

40V 混合型超级电容器单元的研制

张 莉¹, 邹积岩¹, 郭 莹², 王泉水²

(11 大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 辽宁大连 116024; 21 上海天润电容电器有限公司, 上海 200093)

摘 要: 通过优化组合电解电容器的阳极和电化学电容器的阴极, 研制了一种单元工作电压为 40V 的混合型超级电容器, 该电容器与电化学电容器相比较, 工作电压得到了实质性地提高. 经电气性能测试表明它具有高储能密度和快速充放电的能力, 频谱阻抗 (EIS) 分析显示它具有优良的阻抗特性和频率特性.

关键词: 电化学; 超级电容器; 比电容; 阻抗特性

中图分类号: TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2004) 08-1253-03

Study on 40V Hybrid Super2Capacitor Unit

ZHANG Li¹, ZOU J2yan¹, GUO Ying², WANG Quan2shui²

(11 Dept. of Electrical and Electronics Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China;

21 Shanghai Tianrun Capacitors and Electric Apparatus Co., Ltd., Shanghai 200093, China)

Abstract: By the optimization of combined structure, a 40V hybrid super2capacitor was developed. Compared with electrochemical capacitors, the working voltage of the hybrid super2capacitor gets raising actually. According to the electric performance test, it shows that the capacitor has the high energy density and the ability of quick charging and discharging. And Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) curves indicate that it has good characteristics of impedance and frequency.

Key words: electrochemical; super2capacitor; specific capacitance; impedance performance

1 引言

超级电容器是介于静电电容器和电池之间的一种高能储能元件. 它与传统的静电电容器的区别在于存储电荷的机理不同. 静电电容器是通过介质极化存储电荷的, 通常其储能密度较低, 但功率密度却很高, 能够迅速地积累或释放电荷; 而超级电容器是通过离子迁移存储电荷的, 其电容量和储能密度极高. 正是由于超级电容器具有这一特点, 使它在短时、高效和高输出脉冲电源方面具有很好的应用前景. 一般超级电容器分为双电层电容器和电化学电容器. 双电层电容器是基于双电荷层机理, 即同时在电极和电解液界面上形成对峙的双电荷层来存储电荷的, 其电容量取决于电极材料的比表面积; 电化学电容器是基于法拉第氧化还原反应, 按材料又分为金属氧化物和高分子聚合物超级电容器, 它们是利用活性物质在电极表面或体相中, 进行高度可逆的氧化还原反应, 产生与电极充电电位有关的电容量, 其电容量主要取决于电极材料活性物质的利用率, 通常也称之为法拉第准电容器.

由于受电解质的击穿电压的限制, 超级电容器的单元工作电压很低. 而在实际应用中, 如电能武器的电源系统、脉冲功率技术和电动汽车等方面, 往往工作电压都很高, 这就需要将若干个甚至是上百个单元串联, 才能满足电压的要求. 因为

各单元电容器的性能和参数存在着一定差异, 在电容器串联时, 单元上的电压分布通常是不均匀的. 所以必须增加串联单元的个数, 降低平均工作电压, 但是随着串联数量的增加, 将会使总电容量降低、等效串联电阻增加.

考虑到电解电容器优异的耐压特性, 国外有人提出混合型超级电容器的概念, 即结合电解电容器的阳极和电化学电容器的阴极, 配以适当的电解质溶液, 组成一种特殊结构^[1], 使它同时具有电解电容器的高耐压与电化学电容器的大容量、高储能密度等优点. 因此, 混合型超级电容器不必借助于串联结构, 就可满足工作电压的要求, 从而更能有效地利用超级电容器的大容量和高储能密度. 笔者以提高工作电压为目的, 通过结构优化组合研制了混合型超级电容器, 对单元样品进行了电气性能测试, 其工作电压为 40 V, 储能密度为 1.06J/cm³, 能够实现大电流快速充放电, 且具有较好的阻抗特性和频率特性.

2 实验

2.1 电极的研制

电极材料的研究是超级电容器的关键技术之一, 它直接影响着电容器的性能, 目前超级电容器的研究热点主要集中在寻找在电解质中具有较高比电容的电极材料.

在本研究中混合型超级电容器的阳极是采用钽电解电容器的阳极,它是由高纯度的多孔金属钽粉末作为电极原料,压制成型后,经高温烧结,用电化学方法在钽表面生成一层五氧化二钽薄膜,共同组成超级电容器的阳极.五氧化二钽是一种非导电金属氧化物,它作为阳极电介质,能够耐受一定的电压,并且该电压与电介质薄膜层的厚度成正比.在文献[2]中阐述了电容器的绝大部分工作电压主要降落在阳极电介质层上,所以单元电容器的工作电压由电介质的厚度决定,目前该电压可以实现高达250V.本研究设计的混合型超级电容器的单元工作电压为40V,阳极尺寸为 $<15\text{mm} @ h31.5\text{mm}$,引出钽丝作为阳极引线.

阴极采用法拉第准电容器的电极形式,电极材料选用二氧化钨和活性炭粉末混合材料.本实验研究中所用的二氧化钨粉末是采用 Sol-gel 方法自制的,该方法制得的二氧化钨粉末是水合无定形结构,而经高温分解制得的二氧化钨粉末是晶体结构,从材料的比电容来看,前者高出后者近两倍^[3,4].把制备好的二氧化钨与活性炭粉末按一定比例混合组成电极材料,制成厚度为0.2mm的薄膜,按 $16 @ 16\text{mm}^2$ 尺寸裁取上述薄膜,并在一定压力下将其压制在0.08mm厚的金属钽箔上,组成混合型超级电容器的阴极.钽箔作为集流器将阴极电流引出.该电极的电化学性能测试采用三电极系统,即由上述实验(工作)电极、氯化亚汞参比电极和大面积惰性辅助铂黑电极在一定浓度的硫酸电解质溶液中组成测试系统.在 $0 \sim +1.0\text{V}$ 电位范围做循环伏安测试,电位扫描速率为 2mV/s .该测试之所以选择低扫描速率,主要是为了保证电极材料中的活性物质二氧化钨和电解质溶液之间的氧化还原反应得以充分进行^[3].测试曲线如图1所示,从循环伏安曲线中可以看出,在扫描电位范围内氧化还原可逆性比较好,说明该方法制备的电极材料具有明显的电容特性.

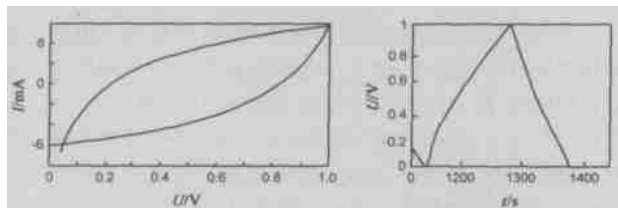


图1 循环伏安曲线

图2 恒流充放电曲线

用两个完全相同的上述实验电极组成对称的法拉第准电容器,两电极之间的隔离薄膜采用玻璃纤维布,电解质是浓度一定的硫酸溶液.对模拟电容器作恒流充放电实验,恒定电流为2mA,充放电曲线如图2所示.图中电压随时间基本呈线性变化,表明该模拟电容器具有近似理想的线性恒流充放电特性.单电极活性材料的比电容可以通过公式(1)计算^[5]:

$$C_p = 4i \# \$ t / (\$ V \# m \# k) \quad (1)$$

其中: C_p 为单电极活性材料的质量比电容,单位为 F/g ; i 为放电电流,单位为 A ; m 为电极的平均质量,单位为 g ; k 为活性物质的质量分数, $\$ t$ 为放电时间,单位为 s ; $\$ V$ 为电压变化率,单位为 V .测得实验电容器的电容量和电极活性材料的比电容分别为 9.136F 和 477F/g .虽然该混合材料的比电容低于

无定形水合二氧化钨 (768F/g),但仍高于晶体结构的二氧化钨 (380F/g),而且经实验证明它具有良好的功率特性.由于二氧化钨价格昂贵,考虑到电极材料的其它性能和价格等因素,笔者认为二氧化钨/活性炭粉末混合材料是目前比较理想的电极材料.

2.1.2 混合型超级电容器样品的研制

混合型超级电容器采用钽电解电容器的阳极和二氧化钨/活性炭粉末阴极.将上述二氧化钨/活性炭粉末电极 ($<1.5\text{mm} @ h0.2\text{mm}$) 和玻璃纤维隔离薄膜预先放入电解质溶液中充分浸渍,使电解质溶液充满电极材料和隔膜材料的孔隙之中.电解质采用浓度一定的硫酸溶液,其导电率较高,并且二氧化钨在此溶液中能够保持稳定状态.按图3所示的电容器结构组装混合型超级电容器样品.

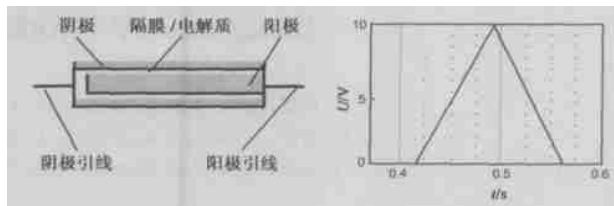


图3 超级电容器结构图 图4 超级电容器的恒流充放电特性

2.1.3 混合型超级电容器的性能测试

对组装的混合型超级电容器作恒流充放电实验,充放电电压范围是 $0\text{V} \sim 10\text{V}$,经过若干次循环充放电后性能基本稳定,图4是该混合型超级电容器在恒定电流为 0.25A 下的充放电曲线.电容器的电容量可根据放电曲线按下式计算:

$$C = I \# \$ t / \$ V \quad (2)$$

其中 C 为超级电容器的电容量,单位为 F ; I 为放电电流,单位为 A ; $\$ t$ 和 $\$ V$ 分别为放电过程对应的时间差和电位差,单位分别为 s 和 V .

3 分析与讨论

3.1 混合型超级电容器的充放电特性

从图4恒流充放电曲线可知,电压与时间呈线性关系,说明混合型超级电容器的线性恒流充放电特性较好.能量效率为82%,表明电容器所存储的能量没有被全部释放出来,主要是由于内电阻的损耗和泄漏电流的存在所造成.为了提高效率还需要进一步采取措施减小内电阻和泄漏电流.从目前混合型超级电容器的研制过程来看,减小内电阻可以通过下列途径:改进电极加工工艺来减小电极材料与集流器之间的接触电阻;减少阳极电介质薄膜层的厚度;选择导电率更高的电解质溶液等.而漏电流的影响因素较复杂,如电极材料和电介质溶液中含有杂质;隔离薄膜的致密度;以及电极表面存在的官能团可能参与电荷的传递等.实验测得该电容器的电容量为 $1402.7\mu\text{F}$,电容器的储能为 $W = 1/2 C U^2$,储能密度可以用两种表示方式,即单位重量的储能和单位体积的储能,该数据同时列在表1中.在表1中把几种电容器的性能和参数进行了对照,样品电容器的储能密度与美国 Evans 公司的超级电容器产品相近;比钽电解电容器提高了3倍.

表 1 各种电容器的参数和性能比较

电容	元件电 压(V)	电容值 (μF)	内阻 ESR, 1kHz(8)	RC 值 (ms)	储能密度	
					(J/cm^3)	(J/g)
钽电解电容器	10	3400	1.42	4.83	0.32	0.05
样品电容器	40	1402	3.15	4.42	1.06	0.13
Evans 电容器(HQ3)	25	23000	0.049	1.1	1.36	0.45

3.1.2 混合型超级电容器的阻抗特性

频谱阻抗(EIS)可以反映超级电容器的阻抗特性和频率特性. 常规做法是给电容器施加一个小幅正弦交流信号, 信号的频率范围为 0.1~10kHz. 图 5 和图 6 分别为超级电容器的阻抗特性和频率特性, 其中: R 为电容器的内电阻, Z_c 为电容的电抗, Z 为阻抗模. 在图 5 中将钽电解电容器与混合型超级电容器的阻抗特性进行了比较, 曲线的右上侧为低频区, 左下侧为高频区, 理想电容器的阻抗特性曲线应该与横轴垂直相交, 且交点处的电阻值为电容器的内阻. 可见, 钽电解电容器的阻抗特性比较理想, 而混合型超级电容器在高频区域出现了一个明显的半圆弧, 说明有电荷传递电阻和 Warburg 阻抗存在. 从图 6 可知, 在频率为 4kHz 时阻抗最小. 混合型超级电容器在 1kHz 时的内阻为 3.158, 高于钽电解电容器, 但二者同属于欧姆级, 与美国 Evans 公司的产品比较, 内阻值偏高, 其主要原因与解决途径在 3.1 中已经阐述. 尽管内阻值大, 但 RC 值仍在毫秒范围内(如表 1), 用于脉冲功率技术较为理想, 其中 R 和 C 分别为电容器的内阻和电容量. 在用于短时、高效等大电流充放电时, 往往把 RC 值看作是一个很重要的评估参数^[6], 有时甚至需要牺牲电容值, 来满足 RC 值的要求.

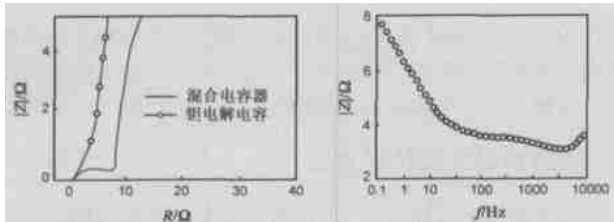


图 5 超级电容器的阻抗特性 图 6 超级电容器的频率特性

4 结论

通过结构优化组合使超级电容器的工作电压得到了实

质地提高, 其关键技术在于阳极金属氧化物电介质薄膜的利用. 增加该电介质薄膜层的厚度, 可以进一步提高单元工作电压, 但是随着厚度的增加, 电容量将会减少. 本研究试制的混合型超级电容器单元样品的工作电压为 40V, 在此电压下的储能密度为 $1106\text{J}/\text{cm}^3$. 如果将该超级电容器单元并联使用, 即可以增加电容量, 又可以减少内电阻, 同时也可以实现大电流快速充放电, 能够满足脉冲功率技术的要求.

参考文献:

- [1] Evans D. Hybrid capacitor applications [A]. Proc 8th International Seminar on Double Layer capacitor & Similar Energy Storage Device [C]. Deerfield Beach: Florida Educationl Seminars, Inc, 1998.
- [2] Evans D. High energy density electrolytic electrochemical hybrid capacitor [A]. Proc 14th Capacitor & Resistor Technology Symposium [C]. Jupiter, Florida, 1994. 21- 27.
- [3] Zheng J P, Cygan T W, Jow T R. Hydrrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2699- 2703.
- [4] Zheng J P, Huang J, Jow T R. The limitations of energy density for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(6): 2026- 2031.
- [5] 王晓峰, 王大志, 梁吉. 5V 型活性碳基超电容器的研制 [J]. 电子元件与材料, 2003, 22(1): 25- 27.
- [6] 张莉, 邹积岩, 薛洪发. 大功率超级电容器的实验研究 [J]. 电子元件与材料, 2002, 21(7): 11- 12.

作者简介:



张 莉 女, 1964 年 8 月出生于吉林省长春市, 现为大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 副教授, 主要从事超级电容器的理论研究及其应用.

邹积岩 男, 1954 年 11 月出生于辽宁省丹东市, 现为大连理工大学电气工程与应用电子技术系, 教授, 博士生导师, 主要从事电工新技术、智能电器、脉冲功率技术领域的理论研究与应用.