

电解液组成对超级电容器性能影响

李升究, 赵莹, 王会勤, 胡晓宏, 张建银

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北武汉430072)

摘要: 以活性碳、石墨、CMC与SBR混合黏结剂为原料制备了EDLC。采用循环伏安、恒流充放电、交流阻抗等方法检测了EDLC在不同有机电解液中的电化学行为。实验结果表明: 在1mol/L Et4NBF4/(AN+PC)(体积比1:1)电解液中, EDLC具有优良的电化学性能。

超级电容器是介于传统电容器和二次电池之间的一种新型储能装置, 集高能量密度(与传统电容器相比)、高功率密度、长寿命等特性于一身, 具有工作温度宽、可靠性高、快速充放电等特点。在通讯、电子、铁路、航空、航天以及军事等领域具有广泛的用途。利用超级电容和二次电池组成混合动力系统, 能够很好地满足电动汽车起动、加速、能量回收等高功率的需要, 近年来已成为研究的热点^[1-4]

。电解质是超级电容器的重要组份部分, 寻找合适的电解液是超级电容器目前研究的重点之一^[5-7]。

1实验

以国产活性碳为主体材料, 适当添加石墨作导电剂, CMC(羧甲基纤维素钠)与SBR(丁苯橡胶)作混合黏结剂, 通过高速搅拌制成浆料, 涂布在铝箔上, 真空干燥后即成正、负电极。

在两片质量相似的极片之间放置一层PP隔膜, 卷成单面为4cm×2cm的电极芯, 将电极芯置于铝复合膜包装袋中, 在手套干燥箱中注入有机电解液, 封口, 即成待测电化学双电层超级电容器(EDLC)单体。

采用循环伏安(上海辰华仪器公司CHI600a)、恒流充放(深圳天久新威实业有限公司电池测试仪)、交流阻抗(德国IM6e交流阻抗仪)等方法检测活性炭电极和EDLC在以四乙基四氟硼酸氨(Et4NBF4)为溶质, 碳酸丙烯酯(PC)、乙腈(AN)及它们的混合物分别为溶剂的各有机电解液中的电化学性能。

2结果及讨论

图1是用于装备EDLC的活性炭电极在不同溶剂组成的电解液中循环伏安扫描曲线。从图1可以看到, 在PC电解液中出现的平台电流很窄, 而在AN和混合电解液中呈现出很宽的平台电流, 这表明电极在PC电解液中的比电容小于AN和混合电解液中的比电容, 混合电解液的容量性能表现更佳。

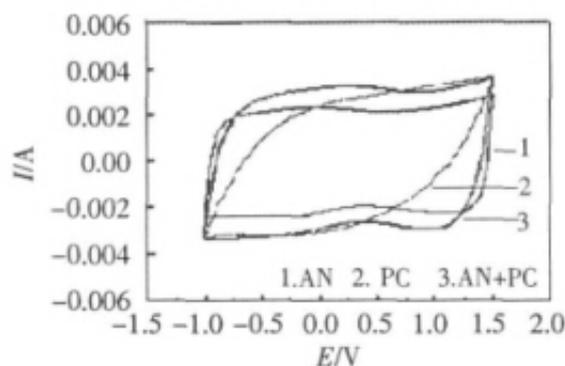


图1 活性炭电极在3种电解液中的循环伏安曲线
(扫描速度 20 mV/s)

Fig.1 CV curves of active carbon electrode in the three electrolytes(Scanning rate: 20 mV/s)

图2是在开路状态下, 单体电容器在3种电解液中频率范围为20kHz~10mHz的交流阻抗谱图。可以看出在3种电解液中, 在中频段阻抗曲线均为一

条倾角为45°的直线，这是多孔电极阻抗曲线的典型特征^[8]。半圆的高频端与Zr轴的交点即是溶液内阻Rs。3种电容器溶液内阻的大小顺序为PC > AN+PC > AN。这主要是因为碳酸丙烯酯的分子较乙腈大，所形成的离子半径大，而且其黏度大，造成离子扩散受阻，使其内阻较大。低频段，AN电解液电容器在250mHz频率下出现“电荷饱和”（即在此频率下交流阻抗曲线开始变得垂直于Zr轴，意味着在此频率以下，电容器的大部分容量均可得到利用），明显地体现出电容特性，混合电解液中在255mHz达到电荷饱和，而PC电解液电容器阻抗从中频段一直以倾角45°的直线向低频延伸，到频率35mHz时才达到了“电荷饱和”。

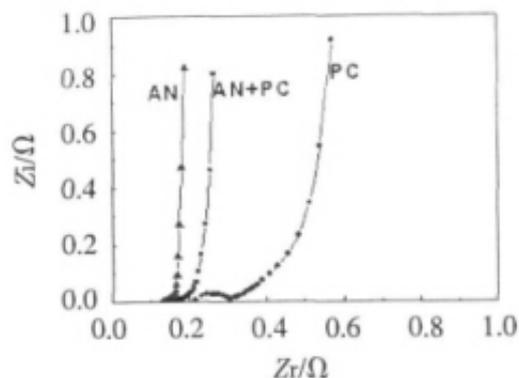


图 2 超级电容器在 3 种电解液中的交流阻抗谱图
Fig.2 AC impedance spectrum of supercapacitor in the three electrolytes

表1是在3种电解液中以10mA/cm²电流密度恒流充电时超级电容器容量比较。可以看出：在AN和AN + PC电解液中的比容量相近，而PC电解液中的比容量相对偏低。这与从循环伏安扫描得到的结果一致。

表 1 超级电容器在 3 种电解液中的比电容
Table 1 The specific capacitance of supercapacitor in three kinds of electrolytes

溶剂种类	比电容/F·g ⁻¹
AN	144.8
AN+PC(1:1)	145.7
PC	116.0

表2展示了在1mol/L Et4NBF4/AN+PC (1 : 1) 电解液中，电容器不同温度下的比容量。从表中数据可以看到：温度对电容器容量虽有一定影响，但并不像在化学电源中表现的那样严重，表明超级电容器具有良好的温度特性，具有宽阔的工作温度区间。

表 2 1 mol/L Et₄NBF₄/AN+PC 电解液中超级电容器
在不同温度下的比容量

Table 2 The specific capacitance of supercapacitor in
1 mol/L Et₄NBF₄/AN+PC solution at different temperatures

温度, T/°C	比电容/F·g ⁻¹
-25	148.8
-20	145.6
-10	145.5
25	152.7
40	139.5
50	133.7
60	131.6
70	131.2

图3是采用500mA(相当于10mA/cm²)恒流充放电方法,电容器在3种电解液中循环5000次,电压工作范围是1.3~2.5V。不难看出,在AN和混合电解液中,电容器的稳定性和比容量都有良好表现,且远远优于PC电解液的电容器。

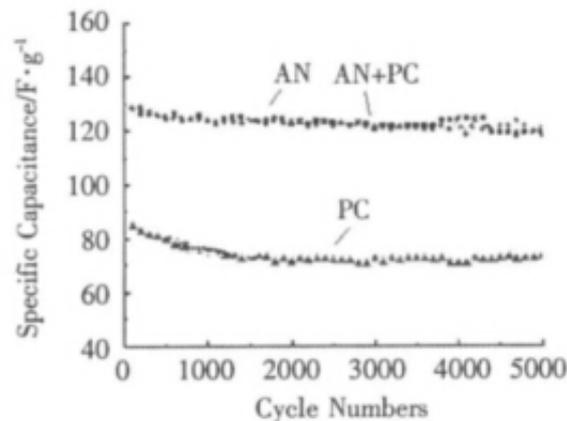


图 3 超级电容器在不同电解液中的循环性能
Fig.3 Cyclic performance of supercapacitors
with differnt electrolyte solutions

3结论

碳基双电层超级电容器在1mol/LEt₄NBF₄/PC、AN和(AN+PC)电解液中的电化学性能测试结果表明:PC电解液的分子量和黏度较大,与碳电极形成的双电层比容量较小;AN电解液的电导率高,与碳电极形成的双电层比容量大,但有一定毒性又易挥发;而(AN+PC)混合电解液与碳电极形成的双电层比容量、以及大电流放电性能与AN电解液的相当,且具有宽广的工作温度区间。因此,将AN和PC按一定比例混合形成混合电解液应用于超级电容器中是较为理想的选择。

参考文献:

[1]Arbizzani C, Maatragostino M, Soavi F. New trends in electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Power

Sources , 2001 , 100(1-2) : 164-170.

[2]Pell W G , Conway B E , Adams W A.Electrochemical efficiency in multiple discharge/recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications[J].Journal of Power Sources , 1999 , 80(1) : 134-141.

[3]Marina Mastragostino , Francesca Soavi.Strategies for high-performance supercapacitors for HEV [J].Journal of Power Sources , 2007 , 174(1) : 89-93.

[4]Marie-Francoise J N , Gualous H , Outbib R , et al.42V power net with supercapacitor and battery for automotive applications[J].Journal of Power Sources , 2005 , 143(1-2) : 275-283.

[5]UE M.Advance in electrochemical capacitors electrolytes for electrochemical capacitors [J].Denki Kagaku , 1998 , 66(9) : 904-911.

[6]Arulepp M , Permann L , Leis J , et al.Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor[J].Journal of Power Sources , 2004 , 133(2) : 320-328.

[7]Dinga M S , Xu K , Zheng J P , et al.r-Butyrolactone-acetonitrile solution of triethylmethylammonium tetra-fluoroborate as an electrolyte for double-layer capacitors[J]Journal of Power Sources , 2004 , 138(1-2) : 340-350.

[8]Niu C , Sichel E K , Hoch R , et al.High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes [J].Appl Phys Lett , 1997 , 70(11) : 1480-1482.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/96827.html>