

超级电容器结构及应用发展概述

商洪涛，岳立平，杨献奎，罗建志

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所，河北邯郸 056027)

摘要：超级电容器是一种介于普通电池和电容器之间的新型储能元件，本文简单介绍了超级电容器的原理和特点，并重点阐述了超级电容器电极材料和电解液的特点，包括：碳电极材料、金属氧化物材料和导电聚合物材料以及水系电解液、有机体系电解液和离子液体电解质等，并对其未来应用和发展方向提出了展望，认为其在混合动力汽车方面应用空间很大。

前言

超级电容器即电化学电容器,是近年来发展起来的一种新型电能储存元件。由于其具有优良的充放电性能以及传统物理电容器所不具有的大容量储能性能,同时,又因其质量轻,高功能密度、循环寿命长、充放电速度快、对环境无污染等优点,所以被人们广泛应用到各个领域,包括电动汽车、传感器、电脑存储器的备用电源(UPS)、风力发电和太阳能发电等,特别是锂离子电池-电容器混合动力汽车的出现,使得超级电容器显示了其前所未有的应用前景。

1 超级电容器的原理

超级电容器(Supercapacitor),又叫双电层电容器(Electrical Double-Layer Capacitor)、电化学电容器(Electrochemical Capacitor, EC),它是一种电能储存元件,但在储能的过程中不发生化学反应,储能过程完全可逆,这与普通电池有很大区别。工作时,插入电解质溶液中的金属电极表面与液面两侧会出现符号相反的过剩电荷,从而使相间产生电位差。那么,如果在电解液中同时插入两个电极,并在其间施加一个小于电解质溶液分解电压的电压,这时电解液中的正、负离子在电场的作用下会迅速向两极运动,并分别在两上电极的表面形成紧密的电荷层,即双电层^[1]。

2 超级电容器的特点

超级电容器作为一种新型的储能元件,与电容器和普通蓄电池相比,具有如下优点^[2]:

- (1) 安全系数高,可长期使用,不需要维护,而普通蓄电池需要经常维护保养。
- (2) 循环寿命长。循环使用次数可达50万次,而普通蓄电池的充放电寿命很难超过1000次。
- (3) 功率密度高,最高可达5000W/kg,相当于电池的10倍以上。
- (4) 充电速度快。充电时,在10秒至10分钟内可达额定电倍量的90%以上,而普通电池充电时间一般需要几个小时;
- (5) 工作温度范围宽,可在-30 至60 温度范围内正常工作。
- (6) 超级电容器用的材料是安全的和无毒的,是一种理想的绿色环保能源。

综上所述,超级电容器与传统动力电源相比有许多优点,具体见表1所示:

表1 常用动力电源性能对比表

指标	铅酸蓄电池	氢镍蓄电池	锂离子蓄电池	超级电容器
能量密度 (Wh/kg)	30~40	60~80	170	4~5
功能密度 (W/kg)	200~300	500~800	600~800	4000
使用温度(℃)	-30~60	-20~55	-20~55	-30~60
安全性	一般	一般	一般	好
使用寿命(次数)	300~400	500~800	1000	>100000
有无污染	有	有	无	无

3超级电容器结构研究与发展

超级电容器主要由电极、电解液、隔膜和集流体组成，其中电极和电解液是电容器的核心部件。目前对超级电容器的研究主要是针对电极材料和电解质的研究。

3.1电极材料的研究与发展

碳材料是最早用于制作超级电容器的材料，碳电极电容器主要是利用储存在电极和电解液界面的双电层能量，其比表面积是决定电容器容量的重要因素。近年来对碳电极的研究主要集中在提高碳材料的比表面积和控制碳材料的孔径上面，主要有：活性碳材料、多孔碳材料、活性碳纤维以及碳纳米管等。碳电极材料是目前应用最广泛的电极材料，但是它的成本过高，占到产品总成本的30%以上，这直接导致了超级电容器成本过高，所以在一定程度上限制了超级电容器的应用推广，所以寻找和研究廉价的电极材料是目前超级电容器研究的重点。

金属氧

化物作为超级电容

器的电极材料主要以贵金属氧化物，

对贵金属氧化物电极的研究，主要采用RuO₂、IrO₂等贵金属作为电极材料^[3]。由于RuO₂

电极的导电性比碳电极好，且电极在硫酸中稳定，可以获得更高的比能量，所以制备的电容器比碳电极电容器具有更好的性能。同样，由于贵金属氧化物价格昂贵限制了它的应用。寻找廉价的金属材料代替贵金属材料是目前国内外学者研究的重要方向，其中MnO₂具有代表性，由于其资源丰富、价格便宜，越来越受到了国内外研究者的广泛关注。

导电聚合物作为一种新型的电极材料，具有高性能和比金属材料更加优越的电性能，通过设计相应的聚合物结构，可进一步优选提高聚合物的性能，从而提高电容器的性能。目前研究主要集中在寻找优良掺杂性能的导电聚合物，其中具有代表性的有聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等导电聚合物材料。

3.2电解液的研究与发展

水溶液体系电解液是最早应用于超级电容器的电解液，主要有酸性电解液、碱性电解液、中性电解液组成。其中酸性电解液多采用36%的硫酸水溶液作为电解质；碱性电解液通常采用氢氧化钾、氢氧化钠等强碱作为电解质，水作为溶剂；而中性电解液通常采用氯化钠、氯化钾等盐作为电解质，水作为溶剂，多用于氧化锰电极材料的电解液。水溶液电解质的优点是电导率高，电容器内部电阻低，电解质分子直径较小，容易与微孔充分浸渍，但缺点是水系电解质分解电压低，低温性能较差，且酸性和碱性电解质普遍具有腐蚀性，包装较困难，对超级电容器的包装材料要求较高，制备费用成本较高^[4]，这大大限制了水系电解液在超级电化学电容器方面的应用发展。

电化学电容器有机电解质体系主要由有机溶剂和支持电解质构成，其中有机溶剂主要包括碳酸丙烯酯(PC)、乙腈(AN)、碳酸乙烯酯(EC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲基碳酸酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。支持电解质中阳离子主要包括季铵盐系列、锂盐系列，而阴离子主要是六氟磷酸根、四氟硼酸根等。其中高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸四乙基铵(TEABF₄)等盐类是比较常用的有机电解质。有机电解质体系的超级电容器具有价格低、制备工艺简单成熟，并且性能稳定等优点，因此在未来数年之内仍将是超级电容器市场的主流产品。

离子液体是一种在室温或室温附近温度下呈液态的离子化合物，在这种液体中，没有中性分子，是由100%的阴、阳离子组成。离子液体的阳离子有四类：烷基季铵离子[NR_xH_{4-x}]⁺；烷基季磷离子[PR_xH_{4-x}]⁺；N,N-二烷基取代的咪唑离子[RRim]⁺；N-

烷基的吡啶离子[RPy]⁺。离子液体阴离子主要由BF⁴⁻、PF⁶⁻、N(FSO₂)³⁻、C(CF₃SO₂)³⁻构成。离子液体电解质

具有稳定、不易燃、较宽的稳定温度范围、非挥发性、易于分离等优点^[5]

。咪唑类离子液体电解质具有黏度低流动性好、电导率高等优点,目前研究较为广泛,已逐步投入应用。而双三氟甲基酰胺离子液体由于具有导电性能好,电化学稳定性好等优点,目前国内外许多研究机构和厂家已开始将双三氟甲基酰胺离子液体作为研究的重点,并开始产业化。

4 超级电容器的应用和发展

目前超级电容器已在油气混合动力汽车、纯电动汽车、车辆低温启动、轨道车辆能量回收、电动叉车、大型起重机、太阳能和风能等领域得到了具体的应用。另外,近年来随着人们对超级电容器在计算机内存备用电源UPS和低频滤波器上应用的认识不断提高,超级电容器的发展水平也迅速提高,目前,超级电容器逐步进入电动汽车用电容器-锂离子电池混合动力电源系统和低温功率辅助启动系统中。另外,作为电网系统的后备电源,当出现短时间电源不足时使用将是广阔的应用空间。

在国内,随着超级电容器技术的日益成熟和对购买新能源汽车补助政策的实施,超级电容器-锂离子电池混合动力汽车将迎来更加广阔的发展机遇,锂离子电池为电动汽车提供持续动力,而超级电容器在启动和爬坡阶段提供强大动力,并且在下坡和刹车时快速储备动力,二者协同工作为混合动力汽车提供动力。在2010年世界车市场销售统计中,传统燃油车依然高达88.5%,混合电动汽车已有10%左右,预期至2020年,传统燃油车会下降至44%,混合动力汽车将上升至50%左右。同时,国内报道,至2015年我国市场混合动力汽车销量将达到74万辆,市场增长率为18%,这说明在国内混合动力汽车发展前景越来越大。据悉,截止到2015年,上海新能源汽车产业将达到900亿元规模。

5 结束语

作为新型的储能技术,超级电容器技术得到大家越来越多的关注和研究,因具有安全、高能量密度、宽温、环保等优良性能,超级电容器应用越来越广泛,大到混合电动汽车,小到电子元件、UPS电源等。超级电容器的电极目前主要以碳电极和贵金属氧化物电极为主,双三氟甲基酰胺离子液体由于具有导电性能好,电化学稳定性好等优点,目前国内外许多研究机构和厂家已开始将其作为研究的重点,并开始产业化发展。

目前,开发和研究新的并且价格低廉电极材料和电解质材料以满足高电压和高低温性能是未来超级电容器的主要研究方向,而其在混合电动汽车领域的应用越来越广泛。

参考文献

[1]李慧,徐媛,盛志兵,等.超级电容器的应用与发展[J].江西化工,2013(1):9-11.

[2]WAI DHAS M, MUND K. Supercapacitors based on glassy carbon and Conceivable applications in Electrochemical capacitor [J]. Electrochemical Society proceedings, 2002, 96(25): 180-191.

[3]TANASHI T, CARLEN M. Electrode compositions for carbon power supercapacitors[J]. Power Sources, 1990, 80(13): 2775-2778.

[4]殷金玲,张宏宝.超级电容器工作电解质的研究概况[J].应用科技,2004,31(10):46-48.

[5]Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. Nature Mater.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/95031.html>