



# 固体电解质双电层电容静电容量的测定

王大志

袁望治

贾新德

(中国科学技术大学)

(贵州工业学院)

(中国科学技术大学)

固体电解质双电层电容器是新近崛起的很有发展前途的电化学器件。它具有远远超过其它电容的特大静电容量,而自身体积却很小,它可作为二次贮能元件,具有电池和电容器的双重功能,广泛应用于贮能、记忆积分和长时间定时等方面。我们在实验室用价格低廉,化学性能稳定,具有  $10^{-3}-10^{-4}(Q \cdot cm)^{-1}$  中等离子电导率的固体电解质材料制作了静电容量为 0.1F、几何尺寸为  $\phi 13mm \times 6mm$  的固体双电层电容器。本文对其充、放电特性和静电容量测量进行探讨。

测量固体电解质双电层电容器的方法一般为恒流法和恒压法。实测结果表明,这种电容具有一定量的漏电流,具有相当大数量的吸收电流。用恒流法无法区别和计算漏电流、吸收电流和真正的充电电流。我们采用恒压对电容器充电。

以充电电压  $E = 0.5V$ , 取样电阻  $R = 1k\Omega$  对电容器进行充电。按照电容量  $C = \frac{Q}{V}$  的定义,取不同的充电时间  $t$ , 计算其电容量列于表 1。  $Q_T$  由公式  $Q_T = \int_T i dt$  求出。

表 1 电容量与充电时间的关系

充电时间(min)	3	6	9	12	15	18
电容器电压(V)	0.400	0.437	0.452	0.461	0.467	0.471
电容量(F)	0.072	0.102	0.123	0.140	0.155	0.168

图 1(a) 中曲线 1 是实测样品双电层电容器充电曲线, 曲线 2 是以充电 15min 的电荷量计算得电容值后, 再按恒压法电容等效电路计算的理论充电曲线(电容量为恒值)。比较两者可见, 实际曲线和恒压法等效电路理论曲线相差甚远。实际曲线不呈指数衰减,  $Q/V = C$  不是定值, 随时间增加而增加。实验还表明, 电容器在相同充电电压和充电时间但不同充电电阻下充电时, 随充电电阻增加, 电容量减小。以上两种充电过程说明用库仑法测得样品电容的容量随充电深度不同得到的值不同, 不是恒定值。

由此得出结论, 固体双电层电容器不能简单地用恒流法, 恒压法进行测量, 而需用库仑积分法。

根据固体电解质双电层电容器的结构特点和图

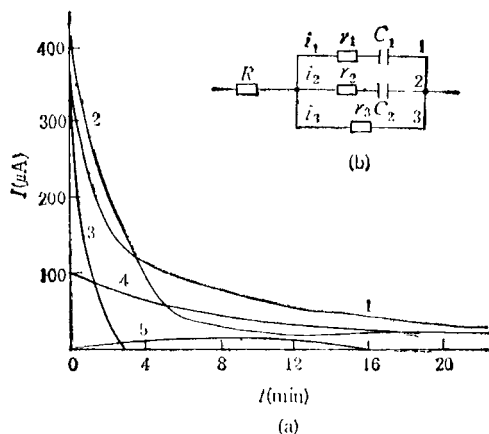


图 1 充电曲线及等效电路

1(a) 的充电性能, 我们认为可用图 1(b) 的电路来等效这种电容器。固体电解质双电层电容器中一部分导电粉相互接触构成导电网络, 一直延伸到固体电解质分隔层界面, 形成支路 1; 一部分导电粉被固体电解质粉包围, 与支路 1 导电网络隔离, 形成一复杂的串并联结构, 用支路 2 来等效, 它与支路 1 并联。  $r_0$  为总的漏电阻。如果  $r_2 > r_1$ ,  $C_2 > C_1$ , 这个等效电路就可以解释图 1(a) 的充电曲线 1。为简化起见, 近似地独立考虑充电支路 1, 2, 3 的充电电流  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_3$ , 而认为总的充电电流  $i = i_1 + i_2 + i_3$ 。

在等效电路中若只考虑支路 1, 则

$$i_1 = E \exp[-t/C_1(R+r_1)]/(R+r_1) = i_{01} \exp(-t/\tau_1);$$

若只考虑支路 2, 则

$$i_2 = E \exp[-t/C_2(R+r_2)]/(R+r_2) = i_{02} \exp(-t/\tau_2),$$

其中  $i_{01} = E/(R+r_1)$ ,  $i_{02} = E/(R+r_2)$ ,

$$\tau_1 = C_1(R+r_1), \tau_2 = C_2(R+r_2).$$

由于  $r_2 > r_1$ , 所以  $i_{01} > i_{02}$ 。

又由于  $C_2 > C_1$ , 所以  $\tau_2 > \tau_1$ 。

图 1(a) 中, 按  $i_{01} > i_{02}$ ,  $\tau_2 > \tau_1$  的特点示意地用二条指数曲线——曲线 3 和曲线 4 给出了  $i_1$  和  $i_2$  随时间的变化。曲线 5 给出  $i_3$  随时间的变化, 它与电容两端电压成正比。适当地选择  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , 就可以满足: 将  $i_1$ ,  $i_2$  和  $i_3$  三条曲线叠加, 就得到真正的充电曲线  $i$ 。一般常把双电层电容器的充电电流认为是由服从指数关系的充电电流、漏电流和介质吸收

电流三部分组成.在我们的分析中,主网络充电电流  $i_1$ , 相当于前者,  $i_2$  相当于漏电流, 串联并联网路  $i_3$  相当于吸收电流. 因此在本样品中具有这样的特点: 充电电流支路内阻小, 电流大, 但电容不太大; 吸收电流支路内阻大, 电流小, 但电容相当大. 这两种电流的并存使得双电层电容器的静电容量随充电深度而改变. 在液体电解质双电层电容器中, 因两电极的导体是单独构造型的, 基本不存在导体被电解质包围隔离的情况, 所以吸收电流较小, 吸收电流的电容作用也较小. 放电曲线也有类似特点, 可作同样分析.

在  $E = 0.5V$ ,  $R = 1k\Omega$  下对固体双电层电容器进行充电, 然后在  $R = 1k\Omega$  下进行放电. 按库仑法分别对充电和放电过程的  $Q/V$  值进行计算. 表 2 给出在不同充电时间下得到的结果.

表 2 不同充电时间  $Q/V-T$  关系

充电时间 $T(\text{min})$	1	3	6	10	15
充电容量 $Q/V(F)$	0.0391	0.0737	0.0952	0.1156	0.1236
放电容量 $Q/V(F)$	0.0342	0.0664	0.0817	0.0991	0.1106
充放电效率 $\eta$	88%	90%	87%	86%	89%

为便于分析充放电关系, 引进充放效率  $\eta = C_{\text{放}}/C_{\text{充}}$ . 这里  $C_{\text{放}}$ ,  $C_{\text{充}}$  分别是充、放电过程中按  $C = Q/V$  计算值. 结果表明, 电容放电时的  $Q/V$  一般总比充电的  $Q/V$  值小, 同时在充放电电阻相同条件下, 不同充电深度的充放效率比较接近. 这说明吸收电流积蓄在吸收电容中的电荷是能够释放出来的, 而效率小于 1 主要是由于漏电流的影响.

表 3 不同负载放电  $Q/V-R$  关系

放电电阻 $R(k\Omega)$	1	2	5
放电容量 $Q/V(F)$	0.0869	0.0985	0.0814
放电效率 $\eta$	86%	92%	83%

表 3 是在  $E = 0.5V$ , 充电电阻  $R = 1k\Omega$ , 充电 5min 后在不同负载下放电时所测得的  $Q/V$  值和充放效率. 结果表明, 不同放电负载下  $Q/V$  值是不相同的. 当负载较重时, 放电过程快, 吸收电荷来不及释放, 减低了放电  $Q/V$  值, 充放效率  $\eta$  较小; 当负载很轻时, 吸收电荷容量能持续释放, 但由于放电时间长, 漏电流损失增大, 因而放电容量也下降,  $\eta$  变小.

从以上实验结果可以看出, 固体双电层电容器的容量测量是一个较复杂的问题. 由于固态混合电极的结构引起了吸收电流和吸收电容, 这使得等效电路复杂化. 充电容量与充电时间、充电电阻引起的充电深度有关; 放电容量与放电时间、放电负载有关. 按照电容定义, 电容器的电容是表征储藏电荷能力的物理量, 因此可把充电至电容器上电压降为定值时的电荷量, 减去充电过程中泄漏的电量, 再除以电容器电压降, 作为双电层电容器的充电容量. 根据应用需要, 可给出不同负载下的充放效率, 以说明该电容器的实际供电能力.

从制造固体双电层电容来说, 改善固体电解质的性能, 选择最佳的混合电极组分, 从而增大主网络电容, 减小吸收电容; 或者减小吸收电容的串联内阻使吸收电容也能很好发挥电容作用, 都是非常重要的. 如果串联内阻  $r_1$  足够小,  $r_2$  足够大, 则静电容量的测试就大大简化, 一般的恒压法和恒流法都可使用.

## 更正

本刊第 15 卷 12 期第 713—724 页有些排版错误, 更正如下:

页	行	误	正
731	倒 18	《星学》	《重学》
717	倒 6	电压”.	电压”).
718	1	第一批固体物理……	第一批 固体物理……
719	左倒 3	diffraction	diffraction
721	左倒 13	(1)存储(2)存储器	(1)记忆(2)存储(3)存储器
722	右 8	无轨	无规
722	右 18	红胞性	红脆性
722	右倒 10	horizontal	horizontal
723	左倒 3	子系统	子体系
723	右倒 4	tunelling	tunnelling
724		右 14 行后应加一行标题“附录缩写字”, 左 18 行到 49 行应移到此标题之下, 后面再接原右 15 行.	