



国际电气工程先进技术译丛

超级电容器的应用

Ultracapacitor Applications

(美) John M. Miller 著
韩晓娟 李建林 田春光 译



Table 6.8 Standard large-cell product line (Maxwell Technologies)

K2 cell 650 F	1200 F	1500 F	3000 F
$ESR_{dc} = 0.8 \text{ m}\Omega$ $r = 0.52 \text{ s}$	$ESR_{dc} = 0.58 \text{ m}\Omega$ $r = 0.696 \text{ s}$	$ESR_{dc} = 0.47 \text{ m}\Omega$ $r = 0.705 \text{ s}$	$ESR_{dc} = 0.29 \text{ m}\Omega$ $r = 0.87 \text{ s}$

Table 6.9 Standard modules for bus, wind turbine, and train applications

8 cell, 48.6 V, 165 F	32 cell, 75 V, 94 F	48 cell, 125 V, 63 F
6.3 m Ω , 1.04 s	12.5 m Ω , 1.175 s	18 m Ω , 1.13 s
98 A _{max} , passive cool	50 A _{max} , passive cool	150 A _{max} , fan cooled

国际电气工程先进技术译丛

超级电容器的应用

(美) John M. Miller 著
韩晓娟 李建林 田春光 译



机械工业出版社

本书介绍了超级电容器的分类、建模和特性分析,以具体实例展示了超级电容器在商业、工业范围内的应用,特别是在重型交通工具以及混合动力电动汽车方面的应用。本书的后半部分阐述了容量配置、循环寿命、电容器滥用等工程领域的实际问题。最后一章描绘了未来运输系统的蓝图,新能源电动汽车逐渐取代传统汽车,结合超级电容器,在无线输电技术领域更广泛的应用前景和意义。

本书理论与实际相结合,内容由浅入深,可作为本科及研究生的学习教材,也可作为工程项目人员科研、设计的参考资料。

Original English Language Edition published by The IET, Copyright 2011, All Rights Reserved.

The Chinese edition Copyright © 2014 by China Machine Press.

本书中文简体字版由 IET 授权机械工业出版社独家出版。版权所有,侵权必究。

北京市版权局著作权合同登记 图字 01-2013-3564 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超级电容器的应用/(美)米勒(Miller, J. M.)著;韩晓娟,李建林,田春光译. —北京:机械工业出版社,2014.1

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Ultracapacitor applications

ISBN 978-7-111-44878-5

I. ①超… II. ①米…②韩…③李…④田… III. ①电容器-研究
IV. ①TM53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 279416 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 付承柱 责任编辑: 闫洪庆 版式设计: 霍永明

责任校对: 刘怡丹 封面设计: 马精明 责任印制: 李

三河市国英印务有限公司印刷

2014 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 19.25 印张 · 368 千字

0001—3000 册

标准书号: ISBN 978-7-111-44878-5

定价: 69.00 元



凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心: (010) 88361066 教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售一部: (010) 68326294 机工官网: <http://www.cmpbook.com>

销售二部: (010) 88379649 机工官博: <http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线: (010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

目 录

译者序

原书前言

第 1 章 超级电容器的分类	1
1.1 电化学电容器	8
1.2 对称类型	14
1.3 非对称类型	20
1.4 混合电容器	25
练习	28
参考文献	29
第 2 章 超级电容器建模	31
2.1 电子等效电路模型	35
2.2 单体表征方法和标准	48
2.3 仿真模型验证	55
2.4 电容器-电池组合	61
练习	75
参考文献	77
第 3 章 功率和能量	79
3.1 比能量和能量密度	82
3.2 比功率和功率密度	85
3.3 Ragone 关系	94
3.4 超级电容器和电池	96
练习	103
参考文献	106
第 4 章 商业应用	108
4.1 不间断电源	108
4.2 电网稳压器	112
4.3 风力发电系统	122
4.4 光伏系统	129
练习	132
参考文献	135
第 5 章 工业应用	137
5.1 物料搬运卡车	138

5.2	港口起重机和橡胶轮胎门式起重机	141
5.3	土方设备	148
	练习	157
	参考文献	159
第 6 章	重型交通工具中的应用	161
6.1	电池电动车	170
6.2	混合动力电动车	171
6.3	摆渡车	176
	练习	179
	参考文献	181
第 7 章	混合动力电动汽车	183
7.1	混合动力电动汽车的类型	189
7.2	混合动力功能	192
7.3	功率辅助混合动力	194
7.4	插电式混合动力	196
	练习	200
	参考文献	201
第 8 章	单模式下的功率分配	203
8.1	电子无级变速器	206
8.2	超级电容器在电子无级变速器中的应用	209
8.3	驱动周期评估	212
	练习	219
	参考文献	221
第 9 章	双模式下的功率分配	222
9.1	双模式 eCVT 概要	225
9.2	EVT 的运行模式	227
9.3	超级电容器在双模式 eCVT 中的应用	232
9.4	插电式混合动力电动汽车: Volt	234
	练习	238
	参考文献	240
第 10 章	循环寿命测试	241
10.1	漏电流影响	245
10.2	可靠性与使用寿命	248
10.3	平均使用寿命	256
10.4	综合循环寿命测试	260
	练习	264
	参考文献	265
第 11 章	滥用容限	267

VIII 超级电容器的应用

11.1 滥用检测的必要性	267
11.2 过电压和过电流滥用	269
11.3 绝缘电阻和高电位	272
11.4 振动要求	277
11.5 循环超级电容器	278
练习	281
参考文献	282
第 12 章 未来运输系统	283
12.1 未来的移动系统	283
12.2 无线电力传输	285
12.3 超级电容器在感应电力传输中的应用	289
练习	293
参考文献	295
附录 术语定义	297

第 1 章 超级电容器的分类

超级电容器，即双电层电容器（Electric Double Layer Capacitor, EDLC），是电化学电容器（Electrochemical Capacitors, EC）的一种，属于普通电化学储能设备的范畴^[1]。本章介绍了包括电化学电池在内的电化学储能设备。为了便于理解，超级电容器可以看作为对称的碳-碳电化学电容器。特级电容器（Supercapacitor）最初是特指某种特定高比容量设备，但自 1975 年，双电层电容器发展初期^[2]，日本 NEC Tokin 公司将此名称注册为商标之后，在一般应用中便由超级电容器（Ultracapacitor）取代。时至今日，这一术语仍用于非对称的或碳-金属氧化物的电化学电容器（EC）。

美国俄亥俄州标准石油公司（Standard Oil Company of Ohio, SOHIO）的 Robert A. Rightmire 发明了一种可视为电能存储设备的超级电容器^[3]。该发明通常利用吸附在电子导体界面和离子导体界面边界处的静电场的离子来促进能量的存储。电化学储能电池和电容器已经存在了 200 多年，如 Baghdad 电池、1800 年左右 Volta 发明的“电堆”，到 1848 年富兰克林发明的电池^[4]。后文中将会介绍，电池在化学键中存储能量，遵循还原-氧化（氧化还原）反应，并伴随有传质过程。电容器在电场中存储静电能量，对于电化学电容器，能量存储在电解液和极板之间。由于没有伴随传质过程，因此不存在电化学损耗。本章将要讨论的电化学能量存储设备的种类如图 1-1 所示。

20 世纪 90 年代初，嵌入式化学电池的引入，使得过去 20 年里电化学储能领域的发展日新月异。本书重点介绍超级电容器技术，之所以深入研究电池，是因为电化学电容器这种非法拉第储能设备可直接从已有的电化学、法拉第、储能电池的大量工作中获益。首先，简单回顾一下锂离子电池的发展^[5]：

- 1980 年，约翰·古德诺申请了嵌入式化学和钴酸锂（ LiCoO_2 ）嵌入式阴极专利。

- 1981 年，索尼公司的 H. Ikeda 申请了嵌入式石墨阳极专利。

- 日本佐贺大学的 Asahi Kasei 设计并开发了锂离子电池。

- 1991 年，索尼公司将锂离子电池投入商业化。

- 接着是 1992 年 A&T 电池公司开发的电池。

- 早期的锂离子电池有一系列安全问题：

- ◎ 锂金属阳极再充电时会形成枝晶和粉末沉积；

- ◎ 电解质与阳极处锂粉反应；

2 超级电容器的应用

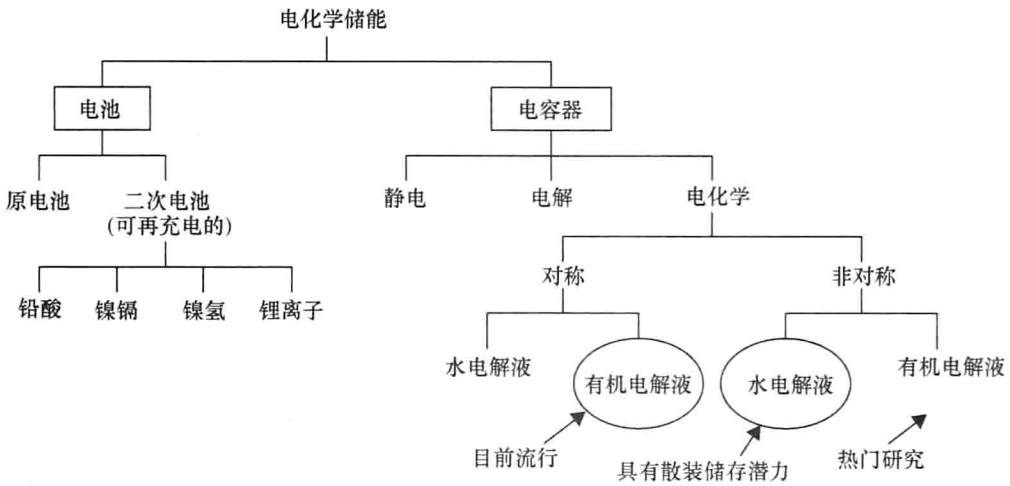


图 1-1 电化学储能分类

◎基本电解质和隔膜没有提供任何安全保护。

• 20 世纪 90 年代到 21 世纪初的发展主要关注于更安全电解质、聚合物隔膜、阻断隔膜、电解质添加剂以及电池过载保护。

电化学电池在化学反应的过程中涉及价带电子转移而产生电势，在放电（原电池）或者充放电（二次电池）过程中伴随有传质过程，该过程利用了电极大部分质量，使得电化学电池具有高比能量（SE）。

然而，电化学电容器依赖于离子吸附表面现象，不伴随传质过程，因此只涉及溶剂中导带轨道电子转移的非法拉第过程。组成盐的原子或分子的弱离子键在溶剂溶解过程中断裂，伴随有导带电子转移。正是这种在固体-液体交界面相对简单的离子吸附与脱附过程，使得电化学电容器具有高比功率。

总之，电池是恒定电压、高能量的电能存储设备，而电化学电容器基本上是电压存储、高功率电能存储设备。这两种电能存储设备不同之处在于电池把电能存储在化学键中，而电容器则把电能存储在电场中。我们来看一下具有不同化学物质的电池和超级电容器在 Ragone 图中的相对位置。Ragone 图是根据比能量和比功率来比较电能存储设备的一种方式，这意味着能量和功率归一到设备单位质量。图 1-2 显示了比能量（Wh/kg）和能量密度（Wh/L）另外一种对比形式。这种特定形式显示了锂离子技术正向重量轻、比能量高、体积小、能量密度（ED）高的设备方向发展。

如图 1-2 所示，电化学电容器大体位于 10Wh/kg SE 和 15Wh/L 处，或者说是在起始点与铅酸蓄电池之间。与铅酸蓄电池相比，几乎其他所有的化学电池都更轻、更小。基于镍化学反应的镍镉（NiCd）、镍锌（NiZn）、镍金属氢化物（NiMH）以及其他化合物电势范围是 1.2 ~ 1.6V。低电池电压会导致镍电池的能量相对较低。锂离子电池的引入打破了这一范式，并将比能量和能量密度推向了

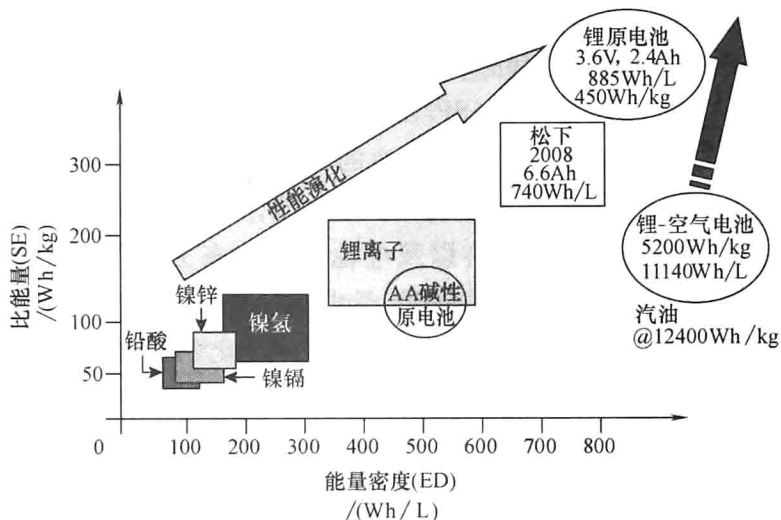


图 1-2 电化学储能设备 Ragone 图

高水平。即便如此，相对于普通的碱性 AA 电池，锂离子可充电电池参数仍与比能量（Wh/kg）和能量密度（Wh/L）相关。最近更多的锂离子化学电池正在提升比能量（Wh/kg）和能量密度（Wh/L），如图 1-2 所示。与这些商业化和新兴的电池相比，更先进的锂-空气电池在比能量（Wh/kg）和能量密度（Wh/L）方面将会有革命性的进步，在图中与汽油做了比较。然而，先进电池的比能量仅为 20% ~ 40% 左右；理论上来说，实际的锂-空气电池可能会提供大约 1000Wh/L 的能量。锂-空气电池在这些领域很受重视是因为这种电池的一个电极是空气，不属于电池质量的一部分。

如今，如图 1-3 所示，高功率锂离子电池（模块）的发展导致了电化学电能存储设备在追求更高功率的同时，舍弃一些能量方面的追求。随着人们寻求更高的功率水平，给定容量的电化学电池逐渐由更多的集电极金属和不太活跃的物质所填充（对锂离子电池来说，是铜阳极和铝阴极），以此获得更大表面活性来

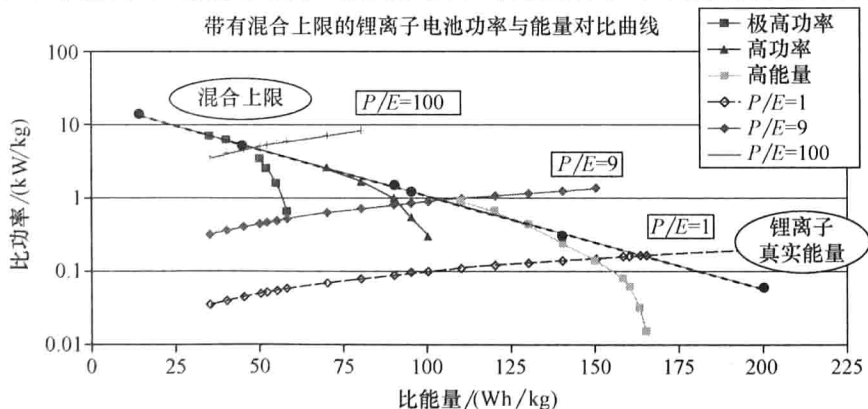


图 1-3 锂离子电池 Ragone 图

4 超级电容器的应用

提高功率。结果是随着电池比功率增至 20kW/kg，其比能量从大于 170Wh/kg 减少至小于 50Wh/kg。如果这一趋势持续下去，电池将会真的成为超级电容器。

图 1-3 中左右对角线是常量 SP/SE 曲线，或称为反复时间曲线。例如， $P/E = 100$ 电池的放电能量是 $P/E = 1$ 电池的 0.01。这就是为何动力辅助型混合动力电动汽车（HEV）使用 P/E 约为 15 的电池，而插电式混合动力电动汽车（PHEV）使用 P/E 约为 9 的电池，以及电池电动汽车为了获得高能量需要 $P/E < 3$ 的电池。一个真正的带有厚电极的能量电池，其 $SE > 200Wh/kg$ 。为高功率而设计的电池，电极很薄，且 $SP > 1kW/kg$ 。商业化的超级电容器 $SP > 1.5 \sim 2.5kW/kg$ ，效率为 95% 时约为 6kW/kg（在第 3 章中会详细介绍）。

基于这一背景，进入本章的重点——超级电容器的类型。首先对电容器做一简要介绍。图 1-4 给出了经典的平行板静电电容器，它应用在消费性电子产品、工业系统和电信业，以及如纸、陶瓷、聚合物和很多其他电介质材料的应用中。

关于电容器应记住的最重要一点是电荷的状态方程，对于被动、线性的情况，电荷与电势 U [见式(1-1)] 成正比。如式 (1-2) 所示，电容本身的构造和材料都有几何属性。

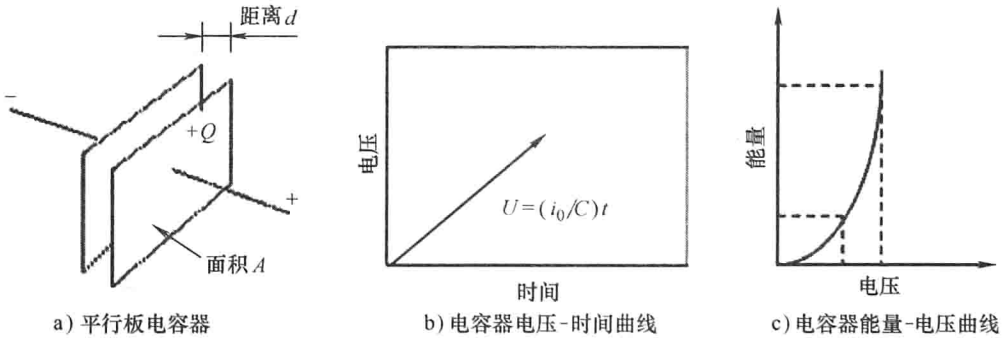


图 1-4

$$Q = CU = i_0 t; U = \frac{i_0}{C} t \quad (1-1)$$

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1-2)$$

根据式 (1-1)，当充电（或放电）电流是常量时，电压随时间的变化是线性关系，如图 1-4b 所示。已知表面电流密度 $\rho_s (C/m^2)$ ，导电板面积 A ，则 $Q = \rho_s A$ ，所以由式 (1-1) 可以计算得到电容 $C (F/V)$ 。由麦克斯韦电磁感应定律，我们知道电通量 D 的散度，是电场 E 的源， $\rho (\nabla \cdot D = \rho)$ 。对于任何电介质，本构关系加上电介质极化量等于总的电通量， $D = \epsilon_0 E + P$ ，其中极化量 $P = \epsilon_0 \chi E$ 。介电材料极化率 χ ，有助于表征材料的总介电常数 ϵ ， ϵ_0 是自由空间的介电常数，它总是存在的。意思就是对于给定的电压 U ，平行板电容器间的距离为

d , 会建立电场 E , $E = U/d$, 电场 E 反过来则会产生一个总电通量 D 。结合式 (1-3) 以及之前所作的替代, 基于总电通量以及表面电荷可以计算出电容量。

$$Q = \rho_s A = DA = \frac{\varepsilon UA}{d}; \rightarrow C = \frac{Q}{U} = \frac{\varepsilon A}{d} = \frac{(\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \chi) A}{d} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad (1-3)$$

相对介电常数 $\varepsilon_r = (1 + \chi) \varepsilon_0 = k \varepsilon_0$, 表明在电荷分离空间内有材料存在而不是真空 (空气), 而且这里 k 代表了电介质的极化量。像纸、钛酸钡陶瓷和聚合物的 k 值比空气要大。一些改良的钛酸钡陶瓷的 k 值可以达到 $k > 15000$ 。表 1-1 列出了一些常见材料的 k 值和击穿电压 U_{bd} 。

如图 1-4c 所示, 存储在静电电容器中的能量可以由静电电荷 Q 的状态方程 [式 (1-1)] 导出。需要注意的是, 任何的状态方程关系, 比如能量, 可以通过积分状态方程和其广泛变量求得, 在这里是电压 U 。对于线性电容器来说, 其 Q 对 U 的函数仅仅是线性关系 $q(u)$, 如图 1-5 所示。更普遍的情况是, 电场的能量 W_f 是 q 和 u 关系图的线性区域, 是输入能量中存储在电场中的部分。余能量 W_c 是非物质能量测量量, 不被使用。

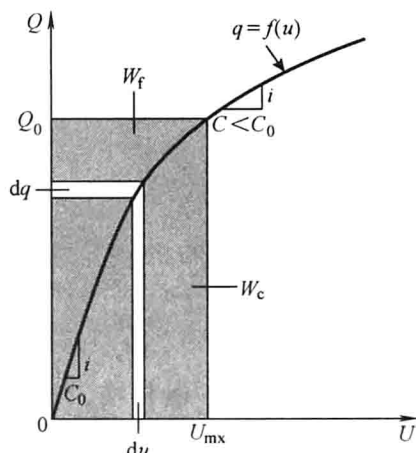


图 1-5 一般情况下电容的电荷-电势示意图

表 1-1 电介质特性

材 料	k 值	$U_{bd}/(MV/m)$
空气	~1	3
聚四氟乙烯	2.1	60
聚乙烯	2.25	24
纸	3.5	16
高硅玻璃	4.7	14
水 (20℃)	80	
钛酸锶	310	8
改进型钛酸钡	~15000	>3

$$q = Cu; dq = Cdu \quad (1-4)$$

$$W = W_f(q) = \int udq \quad (1-5)$$

将式 (1-4) 代入式 (1-5), 将场能量转化为合适的形式, 积分范围为 $[0, U_{mx}]$ 。

$$W_f(q) = \int_0^{Q_0} udq = \int_0^{U_{mx}} \xi(Cd\xi) = \frac{C}{2}\xi^2 \Big|_0^{U_{mx}} = \frac{1}{2}CU_{mx}^2 \quad (1-6)$$

式 (1-6) 是电容器能量的常见表达式, 如图 1-4c 所示。在线性情况下 $W_f = W_c$, 但在一般情况下并非如此。考虑非线性情况的例子, $q = f(u)$, 随着电压的增加, 电容降低。这是典型的陶瓷类型, 代表介质饱和的情况。

例 1-1 假设图 1-5 中的函数关系是 $q = f(u) = Q_0 \sin(\pi u / 2U_{mx})$, 求这种情况下的场能量。注意这种电荷关系相对接近于图 1-5 中的曲线。当 $u / U_{mx} = \pi / 2$ 时, 电荷量取最大值 Q_0 。

$$q = Q_0 \sin\left(\frac{\pi u}{2U_{mx}}\right) \quad (1-7)$$

$$dq = \left(\frac{\pi Q_0}{2U_{mx}}\right) \cos\left(\frac{\pi u}{2U_{mx}}\right) du \quad (1-8)$$

$$W_f(q) = \int_0^{Q_0} u dq = \int_0^{U_{mx}} \xi a Q_0 \cos(a\xi) d\xi, a = \frac{\pi}{2U_{mx}} \quad (1-9)$$

式 (1-9) 中的积分借助积分表很容易求解, 解得:

$$\int_0^u \xi \cos(a\xi) d\xi = \left[\frac{1}{a^2} \cos(a\xi) + \frac{u\xi}{a} \sin(a\xi) \right]_0^u \quad (1-10)$$

将式 (1-10) 做替换, 求解并将结果代入式 (1-9), $W_f(q)$ 为

$$W_f(q) = aQ_0 \left[\frac{1}{a^2} (\cos(aU_{mx}) - 1) + \frac{U_{mx}}{a} \sin(aU_{mx}) \right] \quad (1-11)$$

注意式 (1-11) 中 $\cos(\cdot)$ 是 0, $\sin(\cdot)$ 是 1, 因此饱和介质的非线性电容器的电场能量变为

$$W_f = U_{mx} Q_0 - \frac{2U_{mx} Q_0}{\pi} = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) U_{mx} Q_0 = 0.363 U_{mx} Q_0 \quad (1-12)$$

式 (1-12) 表明饱和电介质的电容器在相同电压下存储的能量比线性电容器少, 这里该因数是 $0.363 / 0.5 = 0.726$ 。也就是说, 如果电介质是线性的, 将会多存储约 27% 的能量。

例 1-2: 超级电容器的 $q(u)$ 有一个不寻常的关系, 即随电压升高, 电容的增加呈非线性。考虑以下图表, 表明在恒流充电时, 随着时间的增加, 呈现出线性的关系, 直到充电电压达到临界值, 在电解液离子和碳表面之间会发生表面氧化还原反应 (Tafel 关系)。表面氧化还原反应产生伪电容效应 (见 Conway [1])。非线性超级电容器的充电电流呈线性增加, 然后因为出现的伪电容效应变为非线性, 其表达式为式 (1-13), 是 Tafel 关系。求解式 (1-14) 可以得到 $q(u)$ 。

$$I = C \frac{du}{dt} + I_0 e^{ku}; \dot{u} = \frac{1}{C} + \frac{I_0}{C} e^{ku} \quad (1-13)$$

$$\dot{u} = \frac{I + I_0}{C} + \frac{kI_0}{C} u; e^{ku} \approx (1 + ku + \dots) \quad (1-14)$$

图 1-6 表明放电时 ($I < 0$)，额定 3000F 的电池电容从最初的约 2770F 随电压增加至约 3300F。这一电容的非线性特性意味着对于电压增加所产生的电荷累积比在线性介质电容器中要高。电荷记忆为 $I \cdot \delta t = C \cdot \delta U$ ，对于 δU 的固定增量， δt 增量更大，在固定电流处花费更多的时间，所以传递更多的电荷。注意对于生产单体，与放电时测得的值相比，这一电容测量已经被国际标准制定组织所标准化。

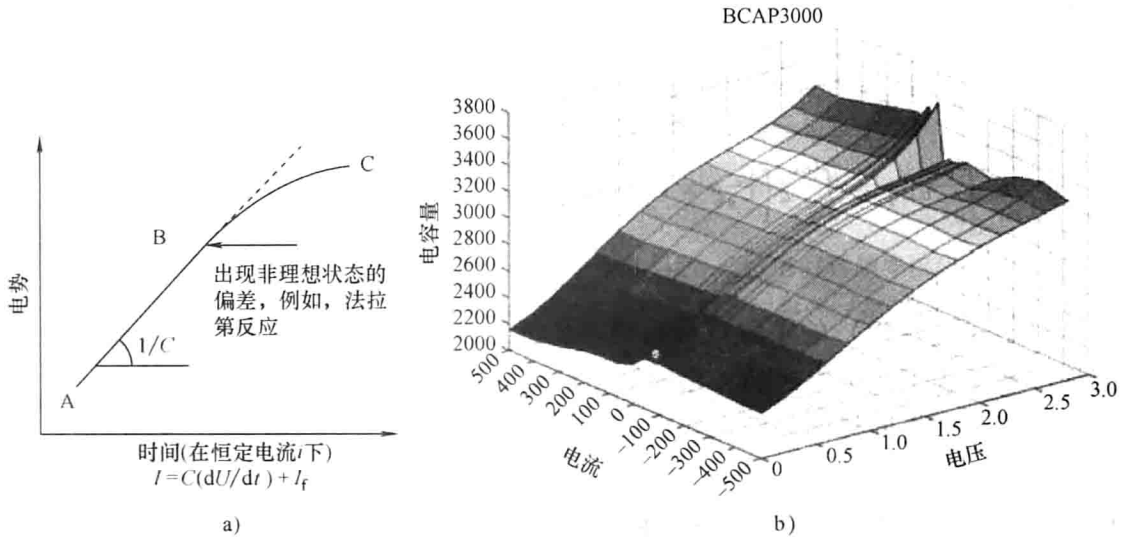


图 1-6 非线性电容器电势-充电电流及生产单体 (使用授权的 Maxwell 技术) 实际 $C(U)$ 示意图
 a) 非线性电容器的电势和电流 b) 3000F 超级电容器的电容 $C(u, i)$

在放电过程中对电池做的实验表明其电容可以精确地表示为

$$C(u) = C_a + C_b \tanh\left(\frac{u}{U_x} - U_x\right) \quad (1-15)$$

式中, $C_a = 2770$, $C_b = 520$, $U_{mx} = 2.7$, $U_x = 0.9$, $u \in [0, U_{mx}]$ 。针对 3000F 电容器单元, 式 (1-13) 所需要测量的数据点如图 1-7 所示。注意到符合式 (1-15) 特性的额外数据点。

解答这个例子的第一步是电压 u 与式 (1-15) 相乘, 然后与式 (1-9) 中通

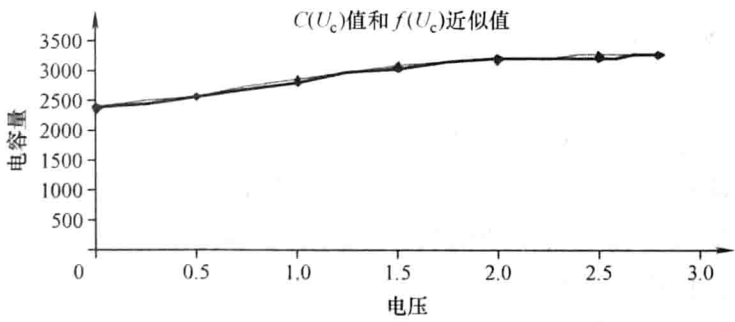


图 1-7 非线性电容器容量 $C(u)$ 示意图

过 dq 得出的 u 进行微分，如下所示：

$$q(u) = C(u)u = C_a u + C_b u \tanh\left(\frac{u}{U_x} - U_x\right) \quad (1-16)$$

运用式 (1-16) 的倒数求出场能 W_f 计算所需的微分量，其中场能是由充电过程伴随电势引起的较大非线性变化。微分电荷 dq 的结果表达式相对于闭式积分来讲过于复杂。

$$dq = C_a u + C_b \tanh\left(\frac{u}{U_x} - U_x\right) + C_b u \operatorname{sech}^2\left(\frac{u}{U_x} - U_x\right) \quad (1-17)$$

$$W_f = \int_0^{U_{\max}} u dq = \int_0^{U_{\max}} \xi \left\{ C_a \xi + C_b \tanh\left(\frac{\xi}{U_x} - U_x\right) + C_b u \left(\operatorname{sech}^2\left(\frac{\xi}{U_x} - U_x\right) \right) \right\} d\xi \quad (1-18)$$

对于式 (1-18) 的求解很难得到其闭式，所以例如 Maple 的数值解法则得到应用。基于表 1-2 中给出的特定限制，计算得到积分结果。

注意到如果同样的超级电容器具有相同容量 $C_0 = C_a + (1/2)C_b = 3030\text{F}$ ，如果电场能为 $W_f = 1.104 \times 10^4 \text{J}$ ，则相比电容器的电容容量 $C(u)$ 约小 12%。练习 1.1 作为线性实例近似等于非线性的情况， $\tanh(x)$ 的变化表现出与上述所计算场能非常相似的结果。

表 1-2 针对例 1-2 中超级电容器非线性充电特性解决办法

式(1-18)中的积分部分	数值积分结果
$W_{fa} = C_a \cdot \int_0^{U_{\max}} x dx$	$W_{fa} = 1.0097 \times 10^4$
$W_{fb} = C_b \cdot \int_0^{U_{\max}} x \tanh\left(\frac{x}{U_x} - U_x\right) dx$	$W_{fb} = 1.385 \times 10^3$
$W_{fc} = C_b \cdot \int_0^{U_{\max}} x^2 \cdot \left(\operatorname{sech}\left(\frac{x}{U_x} - U_x\right) \right)^2 dx$	$W_{fc} = 1.137 \times 10^3$
$W_f = W_{fa} + W_{fb} + W_{fc}$	$W_f = 1.262 \times 10^4$

1.1 电化学电容器

无论是以氧化还原反应为基础还是以吸附作用为基础的电化学储能，均受电解液中离子的活性支配。离子电流在电场、浓度梯度和热梯度的影响下，通过高度多孔分离器进入多孔电极不断消长。仅仅由于单元或者分子的寄生电感和极短时间离子电流，使得随着电流变化率限制，电化学电容器 (EC) 的动作是瞬时的。然而 EC 单元的频率响应完全由电解液离子动力学和电极膜结构的离子通道确定。厚电极超级电容器由多层高孔隙度活性炭粒子构成，炭黑导电媒介和高分

子粘结剂相比薄电极比较密度，具有更多限制性的离子通道，其中薄电极是由具有较高表面粗糙度的大表面区域碳粒子构成。图 1-8 表明了受表面粗糙度和孔隙大小特征影响的超级电容器频率响应。吸附作用只是表面现象，也就是电荷可以快速达到表面，并快速完成充放电。基于假想的 $Z''-Z'$ 奈奎斯特曲线，部件的总阻抗 Z 表明宽的过渡期，随着频率增大，表面孔隙的纯电容性电抗通向 Warburg 阻抗特性的扩散有限反应。越多的孔隙受到限制，则在多孔电极与电极膜 Randles 等效支配点之间的动态过程中，越多的动力学限制将会变得显著（半圆形、进入靠近原点的区域）。

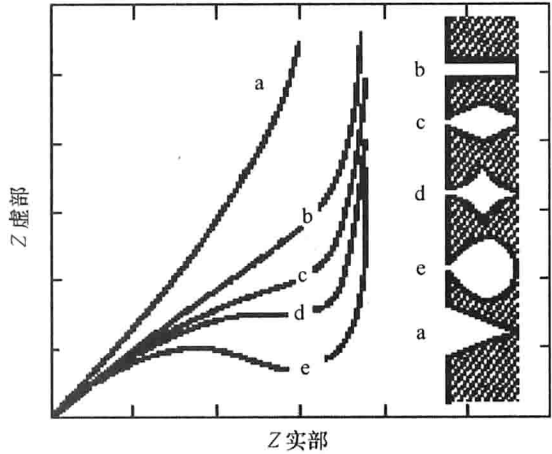


图 1-8 超级电容器频率响应中电极孔隙形状的影响（由 JME 提供）

因为等相元素在多孔电极结构中的重要作用，我们对等相元素特性的理解^[6]变得十分重要。上述提到的孔隙结构和在图 1-8 中所示 e、d 曲线具有同一阻抗函数 Z ，这是在电荷转移阻抗分支 R_{ct} 中，将 Randles 与 Warburg 阻抗等效的精确模型。图 1-9 是改进的 Randles 等效模型。如果如图 1-9 所示 Warburg 阻抗在双层电容分支 C_{dl} 中被建模，则可以得到简单的奈奎斯特响应。类似的内容将在下面的实例中进行讨论。

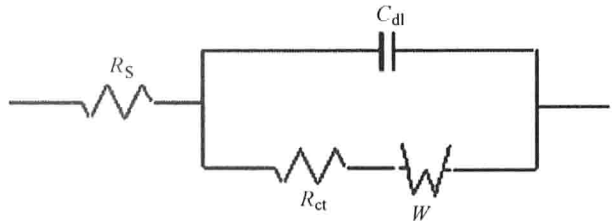


图 1-9 多孔电极超级电容器 Warburg 阻抗等效为 Randles 阻抗的阻抗模型 (R_s 是单体等效直流电阻； C_{dl} 是双层电容； R_{ct} 是电荷转移电阻； W 是 Warburg 阻抗)

考虑 Z_{cpe} 一般情况时，为了加深对电化学等相元素动作的理解，等相元素将角频率提升到任意 β 值，其中 $0 \leq \beta \leq 1$ 。在式 (1-19) 中分子为电化学电导衍生式，其单位为 $\Omega\sqrt{s}$ ，且 s 是复角频率。

$$Z_{cpe} = \frac{\alpha}{s^\beta} \tag{1-19}$$

对于特定 Warburg 阻抗的情况， $\beta = 0.5$ ， $Z_{cpe} = Z_w$ 。对于这种情况，式 (1-19) 可改写为

$$Z_w = \frac{\alpha(1-j)}{\sqrt{\omega}} \tag{1-20a}$$

在式 (1-20) 中 α 如下所示:

$$\alpha = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2 F^2 A} \left(\frac{2 \times 10^3}{C_0 \sqrt{D_c}} \right) \quad (1-20b)$$

式中, 气体常数 $R = 8.314 \text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; 法拉第常数 $F = 96485 \text{C}/\text{mol}$; 涉及电子交流数量 $n = 1$; 绝对温度 $T = 298 \text{K}$; A 为电极表面区域面积 (cm^2); 电解液浓度 $C_0 = 1.2 \text{mol}/\text{L}$; D_c 为离子扩散常数 (cm^2/s)。基于以上参数, 式 (1-20) 计算结果的单位为 $\Omega\sqrt{\text{s}}$, 当除以角频率的平方根时得到 Z_w , 单位为 Ω 。

基于图 1-9 改进的 Warburg 和 Randles 等效电路将在例 1-3 中详细叙述。

例 1-3: 在如图 1-10 所示的电化学电容器中, 考虑 Warburg 阻抗和 Randles 阻抗等效电路, 并对合成阻抗函数 Z 进行分解, 如式(1-21)。

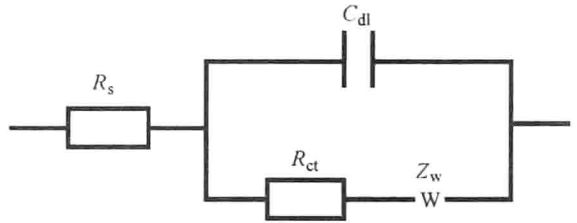


图 1-10 基于电化学电容器的 Warburg-Randles 改进等效电路

$$Z_w(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (1-21)$$

针对等效电路式 (1-21) 的输入阻抗进行分析, 如下是针对 Z' 和 Z'' 的表达式。

$$Z'(\omega) = \frac{R_s \tau_c^2 \omega^3 + 2\alpha\tau\tau_c \omega^{2.5} + 2\alpha^2 \tau C_{dl} \omega^2 + \alpha\tau_p \omega^{1.5} + R'_s \omega + \alpha \sqrt{\omega}}{\tau_c^2 \omega^3 + 2\alpha\tau_c C_{dl} \omega^{2.5} + 2\alpha^2 C_{dl}^2 \omega^2 + 2\alpha C_{dl} \omega^{1.5} + \omega} \quad (1-22)$$

$$Z'' = \frac{\alpha\tau_{pp} \omega^{2.5} + \tau_c R_{ct} \omega^2 + \alpha\tau \omega^{1.5} + 2\alpha^2 C_{dl} \omega + \alpha \sqrt{\omega}}{\tau_c^2 \omega^3 + 2\alpha\tau_c C_{dl} \omega^{2.5} + 2\alpha^2 C_{dl}^2 \omega^2 + 2\alpha C_{dl} \omega^{1.5} + \omega} \quad (1-23)$$

式中, $R'_s = R_s + R_{ct}$

$$\tau = R_s C_{dl}$$

$$\tau_c = R_{ct} C_{dl}$$

$$\tau_s = R'_s C_{dl}$$

$$\tau_p = \tau + \tau_s - \tau_c$$

$$\tau_{pp} = \tau\tau_c - \tau_c\tau_s \quad (1-24)$$

利用式 (1-20) 中的值, 并针对 10F 对称超级电容器取近似参数值: $R_s = 180 \text{m}\Omega$, $R_{ct} = 100 \text{m}\Omega$, $C_{dl} = 10 \text{F}$, 式 (1-24) 中的所有参数均已定义。其他参数, 如 Warburg 阻抗大小, 利用式 (1-20) 来匹配由式 (1-21) 奈奎斯特方程推导出的奈奎斯特频率响应结果和其 α 值。 α 值是由超级电容器参数来定义的, 并通过式 (1-20) 迭代找出扩散常数 D_c 。

根据上述步骤,表 1-3 中的结果是根据 Warburg 值中的三个代表值和离子扩散系数结果总结得到的。根据 Warburg 值的等相元素得出 $Z_w(\omega)$ 的低频率 45° 特性。

如表 1-3,注意到伯德图在 45° 相角表现出的特性处于非常低的频率,正是 $Z_{c_{pe}}$ 的特性。 $\alpha = 0.002$, 进入大于 45° 斜坡时,注意到奈奎斯特响应与进入 Randles 半圆区域低频率响应相同,同样,这正是 Warburg 阻抗的典型特征。

接下来,考虑当 Warburg 阻抗 $Z_w(\omega)$ 的状态如何变化,是从电荷转移电阻 R_{ct} 开始移动,分流到双层电容器 C_{dl} 分支。上述分析在例 1-4 中具体执行。

例 1-4: 对于后续实例中所有的参数和变量均在例 1-1 中使用过,只是对小型超级电容器的改进 Warburg-Randles 等效电路模型进行了修改,即将 Z_w 置于 C_{dl} 分支。

针对此实例, Z_w 的组成部分如式 (1-22) 和式 (1-23) 所示, 变化为

$$Z' = \frac{R_s \tau_c^2 \omega^2 + \alpha \tau \tau_c \omega^{1.5} + \alpha / \sqrt{\omega} + R'_s}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (1-25)$$

$$Z'' = \frac{(R_s - R'_s) \tau_c \omega - \alpha \tau^2 \omega^{1.5} + (\tau - \tau_c) \alpha \sqrt{\omega} - \alpha / \sqrt{\omega}}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (1-26)$$

依据例 1-3 中的相同步骤,得到的结果如表 1-4 所示,其中包括 Warburg 值中的三个典型值和离子扩散系数。

在 C_{dl} 分支中 Z_w 的奈奎斯特响应与 R_{ct} 分支中的 Z_w 奈奎斯特响应相似,但是当扩散常数和 Warburg 值相同时,其特性也会表现出明显区别。

读者可以清楚地认识到分析模型和 EC 单体的性能表现都是可以获得的,并可以与实验数据进行比较,进而可以实现电解质特性参数的判定,例如通过上述步骤来求解离子扩散系数。

在继续对对称超级电容器研究之前,我们通过离子电流密度 J_x 对本章进行总结,其中 $x =$ 阳离子或阴离子,离子通过电极表面区域得到三种强制函数:

- 电势梯度
- 浓度梯度
- 温度梯度

目前工业上面临的问题集中在电力电子产生的高频纹波电流对电解质和电极及其使用寿命有什么影响。EC 电容器在电势穿过电解液(即从一个电极碳表面到另一个电极碳表面)方面的特性已根据 Poisson-Nernst-Planck 原理进行了分析^[2]。在电势和浓度梯度的压力下,离子电流密度的理论特性见式 (1-27)。式 (1-27) 中的参数已在上述实例中给出。

$$J_c = q\mu_c C_0 (-\nabla \varphi) - qD_c (\nabla C_0) \quad (1-27)$$

对于阴离子电流密度 J_a , 可以列出与式 (1-27) 相似的公式。图 1-11 为离子电流通过典型 EC 电容分离器表面的截面图。