

特约专栏

## 锂离子电容器研究进展及示范应用

安仲勋<sup>1,2</sup>, 颜亮亮<sup>1</sup>, 夏恒恒<sup>1</sup>, 徐甲强<sup>3</sup>, 华黎<sup>1</sup>

(1. 上海奥威科技开发有限公司, 国家车用超级电容器系统工程技术中心, 上海 201203)

(2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

(3. 上海大学 理学院, 上海 200444)

**摘要:** 锂离子电容器兼具双电层电容器的高功率密度与锂离子电池的高能量密度特性, 极大程度的满足了电动公交车、节能电梯和有轨电车等的工况需求, 成为近年来各科研院所和高新企业的研究热点。从锂离子电容器的工作原理、电极材料体系以及负极预嵌锂技术等方面阐述了国内外的相关研究进展, 并系统的介绍了作者课题组自主开发的能量密度大于  $20\text{Wh kg}^{-1}$  的锂离子电容器在城市纯电动公交车上的示范应用。运行结果表明, 锂离子电容器在固定线路电动公交车领域具有良好的应用前景: ①储能量大, 实现 20 km 以下线路首站一次充电跑完全程; ②先进的通讯管理系统, 实时监控锂离子电容器运行情况, 及早预判故障, 提高运营安全; ③先进的热管理系统, 电容单体的最高温度仅比环境温度高 3~4 °C, 完全能够承受高温天气的考验。

**关键词:** 锂离子电容器; 预嵌锂; 电极材料; 电动公交车; 示范应用

中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)07-0528-09

## Research Progress and Pilot Application of Lithium-Ion Capacitor

AN Zhongxun<sup>1,2</sup>, YAN Liangliang<sup>1</sup>, XIA Hengheng<sup>1</sup>, XU Jiaqiang<sup>3</sup>, HUA Li<sup>1</sup>

(1. Shanghai AOWEI Technology Development Co., Ltd., National Engineering Research Center for Supercapacitor for Vehicles, Shanghai 201203, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(3. College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Lithium-ion capacitor (LIC), which combines the high power density of electric double-layer capacitors (EDLC) and high energy density of lithium-ion battery (LIB), vastly suiting the condition demand of electric city bus, energy-saving elevators and the tram, has attracted tremendous interests of researchers from both research institutes and enterprises. Here in this paper, the current advances containing the operating principle, electrode material system and the anode pre-doping technique of LIC are stated concisely. In addition, the self-developed novel LIC, reaching 20 Wh kg<sup>-1</sup> or higher for energy density, is introduced as the power supply of pure electric city bus pilot application. The running case

as a result evidences that LIC has bright prospect when used for fixed-line electric city bus: ①more energy storing, which fulfills the whole course less than 20 km after charging once at the original station; ②advanced communication management system, which could monitor the working condition of LIC timely to prognosis the malfunction, thus improving safety;

收稿日期: 2015-11-30

基金项目: 上海市科学技术委员会科研计划项目 (13DZ1200700, 15DZ2281100, 14DZ1202402); 国家科技支撑计划课题 (2014BAA04B00); 科技部国家车用超级电容器系统工程研究中心建设项目 (2013FU12502); 第二代有机混合型高能量超级电容器关键技术及示范应用 (16DZ1204300)

第一作者: 安仲勋, 男, 1964 年生, 高级工程师, Email: an\_zhongxun@aowei.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.07.07

③ progressive thermal management system, that the highest temperature of LIC cell is only 3~4 °C higher than that of the ambient environment can withstand the test of sizzler.

**Key words:** lithium-ion capacitor; lithium pre-doping; electrode material; electric bus; pilot application

## 1 前言

近年来,随着全球日趋严重的能源危机以及环境保护意识的日益增强,世界各国纷纷加大在绿色清洁能源技术的开发力度。超级电容器(Supercapacitor)作为一种介于传统电容器与电池之间的新型储能器件,其兼具高功率密度、高能量密度和长寿命等优异特性,正逐渐吸引全球研究者的目光,经过几十年的蓬勃发展,目前已经在混合动力、储能电源、功率补偿等应用市场得到广泛应用。

超级电容器,也称电化学电容器(Electrochemical Capacitor),最初由美国通用电气公司Becker在1957年提出<sup>[1]</sup>,而商业化的碳基双电层超级电容器于1968年由美国标准石油公司率先研制成功。1975~1980年之间,加拿大的康维(Conway B E)及合作者们通过对氧化钨电容特性的研究,系统阐述了氧化钨表面氧化还原反应的赝电容机理,极大的拓展了超级电容器的研究范围<sup>[2]</sup>。目前,超级电容器按储能机理可分为两类:第一类是通过界面电荷分离形成的双电层来储存能量,称之为双电层电容器(Electric Double-Layer Capacitors, EDLC);第二类是在电极表面或体相的二维或准二维空间上,依靠氧化还原反应而产生与电极电位相关的法拉第准电容机理来储存能量,相关的电容器被称为法拉第准电容器或赝电容器。

虽然通过采用高比容量的活性炭(AC)材料、耐高电压电解质以及有机体系电解质等措施可以大幅度提高传统的 EDLC 的比能量,但也只能约束在 5~10 Wh kg<sup>-1</sup> 的瓶颈<sup>[3]</sup>,无法满足公共汽车、电梯、铁路轨道交通及重型设备等的工况需求,亟需进一步提高超级电容器能量密度。因此,研究者开始将目光投向锂离子电池(LIB)与 EDLC 相结合的新型混合超级电容器—含锂离子混合电容器。经过最近几十年的发展,研究者开发多种类型的含锂混合电容器,包括含锂化合物/AC、含锂化合物+AC/AC、含锂化合物+AC/钛氧化物、AC/钛氧化物、AC/预嵌锂碳材料等体系<sup>[4-5]</sup>。其中,日本富士重工 SUBARU 技术研究中心的 Hatozaki 将正极采用 AC,负极为预嵌入锂的石墨、软炭(SC)、硬炭 HC 等锂离子电池碳材料的混合电容

器体系命名为锂离子电容器(Lithium-Ion Capacitor, LIC)<sup>[6]</sup>。

本文主要结合课题组近几年在锂离子电容器领域的研究情况,介绍了目前锂离子电容器的相关研究进展,并详细介绍了本课题组自主研发的锂离子电容器产品在超级电容城市纯电动公交车上的示范应用。

## 2 锂离子电容器研究现状及相关产业进展

富士重工提出的 LIC 模型工作机理如图 1 所示,充电时,电解液中的 Li<sup>+</sup>嵌入到石墨、HC 等层间形成嵌锂化合物,同时电解液中的阴离子则吸附在 AC 的正极表面形成双电层;放电过程与充电过程相反, Li<sup>+</sup>从嵌锂材料中脱出,阴离子也从 AC 表面脱附回到本体电解液。

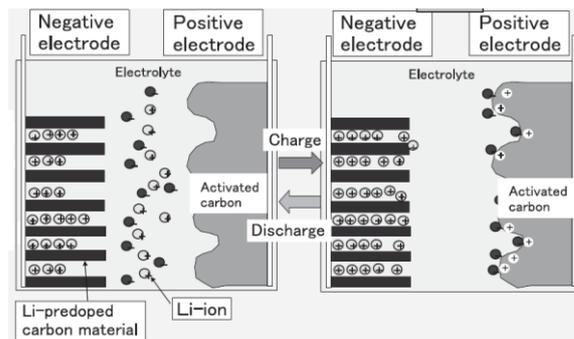


图 1 离子电容器的原理示意图

Fig. 1 Schematic of the work principles of lithium-ion capacitor

电容器的总容量与正、负电极各自的容量之间的关系见式(1):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (1)$$

电容器的储存能量  $E$  计算见公式(2)<sup>[3]</sup>:

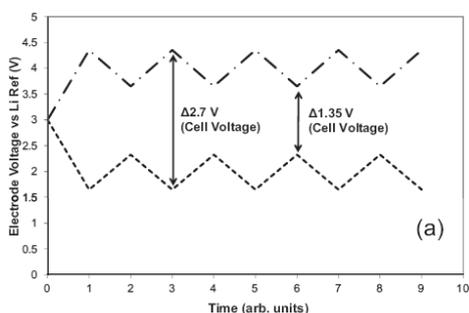
$$E = \frac{CU^2}{2} = \frac{C_+C_-(U_2^2 - U_1^2)}{2(C_+ + C_-)} \quad (2)$$

式中,  $C$ 、 $C_+$ 和  $C_-$ 分别为电容器的总容量、正电极和负电极容量,单位为 F;  $U_2$ 、 $U_1$ 为电容器的上限工作电压及下限工作电压,单位为 V。

由公式(2)可见,电容器能量密度最终受电极容量和工作电压限制,通过提高极片储存容量和电容器

的工作电压可以提高超级电容器的能量密度。

EDLC 主要依靠电极与电解质的界面形成双电层结构来储存能量,在非水体系电解液中,正、负离子微弱的极化半径差距可以忽略。如图 2a 所示,EDLC 正、负极在充放电过程中各占一半电位区间,充电过程中正极的最高电位已达到 4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>),更高的工作电



压将导致电解液的分解。在 LIC 中 (图 2b),通过对碳负极的预嵌锂,可以将负极的电位降至接近于 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>),而正极 AC 的工作电压几乎达到极限电位,因此锂离子电容器在工作电压区间可以达到 2.2~3.8 V,通过公式 (2) 计算其能量密度约为 EDLC 的 1.5 倍。

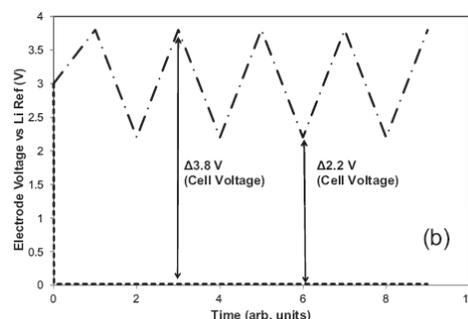


图 2 典型双电层超级电容器 (a) 和锂离子电容器 LIC (b) 体系中正、负极充放电曲线<sup>[7]</sup>

Fig. 2 Typical charge/discharge profiles of the positive and negative electrodes of electrochemical double-layer capacitor (a) and lithium-ion capacitor (b)<sup>[7]</sup>

虽然 LIC 的名称最初由日本的富士重工公司提出,但之前类似的体系已经出现,Amatucci 等<sup>[8]</sup>首次报道了以 AC 为正极,锂钛氧化物 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 为负极的混合型超级电容器,通过选用纳米 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 作为负极,体系的表观反应速率得以提高,在 1.5 mol L<sup>-1</sup> 的 LiPF<sub>6</sub>/乙腈 (AN) 电解液中,制作的模拟电容器比能量可达到 20 Wh kg<sup>-1</sup>,在 10 C 充放电倍率下的容量保持率达到 90%,5 000 次循环后,容量损失为 10~15%。然而,该体系也存在材料自身差的扩散系数和差的电子电导率等问题。

除了锂钛氧化物作为负极嵌锂材料外,石墨、软碳 (SC)、HC 等嵌锂材料是 LIC 体系最主要的研究方向。Schroeder 等<sup>[9]</sup>在相同条件下对比了石墨、SC 分别作为 LIC 负极材料的区别,发现石墨作为嵌锂负极材料,在一个新的嵌锂平台中要比 SC 更容易受阻。在 5 C 电流密度下,采用 SC 比 HC 材料要多 20% 的能量,当电流密度升至 15 C 时,差别更明显,SC 比 HC 材料要多 35% 的能量,他们将这种区别的原因归结为两种材料的微、宏观结构的不同。Ni 等<sup>[10]</sup>采用酚醛树脂在 1 100 °C 下高温热解得到的 HC 作为负极制备 AC/HC 锂离子电容器,这种 HC 材料具有很好的倍率特性,研究表明负极 HC 的嵌锂电位主要发生在 0~0.8 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>),相应的 AC/HC 电容器比容量达到 20.8 Wh kg<sup>-1</sup>,为 AC/AC 体系的两倍,经 3 000 次循环后其容量为初始的 90%。

通常的锂离子电容器采用的都是有机系电解液,

Makino 等<sup>[11]</sup>在采用一种多层 Li 金属电极组装了新型水系电解液体系锂离子电容器 (Li | PEOLiTFSI | LTAP | 1.0 M LiCl aq. | AC),见图 3。通过在金属 Li 上覆盖一层锂离子固体电解质膜 (LISICON) 来保证 Li 金属在水中的稳定,金属 Li 与 LISICON 之间还有一层 PEO-LiTFSI 作为缓冲层,该锂离子电容器最高电压达到 3.9 V,突破了水体系下不高于 2 V 的限制,模拟电容器的比能量达到 108 Wh kg<sup>-1</sup>,这一方法为开发新型锂离子电容器提供了新的思路。

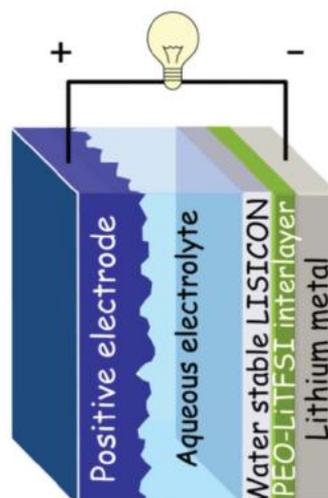


图 3 水性电解液中采用多层锂电极的 LIC 示意图

Fig. 3 Schematic of LIC with multilayer lithium electrodes in aqueous electrolyte

LIC 体系中负极锂的预嵌入量是成功关键参数，不同的锂嵌入材料，其平台电位不同，如果正、负极电位匹配不好，往往达不到预期效果，因此，需要针对不同锂嵌入负极材料设计合理的锂预嵌入量。平丽娜<sup>[12]</sup>以石墨化中间相碳微球 (MCMB) 为负极活性材料，正极为 AC，通过对 MCMB 预嵌锂量分别为 0, 50, 100, 150, 200, 250 和 300 mAh g<sup>-1</sup>, XRD 分析结果表明，当嵌锂量 200 mAh g<sup>-1</sup> 以下时，相应负极材料还能保

持良好的石墨晶体结构，其中预嵌锂量为 200 mAh g<sup>-1</sup> 时效果最优。本课题组在以高倍率石墨为负极开发锂离子电容器过程中，也开展了不同锂掺杂量的对电容器性能影响的研究。图 4 为负极具有不同锂掺杂量时的循环伏安及放电曲线，可见随负极掺杂程度不同，超级电容器所表现出的容量相差很大，说明采用预掺杂的方式提高锂离子电容器比能量是一个重要途径。

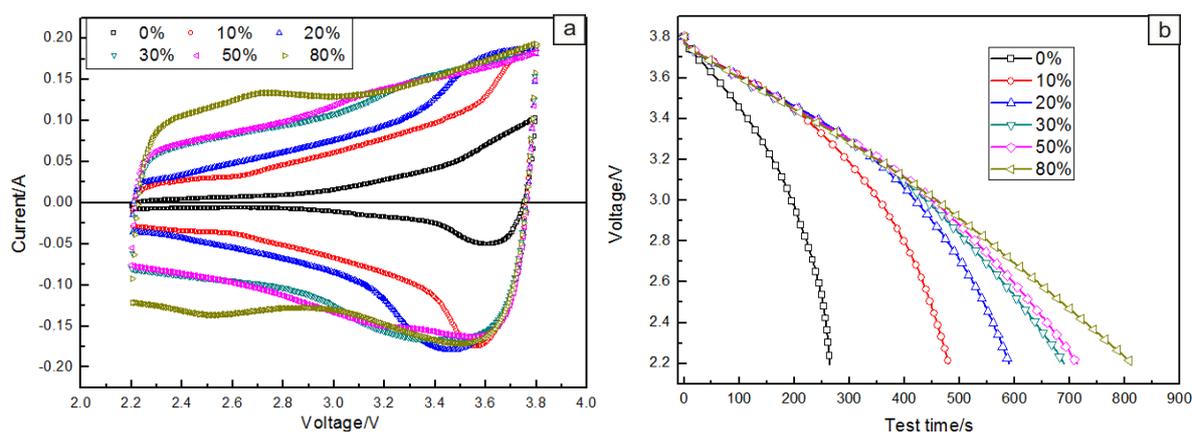


图 4 负极具有不同锂掺杂量的锂离子电容器的循环伏安 (a) 及放电曲线 (b)

Fig. 4 Cyclic voltammetry curve (a) and discharge curve (b) of LIC with different anode lithium pre-doping

在工业化生产中，由于需要对负极进行预嵌锂，因此 LIC 的制造工艺技术要比 EDLC 和锂离子电池复杂，寻找合适的可靠的预嵌锂技术是公认的技术难点。最初的预嵌锂方式多采用 Li 金属与负极短路的方式。富士重工公布的专利技术<sup>[13]</sup>是在最外层相对于负极引入第三极金属锂箔，见图 5a，同时正、负极集流体使用具有多孔结构的金属铜、铝箔，预嵌锂过程是将锂箔与负极短路来实现，此方法对环境要求苛刻，而且不容易控制锂的嵌入量及均一性。三星电机株式会社<sup>[14]</sup>公布了一种通过隔膜来预嵌锂的方法，见图 5b，在隔膜表面通过真空气相沉积形成一层锂薄膜，组装成将锂薄膜与负极直接接触，这种方法可以缩短掺杂的时间，提高产品的生产能力。吴锋等<sup>[15]</sup>采用在正极引入非金属锂第三极的方法对负极进行深度为 5%~60% 的预嵌锂处理，该第三极主要成份为具有一定不可逆脱锂性质的富锂化合物，在对电容器活化过程中实现对负极的预嵌锂。Zheng 等<sup>[16]</sup>使用粒径为 10~200 nm，表面具有钝化膜的稳定金属锂粉 (SLMP) 作为锂源，

与负极 HC 材料混合后用干法制成极片，AC 为正极组装成 LIC 单体，见图 5c。此种方法可以在干燥房中实现，对环境要求要高于富士重工工艺，且 SLMP 也有商品化产品。

在 LIC 产业化方面，自富士重工公开 LIC 相关制造技术后，日本国内和其他国家科研组织、企业也开始关注这一新型储能技术，纷纷加入研制相关产品。由于起步较早，日本在 LIC 的产业化比较领先，例如 JM Energy、日本 FDK 公司、太阳诱电 (TAIYO YUDEN)、新神户电机、东芝等企业，并先后开发出快速充电型、耐高温型、小型化等多类型，以适应不同的应用场合。其中以 JM Energy 为代表，其工作电压为 2.2~3.8 V，比能量在 10 Wh kg<sup>-1</sup> 左右 (见表 1)。本课题组采用锂电极与负极外接恒流充电设备的方法进行预嵌锂，通过控制充电策略，使负极材料能够形成均一的预嵌锂化合物，改善成膜效果。通过技术工艺攻关，成功自主开发的 UCK 系列锂离子电容器比能量大于 20 Wh kg<sup>-1</sup>。

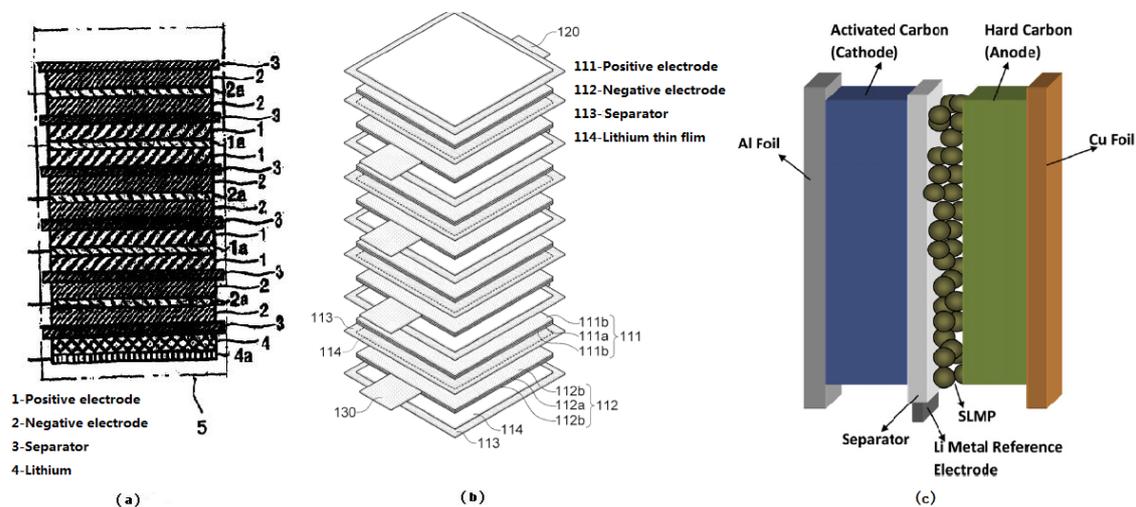


图 5 不同预嵌锂方式: (a) 富士重工专利[13], (b) 三星电机专利[14], (c) SLMP 锂源法[16].

Fig. 5 Different lithium pre-doping ways: (a) patent of Fuji Heavy Industry, (b) patent of Samsung Electro-Mechanics, and (c) SLMP as Lithium source.

表 1 相关企业锂离子电容器产品参数

Table 1 List of product parameters of relevant lithium-ion capacitor enterprises

Company	Voltage window/V	Capacity/F	Resistance/mΩ	Qualitative specific energy/Wh kg <sup>-1</sup>	Volumetric specific energy/Wh L <sup>-1</sup>	Cycle life/time
JM Energy	2.2~3.8	2 200	0.7(D.C.)	10	19	100 000
TAIYO	2.2~3.8	200	~50(A.C.)	10	20	100 000
YUDEN						
Aowei Technology	2.5~3.8	9 000	1.2(D.C.)	≥20	≥35	1 000 000

### 3 锂离子电容在城市公交车示范应用

目前,国内已经有不少的城市开展新能源汽车示范推广的试点。2005年,深圳启动混合动力客车商业示范线路,其后依托世界大学生运动会契机,先后投入投放新能源公交车辆2 000多辆,其中包括1 370辆混合动力大巴、20辆双层混合动力大巴、253辆纯电动大巴、26辆纯电动中巴、300辆纯电动出租车以及62辆燃料电池车<sup>[17]</sup>。2006年,世界第一条超级电容公交车系统商业示范线上海老城厢11路开通,并且因为在世博会的非凡表现和试点城市的示范引领效应而倍受关注。2010年,新型UCK系列高能量锂离子电容器开发成功后,升级版的锂离子超级电容公交车又陆续在上海26路、崇明城桥1路、临港新城滴水湖环线等线路开展示范运营。经过两年多的商业运营,从车辆能耗、运行

成本、维护保养、单车出勤等指标方面,发现锂离子电容城市公交车运营模式具有可观的经济效益。

#### 3.1 锂离子电容公交车系统的设计

对于新能源城市客车发展,目前主要两种技术方向,即“一次充电跑整天”模式和“随充随走”模式<sup>[17]</sup>。表2为两种模式技术路线对比情况。锂离子电容储能方案的优势在于运营灵活,车辆机动性好,续航里程长等,但也存在于车辆一次购置成本较高、电池寿命短、充电时间长等不足之处。而以锂离子超级电容作为储能电源的“随充随走”模式可弥补锂离子电池方案的不足,该模式主要特点是充分考虑公交运营的特点,利用班次之间的空闲时间进行充电,不影响正常运营,优势在于车辆一次购置成本大为降低,能达到公交运营的要求,不足之处在于线路要求固定。因此特别适合具有固定线路的公交车来运营。

表 2 城市纯电动公交车的两种技术对比

Table 2 Comparison on two kinds of electric buses

Item	Li-ion battery	Li-ion capacitor
Mode	Energy storage for one day	Energy storage for one way
Charging time	3~8 h	3~10 min
Volume, m <sup>3</sup>	3	1.3
Weight, ton	3.4	0.6
Load, person	49	80
Life, year	2-3	8
Price, yuan	800 000 per set	550 000 per set
Features of charging way	Centralized charging way; Vast space and massive charging equipment; Severe ambient environment temperature.	Distributed charging way; Charging equipment established only at the beginning and end station; Lower environment request.
Working temperature, °C	-5~40	-25~55

锂离子电容器单体的比容量虽然比传统的 EDLC 有大幅度的提高，但要保证大型城市公交车的能够完成充电一次跑满全程的目标，必须将锂离子电容器进行大量的串、并联组装。因此，锂离子超级电容公交系统还需要一套安全、可靠的超级电容管理系统，包括通讯管理系统和热管理系统。

针对锂离子电容器的特性，开发的超级电容通讯管理系统可以实时监测超级电容器状态，如电压、充放电电流、使用温度等，预测超级电容内阻、容量，防止过充过放，从而达到提升超级电容使用性能和寿命。图6为课题组开发的分布式锂离子电容监测系统功

能示意图<sup>[18]</sup>，系统由监控系统主节点（以下简称主节点）、电容检测子节点（以下简称子节点）、LCD诊断仪和CAN总线网络组成。系统由1个主节点和27个子节点组成。每个子节点与主节点通过iCAN网络通讯，可检测18个电容的电压，检测误差<10 mV。同时，每个子节点均有1路温度输入用于检测电容表面温度。主节点具有SAEJ1939协议CAN总线接口，支持320×240单色液晶屏诊断仪，用于显示系统工作状态、输入报警门限参数。另外，系统还增加了GPRS数据传输备份功能，可以实时监控运营状态，对故障及早预判，减少维护成本，提高运营管理水平。

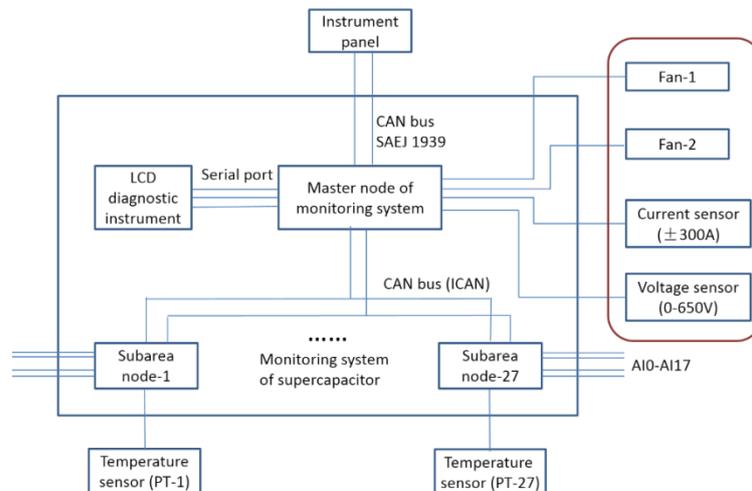


图 6 分布式锂离子电容监测系统示意图<sup>[18]</sup>

Fig. 6 Schematic monitoring system on distributed Li-ion capacitors<sup>[18]</sup>

课题组设计的锂离子超级电容热管理系统改变以往靠整车空调控制风扇冷却的方式, 每个超级电容器模组整体自带风扇冷却及温度控制, 同时进出风道及风量需通过整车配合实施。如图7所示, 风扇控制策略为散热系统采用空气冷却, 电容组件模块沿长轴方向设计为一端进风, (外侧) 另一端出风 (内侧), 以带走废热, 要求进入空气温度小于 $28^{\circ}\text{C}$ , 模块内单体温度期望能控制在 $40^{\circ}\text{C}$ , 以减少温度差异, 体现散热系统功能及散热效果。如日最高气温 $>28^{\circ}\text{C}$ 开启制冷风, 日最高气温 $<28^{\circ}\text{C}$ 时车外取风, 电容单体外壳热高点 $48^{\circ}\text{C}$ 为报警温度。

### 3.2 锂离子电容公交车运行情况分析

自2012年12月首辆高能量锂离子超级电容公交车改造完成, 先后有35辆锂离子超级电容公交车交付给巴士新三分公司, 并交付投入上海26路和11路营运。截止到2015年6月底, 12辆锂离子超级电容公交车累计安全营运了2 529 000 km, 超级电容器单体零故障。表3针对锂离子电容公交车与柴油公交车年度运营费用进行了分析, 可以明显看出, 锂离子电容公交车的全

年运营成本为111 300元, 远低于柴油公交车的全年运营成本196 350元。

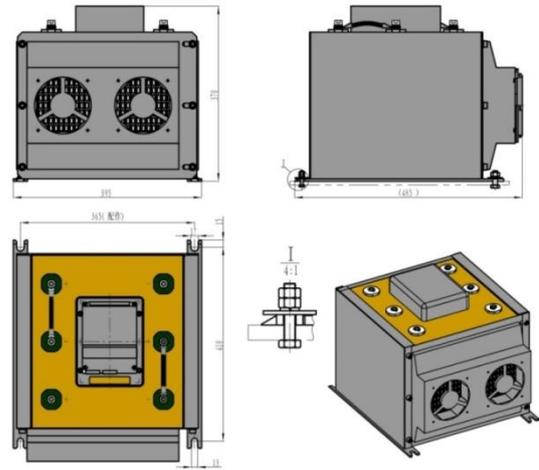


图 7 锂离子电容器模组及风扇示意图

Fig. 7 Schematic of lithium-ion capacitor's modules and fans

表 3 锂离子电容公交车与柴油公交车年度运营费用比较

Table 3 Comparison of annual operation cost in lithium-ion capacitor bus and diesel bus

Item	Li-ion capacitor bus	Diesel bus	Remark	
Annual operating mileage, km	52 500	52 500	350 days per every year	
Energy consumption	1.4 kWh/km	0.45 L/km	12 tons for the vehicle weight (Air conditioning is included)	
Energy cost	Electricity / oil price	0.8 yuan/kWh	7.2 yuan/L	Domestic industrial price
Annual electricity or oil price, yuan	58 800	170 100	350 days per every year	
Maintenance cost, yuan/10k km	10 000	5 000	5000yuan/10k km (power supply system and after-sale cost are included, data are from Shanghai Ba-Shi Public Groups CO., LTD.)	
Maintenance cost	Annual maintenance cost, yuan	52 500	26 250	350 days per every year
Total cost	Annual operating cost, yuan	111 300	196 350	Oil or electricity cost and maintenance cost are included

表4列出了锂离子电容公交车运行前后性能变化情况, 通过对运营时间较长的26路公交车进行抽样分析, 抽样车辆为24#车 (车牌沪BE1645)。经过两年多

(2012年12月12日至2015年2月28日) 累计316 813 km 的运营, 运行前后锂离子电容器模块平均静电容量几乎未变, 平均交流内阻略微增加了10%, 放电能量略

微减少了3%，总体情况十分良好。

表4 锂离子电容城市公交车运行前后性能变化情况

Table 4 Performance of lithium-ion capacitors city e-bus before and after running

Module serial number	Capacitance (F)			Discharging energy (Wh)			Alternating resistance (mΩ)		
	Beginning	End	Variation %	Beginning	End	Variation %	Beginning	End	Variation %
K2-07-01	5 184	5 321	103	911	870	95	2.80	3.14	112
K2-07-02	5 207	5 366	103	919	900	98	2.79	3.59	129
K2-07-03	5 450	5 275	97	937	862	92	2.83	3.14	111
K2-07-04	5 178	5 390	104	906	924	102	2.84	2.81	99
K2-07-05	5 174	5 413	105	910	902	99	2.83	3.02	107
K2-07-06	5 271	5 417	103	922	919	100	2.83	2.88	102
K2-07-07	5 149	5 231	102	902	854	95	2.78	3.02	109
K2-07-08	5 471	5 357	98	939	876	93	2.79	3.09	111
K2-07-09	5 234	5 424	104	917	887	97	2.83	3.08	109
K2-07-10	5 435	5 397	99	935	911	97	2.80	3.14	112
K2-07-11	5 209	5 406	104	912	910	100	2.82	2.97	105
K2-07-12	5 464	5 463	100	938	921	98	2.81	3.14	112
Average	5 286	5 372	102	921	895	97	2.81	3.09	110

在热管理温控方面，锂离子电容城市公交车系统也完全承受住了上海夏季高温天气的考验，可以满足全天持续营运的需求。2013年持续35℃以上高温40天，电容的最高温度仅比环境温度高3~4℃。如图6所示，以2013年8月23日为例，26路24#车从凌晨5:30起持续营运至傍晚19:15，持续营运时间接近14h，锂离子电容器超级电容组件最高工作温度37℃（允许最高工作温度55℃），运行过程中充放电电压变化平稳。

#### 4 结语

着重介绍了锂离子电容器最新研究热点，包括锂离子电容工作原理、电极材料以及负极预嵌锂技术。各国的科研机构和企业纷纷提出各自的负极预嵌锂技术，但仍然存在一定问题，本课题组通过采用锂电电极与负极外接恒流充放电设备的方法进行预嵌锂，通过控制充电策略，使负极材料能够形成均一的预嵌锂，改善成膜效果，通过生产技术工艺攻关，成功开发的UCK系列锂离子电容器，在实际应用中随着工况的不同，其比能量在大于20 Wh·kg<sup>-1</sup>，并实现了锂离子电容器在城市公交应用技术的重要突破，包括：①通过设计，实现20 km以下线路在起点站一次充电后跑完全程；②先进的通讯管理系统，对整车所有锂离子电容器进

行监控，并经GPRS数据实时监控，故障及早预判，提高运营管理水平；③先进的热管理系统，完全承受住了夏季高温天气的考验，电容的最高温度仅比环境温度高3~4℃。运行结果表明，锂离子电容器在固定线路公交车领域具有良好的应用前景。

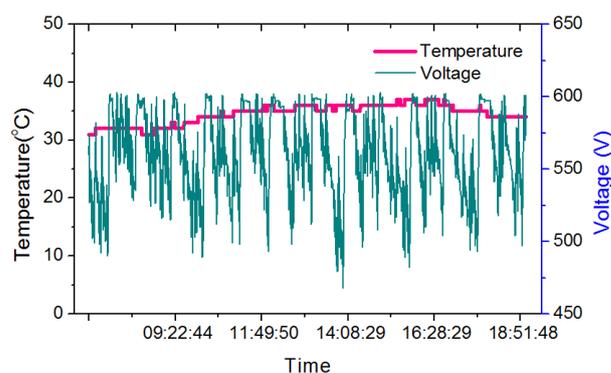


图8 锂离子电容城市公交车工作温度电压曲线

Fig. 8 Working temperature and voltage curves of Li-ion capacitor city bus

#### 参考文献 References

- [1] Becker H L. U S, 2800616[P], 1957.
- [2] Conway B E. *Electrochemical Supercapacitor: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (电化学超级电容器—科学原理及技术应用) [M]. Translated by Chen Ai, et

- al. (陈艾, 等译), Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 9-200.
- [3] Lewandowski A, Galinski M. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 173(2): 822-828.
- [4] Liu H J (刘海晶), Xia Y Y (夏永姚). *Progress in Chemistry* (化学进展), 2011, 23(2/3): 595-604.
- [5] Burke A. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(3): 1 083-1 091.
- [6] Hatozaki O. Technical Report Advanced Capacitors World Summit 2006[R], *Fuji Heavy Industries Ltd.*, 2006.
- [7] Smith P H, Tran T N, Jiang T L, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 243: 982-992.
- [8] Amatucci G G, Badway F, Pasquier A D, et al. *J Electrochem Soc*[J], 2001, 148(8): A930-A939.
- [9] Schroeder M, Menne S, Ségolini J. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 266(2): 250-258.
- [10] Ni J F, Huang Y Y, Gao L J. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 223(223): 306-311.
- [11] Makino S, Shinohara Y, Ban T, et al. *RSC Advances*[J], 2012, 2: 12 144-12 147.
- [12] Ping L N, Zheng J M, Shi Z Q, et al. *Acta Phys Chim Sin*[J], 2012, 28 (7): 1 733-1 738.
- [13] Tasaki Shin(田崎信一), Anton Nobukatsu(安东信雄), Nagai Michelloru(永井满), et al. *China*, 1926648A[P]. 2006-03-07.
- [14] Luo Chengxuan(罗承铨), Zheng Yongxue(郑永学). *China*, 102403127A[P]. 2012-04-04.
- [15] Wu Feng(吴锋), Su Yuefeng(苏岳锋), Chen Shi(陈实), et al. *China*, 101252043A[P]. 2008-08-27.
- [16] Cao W J, Zheng J P. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 213(9): 180-185.
- [16] Pan Hao(潘浩). *Special Economy Zone* (经济特区) [N]. 2014(4): 52-54.
- [17] Hua L(华黎). *Energy Technology* (能源技术) [J], 2008, 29(6): 362-365.
- [18] Gong Z D(龚正大), Liang Q S(梁全顺), Zeng W M(曾维明). *Industrial Control Computer* (工业控制计算机) [J], 2009, 9: 40-41.

(编辑 盖少飞)

\*\*\*\*\*

## 石墨烯使普通纸变为柔性显示器

科技日报北京电 (记者常丽君) 最近, 土耳其比尔肯大学研究人员将一张普通的打印纸夹在两层石墨烯膜 (由多层石墨烯构成) 之间, 使其变成了一种柔性电子显示器。他们还将石墨烯排布成多像素模式, 把纸折成三维形状, 在上面打印出彩色图案, 展示了不同于晶片技术的另一类效果。

据美国电气电子工程师协会 (IEEE)《光谱》网站近日报道, 在柔性显示器中, 石墨烯本身有多种用途, 如用来替代另一种稀缺材料氧化铟锡 (ITO, 一种控制显示器像素的透明导体), 也可以用在显示器底板上作为电极。

研究人员发表在《光子学》杂志上的论文称, 目前要制造纸上光电子器材还有很大挑战, 因为纸表面粗糙, 与光学材料不相容。而他们是把石墨烯作为一种电配置光学介质, 通过给纸上石墨烯施加偏置电压, 触发石墨烯间的离子间层, 使其光吸收性发生改变, 从透明变黑或从黑变透明。论文作者柯斯昆·可卡巴什说, 这个系统可作为一个框架, 把普通打印纸变成光电显示器。

他们用化学气相沉积法在金属表面长出石墨烯, 在水中蚀去金属后留下一薄层石墨烯膜, 然后把纸浸入水中, 使石墨烯膜转移到纸上。在实验中, 显示器从透明到变黑不到半秒, 而从黑暗到透明要 4 秒钟左右, 这更适合不需要图像变换的信号系统, 不过与通常显示器相比, 它的刷新率还是太慢了。

可卡巴什说, 以往开发的基于电泳粒子运动、热致变色染料和液体电湿等原理的技术, 也能实现电子纸效果, 在消费电子领域有很大潜力, 但这些技术与传统纤维素造的打印纸互不相容。他们开发的是一种在普通打印纸上通电显示信息的显示器。

研究人员表示, 今后打算进一步研制出具备全部功能的电子纸, 有像素和集成驱动电路, 并希望这一技术还能用在辊轴制造工艺中。

(From: [http://digitalpaper.stdaily.com/http\\_www.kjrb.com/kjrb/html/2016-08/03/content\\_345812.htm?div=-1](http://digitalpaper.stdaily.com/http_www.kjrb.com/kjrb/html/2016-08/03/content_345812.htm?div=-1))