

IET

储能科学与技术丛书

# 超级电容器

建模、特性及应用

ULTRACAPACITOR  
APPLICATIONS



[美] 约翰·M. 米勒 (John M. Miller) 著  
韩晓娟 李建林 田春光 译



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

储能科学与技术丛书

# 超级电容器： 建模、特性及应用

Ultracapacitor Applications

[美] 约翰·M. 米勒 ( John M. Miller ) 著

韩晓娟 李建林



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 The Institution of Engineering and Technology, All Rights Reserved.

This title is published in China by China Machine Press with license from the IET. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书由 the IET 授权机械工业出版社在中国境内地区(不包括香港、澳门特别行政区以及台湾地区)出版与发行。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受法律之制裁。

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:建模、特性及应用/(美)约翰·M.米勒(John M. Miller)著;韩晓娟,李建林,田春光译.—北京:机械工业出版社,2018.4

(储能科学与技术丛书)

书名原文:Ultracapacitor Applications

ISBN 978-7-111-59903-6

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第094061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:付承桂

责任编辑:阎洪庆

责任校对:张薇 刘岚 封面设计:鞠杨

责任印制:张博

河北鑫兆源印刷有限公司印刷

2018年6月第1版第1次印刷

169mm×239mm·20.5印张·390千字

0001—3000册

标准书号:ISBN 978-7-111-59903-6

定价:99.00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

服务咨询热线:010-88361066

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294

机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com

## 译者序

近几年来,我国新能源产业迅速发展。在政府的大力扶持下,风力发电、光伏发电装机容量快速增长,电动汽车产量大幅提高。储能设备加入电力系统能够提高系统稳定性,提升新能源电力电能质量。超级电容器以其充电速度快、循环使用寿命长、能量转换效率高、功率密度高、安全系数高和绿色环保等优点而备受青睐。

Miller 博士在担任 Maxwell 学院院长时将他授课的讲义和材料整理成此书。书中引用了大量的工程实例与插图。读者可以身临其境地感受到 Miller 博士讲课的风采,同时直观清晰地理解功率密集型部件与能量密集型电池技术相结合的方式。

第 1~3 章介绍了超级电容器的基本概念、分类、建模和特性分析等内容。

第 4~7 章以典型案例给出超级电容器的商业、工业,以及重型交通工具和电动汽车的应用模式。

第 8~11 章阐述了功率分配、循环寿命、滥用容限等在工程领域的实际问题。

第 12 章描绘了未来运输系统的蓝图,电力特征汽车逐渐取代燃料特征汽车。结合超级电容器的无线输电技术将会取得更广泛的应用。

本书可作为工程项目人员在科研、设计时的参考资料,也可作为高等院校学生的学习教材。

本书翻译工作由华北电力大学韩晓娟教授、中国电力科学研究院李建林教授级高工和国网吉林省电力有限责任公司电力科学研究院田春光高工共同翻译而成。其中,韩晓娟教授翻译了第 1~5 章和第 7、10 章;李建林教授级高工翻译了第 6、8、9 章;田春光高工翻译了第 11、12 章。在本书翻译过程中,研究生程成、张浩、陈跃燕、孔令达、籍天明、王丽娜等给予了很多帮助,对他们表示由衷的感谢。



译者在翻译过程中对原书存在的一些明显错误进行了修改，以便正确翻译。由于水平有限，书中的疏忽与错误之处在所难免，欢迎广大读者提出宝贵意见。

译者

## 原书前言

当前缺少对储能系统中碳基电化学双层电容器的基本原理和应用的系统介绍，本书以填补此空白为出版目的。这种被称为超级电容器的双层装置能够在单体中聚集上千法的电容量，具有与电池相媲美的能量。本书不仅仅介绍超级电容器的电化学性能，更主要的是面向应用工程师，尤其是负责储能设备设计、容量配置的工程师，以及后续使用的客户。一个世纪前就得到可以将电能存储在一个双层电容器中（即一个导电固体和电解质的界面）的结论，但是直到1957年通用公司的H. I. Becker才基于这个现象申请了一个基本的碳装置的专利。我们现在所知的超级电容器归功于俄亥俄州标准石油公司的化学家Robert A. Rightmire在1962年设计的碳-碳电化学电容器。其余的，正如他们所说，就是过时的了。

超级电容器应用广泛。小的单体只有拇指盖大小，电容量为5~10F，可为固态硬盘存储信息提供电力支撑；小型20~150F电解电容器组可以用于各种电子设备。大容量单体，例如D型超级电容器单体的电容量超过300F，可以用于工业领域，包括风力发电机变桨距调节器的备用电源模块以及一些动力应用中，例如电动自行车和电动摩托车的动力电源。更加大型的单体，例如现在标准60mm直径的圆柱单体的电容量范围是650~3000F，可以应用于不间断电源、桥式功率、汽车电网的稳定以及在怠速停止系统中促进汽车发动机重新启动。大容量单体构成的模块组用于重型卡车发动机冷起动辅助，厢式车、自卸车、摆渡车及公交车的混合组件，以及轨道交通的能量换热器。超级电容器在轨道交通上的应用也扩展到车载能量换热器和轨道侧第三轨或悬链线的稳定器。新的应用不断涌现在一些前景广阔的领域。在智能电网和铁路领域的实施，可以提供更强有力的公用设施和配套服务，可以在地铁和轻轨系统中减少需额外增设的变电站数量。

例如，在智能电网中，超级电容器可以满足高倍率充放电来调节系统频率的需求。其高效率快充快放的特性意味着它们也可以被用来支持电网电压调节。这两个应用需要大量兆瓦级有功功率来进行频率支撑，甚至更高的无功功率作为电压调节。超级电容器作为公用事业储能应用可以提供 10s~1min 的持续输出，而将超级电容器和电池相结合可以提供长达 8h 的持续输出。这些内容，以及与其相似的应用，例如应用于汽车的大功率缓存，在本书中都有详细介绍。

本书的大纲是从我 2007 年至 2010 年在 Maxwell 技术公司讲授的课程中提出。因此，我感谢 Maxwell 技术公司的 CEO——David Schramm 先生，是他聘请我担任 Maxwell 大学的院长。早期课程中的讲座和实例具有课堂风格。然而，由于像 Maxwell 技术公司全球分布广泛，到各地授课和向学员展示材料是不现实的，因此我们启动了 Maxwell 大学第 2 版。这一次，作者修订了相关材料，并提供了音频格式的 CD。本书的许多章节都有提到这些资料，同时作为实例展示给读者。

如果没有更多人的鼓励和帮助，本书不可能成形。我要特别感谢 Maxwell 技术公司的资深科学家 Porter Mitchell 博士帮我审阅了以电化学为主题的第 1~6 章，同时感谢 Mitchell 博士对剩余章节的评议。我也要感谢 Maxwell 技术公司的技术应用工程总监 David Wright 先生对本书后半部分实际应用内容的审查和评议。我还要特别感谢我的妻子 JoAnn，在周末和节假日，我们可以放松或者做一些例如旅游等与工作无关的活动。

我要感谢英国工程技术学会（IET）里参与本书出版的所有人，尤其是感谢英国工程技术学会（IET）的策划编辑 Lisa Reading，以及感谢生产人员。

John M. Miller

# 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 .....	9
1.2 对称类型 .....	15
1.3 非对称类型 .....	21
1.4 混合电容器 .....	26
练习 .....	29
参考文献 .....	30
第 2 章 超级电容器建模 .....	33
2.1 电子等效电路模型 .....	38
2.2 单体表征方法和标准 .....	51
2.3 仿真模型验证 .....	58
2.4 电容器-电池组合 .....	64
练习 .....	79
参考文献 .....	80
第 3 章 功率和能量 .....	83
3.1 比能量和能量密度 .....	87
3.2 比功率和功率密度 .....	90
3.3 Ragone 关系 .....	99
3.4 超级电容器和电池 .....	101
练习 .....	109
参考文献 .....	112
第 4 章 商业应用 .....	114
4.1 不间断电源 .....	115
4.2 电网稳压器 .....	119
4.3 风力发电系统 .....	129
4.4 光伏系统 .....	136
练习 .....	139

参考文献	142
<b>第 5 章 工业应用</b>	144
5.1 物料搬运卡车	146
5.2 港口起重机和橡胶轮胎门式起重机	149
5.3 土方设备	156
练习	165
参考文献	167
<b>第 6 章 重型交通工具中的应用</b>	169
6.1 电池电动车	179
6.2 混合动力电动车	180
6.3 摆渡车	185
练习	188
参考文献	190
<b>第 7 章 混合动力电动汽车</b>	192
7.1 混合动力电动汽车的类型	199
7.2 混合动力功能	202
7.3 功率辅助混合动力	204
7.4 插电式混合动力	206
练习	211
参考文献	212
<b>第 8 章 单模式下的功率分配</b>	214
8.1 电子无级变速器	218
8.2 超级电容器在电子无级变速器中的应用	221
8.3 驱动周期评估	224
练习	231
参考文献	233
<b>第 9 章 双模式下的功率分配</b>	235
9.1 双模式 eCVT 概要	239
9.2 EVT 的运行模式	241
9.3 超级电容器在双模式 eCVT 中的应用	246
9.4 插电式混合动力电动汽车: Volt	248
练习	252
参考文献	254
<b>第 10 章 循环寿命测试</b>	255
10.1 漏电流影响	260

10.2 可靠性与使用寿命	262
10.3 平均使用寿命	271
10.4 综合循环寿命测试	275
练习	279
参考文献	281
<b>第 11 章 滥用容限</b>	<b>283</b>
11.1 滥用检测的必要性	284
11.2 过电压和过电流滥用	285
11.3 绝缘电阻和高电位	289
11.4 振动要求	294
11.5 循环超级电容器	295
练习	298
参考文献	300
<b>第 12 章 未来运输系统</b>	<b>301</b>
12.1 未来的移动系统	302
12.2 无线电力传输	304
12.3 超级电容器在感应电力传输中的应用	308
练习	313
参考文献	314
<b>附录 术语定义</b>	<b>316</b>



# 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<sup>[1]</sup>。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是对称的碳-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<sup>[2]</sup>，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<sup>[3]</sup>。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<sup>[4]</sup>。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，并伴随有质量传递。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。由于没有伴随质量传递，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。

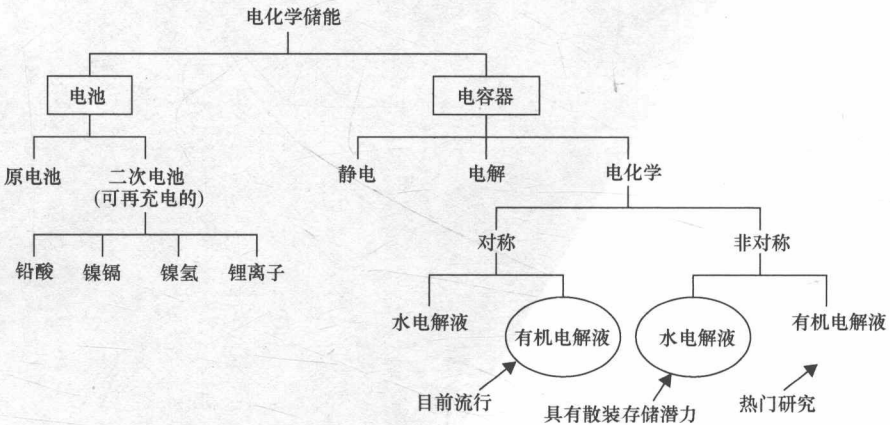


图 1-1 电化学储能分类

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<sup>[5]</sup>：

- 1980 年，约翰·古德诺申请了嵌入式化学和钴酸锂（LiCoO<sub>2</sub>）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：
  - ① 锂金属阳极再充电时会形成枝晶和粉末沉积；
  - ② 电解质与阳极处锂粉反应；
  - ③ 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）过程中伴随有质量传递，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，不伴随质量传递，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%~

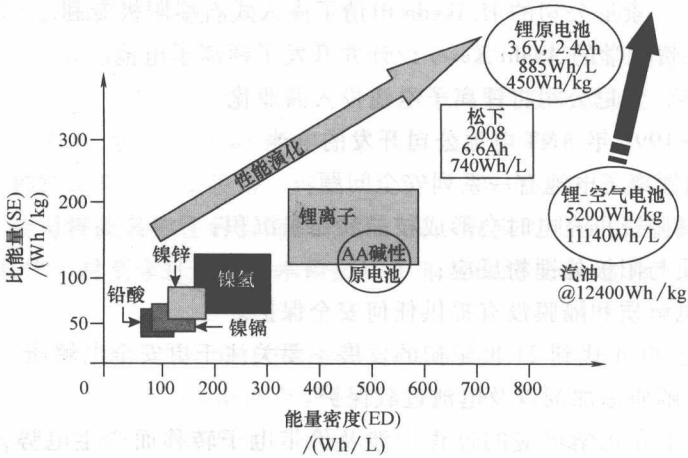


图 1-2 电化学储能设备 Ragone 图

40%；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提高功率。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。

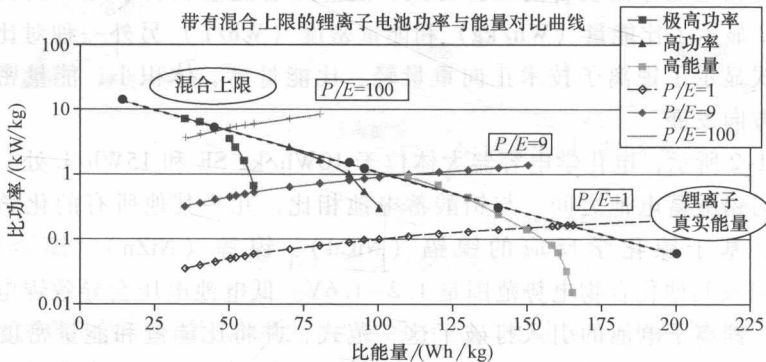


图 1-3 锂离子电池 Ragone 图

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  $P/E=1$  电池的放电能量的 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  $SE > 200 \text{Wh/kg}$ 。为高功率而设计的电池, 电极很薄, 且  $SP > 1 \text{kW/kg}$ 。商业化的超级电容器  $SP > 1.5 \sim 2.5 \text{kW/kg}$ , 效率为 95% 时约为  $6 \text{kW/kg}$  (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。

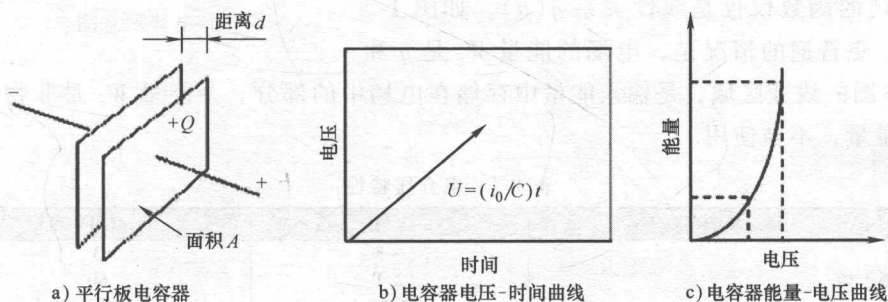


图 1-4

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

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

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  $\rho_s (\text{C/m}^2)$ , 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  $C (\text{F/V})$ 。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  $\chi$ , 有助于表征材料的总介电常数  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  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)以及之前所做的替代, 基于总电通量以及表面电荷可以计算出电容容量。

$$Q = \rho_s A = DA = \frac{\epsilon U A}{d}; \Delta C = \frac{Q}{U} = \frac{\epsilon A}{d} = \frac{(\epsilon_0 + \epsilon_0 \chi) A}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1-3)$$

相对介电常数  $\epsilon_r = (1 + \chi) \epsilon_0 = k \epsilon_0$ , 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  $W_e$  是非物质能量测量，不被使用。

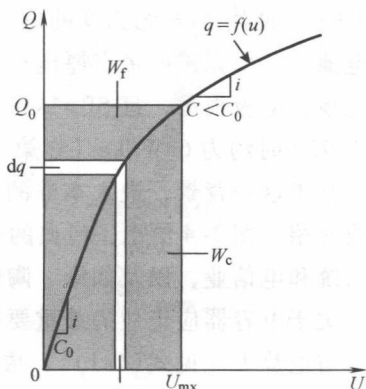


图 1-5 一般情况下电容的电荷-电势示意图

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)，将电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  $W_f = W_e$ ，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  $q = f(u) = Q_0 \sin(\pi u / 2U_{mx})$ ，求这种情况下的电场能量。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  $Q_0$ 。



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

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

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

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

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

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

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

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。考虑图 1-6, 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