

一种基于三维立体成膜技术的超级电容器的干法电极

李爱红, 张艺, 柳俊辰, 金银龙, 鲁人瑜
(天津普兰能源科技有限公司, 天津 300000)

摘要: 超级电容器作为一种高效的能量存储器件, 凭借其优异的功率密度、快速充放电能力、超长循环寿命以及良好的环境友好性, 在能源革命和产业转型升级中占据着至关重要的地位。其应用需求与国家战略高度契合, 尤其是在实现“双碳”目标、推动新能源发展以及实现高端制造领域自主可控的大背景下, 超级电容器已成为众多关键领域的重要技术支撑。然而, 目前主流超级电容器电极主要采用传统的湿法涂覆工艺, 存在粘结性差、涂覆量低、极片柔韧性不足以及易开裂等问题, 导致制备的超级电容器普遍面临电容值低、内阻高、产气量大以及电容内阻衰减快等性能瓶颈。针对上述问题, 开发了一种基于三维立体成膜技术的超级电容器干法电极。这种干法电极采用纤维状粘结剂, 具有粘结牢固、涂覆量高、柔韧性好、耐高温、耐高压和耐高湿等特点, 显著改善了电极的综合性能。相较于现有商业化湿法工艺, 所制备的超级电容器实现了更高的电容值、更低的内阻、更少的产气量以及更稳定的电容和内阻变化率, 显著提升了产品性能。这一技术的突破对于推动能源存储技术的升级以及实现高端制造领域的自主可控, 具有重要的战略意义。

关键词: 干法工艺; 超级电容器; 纤维化; 聚合物粘结剂; 三维立体成膜

A Dry-processed Supercapacitor Electrode Based on Three-dimensional Stereoscopic Film-forming Technology

LI Aihong, ZHANG Yi, LIU Junchen, JIN Yinlong, LU Renyu
(Tianjin Pulan Energy Technology Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

Abstract: Supercapacitors, as a highly efficient energy storage devices, play a crucial role in the energy revolution and the transformation as well as upgrading of industries due to their such advantages as outstanding power density, fast charge - discharge capability, extreme long cycle life and perfect environmental friendliness. Its application requirements are highly consistent with the strategy in China. Especially in the context of achieving the *dual carbon* goals, promoting the developemnt of new energy and realizing the self-reliance in the high-end manufacturing sector, the supercapacitors have become an important technical support in many key fields. However, the traditional wet coating process for the main electrode for mainstream supercapacitors at present are still adopted, which has such problems as weak adhesion, low coating quantity, insufficient flexibility of the electrode sheet and easy crack, resulting in such problems as low capacitance, high internal resistance, excessive gas production and a rapid decrease in both capacitance and internal resistance. In response to the aforementioned issues, we have developed a dry electrode for supercapacitors using three - dimensional stereoscopic film - forming technology. This dry electrode uses fibrous binders with characteristics of strong adhesion, high coating quantity, excellent flexibility, and resistance to high temperatures, pressures and humidity, which significantly improves the comprehensive perofrmance of electrode. The supercapacitors made by this method, compared with the existing commercial wetting process, has achieved high capacitance, low internal resistance, minimal gas production, stable capacitance and internal resistance variationas well as performance of the product. The breakthrough of this technology holds significant strategic importance for promoting the upgrading of energy storage technologies and achieving independent control in the field of high-end manufacturing.

收稿日期: 2025-07-08

基金项目: 京津冀基础研究合作专项基金(24JCZXJC00360)。

Keywords: dry process; supercapacitors; fibrillation; polymer binder; three-dimensional stereoscopic film formation

0 引言

超级电容器作为一种新型的高效储能器件,具有功率密度高、充放电速度快、循环寿命长、安全性高、环境友好等显著优势,在能源存储与转换领域展现出重要的研究价值和广阔的应用前景。随着全球能源结构向清洁、低碳方向转型,超级电容器在实现“双碳”目标、推动新能源发展和高端制造自主可控等方面发挥着越来越重要的作用^[1]。

当前,商业超级电容器电极制备普遍采用成熟的湿法涂布技术,其中水性丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber, SBR)乳液作为粘结剂。该制备工艺流程包括匀浆、涂布、烘烤和碾压等步骤,工艺流程示意图见图 1(a)。然而,该湿法工艺存在显著缺陷。首先,其能耗巨大且占地面积庞大。干燥过程在总能耗中占比高达 51%,并且一条标准涂布线的长度约为 60 m,占用空间极大。其次,电极易发生分层现象。在溶剂蒸发过程中,粘结剂和导电剂倾向于漂浮至表面并因毛细作用结块,而活性物质则发生沉淀,这破坏了电极内部的三维网络结构,并减弱了活性材料与集流体间的结合力。最后,电极厚度受限(涂覆量有限)。湿法涂布技术通常会导致极片出现裂纹、分层以及柔韧性差等问题,这些问题在厚电极中表现得更为明显^[2-5]。最后,抗氧化性能较差。湿法电极所使用的颗粒状结构 SBR 粘结剂含有高化学活性的 C=C 双键,易受氧气(O_2)、电解液中的自由基(如 $\cdot OH$ 、 $\cdot OOH$)或高电位条件下的氧化攻击。氧化作用会导致 SBR 的弹性降低,粘结性能恶化,进而引起电极材料的脱落^[6-12]。

相较于湿法涂布技术,无溶剂的干法电极技术成功规避了湿法涂布技术的固有缺陷,被广泛认为是一种极具潜力的电极制造技术。干法电极的制备工艺流程包括混料、纤维化、成膜和复合,干法工艺流程示意图见图 1(b)。该工艺无需使用溶剂,从而节约了溶剂的采购成本以及溶剂高温蒸发的成本,对降低电极制造成本具有显著的促进作用,在相同的产能条件下,干法电极生产线的占地面积仅为湿法电极的 1/3。此外,干法电极技术能够有效抑制电极分层现象,有利于制造厚电极,并且由于采用了含氟的粘结剂,其抗氧化性能得到了显著提升。干法电极技术是实现高能量密度、高安全性、高功率输出和长循环寿命的关键技术路径之一,是

未来能源器件生产中不可或缺的技术^[13-17]。

本研究采用三维立体成膜技术,成功制备了适用于超级电容器的干法电极。该技术采用氟系粘合剂,活性炭作为主要活性材料,导电炭黑作为导电剂。通过精确控制的混合工序,将这 3 种原料均匀混合后,进一步通过纤维化工艺流程处理。该工艺流程旨在实现氟系粘合剂的高效纤维化,从而产生直径在纳米级别的纤维结构。在粘合剂用量低于 3% 的情况下,该工艺能够制备出具有高度纤维化特性和优异粘接强度的电极。尤为关键的是,该工艺流程能够保证大规模稳定生产,为下一代电源技术(例如固态电池)的发展提供了重要的技术支撑。

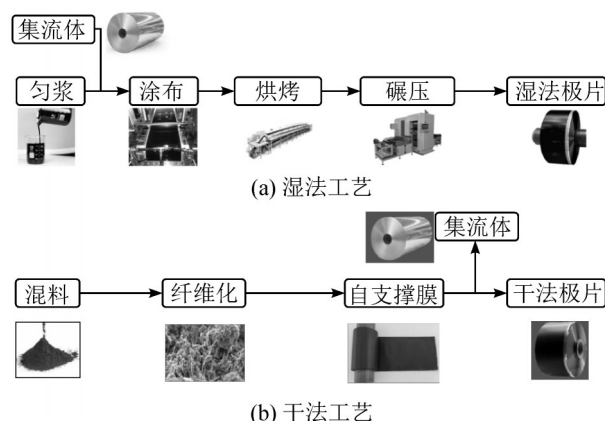


图1 超超级电容器极片加工工艺流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of machining process of electrode sheet of supercapacitors

1 实验方法

1.1 电极及其超级电容器的制备

1.1.1 湿法电极及其电容器的制备技术

本研究采用可乐丽椰壳活性炭 YP50F、导电剂 Super P_Li、增稠剂 CMC、粘结剂 SBR,依据质量比 89:5:2:4 进行混合,并以去离子水作为溶剂,借助行星式搅拌技术实现混合物的均匀分散。随后,将混合物涂覆于经过腐蚀处理的箔材上,并进行烘烤处理,直至溶剂完全蒸发。在湿法电极的制备过程中,若涂覆量过高,则在烘干阶段易出现裂纹和材料脱落现象。鉴于此,本研究确定的涂覆量为双面 120 g/m^2 。通过使用碾压对极片进行压制,达到压实密度为 0.60 g/cm^3 ,极片厚度中值为 $220\text{ }\mu\text{m}$ 。将极片裁剪至 57(料区)+15(空箔区)的尺寸,采用 $\Phi 60\times 85\text{ mm}$ 的结构,正极卷绕长度为 $4\,500\text{ mm}$,

负极卷绕长度为 4 400 mm,进而制备出 1 500 F 的超级电容器。该电容器将用于评估其电容性能、直流内阻、高温老化以及循环寿命等关键性能指标。

1.1.2 干法电极及其电容器的制备技术

本研究选取可乐丽椰壳活性炭 YP50F、导电剂 Super P_Li、粘结剂 PTFE,依据质量比 93:5:2 进行混合均匀,并制备成自支撑膜。随后,将此膜复合于经过腐蚀处理的箔材上。由于 PTFE 的长链状结构,干法电极的粘结性能较为优异,因此极片的柔韧性较好,由此双面涂覆量可以比湿法高,一般为 160 g/m^2 。复合完成后,极片的压实密度为 0.70 g/cm^3 ,厚度中值为 $250\text{ }\mu\text{m}$ 。将极片裁剪至 57(料区)+15(空箔区)的尺寸,采用 $\Phi 60\times 85\text{ mm}$ 的结构,正极卷绕长度为 4 500 mm,负极卷绕长度为 4 400 mm,进而制备出 1 500 F 的超级电容器。为了对比两种极片的差异性,采用了相同的卷绕长度进行对比分析。该电容器将用于评估其电容性能、直流内阻、高温老化以及循环寿命等关键性能指标。

1.2 电极表征

采用 JSM-IT100 型号扫描电镜对极片中各物质的分散情况进行表征,使用 XHD-89265 型号拉力机测试极片的粘接强度,利用 ERDT-10K 型号的极片电阻分布测试系统分析极片的电阻。

1.3 电化学性能表征

采用 Arbin LBT 测试系统对容量、直流内阻、高温老化、循环寿命、内部产气等电化学性能进行测试。

2 结果与讨论极片性能数据

2.1 电极性能分析

2.1.1 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析

电极性能见图 2。在图 2(a)中,湿法电极所使用的粘结剂 SBR 呈现出颗粒状结构,其通过点状接触的方式实现活性炭、导电剂与集流体的粘合。其中活性炭表面被大量 SBR 颗粒所覆盖,而这些在极片表面观察到的 SBR 颗粒实际上并未发挥粘结作用。同时在烘烤过程中,颗粒状的 SBR 易于随溶剂上浮^[18-24],这导致与铝箔接触的粘结剂量减少,进而造成粘接强度不足,表现为剥离力降低和电阻增大,见图 2(a)和图 2(b)。相对而言,图 2(b)展示了干法电极中粘结剂的纤维状结构,该结构能够有效地连接活性炭、导电剂与集流体。纤维状粘结剂能够连接多个颗粒,不仅增强了颗粒间的粘接强度,也避免了粘结剂上浮的问题,从而使得整个电极的粘接更为牢固。此外,纤维状结构的粘结剂还赋予了极片良好的柔韧性。干法电极通过使用较少的粘结剂即可达到理想的粘接效果。

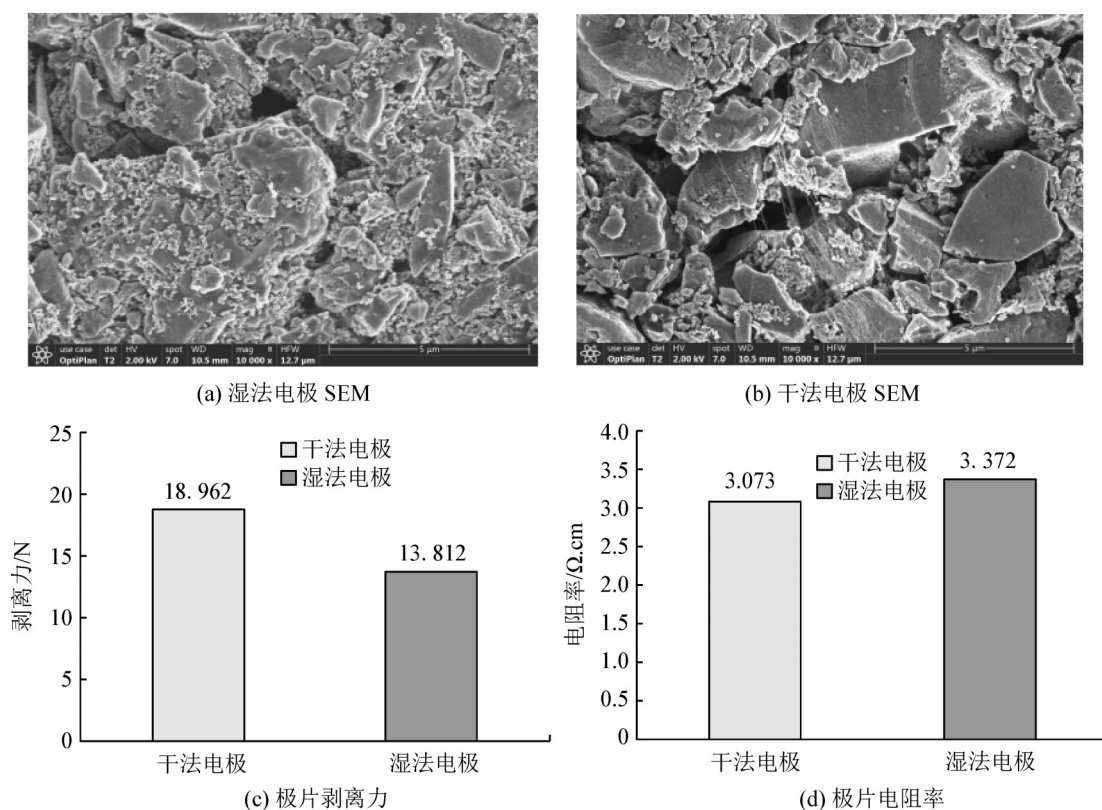


图2 电极性能

Fig. 2 Electrode performance

2.1.2 极片剥离强度

图 2(c)展示了极片剥离力的对比数据。从图中可以看出,尽管干法电极的厚度是湿法电极的 1.14 倍,且粘结剂添加量仅为湿法电极的 1/3,但干法电极的剥离力却是湿法电极的 1.4 倍。这表明,干法电极在使用较少粘结剂的情况下,其粘接力远远优于湿法电极,进而进一步证实了干法电极所采用的纤维状氟系粘结剂具备较强的粘接性。这种纤维状氟系粘结剂在微观结构上呈现出独特的网状分布,能够更有效地嵌入活性材料颗粒之间,形成牢固的机械结合和化学键合,从而显著提升整体粘附性能。此外,干法工艺中的高温处理过程也有助于增强粘结剂与电极材料之间的相互作用,使得干法电极在实际应用中表现出更加优异的稳定性和耐久性。

2.1.3 极片电阻数据

图 2(d)展示了两种极片的电阻率对比。从图中可以清晰地看出,干法电极的厚度比湿法电极厚

1.14 倍,然而其电阻率却仅为湿法电极的 1.1 倍。这主要归因于干法电极具有更好的粘接性能,使得材料之间的结合更加紧密,同时在制造过程中使用了较少的粘结剂,从而减少了额外的电阻成分。这种优化不仅提升了电极的整体导电性,还提高了电池的能量密度和循环寿命。

2.2 电化学性能分析

2.2.1 容量和直流内阻测试

两种极片制成的超级电容器的容量和直流内阻见图 3。从容量数据可以看出,湿法电容器的容量约为 1 500 F,而干法电容器约为 2 000 F,是湿法电容器的 1.3 倍,这是因为干法极片的面密度是湿法电极的 1.3 倍。干法极片在制造过程中通过精密控制材料分布,使得其表面活性物质更加均匀,从而提高了整体的电容性能。从直流内阻对比数据来看,湿法电极的内阻是干法电极的 1.15 倍,这主要原因是湿法极片的粘接较弱,并且使用了较多的粘结剂,导致内部电阻增加。

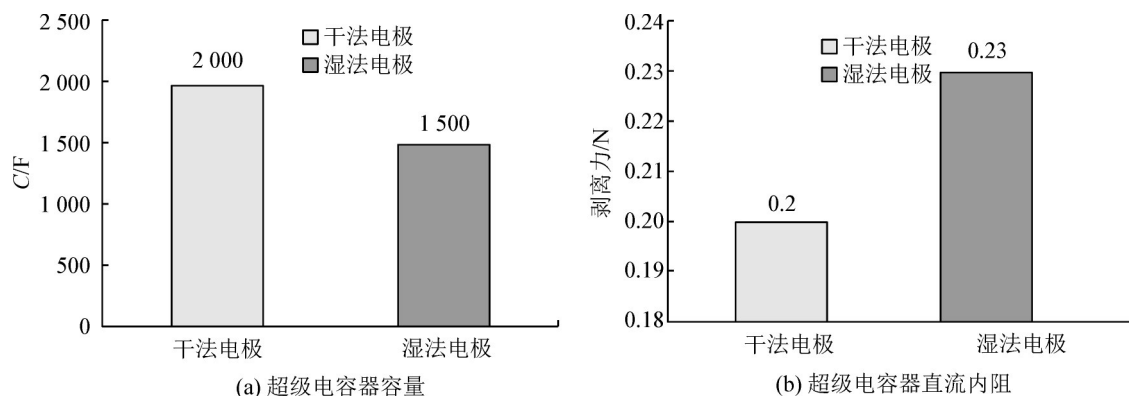


图3 超级电容器容量和 ESR
Fig.3 Capacitance and ESR resistance of supercapacitors

2.2.2 高温老化

本研究采用的高温老化测试方案设定为:在 65 ± 1 °C 恒温条件下,以 3.0 V 恒定电压进行浮充测试,测试周期为 1 500 h,每间隔 500 h 对样品进行容量和等效串联电阻 (equivalent series resistance, ESR) 的周期性检测。干法电极与湿法电极电容器在高温老化过程中的性能演变规律见图 4。图 4(a) 的测试数据表明,经过 1 500 h 加速老化后,干法电极电容器展现出优异的容量保持特性,其容量保持率为 81%,显著高于湿法电极的 75%。在直流内阻特性方面,干法电极的 ESR 仅增长至初始值的 1.9 倍,而湿法电极则达到初始值的 2.5 倍(图 4(b)),表现出更明显的性能衰减。

通过图 4(c)和 4(d)的电极形貌表征可以发现,老化后的干法电极极片在柔韧性和粘接强度方面

均保持良好,结构完整性未发生显著变化;相比之下,湿法电极出现了严重的碳层剥离现象,部分碳材料甚至粘到隔膜表面。

经分析,湿法电极的劣化行为主要归因于其采用的 CMC+SBR 粘结剂体系^[25]抗氧化性能不足。这种碳层剥离现象在极端情况下可能引发内部短路,从而导致电容器完全失效。

2.2.3 高温老化过程中的产气

本研究依旧采用高温老化测试方式,不同之处在于,在高温老化测试进程中,借助安装高精度气体压力传感器,对老化过程里的压力变化进行实时监测与记录,以此来表征产气量的数值。电容器在 65 °C 高温老化期间所采集到的内部压力数据见图 5。从图 5 能够看出,湿法电极和干法电极在初始阶段的产气量相近,均为 150 kPa。不过,随着老

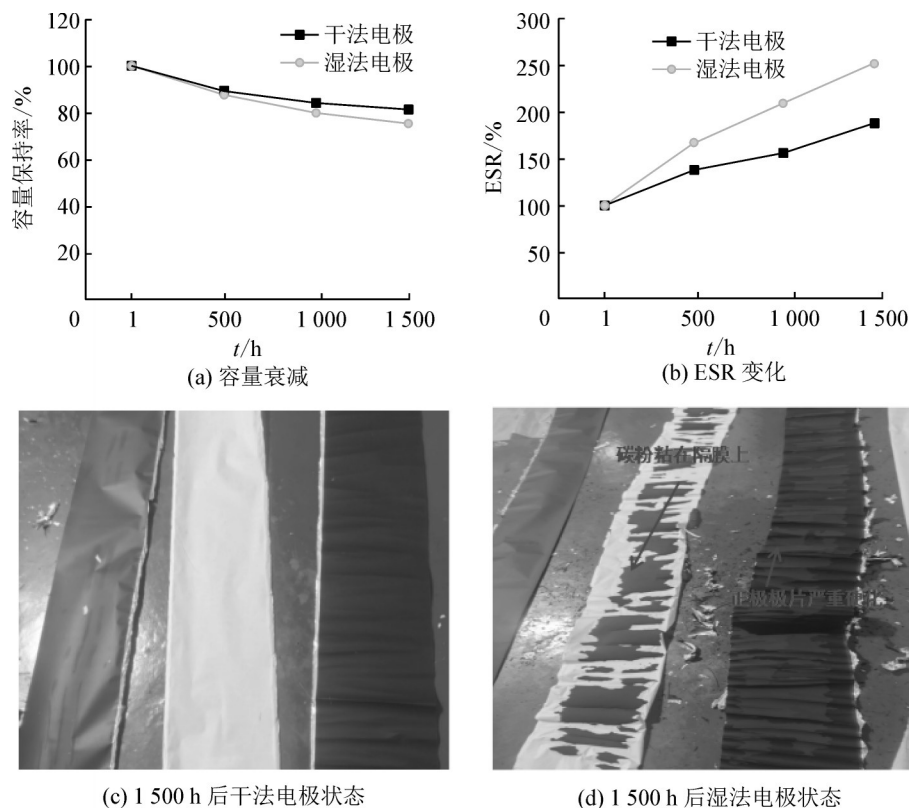


图4 高温老化过程中的性能变化规律
Fig.4 Performance changes during the high-temperature aging process

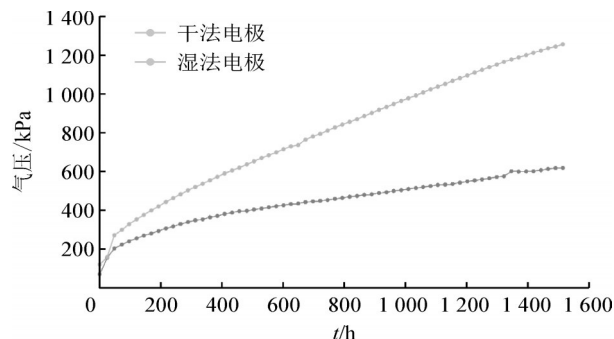


图5 高温老化内部压力
Fig.5 Pressure under high-temperature aging

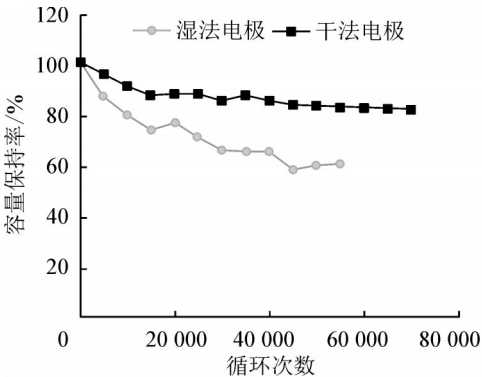
化时间的增加,湿法电极内部压力以接近 0.5 kPa/h 的直线斜率速率显著增大,在 1 500 h 时,其内部压力值已超出 1.2 MPa。与之相比,干法电极的初始增长速率为 0.2 kPa/h,随后增长速率逐渐降低,1 500 h 后,其内部压力仅为 0.6 MPa,约为湿法电极产气量的 1/2。与干法电极相比,湿法电极产气量较大的主要缘由是湿法电极中的水分含量明显高于干法电极。水分产气的机理体现为:在电场的作用下,水分于活性炭表面发生电解,生成 H_2 和 O_2 ,其中 O_2 会进一步参与其他反应,形成链式反应,促使气体持续产生。此外,在有机电解液中,水分或许会与电解质发生水解反应,生成酸性或碱性副产物,并释放出二氧化碳、甲烷等气体。水分也可能

与电极材料如活性炭表面的官能团产生反应,生成氢气、二氧化碳等气体。

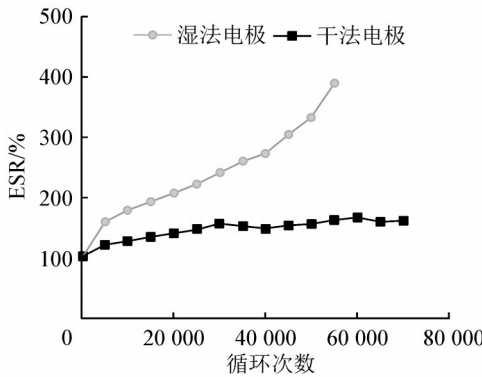
2.2.4 循环寿命

在 65 °C 的高温环境下,采用 100 A 的大电流对电容器进行充放电测试,以评估其循环寿命。测试周期为每 5 000 周进行一次,主要检测容量和直流内阻的变化试验结果见图 6。图 6(a)呈现了两种不同电极材料的电容器在循环测试中的容量保持率。经过 60 000 次循环后,采用湿法工艺制备的电极材料的容量保持率为 60%,此时由于内部气体产生过多,导致防爆阀开启,产品失效,无法继续测试。相比之下,采用干法工艺的电极材料在同样循环次数后,容量保持率高达 82%,即使在 75 000 次循环后,其容量保持率仍保持在 80% 以上,显示出更为优异的稳定性。在 60 000 次循环后,湿法电极的 ESR 增至初始值的 4 倍,而干法电极的 ESR 仅增至初始值的 1.6 倍,表明其电阻增长幅度较低。从拆解的电容器中观察到,干法电极在 75 000 次循环后,电极表面状态与初始状态相比变化微小,结构完整性良好。而湿法电极在 60 000 次循环后,隔膜与碳层粘结,碳层脱落严重,极片出现显著硬化现象,手感硬度明显增加。这一现象的主要原因在于湿法电极所采用的 CMC+SBR 抗氧化体系在高温高压环境下容

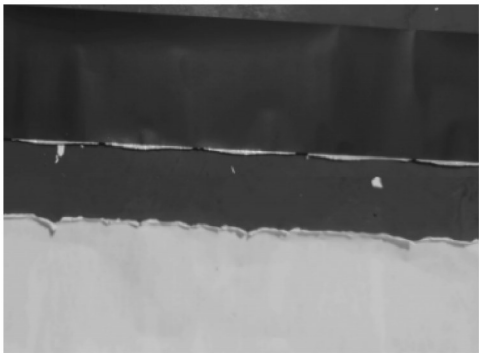
易发生化学反应,从而导致性能退化。



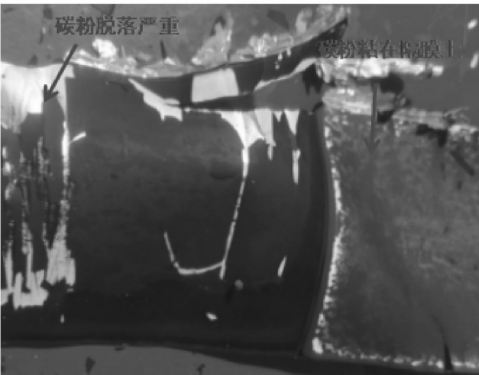
(a) 容量衰减



(b) ESR变化



(c) 75 000 次循环后干法电极状态



(d) 60 000 次循环后湿法电极状态

图6 高温循环寿命测试结果
Fig. 6 Results of high-temperature cycle life test

3 结语

本研究采用理论分析与实验验证相结合的综

合研究方法,系统性地对超级电容器中干法电极与湿法电极这两种主流制备工艺进行了深入对比研究。研究内容涵盖了电极制备工艺流程、电极物理性能表征以及电化学性能测试等多个维度。通过大量实验数据的对比分析发现,干法电极由于创新性地采用了具有卓越抗氧化性能和出色柔韧特性的含氟粘结剂材料,在多个关键性能指标上均显著优于传统湿法电极。具体而言,在电极涂覆面密度这一重要参数上,干法电极展现出更均匀的颗粒分布和更高的活性物质负载量;在粘结性能方面,干法电极也显示出更强的界面结合力和结构稳定性。更为重要的是,在电化学性能测试中,干法电极在比容量、直流内阻、高温老化和循环稳定性等核心指标上均取得了更为优异的表现。基于干法电极技术制备的超级电容器不仅具有显著的环保优势,还具备内阻低、比能量高、使用寿命长等突出特点,能够满足电网系统在调频、调峰等多种复杂工况下的应用需求,已成为现代智能电网建设中不可或缺的关键功率元件。随着新能源发电和智能电网建设的快速发展,预计采用干法电极技术的超级电容器将在未来 5~10 年内迎来更广阔的市场应用空间和更大的技术发展潜力。

参考文献

[1] 骞伟中,崔超婕,魏飞.超级电容器技术与储能应用[M].北京:化学工业出版社,2025.

[2] F. BEGUIN. Supercapacitors: materials, systems, and applications[M].Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co.2013.

[3] AIPING YU. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: advanced materials, technologies and application[J]. Applied Energy, 2015, 153: 1-2.

[4] WANG Y. Mechanism and mitigation strategies of SBR binder floating in high-energy-density Lithium-ion battery electrodes[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32 (18): 2112345.

[5] GUO, M. Role of SBR binder in the adhesion and mechanical integrity of Lithium-ion battery electrodes[J]. Energy Technology, 2021, 9(6): 2100123.

[6] ROBERT HUGGINS. Advanced batteries: materials science aspects[M].Springer Group, 2008.

[7] ZHANG L. Oxidation resistance of SBR binder in Lithium-ion battery electrodes: mechanisms and enhancement strategies[J].Journal of Power Sources,2020,450: 227667.

[8] LIU, Y. Improving the oxidation stability of SBR binder in high-voltage Lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(32): 28789-28797.

[9] KIM. SInvestigation of the oxidation behavior of SBR binder in Lithium-ion battery anodes[J]. Electrochimica Acta,

- 2018, 283:1621-1628.
- [10] CHEN, X. Role of SBR binder in mitigating oxidation-induced degradation in Lithium-ion battery electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 12(15): 2102756.
- [11] GUO, M. Oxidation stability of SBR binder in Lithium-ion battery electrodes: a comparative study with other binder materials[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(6): 2100123.
- [12] WANG, Y. Strategies to improve the oxidation resistance of SBR binder for high-energy-density Lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(18): 2112345.
- [13] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池制造工艺原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- [14] JOHN WARNER. Handbook of Lithium-ion battery pack design[M]. Elsevier, 2019.
- [15] WOOD J. Dry electrode technology for scalable and sustainable battery manufacturing[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(2): 134-142.
- [16] ZHENG, L. Dry electrode manufacturing for Lithium-ion batteries: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2022(51): 656-678.
- [17] WANG Li. Prospects and challenges of dry electrode technologies for future battery manufacturing[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(5): 2203456.
- [18] JAISER S, MÜLLER M, BAUNACH M, et al. Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318(2): 210-219.
- [19] ZHANG Y. Study on the floating mechanism of SBR binder in asphalt mixtures[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, 30(5): 04018063.
- [20] ZHANG L. Study on the stability of SBR binder in Lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450:227667.
- [21] LIU Y. Mechanism of SBR binder migration in Lithium-ion battery electrodes during drying process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(32): 28789-28797.
- [22] WANG H. Effect of SBR binder content on electrode performance and binder distribution in Lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 38:102542.
- [23] CHEN, X. Impact of SBR binder floating on the mechanical and electrochemical properties of Lithium-ion battery electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(15): 2102756.
- [24] HUANG Y. Recent advances in understanding the floating mechanism of SBR binder in asphalt mixtures[Z]. 2022: 126287.
- [25] XIANG. Kewei, WANG Xiaolan, HUANG Guangsu, et al Thermogravimetric studies of styrene - butadiene rubber (SBR) after accelerated thermal aging[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(3): 247-254.

作者简介:

李爱红(1982—),女,高级工程师,主要从事锂离子电池和电容器研发及设计工作。E-mail: bella-li@plannano.com。

张艺(1982—),男,工程师,主要从事新能源市场开拓和公司战略规划、运营管理和业绩达成工作。

柳俊辰(1993—),男,工程师,主要从事新能源市场开拓工作。

金银龙(1988—),男,工程师,主要从事锂离子电池和电容器研发及设计工作。

鲁人瑜(1994—),男,工程师,主要从事电容器结构设计和开发工作。