

Progress in Ultrabattery and Design*

Duo Wang¹, Yaoming Wu², Xiangting Dong¹, Limin Wang², Song Gao³

¹School of Chemistry and Environment Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun

²Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun

³Shandong University of Technology, Zibo

Email: {dwang, ymwu}@ciac.jl.cn

Received: Jan. 15th, 2012; revised: Jan. 29th, 2012; accepted: Feb. 4th, 2012

Abstract: Discusses the principles, structural design, problems of Ultrabattery. Shows that the research and application of Ultrabattery. Emphasis on the method of structural design. And introduce troubles in process of study and develop. These troubles include: affect of the amount of activated carbon, voltage match of the two parts of the Ultrabattery, and control the cost.

Keywords: Ultrabattery; Carbon Materials; Energy Storage

超级电池的设计及研究进展*

王 夺¹, 吴耀明², 董相廷¹, 王立民², 高 松³

¹ 长春理工大学, 长春

² 长春应用化学研究所, 长春

³ 山东理工大学, 淄博

Email: {dwang, ymwu}@ciac.jl.cn

收稿日期: 2012年1月15日; 修回日期: 2012年1月29日; 录用日期: 2012年2月4日

摘 要: 论述了超级电池的原理、结构设计、存在的问题以及当前研究进展和应用前景。重点阐述了结构设计的方法, 同时介绍了在研发过程中存在的问题: 高比表面积活性炭添加量的影响, 超级电池内部两部分工作电位的匹配, 以及成本控制。

关键词: 超级电池; 碳材料; 储能

1. 引言

如今由于不可再生能源的过度开采, 致使传统能源日趋紧张, 进而导致了石油等能源价格持续上涨; 另外, 国际社会对环境保护问题的重视程度不断提高, 低碳经济已经成为主要发展方向。交通运输是消耗能源的主要途径之一。为了尽快达到降低尾气排放、减少空气污染的目标, 我国在十二五期间将会加大新能源汽车产业投入, 全面快速的推进“绿色交通工具”混合动力汽车(HEV)和纯电动汽车(EV)的发展。

其中, 电池作为电动汽车的核心关键部件^[1], 也将随着电动汽车产业的发展而快速发展。

电池是电动汽车的核心部分, 目前可供选择使用的比较成熟的电池有锂离子电池、镍氢电池和铅酸电池。其中拥有一百多年发展历史的铅酸电池由于技术成熟、成本低、安全性好更容易被市场接受并得到广泛应用。但是由于电动汽车所用的电池类型为动力型电池, 要求电池经常进行高倍率放电, 因此传统的铅酸电池长时间在这样的工作状态下, 负极板表面会形成硫酸铅晶体层, 出现了我们通常所说的“硫酸盐化”现象。从而导致电池放电性能下降、循环寿命减少,

*基金项目: 863 计划项目: 高性能镍氢动力电容电池及电动汽车应用考核。课题编号: 2012AA110305。

最终电池无法正常工作。

超级电池作为新型的、环保的动力型电池，能够大幅度改善传统铅酸蓄电池各方面的性能。特别的，超级电池有效的抑制了“硫酸盐化”现象的发生，显著延长了电池循环寿命，其使用寿命可达到铅酸电池四倍。

特别的，超级电池的性能不仅与传统铅酸电池比较有大幅度提高，而且与普遍应用于混合动力汽车和纯电动汽车的镍氢动力电池组相比，在很多方面的性能同样具有优势。因此，超级电池适用于混合动力车等下一代环保机动车，有广阔的应用前景。

2. 超级电池的原理

超级电池(Ultrabattery)是由澳大利亚联邦科学与工业研究会(CSIRO)和日本古川电池株式会社联合研制并生产的^[2]，主要应用于混合动力汽车(HEV)和纯电动汽车(EV)。超级电池是一种混合型储能元件，由两部分组成，包括铅酸电池部分和非对称型超级电容器部分，两者以内部无控制电路方式并联而成。超级电池从结构设计方面和电池使用功能方面都实现了铅酸电池和超级电容器的一体化，所谓一体化是将上述两者复合在同一个单体电池体系内。当超级电池在高倍率充、放电时，超级电容器部分能够提供大功率，对电池起到缓冲电流的作用，从而保护铅酸电池部分，超级电容器的存在能够延长超级电池的使用寿命^[3]。图 1 为超级电池模拟图形。

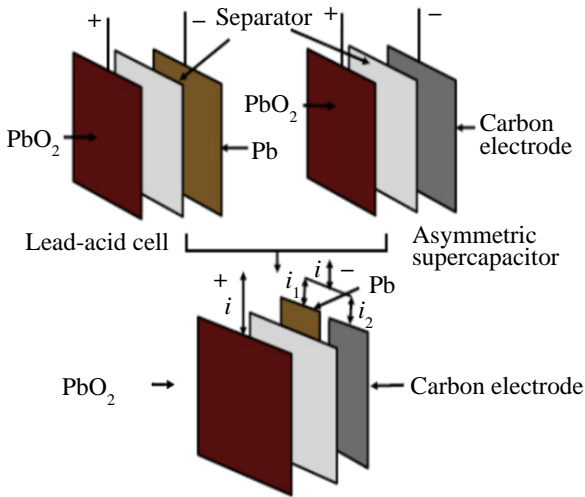


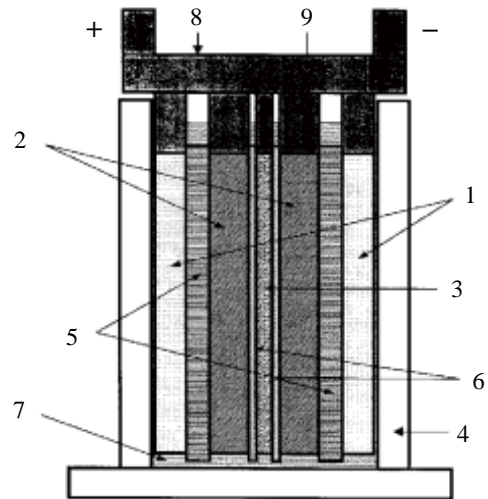
Figure 1. Model of ultra-battery
图 1. 超级电池模型

如图 1 所示，在超级电池中，一侧的铅酸电池正极板是由二氧化铅制作而成，负极板是由多孔铅材料制作而成；另一侧的非对称型超级电容器正极板也是由二氧化铅制作而成，负极板是由碳基电极材料制作而成^[4]。

3. 超级电池的设计

超级电池的组成与传统铅酸电池一样，包括：正极板、负极板、隔膜、电解液和电池外壳五个基本部分^[5,6]。对于超级电池的研究国内外科科研工作者的研究重点在于负极板，研究的切入点是负极材料的使用和负极板的结构设计，设计的目的是研制一种兼具有电容性质和电池性质的双性能电池极板^[7]。

2006 年 7 月 24 日公开^[8]，CSIRO 的专利号为 KR1020060084441A 题为“高性能储能装置”的专利中，介绍了一种超级电池的制作方法。在专利中说明了在一个二氧化铅正极两侧，一侧是铅酸电池的多孔铅材料负极，一侧是超级电容器的碳材料负极，碳材料中包括高比表面积活性炭和导电炭黑；所有正极通过引线链接到同一个汇流排上，所有负极通过引线链接到同一个汇流排上。该超级电池中包括至少一个上述的单元。图 2 为该超级电池侧视图。



1. Negative of lead-acid battery; 2. Positive of lead-acid battery; 3. Electrode of super-capacitor; 4. Shell; 5. Membrane of lead-acid battery; 6. Membrane of super-capacitor; 7. Fixtures; 8. Bus-bar of positive; 9. Bus-bar of negative
1. 铅酸电池负极; 2. 铅酸电池正极; 3. 超级电容器电极; 4. 外壳; 5. 铅酸电池隔板; 6. 电容器隔膜; 7. 电池固定结构; 8. 正极汇流牌; 9. 负极汇流牌

Figure 2. Structure chart of ultra-battery
图 2. 超级电池结构图

在上述专利中负极的电池极片与电容极片独立应用于超级电池中,这种超级电池兼具了电池和电容的双性能,但正、负极板还没有实现双性能。2008年6月19日公开,CSIRO的专利号为CA2680743题为“改善的储能装置”的专利中^[9],说明了两种工艺实现电池极片与电容极片的一体化设计。工艺一中的每个超级电池包括至少一个混合正极和一个混合负极,其中,负极板的制作工艺是在多孔铅材料负极的两侧分别涂覆一层超级电容器碳材料,形成碳材料在外的夹层结构;正极板的制作工艺是在二氧化铅正极的一侧涂覆一层超级电容器碳材料,以此增加正极板的电容性能。所有正极通过引线链接到同一个汇流排上,所有负极通过引线链接到同一个汇流排上。图3为工艺一正、负极板示意图。

工艺二中每个超级电池包括至少一个混合正极和一个混合负极,其中,负极板的制作工艺是在超级电容器碳材料的两侧分别涂覆一层多孔铅材料负极,形成铅材料在外的夹层结构;正极板的制作工艺是在同一个集流体的不同区域上涂覆二氧化铅和超级电容器碳材料。所有正极通过引线链接到同一个汇流排上,所有负极通过引线链接到同一个汇流排上。图4为工艺二正、负极板示意图。

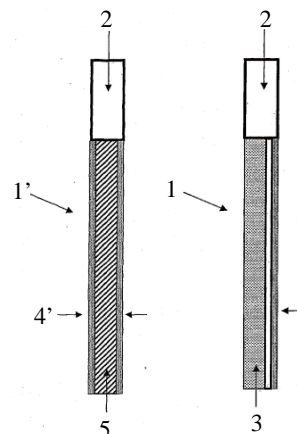
2008年9月25日公开,CSIRO的专利号为CA2680747题为“优化的储能装置”的专利中^[10],公布了一种新式的超级电池制作方式,正极板为传统的二氧化铅正极,负极板的制作工艺是在多孔铅材料负极的两侧分别涂覆一层超级电容器碳材料,所有正极通过引线链接到同一个汇流排上,所有负极通过引线链接到同一个汇流排上。图5为该超级电池侧视图。

CSIRO的一系列专利中,电容器电极包含集流体和活性物质涂层,使用的浆料涂层材料包括1000~2000 m²/g日本的高表面碳材料(40 wt%~80 wt%),60~1000 m²/g、日本的炭黑(5 wt%~20 wt%)。粘结剂选用氯丁橡胶、羧甲基纤维素等(5 wt%~25 wt%)。为了抑制析氢要加入5 wt%~40 wt%的添加剂,添加剂优选铅和锌的氧化物、氢氧化物以及硫酸盐等。对于电容器正极,为了抑制析氧,需要加入Pb₂O₃、铈的氧化物、铁和铅的氧化物等正极添加剂。

2010年3月10日,南京双登科技发展研究院有限公司公开了中国专利号为200910183503题为“一种铅碳超电容电池负极制作方法”的专利^[11],该发明

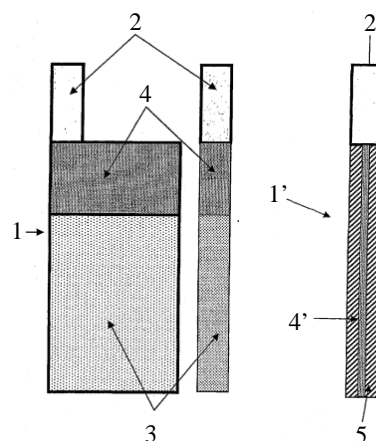
在上述发明基础上,针对超级电容器比能量低的问题,通过该专利是将铅酸电池负极物质与超级电容器负极物质涂覆在同一集流体的不同区域内,使超级电容器中增加电化学储能的比重,从而增加超级电容器的比能量。如图6所示,这一发明应用了超级电池的设计思想,有效的提高了电容电池的性能。

该超级电池比能量达到16 Wh/kg,循环寿命可以达到1500次以上。表1是制作超级电池负极所使用的材料及各种材料含量。



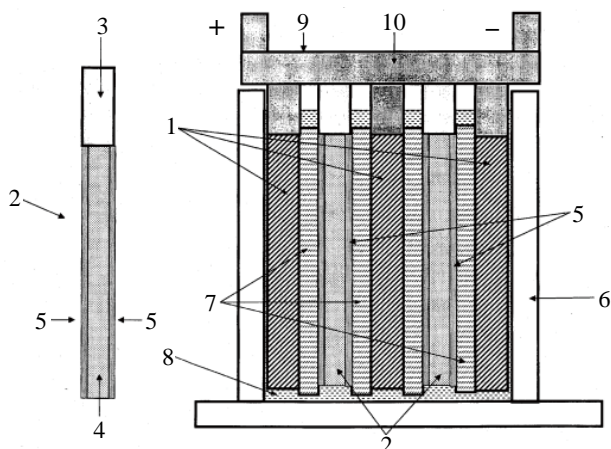
1. Positive; 1'. Negative; 2. Grid plate; 3. PbO₂; 4(4'). Activated carbon; 5. Pb
1. 正极; 1'. 负极; 2. 栅板(集流体); 3. 二氧化铅; 4(4'). 活性炭; 5. 铅膏

Figure 3. Positive and negative of the ultra-battery by the first process
图3. 工艺一正负极结构



1. Positive; 1'. Negative; 2. Grid plate; 3. PbO₂; 4(4'). Activated carbon; 5. Pb
1. 正极; 1'. 负极; 2. 栅板(集流体); 3. 二氧化铅; 4(4'). 活性炭; 5. 铅膏

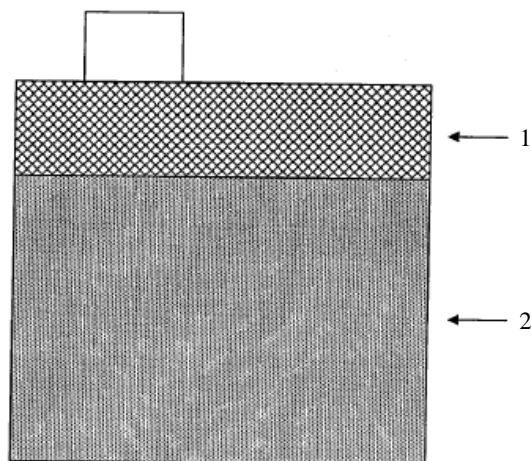
Figure 4. Positive and negative of the ultra-battery by the first process
图4. 工艺二正负极结构



1. Positive of ultra-battery; 2. Negative of ultra-battery; 3. Grid plate; 4. Pb; 5. Activated carbon; 6. Shell; 7. Membrane; 8. Fixtures; 9. Bus-bar of positive; 10. Bus-bar of negative

1. 超级电池正极; 2. 超级电池负极; 3. 集流体; 4. 铅膏; 5. 活性炭; 6. 外壳; 7. 隔膜; 8. 电极片固定结构; 9. 正极汇流牌; 10. 负极汇流牌

Figure 5. Structure chart of ultra-battery
图 5. 超级电池结构图



1. Pb; 2. Activated carbon
1. 铅膏; 2. 活性炭

Figure 6. Negative of ultra-battery
图 6. 电容电池负极图

Table 1. Formula of negative electrode
表 1. 负极配方

物质	含量(wt%)
铅粉	15~40
短纤维	45~75
导电炭黑	0.05~2
木素磺酸钠	0.2~3
硫酸钡	0.05~2
CMC	2~5
粘结剂	2~8

4. 超级电池待解决的问题

4.1. 碳材料的添加量对超级电池的影响

以往碳材料作为电池材料使用时，一直是作为辅助添加剂掺杂在活性物质中使用，主要包括导电炭黑、活性炭、石墨等。但是一直以来行业中并没有统一的标准使用方法。因此各个电池企业均是根据产品自身性能特点调整碳材料的使用量和使用方法。

超级电池中增加碳材料的用量有益效果是，能够有效抑制铅酸电池负极板的硫酸盐化现象；但是随着碳材料使用量增大，同样产生负面影响。活性炭是超级电池负极主要使用的碳材料，通常说来，超级电容器上的活性炭，选用粒径在 5 微米左右的活性炭，其松装密度通常为 $0.1 \text{ g/cm}^3 \sim 0.15 \text{ g/cm}^3$ ；其振实密度通常为 $0.25 \text{ g/cm}^3 \sim 0.38 \text{ g/cm}^3$ 之间；只有比较高档的振实机，连续振动 1000 次以上，活性炭的振实密度才能在 0.35 g/cm^3 左右。而超级电池中的电池负极活性物质铅粉，其松装密度通常为 $3.5 \text{ g/cm}^3 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ ；其振实密度通常为 $4.5 \text{ g/cm}^3 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ 之间。这种由于振实密度之间的巨大反差，影响体积比能量的同时，更为重要的是，对界面以及颗粒之间电阻生成的内阻影响巨大。不仅活性炭数量少导致承载电荷数量减少，更为严重的问题是：放电过程中、本来存储很少的电荷也会消耗在电源内阻上做无用功。

CSIRO 通过超级电池的研究发现，比表面积越大的活性炭对超级电池性能改善月有效，但是添加量却不是越多越好，当活性炭的比例超出一定范围时，电池的析氢现象增加，损耗电解液^[12]。

4.2. 超级电池成本控制

高比表面积活性炭能够提高超级电池循环寿命，提高超级电池充放电性能。导电炭黑能够增强负极板的电导率，在负极板上形成导电网络，为电荷的转移提供通畅的通道，使活性炭汲取的大量电荷能够快速、有效、低损耗的用于电源输出，减少电荷在电池内部的自损好耗，提高放电效率。

高比表面活性炭生产基本要经过 4 个阶段，即原材料烘干阶段、预碳化阶段、碳化阶段及煅烧阶段，该过程中温度最高需要达到 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 之间，能耗较大。特别的，要获得高比表面积的活性炭还需要复杂的后续处理和精细的条件控制，因此整个活性炭生

产过程成本较高；另外性能良好的高比面积的导电炭黑同样价格较高。因此控制碳材料的用量和寻找低成本电容材料值得深入研究。

4.3. 工作电位的匹配

水相电解液电化学窗口较窄。超级电容器工作电压的范围在 0.8 V~1.5 V 之间；铅酸蓄电池工作电压的范围在 1.8 V~2.3 V 之间^[13]。两者的工作电位相差较大，在超级电池中，超级电容器与铅酸蓄电池以并联形式存在，因此，在无外接电路的情况下，两种电源形成一个闭合的回路，其之间必然存在一个等势点。这个等势点会将其连接的两个部分电源的电动势拉平。

在超级电池充满电量之后，电池电路结构等效于 2.3 V 的铅酸蓄电池与 1.5 V 的超级电容器并联。电压较高的铅酸蓄电池电压将被拉低，反之超级电容器电压将被拉高，即高压电源向低压电源充电。通常铅酸蓄电池恒流放电时其电压平台维持在 2 V 左右，因此，当铅酸蓄电池电压被拉低后，电池内存储的电量会损失掉很大一部分，用于超级电容器部分的充电。超级电容器接受铅酸蓄电池充入的电量后，因为其自身容量有限，并不能将这些电量储存起来，而是将多余电量消耗^[14]。所以，就超级电池而言，其中铅酸蓄电池部分的容量利用率比较低。

5. 超级电池的研究进展

超级电池制作工艺经过多年不断改进，在性能方面已经有所提高。其关键技术有两个，一是制备适合于硫酸电解液的高性能电容器碳材料，二是电容器碳材料与铅酸电池负极的复合^[15]。首先，超级电容器在近十年间发展迅速，特别是双电层电容器，这种利用酸、碱水溶液作为电解液的电容器因性能稳定、成本低廉而受到关注，已经广泛的应用到了很多领域^[10]。在超级电池出现后，对于硫酸电解液用于超级电容器的研究进一步受到人们关注，并且已经取得了一定成绩。其次，电容器碳材料与铅酸电池负极的复合是超级电池制作工艺的关键。目前，澳大利亚联邦科学与工业研究组织和日本古川电池株式会社共同研制的超级电池负极复合工艺，已经能够将两种不同的负极材料复合在同一集流体，并且制作电池后能保证电池正常充放电使用。但是，仍存在一定问题有待进一步

解决。已经研制的超级电池有 12 V 单体电池以及 144 V 电池组(如图 7 所示)^[2]。在 2008 年举行的“人与车科技展”上被用于本田微型电动汽车，并进行长距离行驶测试(如图 8 所示)^[2]。问题的不断解决与技术的不断创新可保证超级电池研究的快速发展^[16]。

6. 结语

世界范围内汽车对石油的消耗占到了 50% 以上，各国都在加大力度发展环保新能源电动汽车，车载动力电池是电动汽车发展的关键所在^[17]。超级电池的出现改变了人们以往只将研究放于提高一种电池性能的局面，开阔了对于动力电池的研究视野。同时，对于超级电池这个概念的理解，不应该仅仅局限于铅酸电池与超级电容器的并联使用。探索开发利用镍氢电池和锂离子电池等新型高比能量二次电池与超级电容器联合，同样是非常值得探索和尝试的发展方向，

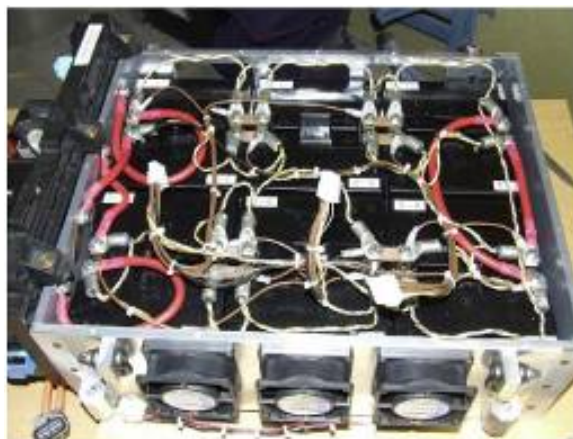


Figure 7. Ultra-batteries
图 7. 超级电池组



Figure 8. The EV in test
图 8. 测试中的电动汽车

也可以称之为超级电池。利用这些新型二次电池自身的优良性能,可以更好更快的提高超级电池的充放电性能。尽快使超级电池实现实用化与产业化发展。

参考文献 (References)

- [1] 胡蓓. 镍氢电池前景可期[J]. 中国金属通报, 2010, 2: 18-19.
- [2] L. T. Lam, R. Louey. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1140-1148.
- [3] A. Coopera, J. Furakawa, L. Lamc, et al. The Ultra battery—A new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(2): 642-649.
- [4] 王富茜, 赵瑞瑞, 陈红雨. 超级电池的原理与应用[J]. 蓄电池, 2011, 1: 39-44.
- [5] H. A. Frank, H. P. Craig, M. D. Robert, et al. Energy storage devices: 韩国: 1020050118181A, 2005.
- [6] L. L. Trieu, H. N. Peter, et al. High performance energy storage devices. 韩国: 1020060084441A, 2006.
- [7] L. L. Trieu, F. Jun. Improved energy storage device. 加拿大: 2680743, 2008.
- [8] L. L. Trieu, F. Jun, T. Toshimichi, et al. Optimised energy storage devices. 加拿大: 2680747, 2008.
- [9] 余沛亮, 凌付冬. 一种铅碳超电容电池负极制作方法[P]. 中国: 200910183503.6, 2010.
- [10] 杨惠, 张密林, 陈野. 超级电容器隔膜材料的制备与研究[J]. 应用科技, 2006, 33(7): 51-53.
- [11] 薛奎网. 电动助力车用铅酸电池隔膜改性研究[J]. 电动自行车, 2010, 5: 32-37.
- [12] L. T. Lama, R. Louey, N. P. Haigh, et al. VRLA ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation. *Journal of Power Sources*, 2007, 174: 16-29.
- [13] 包有富, 尹鹤平, 俞美雯, 童一波. 深放电对阀控式铅酸电池性能的影响[J]. 电池, 2002, 32(2): 83-84.
- [14] 陈梅. 超级电池 - 超级电容器一体型铅酸蓄电池[J]. 电源技术, 2010, 34(5): 419-420.
- [15] 许磊, 竺培显, 袁宜耀, 李玉阁. Bi 对铅酸电池循环性能的影响[J]. 电池, 2008, 38(1): 50-52.
- [16] 牧伟芳, 蔡克迪, 金振兴, 张庆国. 超级电容器的应用与展望[J]. 碳素, 2010, 1: 42-45.
- [17] J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, et al. Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type Ultrabattery for micro-HEV applications. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1241-1245.