

锂离子电容器在新能源领域应用展望

张晓虎¹, 孙现众^{1,2}, 张 熊^{1,2}, 安亚斌¹, 王 凯^{1,2}, 韦统振^{1,2}, 马衍伟^{1,2}

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂离子电容器(LIC)作为一种新型电化学储能技术,具有超高功率密度、较高能量密度、长寿命、高安全、全寿命周期运行成本低、温度范围宽、易回收再利用等特点,成本介于锂离子电池(LIB)和双电层电容器(EDLC)之间,具有巨大的市场应用价值和竞争优势。本文阐述了锂离子电容器结构、工作原理、技术特点以及发展历程,基于锂离子电容器作为功率型储能器件既可以单独使用,同时也可以与其他储能器件(如锂离子电池、燃料电池、铅蓄电池等)组成混合储能系统使用,本文重点分析了锂离子在微电网、电力调频、风电变桨系统、城市轨道交通、新能源汽车等新能源领域的应用,最后对锂离子电容器未来技术发展及应用前景做了展望。

关键词: 锂离子电容器;电化学储能技术;功率型储能器件;混合储能系统;新能源领域

DOI: 10.12067/ATEEE2001022 **文章编号:** 1003-3076(2020)11-0048-11 **中图分类号:** TM91

1 引言

随着全球石化燃料的过度消耗和环境问题的日趋严重,开发可再生能源、提高能源利用率和节能减排成为人们关注的焦点。能源结构转型和清洁可再生能源发电技术持续推进成为能源发展的重要方向,储能技术逐步成为智能电网、可再生能源大规模接入、构建能源互联网的重要组成部分和关键支撑技术^[1-4]。另外,电动汽车、混合动力和电力运输等绿色交通在世界各地积极开展。基于这些原因,社会发展对储能技术的需求日益增加,新型储能技术不断涌现。

在诸多电化学储能技术中,锂离子电容器作为一种新型电化学电容器,内部结构、材料和电化学机理综合了能量型储能技术典型代表锂离子电池和功率型储能技术典型代表双电层电容器,继承了双电层电容器高功率密度、长寿命、高安全和宽温度范围的特点,并兼具锂离子电池较高能量密度的特点,成本介于锂离子电池和双电层电容器之间,具有巨大的市场应用价值和竞争优势。图 1 为锂离子电池和电化学电容器技术分类。

2 锂离子电容器介绍

2.1 锂离子电容器制备概念

锂离子电池依靠 Li^+ 在正负电极材料中发生可逆的嵌入/脱嵌反应来存储和释放能量,目前锂离子电池能量密度为 $150\sim 300\text{ Wh/kg}$,但其倍率性能受 Li^+ 在电极/电解液相界面的迁移速率、 Li^+ 在电极体相中的扩散速率以及电解液的离子扩散速率等的限制,功率特性较差,实际应用中通常比功率 $\leq 1\text{ kW/kg}$ 。双电层电容器依靠电极与电解质的界面上形成双电层结构的离子吸附/脱附来储存和释放能量,当电解液与正负电极材料接触时,由于固液两相的电化学势不同,电极表面上的静电荷将从溶液中吸附部分无规则分布的离子、电荷在电极与电解质界面间自发地分配形成双电层,从而达到保存能量的目的。由于双电层电容器离子的吸附和脱附过程不受电化学动力学的限制,这种表面储能机理允许非常快速的能量储存和释放,使得双电层电容器具有很好的功率特性,比功率 $\geq 10\text{ kW/kg}$ 。然而,由于其静电表面储能机理,它的能量密度有限,比能量密度通常为 $\leq 10\text{ Wh/kg}$ 。

收稿日期: 2020-01-15
基金项目: 国家自然科学基金项目(51822706; 51777200)、中国科学院战略性先导科技专项(A类)项目(XDA21050302)
作者简介: 张晓虎(1986-),男,山西籍,工程师,硕士,研究方向为电化学储能技术;
孙现众(1978-),男,河南籍,副研究员,博士,研究方向为超级电容器储能技术(通讯作者)。

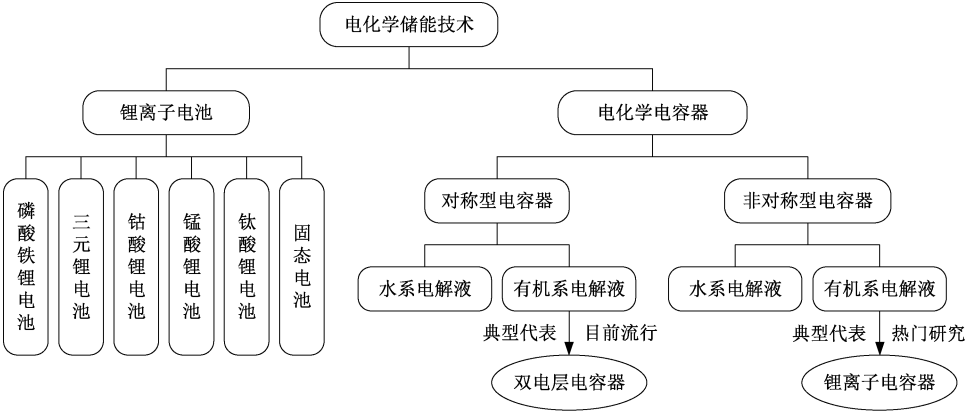


Fig.1 Classification of Lithium ion battery and electrochemical capacitor energy storage technology

锂离子电容器(Lithium-Ion Capacitor, LIC)是一种先进的非对称(或混合)电化学储能器件,兼具双电层电容器和锂离子电池的优点^[5-7],正极采用电容器型活性炭材料,负极采用锂电池型负极材料,图2展示了锂离子电容器内部结构和工作原理。

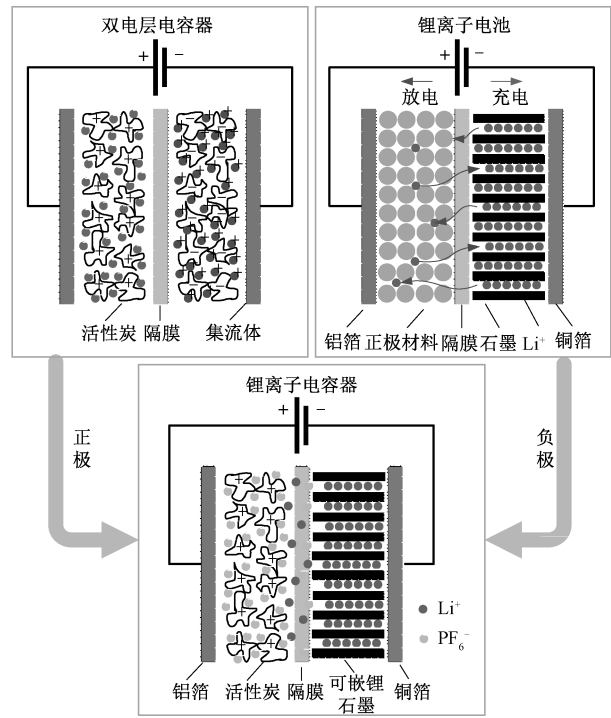


图2 锂离子电容器结构图

Fig.2 Diagram of lithium ion capacitor structure

2.2 锂离子电容器电化学原理

锂离子电容器的电解液与锂离子电池相类似,由LiPF₆盐和混合有机溶剂组成。锂离子电容器在工作过程中,电解液中的阴离子和阳离子经历不同的过程:在负极发生锂离子的嵌入/脱出,而在正极

发生离子(Li⁺和PF₆⁻)的吸附/脱附^[8]。放电过程(嵌锂石墨负极):在4.0 V~3.0 V放电过程中,嵌锂负极脱出Li⁺,活性炭电极表面脱附PF₆⁻,此时锂离子电容器电解质中的Li⁺和PF₆⁻的浓度增加;在3.0 V~2.0 V放电过程中,PF₆⁻不参与电荷转移过程(其在电解质中的平均浓度保持不变),Li⁺从嵌锂负极中脱出,并吸附在活性炭电极中。因此,电解液中Li⁺和PF₆⁻的平均浓度在3.0 V~2.0 V电压范围内保持恒定。充电过程与之相反。图3总结了所有这些电荷转移过程。特别是当外加电流较大时,电极/电解液界面附近的浓度变化更为重要。

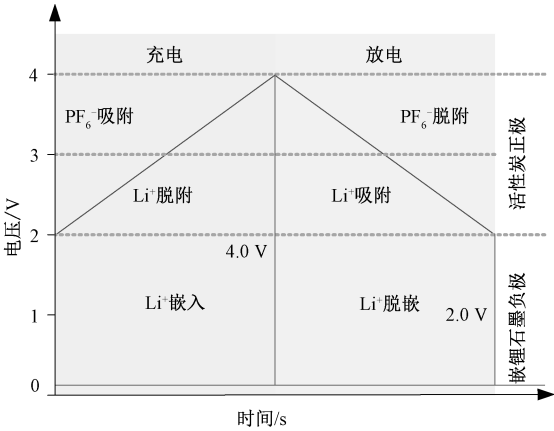


图3 锂离子电容器电荷转移过程

Fig.3 Charge transfer process in lithium-ion capacitors

2.3 锂离子电容器发展

在2000年之前,超级电容器研发的重点是双电层电容器,包括能量密度约为1 Wh·kg⁻¹的水系和2~6 Wh·kg⁻¹的有机系超级电容器,双电层电容器电极材料主要以碳材料为主,通过提高电极材料的比表面积和电子/离子导电性提升电极材料的性能。因

此,目前碳基双电层电容器材料研究主要集中在对其导电性、比表面积、功能性电解液以及器件的工作电压,以此来提高储能器件的能量密度。活性炭是目前最常用的商用双电层电容器材料。2000 年之后,超级电容器的研究重点是新的储能机制和器件设计,研究者综合锂离子电池和双电层电容器的特点,储能器

件同步采用电池材料和超级电容器用多孔/纳米碳材料,开发高电压和高能量密度的非对称型电容器^[9-13],目前锂离子电容器能量密度达 30 Wh/kg,功率密度 ≥ 20 kW/kg。预计“十四五”期间,锂离子电容器能量密度达到 70 Wh/kg,功率密度 30 kW/kg。图 4 展示了超级电容器储能技术路线^[12]。

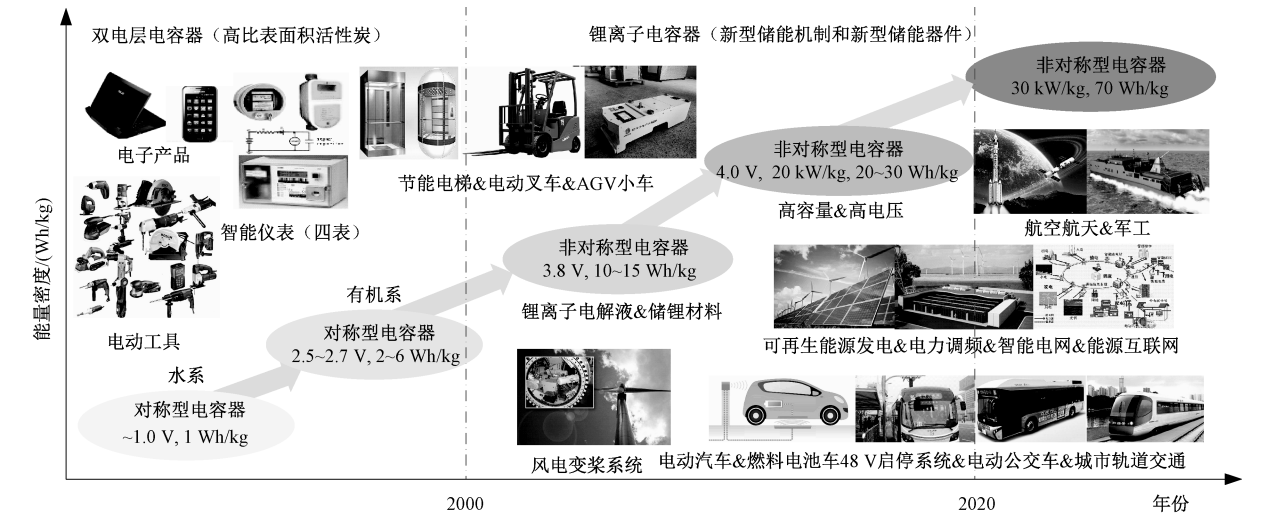


图 4 超级电容器技术储能路线图^[11]

Fig.4 Roadmap of energy storage through supercapacitor technologies^[11]

2001 年 Amatucci 等^[14]报告了有机体系钛酸锂材料和活性炭组合的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AC}$ 非对称型电容器,比能量达到 20 Wh/kg,在 10 C 充放电倍率下容量保持率 90%,5 000 次循环后容量保持率为 85%~90%。2005 年日本富士重工公开了使用锂离子新型电容器——锂离子电容器,该公司开发的锂离子电容器预先在负极的多并苯中掺杂锂,大幅度降低了负极电位,将工作电压提高至 3.8 V,相当于当时双电层电容器能量密度的 4 倍多,实际试制的器件能量密度达到 13 Wh/kg;2007 年 FDK 公司在“TECHNO-FRONTIER 2007”技术交流会上展出了正在开发的锂离子电容器“EneCapTen”,该展品正极采用了活性炭,负极采用了可嵌锂碳,电压工作范围为 2.2~3.8 V,静电容量为 2 000 F,能量密度约为 14 Wh/kg,其特点是高温性能出色和自放电小;同年,日本富士重工进一步尝试使用了新的负极材料应用于锂离子电容器,采用活性炭为正极,高比容量的石墨为负极,并沿用之前的预嵌锂技术,该体系的电压范围达到 2.0~4.0 V,并具有良好的循环性能,充放电循环 2 万次之后的容量保持率在 80% 以上;2008 年,日本太阳诱电开发出圆筒型锂离子电容器,只需 30 s 即能充满电,主要用于太阳能路灯、

电动剃须刀的驱动电源等;2009 年东京农业大学开发出 300 C 放电依旧有较高的容量保持率以及良好低温特性 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的锂离子电容器^[15]。

目前日本在锂离子电容器的产业化方面趋于领先地位,例如 JM Energy、旭化成 FDK 能源设备 (AFEC)、太阳诱电 (TAIYO YUDEN)、新神户电机、东芝等企业,以适应不同的应用场合先后开发出快速充电型、耐高温型、小型化等多类型锂离子电容器。JM Energy 公司率先建造了专门的工厂,于 2008 年底已开始以每月 30 万个单元的产能进行商业化生产,典型产品包括软包、方形硬壳,技术指标工作电压为 2.2~3.8 V,比能量约 10 Wh/kg。

我国锂离子电容器技术起步较晚,日本垄断了锂离子电容器产品市场及穿孔箔材和极片制造设备,并具有国际标准的主导权,我国处于跟跑阶段,同时随着锂离子电容器性能不断提高,应用市场还需进一步拓展,其成本还具有下降的空间。近年来清华大学、北京大学、上海交通大学、同济大学、中国科学院电工研究所、青岛生物能源与过程研究所、解放军防化研究院、中国科学院大连化学物理研究所、防化院、上海奥威、宁波南车新能源等科研院所和公司企业,都开展了锂离子电容器的基础研究和器件

研制,为我国锂离子电容器推广應用和产业化发展奠定了良好的技术基础和物质条件。

中国科学院电工研究所(IEECAS)在锂离子电容器前沿技术、基础研究及技术创新等方面具有坚实的基础,开发出高比容活性炭材料、高倍率负极材料体系、石墨烯复合电极材料等关键材料,制备工艺方面掌握了先进的多孔电极制备技术和负极可控预嵌锂技术等,成功研制出具有高能量密度和高功率密度的全碳型锂离子电容器^[16-23],在国际上形成了具有自主知识产权的技术路线,并完成建设集电极活性材料和电极片制备、单体器件制备和性能测试、

系统集成制备和性能测试于一体的先进中试生产线,中试产品全碳型锂离子电容器经轻工业化学电源研究所第三方权威机构检测,能量密度 33.6 Wh/kg。中试产品组成全碳型锂离子电容器系统在旅游观光车上示范运行,并在 2019 年举办的“2019 超级电容产业年会”上,我国自主研发的全碳型锂离子超级电容器实现装车示范运行被中国超级电容产业联盟评选为“2019 中国超级电容产业十大事件之一”(如图 5 所示)。表 1 分析了相关企业及研究机构的锂离子电容器产品参数。



图 5 锂离子电容器示范应用

Fig.5 Demonstration of lithium ion capacitors

表 1 相关企业及研究机构锂离子电容器产品参数

Tab.1 List of product parameters of lithium-ion capacitor enterprises and research institution

企业机构 名称	电压窗口 /V	电容量 /F	直流内阻 /mΩ	能量密度/ (Wh/kg)	功率密度/ (kW/kg)	循环次数 /万次
JM Energy	2.2~3.8	1 100	1.2	10	21.5	10
JM Energy	2.2~3.8	2 100	6.9	24	4.7	10
太阳诱电	2.2~3.8	200	~50AC	10	—	10
AFEC	2.0~4.0	2 000	1.5	10	17.2	10
新神户电机	2.2~3.8	1 000	3.5	8	7.4	—
IEECAS	2.0~4.0	1 100	2.0	30	20	50

2.4 锂离子电容器技术特点

锂离子电容器与其他储能器件相比其优点主要有:

(1)超高功率密度:锂离子电容器继承了双电层电容器高功率密度特性,功率密度可达 10~50 kW/kg,远高于锂离子电池(<1 kW/kg),在极速充放电和高功率应用场景具有显著优势;

(2)较高能量密度:锂离子电容器综合锂离子电池能量密度特性,能量密度≥20 Wh/kg,是双电层电容器的三倍以上,已接近铅酸电池水平,很大程度上解决了双电层电容器模组体积大、质量重的弊

端,是取代传统双电层电容器乃至铅酸电池的理想选择;

(3)长寿命:锂离子电容器具有非常好的充放电可逆性,其循环次数≥50 万次,日历寿命 20 年,可实现不间断免维护工作;

(4)宽工作温度范围:锂离子电容器工作温度范围-40~70 ℃,具有非常优越的高低温特性;

(5)低自放电率:常温下,锂离子电容器在 4.0 V 下搁置一个月电压保持率为 94%^[19],远高于双电层电容器的 79.6%;若在 3.0 V 下搁置 3 个月电压保持率>95%,有效解决了双电层电容器在实际应用

中存在的自放电弊端;

(6) 超高安全性: 实验室通过针刺、短路、挤压、过充/过放、跌落等安全性测试试验, 均无起火、爆炸现象;

(7) 无需复杂的管理系统: 锂离子电容器充放电过程中, 荷电容量与电压呈线性关系, SOC 状态估计方法简单精准, 极大地提高了系统的可靠性, 另外, 锂离子电容器充电吸热放电散热的特性, 不易发生热失控, 系统也无需复杂的热管理系统, 所以锂离子电容器系统不仅安全可靠, 系统的成本占比也较低。

3 锂离子电容应用领域展望

锂离子电容器作为功率型储能器件既可以单独使用, 同时也可以与其他储能器件(如锂离子电池、燃料电池、铅蓄电池等)组成混合储能系统来使用, 既可以应用于消费类电子产品领域, 又可以应用于工业动力节能、电力储能、新能源交通、军工等领域, 发挥其高功率、快充放、寿命长等优势, 提供完美的储能解决方案。图 6 展示了锂离子电容器主要应用领域。

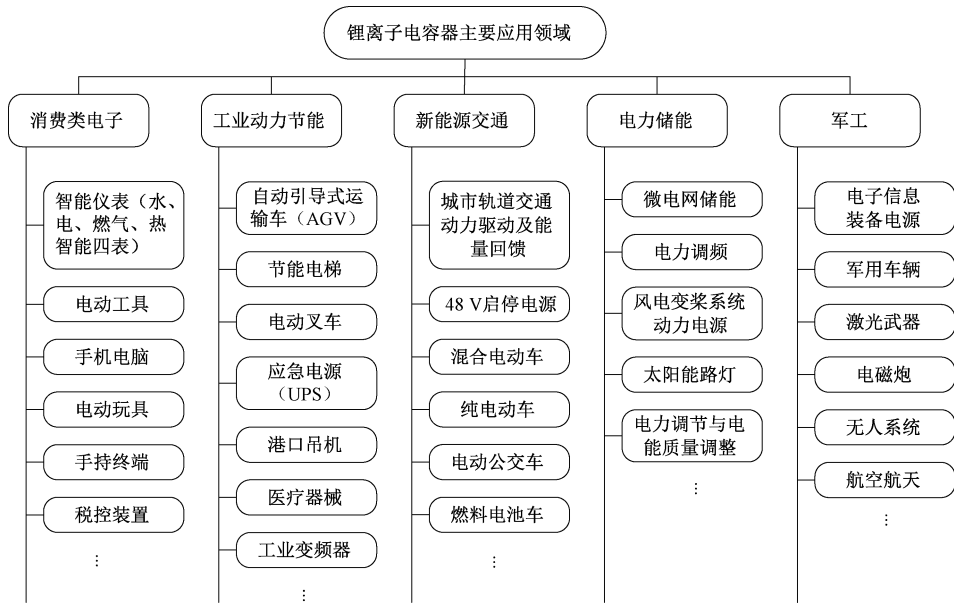


图 6 锂离子电容器主要应用领域

Fig.6 Main applications of Lithium-ion capacitor

锂离子电容器作为一种新型储能器件, 在部分领域已开始逐步取代双电层电容器和锂离子电池; ①风力发电领域, 日本 ZEPHYR 公司在福岛县沿海的小型风力发电设备中均配置了锂离子电容器储能系统, 用于吸收消纳、储存释放风电设备的电量, 保证风电设备安全可靠运行; ②太阳能路灯领域, L-Kougen 公司开发出将锂离子电容器安装在太阳能路灯上, 可实现长期免维护工作; ③锂离子电容器用作峰值电流辅助电源, 如不间断电源(UPS)、节能电梯等, 通过锂离子电容器高功率输出实现整体系统的小型化; ④智能仪表(水、电、燃气等仪表), 将之前的锂离子电池更换为锂离子电容器, 具有较长的使用寿命, 降低更换维护成本。下面主要分析锂离子电容器在新能源领域的典型应用。

3.1 电力储能

3.1.1 微电网储能

随着可再生能源分布式发电技术的快速发展和大量应用, 微电网(Microgrid, MG)作为分布式电源(Distributed Generation, DG)大规模接入的有效方式, 既可以提高可再生能源的渗透率, 最大限度发挥分布式发电的技术经济性, 又可以弥补大电网供电集中的缺陷; 既可与外部电网“并网运行”, 又可以“孤网运行”, 是未来电网发展的重要方向。但是微电网分布式电源出力具有间歇性和随机性, 分布式电源总供给功率和负荷往往难以时刻达到供需平衡, 这就需要储能技术的“能量时空转移”功能弥补系统能量的盈余或不足^[24,25]。因此, 储能技术对于微电网的稳定运行、调峰、调频、改善微电网电能质量和不间断供电具有非常重要的作用, 是微电网安

全可靠运行的关键^[26,27]。

储能系统的容量对微电网的整体经济性和运行安全性都具有很大影响,需要在微电网规划设计阶段进行优化设计。因为过小的储能系统无法实现微电网电能质量和整体运行性能的提升,而过大的储能系统则对微电网施加更高的投资和维护成本^[28]。因此,兼具能量密度和功率密度的微电网领域储能技术发展多元化、复合化成为趋势。

锂离子电容器与蓄电池组成的混合储能系统,充分利用锂离子电容器功率密度高和循环寿命长的优点,不仅可以避免因微电网“并网运行”和“孤岛运行”两种模式切换时供电波动同时能够有效降低因可再生能源并网时功率变化大导致的电网中的短时间(秒~分钟级)功率扰动。另外,从经济上考虑,混合储能系统能够优化锂离子电池的工作过程、降低充放电倍率、减少循环次数和延长使用寿命,有效降低储能技术应用于微电网的全寿命周期成本^[29]。

图 7 为基于风电和光伏的分布式发电的直流微电网系统,风电和光伏分别通过单向 AC/DC 和 DC/DC 变换器接入直流母线,由锂离子电容器和锂离子电池组成的复合型储能系统通过级联的方式接入直流母线,直流母线通过 AC/DC 变换器与电网相连,可工作在并网和孤岛模式下运行,锂离子电容器不仅可以平抑可再生能源功率扰动,同时对用电侧大功率用电(如快充电站等)起到支撑作用。

3.1.2 电网调频

随着电力系统中可再生能源发电比例的不断增加,电力调频压力显著增加。传统的调频电源主要是火电机组,通过调整机组有功出力,跟踪系统的频率变化。但是火电机组响应时滞长、机组爬坡速率低、不能准确跟踪电网调度的调频指令,存在调节延

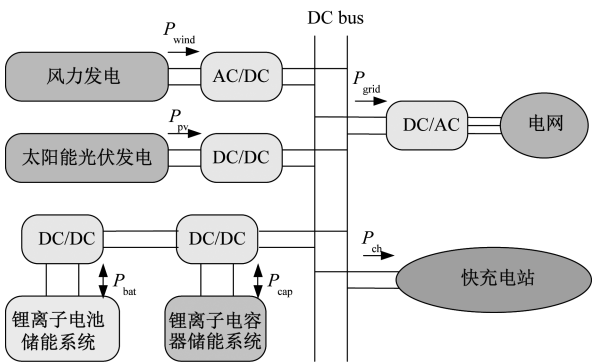


图 7 直流微电网系统图

Fig.7 Graph of DC microgrid system diagram

迟、调节偏差和调节反向等现象。此外,火电机组频繁变换功率运行,会加重机组设备的疲劳和磨损,影响机组的运行寿命。因此寻求新型调频手段提升电网整体调频能力成为能源行业的热点需求^[30,31]。2016 年 6 月《关于促进电储能参与“三北”地区电力辅助服务补偿(市场)机制试点工作的通知》,首次明确了储能在辅助服务市场的主体地位;2017 年 11 月《完善电力辅助服务补偿(市场)机制工作方案》,强调全面实施跨省跨区电力辅助服务补偿。政府对调频储能领域的重视和持续支持,储能联合发电机组参与电力辅助服务已开始兴起,调频储能市场逐步扩大。

应用于电力频率的储能技术应具有响应速度快、短时功率和吞吐能力强、调节灵活、可在毫秒至秒内实现满功率输出、在额定功率内的任何功率点实现精准控制的技术特点。同时储能技术的成本、转换效率、循环使用寿命及安全性等也是选择储能类型的重要因素。表 2 为适合应用于调频的几类储能技术参数及特点^[30-33]。

结合表 2 及文献资料[30-33],磷酸铁锂电池技

表 2 电网调频应用储能的参数特点

Tab.2 Parameters and traits of energy storage in frequency regulation application

储能类型	循环寿命 /次	功率密度 /(kW/kg)	功率成本 /(元/kW)	能量成本 /(元/(kW·h))	转换 效率(%)	安全性
磷酸铁锂电池	2 000~5 000	1.5~2	~3 200	~1 600	85~96	中
钛酸锂电池	5 000~15 000	3	~9 000	~4 500	85~96	高
三元锂电池	2 000~10 000	1	~1 800	~1 800	90~96	低
钠硫电池	<2 500	0.02	~1 300	~2 300	70~85	低
铅炭电池	2 000~4 000	0.2~0.5	6 400~10 400	800~1 300	85~90	高
飞轮储能	10 000~100 000	0.2~1.8	1 700~2 000	~45 000	85~90	高
双电层电容器	>100 000	~10	400~500	20 000~40 000	90~98	高
锂离子电容器	~500 000	>20	200~300	5 000~20 000	90~98	高

术成熟,目前已能够在局部地区的电力辅助服务市场获得较好收益,但低温性能缺陷和较为复杂的管理系统使得电池组较单体循环寿命有所差距。钛酸锂电池具有高倍率特性,但是成本较高。三元锂离子电池可根据需求调制正极材料,但是安全性问题尚待解决。钠硫电池倍率特性差,但是安全隐患导致投运放缓。液流电池作为容量型储能技术,循环寿命长,但是目前成本较高,不适合独立应用于电力调频场景。铅炭电池属电容型改性铅酸电池,即在铅酸电池负极引入炭材料,改善循环寿命和功率密度。飞轮储能和双电层电容器充放电次数几乎不受限,但是过低的能量密度、高昂的成本使得兆瓦级调频项目少应用。锂离子电容器综合了双电层电容器和锂离子电池技术特点,使得高功率与较高能量密度、高功率和高安全性、以及高功率和长寿命得以有效融合,全寿命周期内里程成本具有明显的竞争优势,在未来电网调频中具有巨大的发展潜力。

3.1.3 风电变桨系统

在应对全球气候变化、减排温室气体的新形势下,风能作为一种清洁的可再生能源越来越受到世界各国的重视。随着技术进步和政策支持,我国风

力发电迅速,总装机容量保持世界首位,成为我国继火电、水电之后的第三大电源。

风电变桨系统是风电机组控制系统的核心部件,风电变桨系统中的储能电源是支撑风电机组的安全、稳定、高效运行的关键。风电变桨系统进行变桨操作或者在风电机组发生故障情况下进行安全停机,需要储能电源必须能提供足够的电压和电流,由于风电场的随机和不规律性,风机的输出电压会出现约 10%、毫秒至分钟级的“脉冲式”扰动,要求储能电源能够对这些扰动快速且高倍率响应;另外,风机通常安装在高海拔或者海上等地区,维护成本高,维护难度大,储能电源免维护和长寿命特性备受关注;从经济上考虑,风电变桨系统占风电机组初始投资成本不到 5%,但是其停机故障时间占风电机组所有停机时间高达 23%,全寿命周期维护保养费用占整个机组的 20%~30%,而风电变桨系统储能电源是影响其占比的主要因数之一,因此风电变桨系统储能电源的技术性能和初始投资成本直接影响风电机组的度电成本(Levelized Cost of Energy, LCOE)。表 3 为应用于风电变桨系统不同储能电源技术参数比较。

表 3 应用于风电变桨系统不同储能电源技术比较

Tab.3 Different technical parameters of energy storage power for wind power converter system

参数	铅酸蓄电池	双电层电容器	锂离子电池	锂离子电容器
体积	每柜 4 组,每组 6 个,体积较大,288 V	每柜 6 组,每组 10 个,体积适中,电压 450 V	每柜 8 个,每个模块 40 V,电压 320 V	每柜 6 组,体积适中,电压 360 V
重量/kg	67.2	33	24	28
工作温度要求/℃	-25~+45 (25℃最优)	-40~70	-40~60 内置加热装置	-40~70
功率密度/(W/kg)	低,50~200	高,>10 000	中,<1 000	高,10 000~30 000
能量密度/(Wh/kg)	中,30~50	低,3~10	高,80~160	中,30~100
日历寿命/年	1.5~3	>10	5~8	20
循环次数/次	~1 000	>100 000	5 000~8 000	500 000
成本	低	高	中 (复杂的管理系统)	中
使用维护	定期更换维护	免维护	免维护	免维护
安全性	高	高	中	高

结合表 3 及资料文献,应用于风电变桨系统储能电源主要包括铅蓄电池、锂离子电池和双电层电容器,其中铅蓄电池寿命短、更换频繁、全寿命周期内维护成本高。锂离子电池功率密度低、低温特性差,通常需要内置加热装置,并且需要复杂的管理系统,可靠性较低。双电层电容器具备高功率密度,但是能量密度偏低,占用体积重量较

大,初始投资成本较高。锂离子电容器具备优越的功率密度和能量密度兼容性,以及长寿命、宽工作温度范围和免维护的技术特点,有望在未来风电变桨系统中大规模应用。

3.2 新能源交通

3.2.1 城市轨道交通

城市轨道交通(如地铁、有轨电车、云轨等)的

站间距短、车辆运行密度高,且运行过程中频繁启停,制动过程中会产生数量可观的制动能量,一般为牵引能量的 40%^[34]。开发具备节能环保、降耗减排效应的轨道交通用能量回馈系统已经成为国内外的研究热点。储能技术是能量回收的关键技术之一,制动能量可以通过双向变换器储存在储能系统中,如图 8 所示。储能系统在车辆制动时吸收回馈电能,从而避免电网中回馈电压急剧上升的问题;当车辆启动加速或者站内负载增大时,轨道车辆用电网供电电压下降,为了保证车辆正常的运行,储能系统开始释放能量为轨道车辆提供电能,这就平滑了电网中能量的波动,保证城市轨道交通的安全运行。根据统计,在轨道交通站点每安装一套储能装置,每年可节约的电能最多可达到 500 000 kW·h,不但节省了运营成本,每年还可减排 300 t CO₂,为环保做出了贡献^[35]。

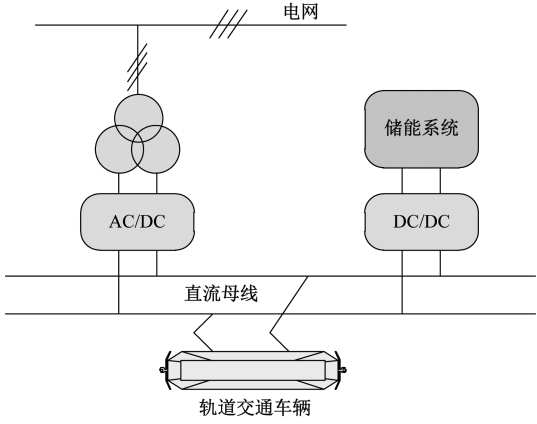


图 8 轨道交通储能能量回收技术

Fig.8 Energy storage and recovery technology of rail transit

目前已经商业化运营于轨道交通领域的储能系统主要有飞轮存储系统、超级电容器存储系统以及锂电池存储系统,但这些储能系统各自有特点。通常在轨道交通储能系统中需要大功率、高电压的储能设备,频繁大电流充放电会严重缩短锂离子电池的寿命。另外安全性也是锂离子电池的主要问题。飞轮储能具有良好的倍率性能,但飞轮储能系统庞大,需求空间较大,投资与维护成本较高。锂离子电容器与锂离子电池、飞轮和双电层电容器相比,具有体积更小、能量循环效率更高、寿命更长、充放电速度更快以及成本更低的优点,具有更好的性能匹配和更高的性价比。

我国正处于城市轨道交通高速发展期,城市轨道交通绿色驱动及高效回收制动能量具有潜在的经

济价值,对建设节能、低碳型社会具有重要的意义。随着锂离子电容器技术发展,将以更优的性能广泛应用于轨道交通领域。2019 年 1 月,上海展泉与山东新风光合作,在青岛市地铁 8 号线工程再生制动能量吸收装置采购项目中成功中标 3 套 1.5 MW 锂离子电容器储能式地铁站台能量回收装置。

3.2.2 新能源汽车

在环境污染和石油危机双重压力下,新能源汽车作为一种重要的绿色交通工具发展迅速。新能源汽车中的动力或者辅助电源成为人们研究的焦点,目前使用的锂离子电池不能完全满足新能源车的应用需求。特别是随着新能源汽车补贴政策的退坡,2020 年将完全取消补贴,以及双积分政策的实施,国内 48 V 微混、深混和插电式混合动力汽车、纯电动汽车、燃料电池汽车将得到全面发展。届时,由于锂离子电容器具有较好的大电流充放电能力和低温性能,将在新能源汽车领域大放异彩。

纯电动轿车要求速度快、行程远,目前锂离子电池作为主电源具有明显的优势。但是纯电动汽车在启动(特别是冷启动)、加速和爬坡瞬间会产生强大的放电电流,另外纯电动汽车在刹车、下坡等瞬间也会产生较大的回馈电流,这会对锂离子电池造成很大的冲击,电池寿命降低,安全风险提高。锂离子电容器作为电动汽车的辅助电源,用于低温冷启动,快速响应,吸纳、输出大电流,为电机提供强大的电流支持,提高再生制动回收效率,降低能耗,有效改善电动汽车运动特性,同时可以有效延长电池的使用寿命,提高电动汽车安全性等具有重要作用。

在混合电动车方面,48 V 启停系统能实现发动机的启停和制动能量回收,有望实现节能 15%~20%,减排 10%~15%,是满足工信部要求的最现实的技术方案之一,且有利于传统汽车在新的排放标准下升级换代达到要求^[36,37]。美国先进电池联盟(United States Advanced Battery Consortium, US-ABC)要求汽车启停系统电源达到能量密度 ≥ 50 Wh/kg,功率密度 ≥ 2 kW/kg,循环寿命 ≥ 75 000 次。锂离子电池虽然能量密度高,但是受限于功率密度和循环寿命,很难满足这一要求。兼具高能量密度和高功率密度的锂离子电容器被称为是最具潜力能够满足 48 V 启停系统的动力电源。

在电动公交车方面,锂离子电容器以其快速性能和长循环寿命,实现电动公交车“随充随走”模式,利用班次之间或者站点之间的空闲时间进行充

电,不影响正常运营。相比于装载锂离子电池的电动公交车,锂离子电容器城市公交车“随充随走”运营模式从车辆能耗、运维成本、使用寿命、出勤率等指标方面,具有可观的经济效益^[38]。

在燃料电池车方面,锂离子电容器能高功率充放电,适宜与氢燃料电池电源协同工作,取长补短和优势互补,实现大于双电源功率之和的目标,应用于采用异步电动机等电驱动技术的城市客车前景被看好。

4 结论

锂离子电容器作为一种新型功率型储能器件,具有超高功率密度、较高能量密度、长寿命、高安全、全寿命周期运行成本低、温度范围宽、易回收再利用等优异性能,将会是未来多元化储能技术中备受青睐的储能技术之一,在新能源发电、智能微电网、电力调频、新能源汽车、轨道交通等领域将得到广泛应用。另外,锂离子电容器作为功率型储能器件,性能更加优越,未来将直接形成对双电层电容器的竞争与替代,具有巨大的市场潜力;锂离子电容器与其他能量型的储能技术相结合组成混合储能系统,进行协同控制,可以更好地满足新能源发电和新能源汽车对配套储能的需求,提高系统整体性能的同时,储能系统的安全性和经济效益得到了保障。

目前,锂离子电容器技术性能及成本还具有优化的空间,能量密度将会进一步提高,器件成本将会进一步降低。在提高能量密度方面,除了继续对碳负极的预嵌锂技术、多孔电极材料结构与材料体系匹配性进行深入研究外,高性能电极材料的开发、与电极体系相匹配的功能性电解液、干法电极片制备工艺及单体电芯量产工艺的优化、单体检测方法及系统集成等方面还需要大力研究;在降成本方面,一方面通过优化工艺流程、开发自主知识产权的关键工艺装备、提高产品良品率、扩大市场规模等,控制锂离子电容器的制备工艺成本和原材料成本,降低初始投资成本,另一方面提高锂离子电容器的使用寿命,使其在全寿命周期内成本具有巨大的市场竞争优势。

参考文献 (References):

[1] Kenneth K Z, Christopher A B, Alex T N, et al. Schweitzer III. Smart grid and energy storage: Policy recommendations [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82 (1): 1646-1654.

[2] 李建林, 田立亭, 来小康 (Li Jianlin, Tian Liting, Lai Xiaokang). 能源互联网背景下的电力储能技术展望 (Outlook of electrical energy storage technologies under energy internet background) [J]. 电力系统自动化 (Automation of Electric Power Systems), 2015, 39 (23): 15-25.

[3] 元博, 张运洲, 鲁刚, 等 (Yuan Bo, Zhang Yunzhou, Lu Gang, et al.). 电力系统中储能发展前景及应用关键技术问题研究 (Research on key issues of energy storage development and application in power systems) [J]. 中国电力 (Electric Power), 2019, 52 (3): 1-8.

[4] 朱永强, 郝嘉诚, 赵娜, 等 (Zhu Yongqiang, Hao Jiacheng, Zhao Na, et al.). 能源互联网中的储能需求、储能的功能和作用方式 (Demands, functions and action manners of energy storage in Energy Internet) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2018, 37 (2): 68-75.

[5] Sun Xianzhong, Zhang Xiong, Liu Wenjie, et al. Electrochemical performances and capacity fading behaviors of activated carbon/hard carbon lithium ion capacitor [J]. Electrochimica Acta, 2017, 235: 158-166.

[6] Han Pengxian, Xu Gaojie, Han Xiaoqi, et al. Lithium ion capacitors in organic electrolyte system: scientific problems, material development, and key technologies [J]. Energy Mater, 2018, (8): 1801243.

[7] Yu Xiaoliang, Deng Jiaojiao, Zhan Changzhen, et al. A high-power lithium-ion hybrid electrochemical capacitor based on citrate-derived electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2017, 228: 76-81.

[8] Campillo-Robles J M, Artetxe X, Teso Sánchez K, et al. General hybrid asymmetric capacitor model: Validation with a commercial lithium ion capacitor [J]. Power Sources, 2019, 425: 110-120.

[9] Sivakkumar S R, Pandolfo A G. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with prelithiated graphite anode and activated carbon cathode [J]. Electrochimica Acta, 2012, 65: 280-287.

[10] Cericola D, Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits [J]. Electrochimica Acta, 2012, 72: 1-17.

[11] 张熊, 孙现众, 马衍伟 (Zhang Xiong, Sun Xianzhong, Ma Yanwei). 高比能超级电容器的研究进展 (Research of supercapacitors with high energy density) [J]. 中国科学: 化学 (Scientia Sinica Chemica), 2014, 44 (7): 1081-1096.

[12] 孙现众, 张熊, 马衍伟 (Sun Xianzhong, Zhang Xiong, Ma Yanwei). 高能量密度的锂离子混合型电容器 (Lithium ion hybrid capacitor with high energy density)

- [J]. 电化学 (Electrochemistry), 2017, 23 (5): 586-603.
- [13] 巩瑞奇, 金黎明, 郑俊生, 等 (Gong Ruiqi, Jin Liming, Zheng Junsheng, et al.). 锂离子电容器: 理论与结构设计与应用 (Lithium ion capacitor: theory, structure and applications) [J]. 电子元件与材料 (Electronic Components and Materials), 2018, 37 (10): 8-12.
- [14] Amatucci G G, Badway F, Pasquier A D, et al. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell [J]. Electrochem Soc, 2001, 148 (8): A930-A939.
- [15] 张进 (Zhang Jin). 高比能锂离子电容器的设计与电化学性能研究 (Design and electrochemical properties of high specific energy lithium ion capacitor) [D]. 天津: 天津工业大学 (Tianjin: Tianjin Polytechnic University), 2016.
- [16] Sun Xianzhong, Zhang Xiong, Liu Wenjie, et al. Application of a novel binder for activated carbon-based electrical double layer capacitors with nonaqueous electrolytes [J]. Solid State Electrochem, 2013, 17: 2035-2042.
- [17] Li Cheng, Zhang Xiong, Wang Kai, et al. High-power lithium-ion hybrid supercapacitor enabled by holey carbon nanolayers with targeted porosity [J]. Power Sources, 2018, 400: 468-477.
- [18] Yang Hao, Sun Xianzhong, An Yabin, et al. Online parameters identification and state of charge estimation for lithiumion capacitor based on improved Cubature Kalman filter [J]. Electroanalytical Chemistry, 2019, 24: 100810.
- [19] Sun Xianzhong, An Yabin, Geng Linbin, et al. Leakage current and self-discharge in lithium-ion capacitor [J]. Electroanalytical Chemistry, 2019, 850: 113386.
- [20] Song Shuang, Zhang Xiong, Li Chen, et al. Equivalent circuit models and parameter identification methods for lithiumion capacitors [J]. Energy Storage, 2019, 24: 100726.
- [21] Zhang Yaosheng, Liu Zhien, Sun Xianzhong, et al. Experimental study of thermal charge - discharge behaviors of pouch lithium-ion capacitors [J]. Energy Storage, 2019, 25: 100902.
- [22] 黄晓斌, 张熊, 韦统振, 等 (Huang Xiaobin, Zhang Xiong, Wei Tongzhen, et al.). 超级电容器的发展及应用现状 (Development and applications status of supercapacitors) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2017, 36 (11): 63-70.
- [23] 姜俊杰, 陈昕彤, 张熊, 等 (Jiang Junjie, Chen Xintong, Zhang Xiong, et al.). 锂离子电容器的建模及参数辨识方法 (Modeling and parameter identification of lithium-ion capacitor) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2019, 38 (10): 67-73.
- [24] Arefifar S A, Ordonez M, Mohamed A R I. Energy management in multi-microgrid systems-development and assessment [J]. Transactions on Power Systems, 2017, 32 (2): 910-922.
- [25] 王超, 苏伟, 钟国彬, 等 (Wang Chao, Su Wei, Zhong Guobin, et al.). 超级电容器及其在新能源领域的应用 (Super capacitor and its application in new energy field) [J]. 广东电力 (Guangdong Electric Power), 2015, 28 (12): 46-52.
- [26] Monesha S, Kumar S G, Rivera M. Microgrid energy management and control: Technical review [A]. IEEE International Conference on Automatica [C]. Curico, Chile, 2016.
- [27] Dragicevic T, Lu Xiaonan, Vasquez J C, et al. DC microgrids-part I: A review of control strategies and stabilization techniques [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2016, 31 (7): 4876-4891.
- [28] Bahramirad S, Reder W, Khodaei A. Reliability constrained optimal sizing of energy storage system in a microgrid [J]. Transactions on Smart Grid, 2012, 3 (4): 2056-2062.
- [29] 张国驹, 唐西胜, 齐智平 (Zhang Guoju, Tang Xisheng, Qi Zhiping). 超级电容器与蓄电池混合储能系统在微网中的应用 (Application of hybrid energy storage system of super-capacitors and batteries in a microgrid) [J]. 电力系统自动化 (Automation of Electric Power Systems), 2010, 34 (12): 85-89.
- [30] 孙冰莹, 杨水丽, 刘宗歧, 等 (Sun Bingying, Yang Shuili, Liu Zongqi, et al.). 国内外兆瓦级储能调频示范应用现状分析与启示 (Analysis on present application of megawatt-scale energy storage in frequency regulation and its enlightenments) [J]. 电力系统自动化 (Automation of Electric Power Systems), 2017, 41 (11): 8-16.
- [31] 黄际元, 李欣然, 黄继军, 等 (Huang Jiyuan, Li Xinran, Huang Jijun, et al.). 不同类型储能电源参与电网调频的效果比较研究 (Comparison of application of different energy storages in power system frequency regulation) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2015, 34 (3): 49-71.
- [32] 王海华, 陆冉, 曹伟, 等 (Wang Haihua, Lu Ran, Cao Wei, et al.). 规模风电并网条件下储能系统参与辅助调峰服务容量配置优化研究 (Optimal capacity allocation

tion of energy storage system participating auxiliary peak regulation in large-scale wind power integration) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2019, 38 (6): 42-49.

[33] 李军徽, 范兴凯, 穆钢, 等 (Li Junhui, Fan Xingkai, Mu Gang, et al.). 应用于电网调频的储能系统经济性分析 (Economic analysis of energy storage applied to grid frequency regulation) [J]. 全球能源互联网 (Global Energy Interconnection), 2018, 1 (3): 355-360.

[34] Ricardo B, Xavier T, Joeri Van Mi. Improving energy efficiency in public transport: stationary supercapacitor based energy storage systems for a metro network [R]. Harbin: IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2008.

[35] 傅冠生, 曾福娣, 阮殿波 (Fu Guansheng, Zeng Fudi, Ruan Dianbo). 超级电容器技术在轨道交通行业中的应用 (Application of super capacitor technology in rail transit industry) [J]. 电力机车与城轨车辆 (Electric Locomotives & Mass Transit Vehicles), 2014, 37 (12): 1-6.

[36] Hu Bo, Chen Chunlin, Zhan Zhangsong, et al. Progress and recent trends in 48 V hybridisation and e-boosting technology on passenger vehicles a review [J]. Automobile Engineering, 2018, 232: 1543-1561.

[37] 郭鑫, 赵也非, 郑俊生, 等 (Guo Xin, Zhao Yefei, Zheng Junsheng, et al.). 基于锂离子电容器的 48 V 启停电源系统设计 (Design of 48 V automobile start-stop power system based on lithium ion capacitor) [J]. 储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology), 2019, 8 (6): 1159-1164.

[38] 安仲勋, 颜亮亮, 夏恒恒, 等 (An Zhongxun, Yan Liangliang, Xia Hengheng, et al.). 锂离子电容器研究进展及示范应用 (Research progress and pilot application of lithium-ion capacitor) [J]. 中国材料进展 (Materials China), 2016, 35 (7): 528-536.

Prospect of lithium-ion capacitor application in new energy field

ZHANG Xiao-hu¹, SUN Xian-zhong^{1,2}, ZHANG Xiong^{1,2}, AN Ya-bin¹, WANG Kai^{1,2},
WEI Tong-zhen^{1,2}, MA Yan-wei^{1,2}

(1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As a new type of electrochemical energy storage technology, lithium-ion capacitor(LIC) has the characteristics of ultra-high power density, relatively high energy density, long life, high safety, low life cycle operation cost, wide temperature range, easy recycling and so on. The cost of lithium-ion capacitor(LIC) is between lithium-ion battery(LIB) and electric double layer capacitor(EDLC), which has great market application value and competitive advantage. In this paper, the structure, working principle, technical characteristics and development history of lithium-ion capacitor are described. As a power energy storage device, lithium ion capacitor can be used independently, and can also be combined with other energy storage devices (such as lithium ion batteries, fuel cells, lead batteries, etc.) to form a hybrid energy storage system. This paper focuses on the application of lithium ion in micro-grid, power frequency modulation, wind power variable blade system, urban rail transit, new energy vehicles and other new energy fields. Finally, the development and application prospect of lithium ion capacitor technology in the future are prospected.

Key words: lithium-ion capacitor; electrochemical energy storage technology; power energy storage device; hybrid energy storage system; new energy field