

# 陶瓷超级电容器的研究进展

王姘懿，张继华，杨传仁，陈宏伟

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室，四川成都610054)

摘要：介绍了新型电能储存单元陶瓷超级电容器，概述了其发展现状，以及较之现有几种电池的优势。详述了陶瓷超级电容器的结构及工作原理。从钛酸钡粉体的掺杂、粉体粒径、击穿电压三方面分析了陶瓷超级电容的关键技术。

受制于石油资源储量和环保压力，近年各国都在大力发展电动汽车。由于电动汽车对电池的比功率密度、比能量密度、充放电时间、循环寿命、价格以及安全性等方面都有较高的要求<sup>[1-2]</sup>

，而传统的电池一般存在局限性，难以满足电动汽车运行的需要。寻求各方面性能优异、价格适中的新电池成为多年来科学家和企业一直探索研究的对象，具备快速充电、放电率低、可靠性高、工作温度范围广等特点的陶瓷超级电容器也成为各方关注的焦点。

## 1发展现状

在2004年5月，EESor公司声称已制造出一种成本价格是铅酸电池的一半、能量密度是铅酸电池10倍、可反复充电100万次以上的超级电容器。这种电池的能量密

度有390Wh/kg，可在0.033m<sup>3</sup>

的电容器上储存至少52.22kW·h的电能。此外，这种陶瓷超级电容器还具备快速充电、放电率低、可靠性高、工作温度范围广等特点<sup>[3]</sup>。

2007年1月，EESor宣称他们的自动生产线经过独立的第三方分析验收，其产品的关键物质高纯钛酸钡能够批量生产，纯度达到99.9994%。2009年年初，EESor公布了他们申请的商标和第一款产品的技术规格。2009年4月，EESor公司又公布了第三方检测机构对陶瓷超级电容器的关键材料钛酸钡的检测结果。结果显示：钛酸钡的相对介电常数达到了22500，工作温度为-20~+65。2009年6月，ZENN电动汽车公司宣称将和EESor公司合作量产装备有EESor公司电源系统的电动车。

EESor的陶瓷超级电容器电动车由于种种原因仍未上市。国内外关注陶瓷超级电容器的人也越来越多，但对其极化机制尚无明确说法，对其关键物质是否是钛酸钡也存在争议。但目前除EESor外未有陶瓷超级电容产品的报道。

## 2几种电池比较

作为电动车的动力电源，目前市面上主要是锂电池、镍氢电池、燃料电池和超级电容器。表1是市面上以这几种电池为动力的电动汽车的主要技术指标。

表 1 电动汽车电池主要技术指标  
Tab.1 Main technical indexes of batteries of electric vehicles

| 车型       | 电源    | 最大续驶里程<br>(km) | 最高时速<br>(km·h <sup>-1</sup> ) | 能量<br>(kW·h <sup>-1</sup> ) | 主要缺点       |
|----------|-------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|------------|
| 道奇 EV    | 锂电池   | 300            | 192                           | 64                          | 寿命短，存在安全隐患 |
| 三菱 iMEV  | 锂电池   | 160            | 130                           | 16                          |            |
| 日产 Leaf  | 锂电池   | 161            | 145                           | 24                          |            |
| RAV4EV   | 镍氢电池  | 215            | 125                           | 28.8                        | 比能量密度低     |
| FCHV-adv | 燃料电池  | 830            | 153                           | 120                         | 价格昂贵       |
| 俄罗斯公交车   | 超级电容器 | 20~30          | 20                            | 8.6                         | 比能量密度低     |

由表 1 可知，作为电动车的动力源，以上四种电源还未尽善尽美。锂电池虽具有比能量密度大、环保、价格便宜等优点，得到各汽车厂商和电池生产厂商的认可，但也存在稳定性、安全性和生产成本等问题。镍氢电池耐过充过放能力强，但其比能量密度不高。燃料电池能量密度大，然而价格不菲。超级电容器具有极其优良的充放电性能，使用寿命长，不污染，比功率密度大，但比能量密度低，连续行走里程很短，目前主要和蓄电池、燃料电池配合组成复合电源系统<sup>[4-5]</sup>。

表 2 是陶瓷超级电容器与其他电池的性能指标。

表 2 电池主要技术指标  
Tab.2 Main technical indexes of batteries

| 电池类型    | 比能量<br>(Wh·kg <sup>-1</sup> ) | 比功率<br>(W·kg <sup>-1</sup> ) | 体积比能量<br>(Wh·L <sup>-1</sup> ) | 循环寿命    | 充电时间    |
|---------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| 镍氢电池    | 80.0                          | 550                          | 143.0                          | 1000 次  | 1.5 h   |
| 锂电池     | 120.0                         | 180                          | 360.0                          | 1200 次  | 6.0 h   |
| 燃料电池    | 230.0                         | 200                          | 500.0                          | 可达 10 年 | 无需      |
| 超级电容器   | 3.9                           | 1                            | 400                            | 8.6     | 50 万次   |
| 陶瓷超级电容器 | 342.0                         |                              | 1589.0                         | 100 万次  | 3~6 min |

### 3 陶瓷超级电容器的原理和结构

EEStor 的超级电容器是传统的法拉第电容，两片电极夹电介质。电介质不是单纯的复合掺杂改性钛酸钡粉体，而是以改性钛酸钡为核，依次包覆 10 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，10 nm 钙镁铝硅酸盐玻璃（或侵入 PET 塑料基质中）这样的核壳结构。根据公式  $E = \frac{1}{2} CV^2$  可知，要想得到超高的电能（E），有两个途径：一个是增大电容（C），一个是提高击穿电压（V）。其中  $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$ ，因此在介质层厚度一定的情况下，主要通过提高介电常数来提高电容<sup>[6]</sup>。

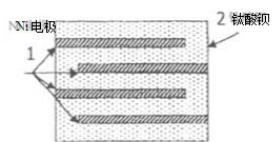


图 1 EESU 单层剖面图  
Fig.1 Single sectional view of EESU

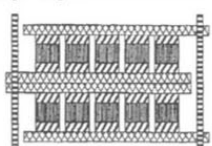


图 2 EESU 双层结构  
Fig.2 Double layer structure of EESU

图 1 中 1 为交错的镍电极层，2 为高介电常数的钛酸钡介电层。从图 1 可知，这种陶瓷超级电容器的每一个单体类似于一个 MLCC<sup>[7-8]</sup>。MLCC 由若干层平板电容器并联而成，一个 MLCC 的总电容等于单层电容的  $n$  倍（ $n$  为垒叠的层数），陶瓷超级电容器的单体正是由这种类似 MLCC 的结构组成。从图 2 可知，整个超级电容器同时又是由这样的若干个 MLCC 单体并联而成，这样整个陶瓷超级电容器储能装置（EESU）的电容为 MLCC 单体电容的  $m$  倍（ $m$  为 MLCC 单体的数量）。正是这样的结构设计，才使得 EESU 的高电容成为可能。

## 4 陶瓷超级电容器的关键技术

### 4.1 对钛酸钡粉体掺杂改性

掺入稀土元素  $Y^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$  取代  $Ba^{2+}$ ，掺入的  $Y$ 、 $Nd$  起施主作用，多余的一个电子被弱束缚在其附近，弱束缚电子被最近邻的  $Ti^{4+}$  俘获，使  $Ti^{4+}$  变价还原为  $Ti^{3+}$ ，通过跳跃参与导电，提高载流子密度，进而提高介电常数<sup>[9-11]</sup>。Hansen<sup>[12]</sup>

在专利中报道复合掺杂改性的钛酸钡陶瓷

相对介电常数高达33500。路大勇<sup>[13]</sup>

的专利申请报告显示，在钛酸钡中添加  $La$ 、 $Ce$ 、 $Nd$ ，得到相对介电常数为20720、损耗较小、容温变化率较小的Y5V型三稀土掺杂钛酸钡陶瓷材料。

Costanio等<sup>[14]</sup>

的研究发现，掺Nd同时可使TCC系数降

低，介温曲线中的峰宽化。王晓慧等<sup>[15]</sup>

的研究证明，掺Mn ( $0 \leq \delta \leq 0.01$ )，增加绝缘电阻。可能的解释是顺电相时， $Mn^{2+}$ 不会进入锆钛酸钡晶格，而是形成电子陷阱，造成居里点处电阻骤然增加。掺Y ( $0 \leq \mu \leq 0.01$ ) 有相似的作用。而绝缘电阻的增大可以减缓电容随电压的衰减。

### 4.2 控制粒径大小、粒径分布和组分及相的均一性

根据晶粒的尺寸效应<sup>[16]</sup>

，粒径大小接近  $1 \mu m$  时，钛酸钡陶瓷介电常数最大。因此在烧结过程中控制粒径大小也是提高介电常数的一个途径。此外均匀的粒径分布，均匀的组成分布，均一的相结构和致密的结构也是提高介电常数的重要因素。4.3 提高陶瓷超级电容器的击穿电压强度

钛酸钡单晶的击穿电压强度可以达到  $3000 \times 10^3 V/mm$  以上。采用高纯度的钛酸钡粉体<sup>[17]</sup>

，将提高击穿电压强度。包裹氧化铝采用一次烧结，这样钛酸钡被氧化铝包裹后，即使可能出现过渡层出现氧空位偏聚而局部半导化，钛酸钡主晶相还是会呈现绝缘性<sup>[18-21]</sup>。采用钛酸钡包覆  $Al_2O_3$

、钙镁铝硅酸盐玻璃的核壳结构将有效提高击穿电

压。作为壳的  $Al_2O_3$

，具有致密的结构，起到阻碍载流子运动的作用；最外层的钙镁硅酸盐物质（或PET）在等静压处理时，具有好的流变性，能够排除颗粒之间的空隙，从而提高击穿电压强度。

普通的钛酸钡的击穿电压强度只有  $6 \times 10^3 V/mm$ ，Costantio等<sup>[14]</sup>

在细晶钛酸钡表面包覆硝酸盐，做成X7R的细晶MLCC组件击穿电压强度达到  $125 V/\mu m$ ，相对介电常数为3000~4000。根据EEstor的专利，二次包裹后的击穿电压强度

可以达到  $500 \times 10^3$

$V/mm$ 。笔者实验证

明，在包裹完整性不是很优化的情况下，

击穿电压强度仍可以提高到  $40 \times 10^3 V/mm$ 。因此提高包裹的完整性，将更大幅度地提高其击穿电压强度。

目前对于这种陶瓷超级电容器存在晶界层电容的假说<sup>[22]</sup>

。认为包裹氧化铝后形成大量氧空位，氧空位偏聚在钛酸钡和绝缘晶界附近，导致空间电荷极化加强，形成了晶界效应。晶界层起到阻挡载流子的运动，同时调整核壳比，控制晶界层厚度也能提高耐击穿强度，减小电容的非线性效应。是否有晶界层电容存在仍处在探索阶段。

## 5 结束语

综述了陶瓷超级电容器目前的发展现状，并通过与现有几种电池对比展示了其优势。从原理、结构和关键技术层面介绍了陶瓷超级电容器。目前关于陶瓷超级电容器的研究成果仅有EEstor的几份专利。这种陶瓷超级电容器材料的极化机制、钛酸钡的提纯成本的降低、包裹完整性、耐压性等方面的研究还有很多工作要做。

## 参考文献：

- [1] MARKEL T, SIMPSON A. Energy storage consideration for grid-charged hybrid electric vehicles[R]. Chicago: IEEE Vehicular Technologies Conference, 2005.
- [2] JIANG Z B. Thchnology assessment and market analysis of solid state ultra capacitors[D]. Birmingham: The University of Birmingham, 2007.
- [3] WEIR R D, NELSON C W. Electrical-energy-storage unit utilizing ceramic and integrated-circuit technologies for replacement of electrochemical batteries: US, 7033406B2[P]. 2006-04-25.
- [4] GAO L J, DOUGAL R A, LIU S Y. Power enhancement of an actively controlled battery/ultracapacitor hybrid[J]. IEEE Trans Power Electron, 2005, 20(1): 2362243.
- [5] 崔淑梅, 段甫毅. 超级电容电动汽车的研究进展与趋势[J]. 汽车研究与开发, 2005, (6): 31-36.
- [6] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [7] EDWARD J, DOWGIALLO J. High performance capacitor with high dielectric constant Material: US, 7428137[P]. 2008-09-23.
- [8] WEIR R D, NELSON C W. Electrical-energy-storage unit utilizing ceramic and integrated-circuit technologies for replacement of electrochemical batteries: US, 7595109[P]. 2009-09-29.
- [9] 王森, 张跃, 周成, 等. MLCC用高介电常数陶瓷介质材料的研究现状及发展趋势[J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(3): 227.
- [10] KISHI H, KOHZU N, SUGINO J, et al. The effect of rare-earth(La, Dy, Ho and Er) and Mg on the microstructure in BaTiO<sub>3</sub>[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 1043-1046.
- [11] BRZOZOWSKI E, CASTRO M S. Defect profile and electrical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> materials[J]. J Mater Sci, 2003, 14: 471-476.
- [12] HANSEN P. Germany multilayer capacitor comprising barium-titanate doped with silver and rare earth metal: US, 6078494[P]. 2000-06-20.
- [13] 路大勇. 高介电Y<sub>5</sub>V型三稀土掺杂钛酸钡陶瓷材料及其制备方法: 中国, CN101328061A[P]. 2008-12-24.
- [14] COSTANTIO S A, HARD R A, VENIGALLA S. Dispersible, metal oxide-coated, barium titanate materials: US, 6268054[P]. 2001-06-28.
- [15] 吉岸, 王晓慧. 稀土氧化物掺杂BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的击穿问题研究[J]. 稀土金属材料与工程, 2005, 34(1): 908-911.
- [16] 杨文, 常爱民, 杨邦朝. 晶粒尺寸对(Ba<sub>0.80</sub>Sr<sub>0.20</sub>)TiO<sub>3</sub>陶瓷介电铁电特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 390-393. [17] WEIR R D, NELSON C W. Method of preparing ceramic powders using chelate precursors: US, 0148065[P]. 2007-06-28.
- [18] 何晓勇. 包覆法制备BaTiO<sub>3</sub>基陶瓷电容器的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2004.
- [19] 张兵, 陈世纯, 张鹏, 等. 一种制备锆钛钡钙粉体的包覆方法: 中国, 200810139360[P]. 2009-04-05.
- [20] 苏滔珑. 钛酸钡粉体分散、表面包覆及其陶瓷的制备与特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.
- [21] 掺杂稀土元素对细晶BaTiO<sub>3</sub>系统耐压及介电性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 209-213.

[22]YOON S H , KIM H.Space charge segregation during the cooling process and its effect on the grain boundary impendence in Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>[J].J Eur Ceram Soc , 2002 , 22 : 689-696.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95148.html>