

# 超级电容器的储能特性和应用

## The Storing Energy Characteristic And Usage of Ultracapacitor

桂长清 中船 712 研究所 (武汉 430064)

Gui Chang-Qing CSIC 712 Research Institute (430064)

**摘要:**超级电容器是其储能特性介于普通电容器和蓄电池之间的储能元件。它具有功率密度高、充电时间短、使用寿命长的优异特性。它与蓄电池组合成的混合动力电源,可以满足多种用电设备对电源提出的功率密度和能量密度的要求。

**叙词:**超级电容器 电化学电容器 混合电源 储能元件

**Abstract:** Ultracapacitor is a excellent storing energy element which storing energy characteristic was between the general capacitor and storage battery. It behaves many excellent advantages, such as much large power density, very short charging time, much longer service life. The hybrid electric power source composed of ultracapacitor and storage battery may satisfy the demands about power density and energy density proposed by many types of electric facilities.

**Keywords:** ultracapacitor electrochemical capacitor hybrid electric power source store energy element

超级电容器(Supercapacitor 或 Ultracapacitor)是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型储能单元,80 年代国外已进入商业应用规模。由于它具有功率密度很高、充电时间极短、使用寿命特别长等优异特性,近年来得到了飞快的发展,不仅其技术水平在日新月异,而且应用范围也在不断扩大。

### 1 储能机理比较

普通电容器的储能是基于正负电荷  $Q$  分别位于两片被真空(相对介电常数为 1)或一层介电物质(相对介电常数为  $\epsilon$ )所隔离的电极板上,其电容值  $C$  正比于介电常数和电极面积、反比于介质厚度,所贮存的能量  $\Delta E = C/2 (\Delta V)^2$ , 式中  $\Delta V$  为电容器充放电过程中的电压变化。此时电荷并不穿过电容器,而是通过外电路转移。要想增大电容值,就要尽可能加大极板面积、减小介质层厚度。这种电容器的能量密度很小,一般无法用作储能单元。

蓄电池是通过电化学反应的方式贮能的。放电时,极板上的活性物质发生了电化学反应,负极本身失去电子生成带正电的离子(或粒子),进入电解液,该电子通过外电路到达正极,此时正极活性物质由外电路获得电子而成为带负电的离子(粒子),进入电解液。这些带正电或负电的粒子在电解液中产生化学反应,最终生成放电产物,实现了电池正负极活性物质的化学能转变成电能。充电时在外电源作用下,电池正负极上发生了与放电反应相反的电化学反应,使放电产物又分别转化为原来的正负极活性物质,从而完成了储能过程。蓄电池的能量密度远比普通电容器要高近百倍,但其功率密度却比普通电容器小几十万倍。

电化学双电层电容器(Electrochemical Capacitor)是介于普通电容器和蓄电池之间的储能单元。当电极与电解质溶液相接触时,则在电极/溶液界面会出现带电质点在两相间转移,或通过外电路向界面两侧充电,因而两相中都出现了剩余电荷。这些剩余电荷或多或少地集中在界面两侧,形成了双电层<sup>[1]</sup>。光滑电极(例如汞电极)的双电层电容值约为  $18\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。多孔性炭的比表面积很大,可以达到数百  $\text{m}^2/\text{g}$ ,用它制成的电化学电容器,由于电极面积很大再加之正负电荷之间分隔的距离很小,只有电解液中离子的大小(约 10),其比电容可以达到  $280\text{F}/\text{g}$ (水溶液)和  $120\text{F}/\text{g}$ (非水溶液),因而其储能比普通电容高数百倍,可以放出的功率密度会比蓄电池高数十倍。这种电容器的储能是通过使电解质溶液进行电化学极化来实现的,并没有产生电化学反应<sup>[2]</sup>。

法拉弟准电容器(Faradaic Pseudocapacitors)。当用无定形的或水合氧化钌( $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )作为电化学电容器的电极材料时,它既具有电容器的共同特性(系统的电压随充入或放出电量而线性变化),又可以获得高达  $768\text{F}/\text{g}$  的比电容值,远高于电化学双层电容器。这样高的比电容值是由于质子嵌入到无定形  $\text{RuO}_2$  的基体中引起的<sup>[3]</sup>,不像其他电极材料只在电极表面储能电荷。这种依靠质子的嵌入而形成的电容就称为法拉弟准电容。

超级电容器。它是将电化学双层电容与法拉弟准电容结合起来做成的电容器。它采用比表面积很大的多孔性炭和具有准电容特性的  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  按一定的比例做成电极材料<sup>[4]</sup>,使用 38% 硫酸或胶体高分子聚合物作为电解质<sup>[5]</sup>,使用多孔性的聚乙烯/聚丙烯膜作为隔膜,其厚度为  $0.02\text{mm}$ 。在两电极之间夹上

隔膜,以此组成电极基片,再由此基片组装成超级电容器。

超级电容器的结构形式大致分为两种,其一是柱状电容器,即把基片卷绕起来装进圆形金属外壳内,这种电容器适用于低电压大电流充放电的情况;另一种是叠层式的,即将电极基片叠起来,组装在塑料或金属壳内,这种电容器用在高电压小电流充放电的情况下比较合适。

超级电容器的电容和能量密度跟所用的电极材料紧密相关。如表 1 所示,电极材料中  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  与活性炭的配比不同,做成的超级电容器也不同。

表 1 电极材料对超级电容器性能影响

超级电容器	单体电池数	最大电压 (V)	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	$C_p(\text{F/g})$	能量密度 ( $\text{W} \cdot \text{h/kg}$ )
1	3	3.0	100:0	768	26.7
2	5	5.0	90:10	716	24.7
3	3	5.0	80:20	634	22.0

## 2 超级电容器特点

当前研制成功的超级电容器具有如下特点:

(1)很高的功率密度。超级电容器的内阻很小,并且在电极/溶液界面和电极材料本体内均能够实现电荷的快速贮存和释放,因而它的输出功率密度高达数  $\text{kW/kg}$ ,是任何一个化学电源无法比拟的,是一般蓄电池的数十倍。

(2)极长的充放电循环寿命。超级电容器在充放电过程中没有发生电化学反应,其循环寿命可达万次以上。当今蓄电池的充放电循环寿命只有数百次,只有超级电容器的几十分之一。

(3)非常短的充电时间。从目前已经做出的超级电容器充电试验结果来看,在电流密度为  $7\text{mA/cm}^2$  时(相当于一般蓄电池充电电流密度),全充电时间只要 10~12 分钟;蓄电池在这么短的时间内是无法实现全充电的。

(4)妥善解决了储能设备高比功率和高比能量输出之间的矛盾。一般说来,比能量高的储能体系其比功率不会太高;同样,一个储能体系的比功率比较高,其比能量就不一定会很高<sup>[6]</sup>,许多电池体系就是如此。超级电容器在可以提供 1~5 $\text{kW/kg}$ ,高比功率输出的同时,其比能量可以达到 5~20 $\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 。将它与蓄电池组合起来,就会成为一个兼有高比能和高比功率输出的储能系统。

(5)贮存寿命极长。超级电容器充电之后贮存过程中,虽然也有微小的漏电电流存在<sup>[7]</sup>,但这种发生在电容器内部的离子或质子迁移运动乃是在电场的作用下产生的,并没有出现化学或电化学反应,没有产生新的物质。再者,所用的电极材料在相应的电解液中也是稳定的,因而超级电容器的贮存寿命几乎可以认为是无限的。

(6)高可靠性。超级电容器工作过程中没有运动部件,维护工作极少,也不必像蓄电池那样要充放电维护,因而超级电容器

的可靠性是非常高的。目前在西铁城光电动能手表中使用了由超级电容器和太阳能电池组成的电源,可使电动手表终身可靠地工作。

表 2 列出了超级电容器与铅蓄电池的比较<sup>[2]</sup>。

表 2 超级电容器与铅酸电池的比较

储能单元	铅蓄电池	超级电容器
充电时间	1~5h	0.3~30s
放电时间	0.3~3h	0.3~30s
能量密度 ( $\text{W} \cdot \text{h/kg}$ )	10~50	1~10
功率密度 ( $\text{w/kg}$ )	<1000	<10000
循环寿命	<1000 次	>500000 次
充放电效率	70%~85%	95%

## 3 应用及其前景

超级电容器产品虽然问世不久,但由于它具有特殊的优点,已在许多领域中获得了应用,其前景可以认为是非常光明的。

(1)混合型电动车的加速或起动电源。

由 Maxwell Technologies 公司生产的 Power Cache 超级电容器,已由通用汽车公司 Allison Transmission Division 组成并联混合电源系统和串联电源系统用在货车和汽车上<sup>[1]</sup>。Allison 期望 Maxwell 超级电容有 6 年以上的使用寿命。跟相应的蓄电池组比起来,超级电容器储能装置重量只有前者的 1/3,体积只有前者的一半。

ISE Research-Thunder Volt 公司也将 Power Cache 超级电容器用于其新开发的重型混合电力推进系统 Thunder Pack。该系统是由 149 个 Maxwell 的 PC2500 超级电容器装到一个用风扇冷却的铝套内。单个储能堆可以贮存或释放 150 $\text{KW}$  的电力,双联体达到 300 $\text{KW}$ ,完全满足了大型汽车或卡车加速时的需求。第一个 Thunder 堆交给了拉斯维加斯的 Nevada 大学做混合型动力车试验。

将蓄电池与超级电容器组合起来,它们的优点可以互补,成为一个极佳的储能系统。Maxwell 公司和 Exide 公司正联合开发这一组合系统,用于卡车低温起动、中型和重型卡车、陆上和地下的军用车,它在大电流以及高低温条件下工作,都会有很长的寿命。

(2)优秀的储能装置。

现有超级电容器产品,它不仅已经用作光电功能电子手表和计算机存储器等小型装置的电源,而且还用于固定电站。在边远的缺电地区,超级电容器可以和风力发电装置或太阳能电池组成混合电源,使在无风或夜间也可以提供足够的电能。卫星上使用的电源多是由太阳能电池与镉镍电池组成的混合电源;一旦装上了超级电容器,那么卫星的脉冲通讯能力定会得到改善。此外,由于它具有快速充电的特性,那么对于像电动工具和玩具这种需要快速充电的设备来说,超级电容器无疑也是一

个很理想的电源。

### (3) UPS 系统和应急电源。

当今的 UPS 系统大多使用铅蓄电池作为应急电源。由于它的充电接受能力远不如超级电容器,那么在频繁停电的情况下使用时,就会因长期充电不足而使电池硫酸盐化,从而缩短使用寿命。超级电容器在这种情况下,由于可以在数分钟之内充足电,就完全不会受到频繁停电的影响。另外,在某些特殊情况下,超级电容器的高功率密度输出特性,会使它成为很好的应急电源。例如炼钢厂的高炉的冷却水是不允许中停的,都备有应急水泵电源。一旦停电,超级电容器可以立即提供很高的输出功率启动柴油发电机组,向高炉和水泵供电,确保高炉安全生产。

### (4) 军用领域大有作为。

美国军方对超级电容器用于重型卡车、装甲运兵车以及坦克很感兴趣。Maxwell 公司正在向 Oshkosh 汽车公司提供 Power Cache 超级电容器,为美国军方制造 HEMTT LMS 概念车,所用的动力就是该公司生产的 Pro Pulse 混合电力推进系统。

激光探测器或激光武器需要大功率脉冲电源;若为移动式的,就必须有大功率的发电机组或大容量的蓄电池,其重量和体积会使激光武器的机动性大大降低。超级电容器可以高功率输出并可在很短时间内充足电,显然它是一个极佳的电源。

## 4 有关超级电容器的主要研究动向

超级电容器在 80 年代就进入了商业应用规模,有些产品都已得到了市场认可,它在这一方面就走到燃料电池前面。后者虽然优点很多,而且研究工作也在不断发展,但至今尚未得到市场的认可。虽然如此,对超级电容器的研究开发工作,仍然引起众多学者的注意。为了提高超级电容器的产品性能,扩大应用范围和降低成本,人们正在以下几方面进行深入的研究。

### (1) 电极材料的制备工艺<sup>[3,4,7]</sup>。

由于  $\text{RuO}_2$  价格较贵,人们设法制备高比表面的  $\text{RuO}_2$ ,以减少  $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的用量。为制取  $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}$  粉末,按规定的量将  $\text{RuCl}_3$  与活性炭粉放入 0.01M 稀 HCl 溶液中,边搅拌边加入 2M 的 NaOH 溶液中和至  $\text{pH} = 7$ ,将溶液中的黑色粉末过滤、烘干,再在最佳的热化温度(约  $150^\circ\text{C}$ )下保持数小时,即可得到比表面积最大的  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  粉状电极材料。

为制取  $\text{RuO}_2$  薄膜电极,将  $\text{RuCl}_2$  与  $\text{Na}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  在  $78^\circ\text{C}$  于乙醇溶剂中进行反应,  $\text{RuCl}_2 + 3\text{Na}(\text{OC}_2\text{H}_5) \rightarrow \text{Ru}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{NaCl}$ ,此时 NaCl 从溶剂中沉淀出来,  $\text{Ru}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  溶解在乙醇中,将它喷到钛箔上,再经过高温处理,即可制成  $\text{RuO}_2$  薄膜电极。

活性炭既是  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的载体,其本身又是电化学双电层电容器的电极材料,因而人们始终设法制取比表面积尽可能大的炭材料。虽然许多人的研究结果已经表明活性炭材料表面起

关键性作用的是微米范围内的小孔,并不是纳米级的微孔,然而人们仍很关注具有纳米结构的炭材料。

此外,人们还将  $\text{RuO}_2$  与一些过渡金属氧化物混合做成电极材料,以减少  $\text{RuO}_2$  用量和提高电极材料的容量;也有人研究用其他廉价的电极材料来取代  $\text{RuO}_2$ ,但到目前为止,尚未获得满意的结果。

### (2) 电解质及其用量

目前超级电容器采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{KOH}$  的水溶液作为电解质,这是由于它们的导电性好,使超级电容器的内阻减小,有足够高的输出功率密度,可以体现出超级电容器的本质优越性。但它们也有两个主要缺点:其一是有腐蚀性,影响电极材料寿命;其二,因为它们是水溶液,水的分解电压在 1.2V 左右,这就使得单个超级电容器的工作电压只有 1V 左右,近年来非离子性的有机电解质逐步得到了应用,使单体超级电容器的工作电压达到 3V 以上,显著提高了其能量密度,文献[5]介绍了使用 PAN(polyacrylonitrile)做成的胶体电解质用于超级电容器,取得了满意的结果。

超级电容器跟阀控密封铅蓄电池相似,也采用贫液式设计,合理选取电极活性物与电解液用量比例,对提高超级电容器的输出性能有着重要的意义<sup>[6,8]</sup>。当超级电容器经常是在高电流密度条件下工作时,其电解液的量应当适当增加。

### (3) 聚合物超级电容器。

这种电容器使用导电性聚合物作为电极材料<sup>[9]</sup>,一方面可以在它的表面产生较大的双电层电容;另一方面,充放电过程中产生的氧化和还原反应,使导电性聚合物膜上快速生成 n 型或 p 型掺杂,从而使聚合物贮存高密度的电荷,产生很大的法拉第准电容。这种电容器的比能量,比用活性炭做成的双电层电容要大 2~3 倍,其中以聚吡咯的效果最好。

## 5 结语与展望

超级电容器是一个介于普通电容器和蓄电池之间的优异储能单元;它的问世,为人们提供了解决能源系统的功率密度和能量密度之间矛盾的优异方案。它与蓄电池组成的混合动力系统,可以满足多种用电设备对电源提供的功率密度和能量密度的需求,因而其应用范围正在不断扩大,许多产品已经得到了市场的认可,销售正在迅速增加。可以预料,随着研究开发工作的深入进行,超级电容器将会在动力系统领域内发挥更大的作用。

### 参考文献

[1]查全性,电极过程动力学导论(第二版),科学出版社,1987年,第2章。

[2] Bill Siura, Ultracapacitors better than batteries for hybrid electric (下接第 535 页)

正常工作过程:当门极驱动信号到来时,一方面 P1 点电位按指数规律下降,经过约  $2.5\mu\text{s}$  的时间,P1 点电位达到稳压管 V5 的阻断门槛,P2 点电位升为高电平,延迟时间结束,开启过流保护功能。另一方面,门极脉冲到来  $1\mu\text{s}$  后,因 IGBT 的正常导通使 C 点电位降至  $2\sim 3\text{V}$ ,过流检测二极管 V9 导通,使 P3 点电位降至  $2.7\sim 3.7\text{V}$  的低电平状态,V10 导通,P4 点电压钳制在  $3.4\sim 4.4\text{V}$ ,稳压管 V11 阻断、V12 截止,使得后续 V14、V15 导通,V16 截止,不影响门极驱动脉冲的正常作用,同时光耦 N1 不动作,无故障送出,工作于正常状态。

保护动作过程:当存在过流故障时,C 点升至为高电平,P3 点变为高电平,使 V10 截止,P4 点电压升高,达到 V11 设定的过流保护门槛,V12 导通,光耦工作送出故障信号,执行相应的保护措施,同时 P5 点变为低电平,使 V15 截止,P7 点电位按 R10、C2

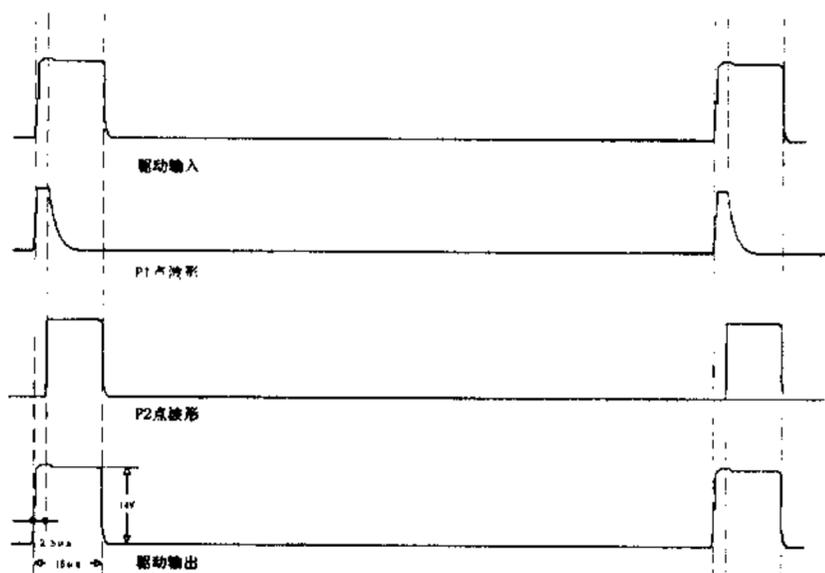


图3 正常工作时主要工作点的波形

决定的指数规律上升,V16 按指数规律逐步导通,IGBT 的门极驱动脉冲逐步降低,进而使 IGBT 按指数规律降栅压慢关断,这一方面避免了通常过流关断时出现的大电流迅速下降,过大的  $di/dt$  产生过高的反电势导致器件的损坏,另一方面,又防止了过流时易产生的擎住效应(因 IGBT 内部寄生晶闸管的导通,使门极驱动脉冲失去作用,IGBT 无法关断称为擎住效应)而使 IGBT 无法关断而损坏。

### 3 实验

为实验方便,利用固定导通宽度( $15\mu\text{s}$ )的调频门极驱动脉冲,将频率调得很低,以降低实验负载功耗。实验用 IGBT 有日本三菱 CT60AM-20(1200V、60A)及 CM200DY-24H(1200V、200A),设定过流保护门槛分别为 60A 及 200A,主要工作点波形如图 3、图 4

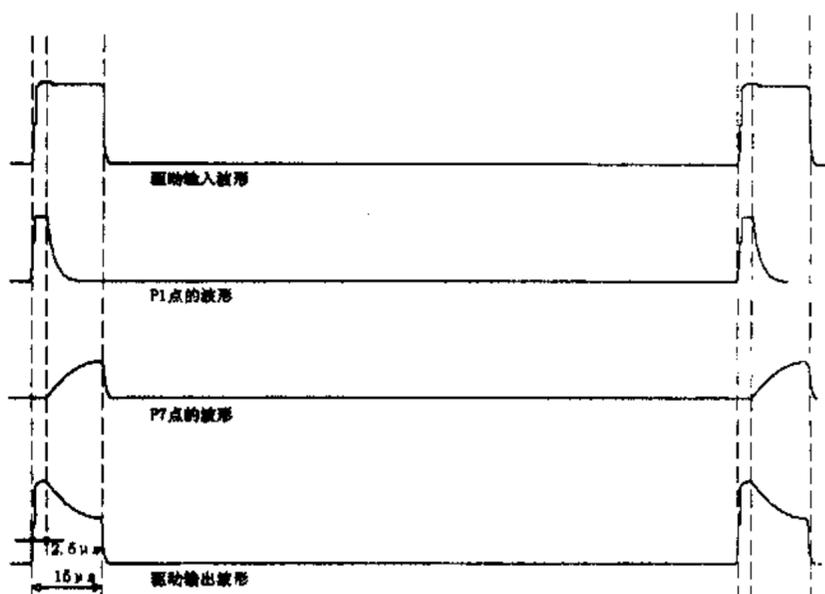


图4 过流时主要工作点的波形

### 4 结论

本保护已应用于雷达发射机大功率开关电源上,保护灵敏、可靠。

#### 参考文献

[1] 李序葆等. 电力电子器件及其应用. 北京:机械工业出

版社,1996

[2] 单庆晓,胡平旺. EXB841 对 IGBT 的过流保护. 电力电子技术. 1998(3):85

#### 作者简介

吕富勇,男,1974 年 10 月生,工程师。主要从事高压开关电源的设计与制作。

(下接第 543 页)

vehicles, The Battery Man, 2001(9),16-23.

[3] Q. L. Fang, etc., Ruthenium Oxide film Electrodes prepared at Low Temperature for Electrochemical Capacitors, J. Electrochem. Soc., 2001(8),A833-A837.

[4] Jianrong Zhang., etc., Preparation and Electrochemistry of hydrous Ruthenium Oxide/Active Carbon Electrode Materials for Supercapacitor, J. Electrochem. Soc., 2001(12),A1362-1367.

[5] S. Mitra, etc., Electrochemical Capacitors with Plasticized Gel-polymer Electrolytes J. Power Sources, 101(2001), 213-218.

[6] David Evans, etc., Improved Capacitor Using Amorphous

$\text{RuO}_2$ , The Battery Man 2000(6),32-46.

[7] 刘志祥等,双电层电容器的制备及性能,电源技术,2001(12),413-415。

[8] J. P. Zheng etc., High energy and high power density electrochemical capacitors, J. Power Sources, 62(1996),155-159.

[9] Fritls D. H, An analysis of electrochemical capacitors; J. Electrochem. Soc.,1997 (6),2233-2241.

#### 作者简介

桂长清,男,安徽人,研究员,712 所副总工程师,研究方向:电池理论,铅酸电池,燃料电池