

超级电容器的工作原理、当前应用状况及其替代锂电池的潜在可能性研究

李雨轩

(成都七中国际部, 四川省成都市, 610000; liyuxuan0716@163.com)

摘 要: 随着近几十年来科学技术的迅猛进步, 超级电容器作为一种创新的储能技术, 凭借其卓越的循环寿命、强大的功率输出以及出色的耐低温特性, 在新能源、交通和消费电子等多个领域获得了广泛的应用与认可。本文综述了超级电容器的基本原理以及应用发展, 并对能否取代锂电池做了深入研究。超级电容器是介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置, 它既具有电容器快速充放电的特性, 同时又具有电池的储能特性。在电力系统, 电动车辆, 工业设备等多个领域广泛应用。目前生产超级电容器在技术上还不完善, 生产成本低, 因此想普遍代替锂电池还做不到。

关键词: 超级电容器; 原理; 交通; 锂电池; 石墨烯

引言

随着全球经济的迅猛增长, 环境污染问题日趋严峻, 社会对可持续和可再生能源的需求日趋迫切。在这一背景下, 科研人员致力于高效、清洁的能量转换与储存器件的研究, 以期满足日益增长的能源需求并减轻环境负担。超级电容器是20世纪七八十年代发展起来的一种介于电池和传统电容器之间的新型储能器件。它拥有更高的安全性, 更快的充电或放电速度和更长的使用寿命的特点。因其独特的性能, 超级电容器吸引了众多科研人员的关注, 使超级电容器在交通, 电力等领域, 取得了不少商业化的应用。然而, 由于超级电容器与锂电池在技术本质上存在显著差异, 这限制了超级电容器的能量密度, 导致其未来取代锂电池的可能性较小。目前, 超级电容器主要作为互补性的能量存储设备加以应用。

本文按种类及应用现状对超级电容器进行了介绍, 随后介绍了超级电容器的创新核心石墨烯及限制其发展的原因, 以及介绍了锂离子混合超级电容器的原理, 最后对超级电容器能否取代锂电池给出了结论并提出了相关建议。

1. 超级电容器的分类

根据储能机制的不同, 超级电容器可被分为双层电容器和赝电容器。

1.1. 双层电容器

双层电容器, 作为一种新兴的能量存储元器件, 其能量存储机制基于电极与电解质界面间形成的双层结构。在充电过程中, 正负电荷分别于两电极表面进行积累, 使得两电极分别带有正电和负电, 进而产生电容效应。而当放电时, 电极表面累积的电荷重新回归电解液, 同时在外电路中产生放电电流。

目前, 碳材料在电极材料领域占据主导地位, 主要包括活性炭、石墨烯、碳纳米管等。其中, 石墨烯以其独特的物理化学性质, 成为这些材料中的创新核心, 为双层电容器的性能提升和未来发展提供了广阔的空间。

1.2. 赝电容器

赝电容器, 作为一种独特的电化学储能器件, 其电极主要由金属氧化物或导电聚合物构成。在充电过程中, 电极与电解液表面发生迅速的氧化还原反应, 导致两电极之间产生电势差, 进而形成赝电容效应。而在放电过程中, 电极与电解液发生与充电过程相反的反应, 使得两电极间的电势差降低, 从而实现能量释放[1]。

目前, 膜电容器所使用的电极材料主要包括金属氧化物、金属氢氧化物以及导电聚合物等, 这些材料在膜电容器的性能提升和应用拓展中发挥着重要作用。

2. 超级电容器的应用现状

2.1. 交通运输部门

1) 汽车

因具有充放电快, 功率大的特点, 超级电容器可应用汽车起步, 加速及制动过程中的能量回收和释放。配备了超级电容器启停系统的汽车, 因瞬间功率高, 加速性得以提高, 当汽车制动减速时, 超级电容器又可以迅速回收能量。

目前, 三星公司推出了一款汽车应用的锂离子混合动力产品, 适用于需要快速充放电的低压系统。

2) 公交和城市轨道交通

超级电容器模组也可以用于公交车和城市轨道工具的储能和动力系统, 可实现提高能源利用率, 降低有害气体排放, 减少噪音的效果 [2]。

中国上海市在2006年就开通了奥威超级电容器公交车的11路, 成为世界上第一条商业化运行的超级电容器公交线路。

Skeleton Technologies公司生产了一款用于火车的石墨烯基超级电容器, 可在制动过程中回收高达30%的损失能量。这项技术现已获选于西班牙格拉纳达地体系统的新列车, 并将很快投入适用。

2.2. 电力系统

在分布式电网的储能系统中, 多组超级电容器被广泛应用于短时间, 大功率的负载平滑和电能质量高峰值功率场合 [3]。其通过电场形式有效存储电能。当电网或配电网遭遇电压跌落、闪变或间断等电能质量问题时, 超级电容器能够迅速响应, 通过逆变器释放储存的能量。这一过程不仅及时输出补偿功率, 而且能够维持一定时间, 从而有效保证电网电压的稳定性和可靠性。2011年中国科学院电工研究所推出国内首个超级电容器DVR产品, 闲时效率达99.2%, 通过中国机械工业联合会和中国电工技术会联合组织的产品鉴定, 达到国内领先水平。

3. 超级电容器与电池的差异

为了准确判断超级电容器是否具备替代电池的潜力, 首先必须深入认识这两种储能设备之间的本质差异。这些差异主要源于它们各自的内部架构和工作机制。本章节将详细阐述超级电容器与电池在多个方面的差异性, 旨在为二者替代关系的探讨提供科学、严谨的理论基础。

3.1. 能量和功能密度的差异

电池的能量密度高, 但功率密度低, 能量释放慢, 因此适用于需要持续缓慢释放能量的长期应用; 超级电容器的能量密度较低, 但功率密度较高, 能量释放速度较快, 因此, 超级电容器不能像电池那样储存大量的能量, 但充放电速度要快很多, 这一特性使它们更适合需要快速获取能量和随时再充电的应用。

3.2. 电容和能量密度的差异

电池通过电化学反应实现能量的储存与释放, 其充放电速度受制于特定的电化学反应动力学。在电池中, 离子嵌入电极内部而非仅停留在表面, 这一过程要求离子通过电极材料进行扩散, 从而进一步限制了其充放电速度。

相比之下, 超级电容器则在其电极表面以静电方式储存能量。能量的释放主要通过离子的简单运动实现, 而非依赖相对缓慢的化学反应。由于离子仅存储在电极表面且不嵌入活性材料内部, 因此只有电极表面参与充放电过程。这一特性使得超级电容器在提供高速充放电能力的同时, 其能量密度相对较低, 与电池形成鲜明对比。

4. 石墨烯的出现及在发展中的局限性

石墨烯是一种常见的碳质活性材料, 以其高比电容, 优异倍率性能, 良好导电性等优势受到广泛关注, 并且一直处于超级电容器活性材料的创新核心。但石墨烯一直未能投入到规模化的生产和应用中, 因此了解

石墨烯在发展中受到的阻碍就非常重要。

4.1. 石墨烯电极在发展中的局限性

4.1.1. 工业规模合成高品质石墨烯技术的成熟度

为了使石墨烯具备与超级电容器关键材料相媲美的性质，必须满足严格的合成条件。这一要求显著限制了石墨烯通过可靠方法实现工业规模合成的可能性。更为严峻的是，即便石墨烯能够在工业规模上成功合成，其质量往往仍未能达到超级电容器应用的标准，这一问题亟待解决。2018年的一项研究分析了数十种石墨烯产品，但没有一种产品的石墨烯含量超过了50%；而2020年的一项研究对石墨烯和活性炭进行了比较，结果表明石墨烯基超级电容器的比电容明显低于活性炭，可能是因为其中存在氧化石墨烯。基于多项研究，市售石墨烯的质量还有待仔细分析考察。

4.1.2. 石墨烯生产成本的经济性考量

鉴于石墨烯合成过程中需严格控制的条件，必须采用专门的设备和工艺。然而，此类设备和工艺并不适应于工业生产环境，从而导致石墨烯基超级电容器难以实现规模经济。此外，合成后的石墨烯还需借助昂贵且高敏感度的表征技术，以确认其质量符合ISO标准。这一环节对企业而言，无疑构成了显著的经济投入。

4.1.3. 石墨烯片层的团聚问题

合成后，强大的 π - π 共轭结构与具有共轭体系的小分子或高分子相互作用会增强其溶解性或是分散到溶液体系[4]。单个石墨烯片会重新堆叠和团聚，从而减少电化学活性表面积，这就限制了超级电容器的能量密度。据了解，Skeleton Technologies公司已找到一种方法，通过在其超级电容器中使用曲面石墨烯来抑制这类相互作用并防止重新堆叠，但赞助这项研究的公司在近十年来并未报道取得任何进步的消息。

5. 代锂电池的潜在可能性分析

5.1. 锂离子混合超级电容器的可行性

为缩小超级电容器与电池之间的性能差距，采用创新的设备架构成为可能的选择。锂离子混合超级电容器应运而生，它巧妙地结合了超级电容器的长循环寿命和电池的高能量密度优势。在此类设备中，充放电过程涉及双重机制：锂离子在电池性阳极中的嵌入/脱嵌，以及阴离子在电容器型阴极上的吸附/脱附。这种混合设计使得其能量密度可能达到传统超级电容器的数倍。最近的一篇研究报道了一种新型的锂离子混合超级电容器，经过预锂化处理，表现出稳定的循环性能，经过800次循环后仍然保持79.1%的容量保持率，平均每循环容量仅衰减0.026% [5]。虽然混合超级电容器比超级电容器具有更高的能量密度和更少的自放电和漏电流，但该设备长期循环寿命短，且在阳极处缓慢收到锂化/脱锂动力学的影响，也受到同样的限制。

5.2. 超级电容器不能取代锂电池的原因

比能量密度较低：尽管曲面石墨烯的应用有效防止了石墨烯片的团聚，提升了电荷存储效率，但超级电容器基于静电存储机制，其能量密度仍显著低于电池。在未取得重大技术突破的前提下，需要组合多个超级电容器才能达到与单个锂电池相媲美的能量水平。

自放电现象严重：虽然超级电容器具备长循环寿命和高电容保持率，但其自放电现象也会导致存储能量的损失和端电压的下降，不利于低功率自供电设备的电源管理[6]。在相同时间内，电池可能仅损失5%的电量，而超级电容器则可能损失高达十倍之多。这一特性在快速充放电应用场景中，对能量存储的稳定性和效率产生了不利影响。

成本与规模化生产难题：石墨烯基超级电容器由于材料昂贵、检验成本高，加之作为一项新兴技术，其质量标准更为严格，目前尚未实现规模化经济生产。这一现状限制了超级电容器的广泛应用和市场普及。

6. 结论

本文探讨了全球超级电容器产业发展现状与未来研究方向。国际层面上，部分超级电容器企业凭借长期的技术积累，在产业化和市场占有率方面确立了领先地位。随着我国政府对新能源领域的持续扶持，国内在超级电容器的研究和产业化方面亦取得了逐年提升的显著进展。伴随着单体性能指标的持续优化和模组技术的日趋成熟，超级电容器已在多个领域实现了广泛应用。

然而，受制于能量密度相对较低的固有缺陷，超级电容器在提供与锂电池相媲美的长期性能方面仍显不足，目前主要作为互补性储能设备使用。为此，未来的研究工作需着重在提升超级电容器的能量密度和降低自放电率方面取得实质性突破。具体而言，开发锂离子混合超级电容器、研制高性能电极材料以及优化单体制备工艺等，将成为超级电容器领域重要的研究和发展方向。

参考文献

- [1] 陈英放, 李媛媛, 邓梅根. 超级电容器的原理及应用 [J]. 电子元件与材料, 2008(4): 6-9.
- [2] 黄晓斌, 张熊, 韦统振, 齐智平, 马衍伟. 超级电容器的发展及应用现状 [J]. 电工电能新技术, 2017(11): 63-70.
- [3] 张文亮, 丘明, 来小康. 储能技术在电力系统中的应用 [J]. 电网技术, 2008(7): 1-9.
- [4] 徐秀娟, 秦金贵, 李振. 石墨烯研究进展 [J]. 化学进展, 2009(12): 2559-2567.
- [5] 张国磊, 张克良, 安亚斌, 李晨, 刘冠伟, 孙现众, 等. 干法电极在超级电容器和锂离子电池中的应用 [J]. 工程科学学报, 2024: 1-15.
- [6] 刘轩, 王越, 吴义鹏. 基于超级电容的储能模块自放电分析 [J]. 电力工程技术, 2021(3): 2-6.