrated to power successfully a simulated load encountered in communication equipment.

Key words: supercapacitor; double layer capacitor; active carbon; hybrid power source

1 引言

电化学超电容器是一种介于物理电容和蓄电池之间的新型储能装置, 其电容值是传统电容器的 20-200 倍, 集高能量密度、高功率密度、长寿命等特性于一身. 超电容和蓄电池匹配组成的复合电源很好地满足了一些系统对能量和功率的要求, 尤其适合作为移动通讯系统特种辅助电源. 电化学电容根据储能机理的不同, 主要分为建立在界面双电层基础上的碳基电化学双层电容以及建立在氧化还原法拉弟假电容基础上的过渡金属氧化物超电容或聚合物超电容等等[1,2]. 碳材料的性质是决定电化学双电层电容性能和产品成本的决定因素之一. 其中属于最为关键的几个因素有电极材料的表面积和粒径分布、电化学稳定性 、电导率以及材料成本等等. 经过研究能满足要求的碳材料有活性炭粉末, 纳米碳纤维[3], 碳气溶胶[4], 纳米碳管[5], 网络结构活性炭[6] 以及某些有机物如聚合物的炭化产物等等, 本文采用二次活化方法制备的新型碳材料具有优良的电化学性能, 具有显著的应用价值.

2 实验

2.1 实验仪器

EG&G Model 273 恒电位、恒电流仪、DC-8 力兴电池测试仪、Arbin 152759-B 型多功能充放电仪、Solartron SI1278 Interface 界面测试仪、1255B Frequence Response 频率响应分析仪.

2.2 电极材料制备

本课题采用已经十分成熟的二次活化处理制备[7] 的活性炭材料作为电极材料, 工艺过程为将一定比例的木粉炭化后的产物在 400~420℃范围内于 NaOH 熔融液中充分浸渍 3 小时, 然后将混合熔融液温度缓升至 900℃, 在充分搅拌条件下进行 2 小时化学刻蚀反应. 继而采用 NaHCO3 为催化剂, 在 900℃高温水蒸汽中进行 3 小时以上的物理刻蚀过程. 原材料经过二次活化处理后可以得到具有特殊电化学特性的双电层电极材料.

2.3 双电层电容器的组装

称取适量的活性炭粉末和导电石墨, 加入少量的去离子

收稿日期: 2001-10-29; 修回日期: 2002-02-16
基金项目: 国家自然科学基金(No. 59807001)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

水将其润湿, 随后加入 60wt% 的 PTFE 稀释液后放入乳化机进行剪切搅拌. 在搅拌的过程中加入少量的异丙醇(或者无水乙醇), 剪切搅拌的时间为 1~ 2 个小时, 得到粘稠状的浆料. 将浆料放入 60℃左右的烘箱进行干燥, 得半干态状后取出后在对辊机上压成厚度为 0. 3mm 左右的薄膜. 在薄膜上裁切得到不同形状和面积的电极片. 将烘干后的电极片在油压机上压到泡沫镍集流体上, 压力严格控制在 12~ 15MP. 采用无纺布作为隔膜材料, 将电极片和隔膜分别放入 6M 的 KOH 电液中浸泡. 浸泡时间为 12 小时. 然后真空脱气 20 分钟以确保电极和电解液中溶解的氧气被排除掉, 将电极片组装成模拟电容器, 电极面积为 50cm^2.

2. 4　双电层电容器的电化学特性测试

2. 4. 1　模拟电容器恒电流充放电实验　使用 ARBIN 电化学测试系统, 对模拟电容器进行不同电流条件下的直流充放电实验, 恒流充放电实验主要观察电容器在不同电流下的容量以及容量随充放电进行的衰减程度. 碳材料的电容(capacitance) 计算公式:

$$C = dq/dV = (dq/dt) \times (dt/dV) = i \times (\Delta t/\Delta V) \qquad (1)$$

式中, C 就是电容器的双层电容数值, 单位为法拉. Δt、ΔV 分别表示充电过程中时间差和电位差. 事实上, 由于碳基双电层电容器通常是两个相同的碳电极的串连构成, 同时又要考虑双电极质量加和等因素, 单个电极的电容实际数值应该为电容器单体 cell 电容值的 4 倍关系, 因此碳材料的比电容计算公式为:

$$C_p = [4 \times i \times \Delta t/(\Delta V \times m \times a\%)] \times 100 \qquad (2)$$

式中, C_p 为单个电极质量比容量, m 为电极的平均质量, $a\%$ 为活性炭的百分含量, 单位通常为 F/g. 同样, 能量密度可以由下述公式确定:

$$Ep = 1/2 \times C_p \times (\Delta V)^2 \qquad (3)$$

2. 4. 2　双电极法循环伏安实验及交流阻抗曲线测试　循环伏安法和交流阻抗测试方法是电化学领域内最常用的实验方法. 本课题通过循环伏安充放电实验来研究电极及超电容器的可逆性; 通过小幅度正弦波交流阻抗分析实验来研究电极的阻抗以及频率响应特性, 选用的频率扫描范围是 1mHz~ 5kHz.

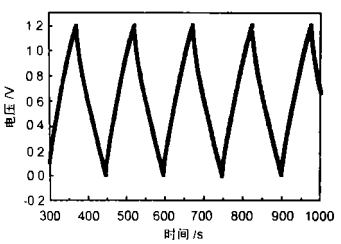

图 1　电容器的恒流充放电曲线

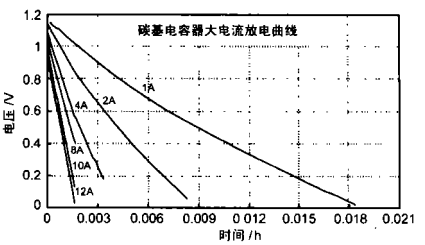

图 2　大功率电容器在不同电流下的放电曲线

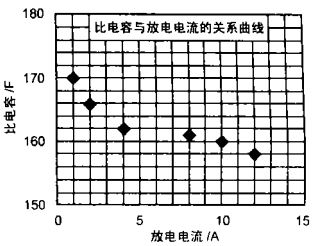

图 3　电容器在不同电流下的容量衰减情况

3　实验结果及讨论

3. 1　电化学双层电容器的恒流充放电特性

使用 800mA 电流将电容器充电至 1. 2V, 然后以同样电流放电至 0V. 图 1 是 I = 800mA 时电容器的充放循环曲线图. 从图 1 可以看出, 充放曲线具有明显的近似三角形对称性分布, 表明电极反应的可逆性很好. 在恒流充放条件下, 电压随时间变化具有明显的线性关系, 说明电极反应主要为双电层电容上的电荷转移反应. 恒流充放电测试得出该电流强度下碳材料的比容量为 C_p = 173. 2F/g, Ep = 33. 7Wh/kg. 图 2 是不同电流下的放电曲线和时间的关系图, 图 3 是对应的比容量随电流的变化关系图. 从图 2. 图 3 可以看出, 电容器具有很好的大电流放电特性. 当电流增大到 12 倍时, 比容量衰减仅 12F/g. 说明实验电容器具有良好的功率特性, 适合大电流放电.

3. 2　电容器循环伏安曲线测试

根据碳基电容器的储能原理, 在电极的工作电势窗(potential window) 内, 理想的碳基电容的循环伏安曲线应该呈现标准的对称矩形曲线. 在实际体系中, 由于电极的极化内阻的存在, 碳基电容碳电极的循环伏安曲线往往有一定程度的偏差. 本次实验通过双电极体系来研究碳电极在不同扫描速度下的循环伏安行为. 图 4 是不同扫描速度下的伏安特性曲线. 从伏安特性曲线可以明显看出, 碳电极具有良好的对称性. 在电极的工作电势窗内, 随着扫描速度的倍增, 同一电势下对应的电流也成倍增大, 说明碳电极的容量和扫描速度无关(理想碳基电容器在循环伏安充放电试验中的容量计算公式为 $C = i/s$, 理想碳基电容器的容量和扫描速度 s 无关), 这从侧面反映了碳电极具有良好的可逆性. 从图 4 还可以看出, 在扫描电势范围内, 没有法拉第氧化- 还原峰, 电极的容量几乎完全由双层电容提供, 这和恒电流充放电所得的结论一致.

3. 3　双电层电容器交流阻抗曲线的测试

图 5 是电容器在不同电位条件下的交流阻抗图. 从图中可以看出, 电极在 0. 5V 和 1. 0V 电位下的阻抗和容抗变化很小. 从碳基电容器的工作原理上看, 电极的内阻主要来自溶液扩散阻力和碳颗粒与颗粒之间以及电极和集流体之间的接触阻抗, 电极电位不同不会对这些阻抗的大小产生较大的影响. 这也从侧面反映了电极的可逆性很好. 从图 5 可以看出电容器的放电的时间常数(Constant Time, RC) 小于 5 秒, 说明实验电容器确实具有良好的功率特性, 适合大电流放电.

3. 4　电容器的循环充放电寿命测试

碳基超电容以长循环寿命著称. 本次实验将电容器在 I = 5A 的条件下进行循环充放电, 记录容量随循环次数的变化关系, 如图 6 所示. 图形趋势表明, 碳基电容器在大电流充放电条件下容量衰减在5000次以内相对较大, 每次充放电循环

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

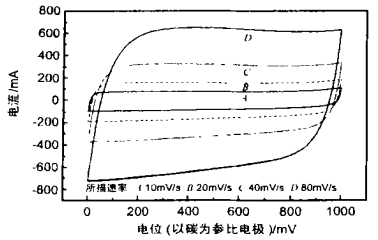

图 4 双电层电容器的循环伏安曲线

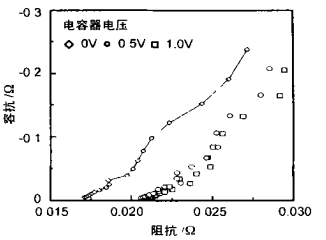

图 5 电化学双层电容器的交流阻抗曲线

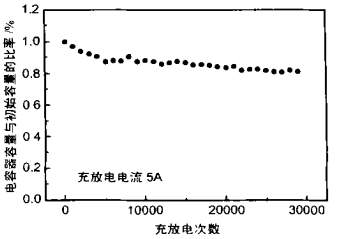

图 6 电容器的连续充放电容量衰减测试

容量较前一次的数值衰减约 0.03%, 随后容量衰减变慢, 当循环大于 15000 次时, 每次循环容量衰减基本保持在 0.01% 左右, 29000 次时容量仍然维持在初始容量的 80% 以上. 因此可以判定, 碳基超电容器大电流寿命完全可超过 10 万次.

3.5 电容器恒功率放电测试

将电容器在 Arbin 电池测试仪上进行恒功率放电研究, 恒功率放电区间为 1.2V– 0.6V. 表 1 记录了不同功率密度条件下电容器的能量密度. 图 7 显示了电容器在功率密度为 P = 800W/kg 条件下放电曲线图.

表 1 中的数据表明: 电容器具有很好的功率特性. 在大功率密度条件下, 电容器的能量密度随功率密度的变化改变甚小, 活性碳的能量密度始终大于 5.0Wh/kg, 这个数据已经达到了美国能源部对碳基超电容中活性炭材料的比能量初级要求的最高标准.

表 1 碳基电容器的大功率特性表

功率密度 W/kg	放电时间 s	能量密度 Wh/kg
500	41	5.69
800	25	5.56
1200	16	5.33

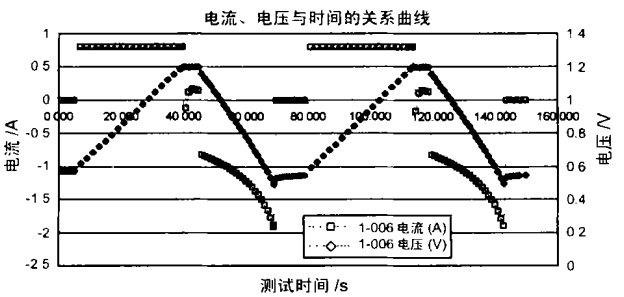

图 7 碳基电容器的恒功率放电曲线

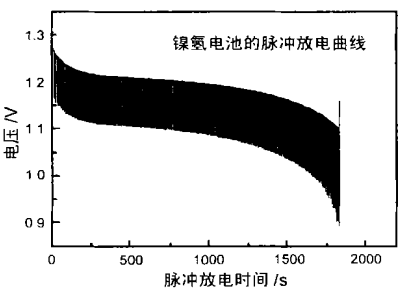

图 8 镍氢电池的脉冲放电曲线

4 碳基超电容-镍氢电池复合电源系统的研制

本实验通过碳基双电层电容器和镍氢电池的复合实验来评估双电层电容器作为 CDMA/GSM 移动通讯系统电源的可能性. 采用高脉冲实验手段对并联的电池和电容器组成的复合电源系统的各项特性进行测试: 将容量为 1500mAh 的中科院上海冶金所生产的高性能镍氢电池和特定容量的碳基电容器以并联方式组成复合体系, 先对蓄电池进行充电, 然后放电至 1.23 伏特, 随后将双电层电容器接入并联支路进行脉冲放电, 表 2 是不同脉冲种类时体系的脉冲性能对比表, 图 8、图 9 为镍氢电池以及复合电源系统的 CDMA2 脉冲充放电的曲线对比.

表 2 不同体系的脉冲放电性能对比表

脉冲种类	电池体系		复合体系		提高率%
	ΔV/V	放电时间/s	ΔV/V	放电时间/s	
CDMA	0.11	1807	0.061	2118	17.2
CDMA2	0.10	1820	0.060	2223	22.1
GSM	0.11	1832	0.061	2107	15.0

从上表可以明显看出, 复合后的体系在脉冲电流条件下电压变化 ΔV 明显降低, 脉冲放电时间增长. 随着脉冲宽度的增大, 放电时间相应增大, 脉冲性能显著提高. 在 CDMA2 型脉冲放电时, 脉冲条件下的平均电位变化 ΔV 从 0.1V 下降到 0.06V, 电源复合系统在同等条件下放电时间延长了 403 秒, 脉冲性能提高了 22.1%.

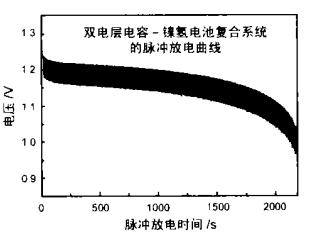

图 9 超电容器-镍氢电池复合系统的脉冲放电曲线

5 结论

本文组装的双电层电化学电容器具有高能量密度、高功率密度以及低阻抗、长寿命等诸多优点, 可以有效地改善镍氢电池的脉冲充放电性能, 由双电层电化学电容与蓄电池组成的复合电源系统在移动通讯系统电源等领域具有广泛的应用前景.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参考文献:

[1] 王晓峰, 孔祥华, 等. 高分子聚合物超电容器研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2001, 20(5): 24- 27.

[2] 王晓峰, 孔祥华, 等. 超电容器电极材料研究进展 [J]. 电源技术, 2001, 25(增刊): 166- 170.

[3] Tanahashi I, Yoshida A, Nishino. Electrochemical characterization of activated carborr fiber cloth polarizable electrodes for electric double-layer capacitors [J]. J electrochem Soc., 1990, 137(10): 3052- 3056.

[4] Saliger R, Fischer U, Herta C, Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors [J]. J Norr Cryst Solids, 1998, 225(1): 85- 88.

[5] Ma R Z, Liang J, Wei B Q. Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes [J]. J Power Source, 1999, 84(1): 664- 666.

[6] Sarangalani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints [J]. J Electrochem Soc., 1996, 143(11): 3791- 3794.

[7] 南京林产工学院. 木材热解工艺学 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1958: 244- 249.

作者简介:

王晓峰　男, 1974 年 10 月出生于山东莱州, 清华大学机械工程系博士后, 助理研究员, 主要从事超电容, 锂离子电池等化学电源的研制.

王大志　男, 1976 年 4 月出生于重庆市, 清华大学机械工程系讲师, 主要从事超电容及其电解液的研究.

梁　吉　男, 1946 年 1 月出生于吉林省吉林市, 清华大学机械工程系教授, 博导, 主要从事碳纳米管的研究及其应用.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net