

超级电容器储能特性研究

1 引言

采用电化学双电层原理的超级电容器——双电层电容器 (Electric Double Layer Capacitor; EDLC), 也叫功率电容器 (PowerCapacitor), 是一种介于普通电容器和二次电池之间的新型储能装置。超级电容器集高能量密度、高功率密度、长寿命等特性于一身, 具有工作温度宽、可靠性高、可快速循环充放电和长时间放电等特点[1], 广泛用作微机的备用电源、太阳能充电器、报警装置、家用电器、照相机闪光灯和飞机的点火装置等, 尤其是在电动汽车领域中的开发应用已引起举世的广泛重视[2]。

超级电容器的储能原理不同于蓄电池, 其充放电过程的容量状态有其自身的特点。超级电容器受充放电电流、温度、充放电循环次数等因素影响, 其中充放电电流是最主要的影响因素。由于超级电容器一般采用恒流限压充电的方法, 本文主要分析恒流充电条件下的超级电容器特性。恒流限压充电的方法为控制最高电压为 U_{max} , 恒流充电结束后转入恒压浮充, 直到超级电容器充满。采用这种充电方法的优点是: 第一阶段采用较大电流以节省充电时间, 后期采用恒压充电可在充电结束前达到小电流充电, 既保证充满, 又可避免超级电容器内部高温而影响超级电容器的容量特性。

2 超级电容器原理及优点

根据电极选择的不同, 超级电容器主要有碳基超级电容器、金属氧化物超级电容器和聚合物超级电容器等类型, 现在应用最为广泛的为碳基超级电容器。电化学双电层电容器的性能在很大程度上取决于碳材料的性质, 电极材料的表面积、粒径分布、电导率、电化学稳定性等因素都能影响电容器的性能[3]。

碳基超级电容器的电极材料由碳材料构成, 使用有机电解液作为介质, 活性炭与电解液之间形成离子双电层, 通过极化电解液来储能, 能量贮存于双电层和电极内部, 其原理如图 1 所示。当用直流电源为超级电容器单体充电时, 电解质中的正、负离子聚集到固体电极表面, 形成“电极/溶液”双电层, 用以贮存电荷。双电层厚度的形成, 依赖于电解质的浓度和离子的尺寸, 其容量正比于电极表面积, 而与“电极/溶液”双电层的厚度成反比; 其贮能量受电极材料表面积、多孔电极孔隙率和电解质活度等因素的影响[4]。

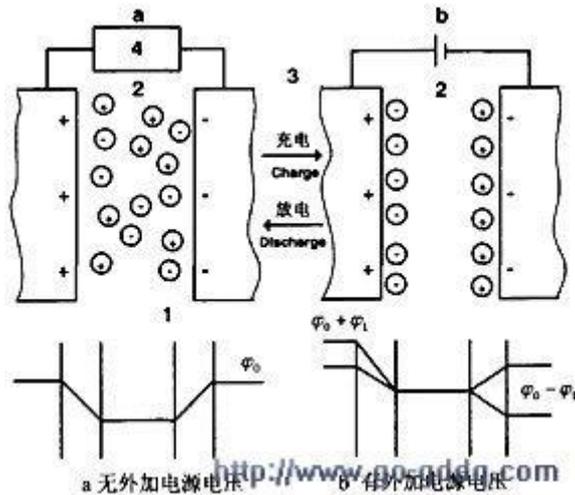


图 1 双电层电容原理图

超级电容器是一种电化学元件，储能过程中并不发生化学反应，且储能过程是可逆的，因此超级电容器反复充放电可以达到数十万次，且不会造成环境污染；超级电容器具有非常高的功率密度，为电池的 10—100 倍，适用于短时间高功率输出；充电速度快且模式简单，可以采用大电流充电，能在几十秒到数分钟内完成充电过程，是真正意义上的快速充电；无需检测是否充满，过充无危险；使用寿命长，充放电过程中发生的电化学反应具有良好的可逆性；低温性能优越，超级电容器充放电过程中发生的电荷转移大部分都在电极活性物质表面进行，容量随温度的衰减非常小。鉴于其优良特性，超级电容器非常适合在多种系统中应用。

3 超级电容器恒流充电特性分析

3.1 等效电路模型

超级电容器单体的基本结构：集电板、电极、电解质和隔离膜[5]。超级电容的储能原理基于多孔材料“电极/溶液”界面的双电层结构，从阻抗角度分析，参考 S. A. Hashmi 等人的模拟电路，等效电路为一般的 RC 电路[6]。

超级电容器的等效模型如图 2 所示。其中，EPR 为等效并联内阻，ESR 为等效串联内阻，C 为等效容抗，L 为电容感抗。EPR 主要影响超级电容器的漏电流，从而影响电容的长期储能性能，EPR 通常很大，可以达到几万欧姆，所以漏电流很小。L 代表电容器的感性成分，它是与工作频率有关的分量。

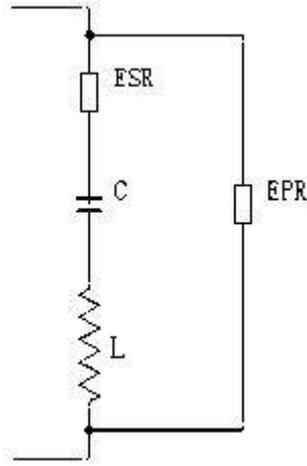


图 2 超级电容器的等效模型

3.2 等效串联电阻对充电过程影响分析

限制超级电容器应用的主要因素是电容器的等效串联电阻 ESR 过大,限制了其大电流输出能力[7]。双电层电容器 ESR 是反映其性能的一个重要指标[8]。电容器的等效电阻主要由电极物质内阻、溶液内阻、接触电阻等构成。等效串联电阻的外在表现为:当电极充电到某一恒定电位足够长时间,电容开始放电时电极电位会有一个突降 U 。该现象影响超级电容器的有效储能量,并随充电电流的增加,端电压的突变幅度增加,有效储能量降低。

由于超级电容器在恒电流充放电过程中,电流的大小或方向在充电过程结束和放电过程结束时发生改变,所以可以通过电流阶跃方法测定电容器等效串联电阻。具体方法是精确记录改变电流大小及方向时电容器电压的改变,利用关系式 $ESR=U/I$ 计算电容器的等效串联电阻。室温下,将额定容量为 2700F 的超级电容器单体的额定电压 $U_{max}=2.7V$ 确定为工作电压上限, $U_{min}=1.35V$ 确定为工作电压下限,分别利用恒流 $I=20A, 50A, 100A$ 对超级电容器进行充电测试。

图 3 表示了充电过程中超级电容器电压的变化情况。超级电容器充电电压基本呈线性变化:在充电初始阶段,超级电容器电压上升很快,中间变化相对平缓,之后上升幅度再次加快,在充电初始和充电末阶段有明显的电压波动;充电电流越大,满充时间越短,验证了超级电容器大电流快速充电的特点。具体分析超级电容器端电压波动原因,端电压变化幅度 $\Delta U (\Delta U_1 < \Delta U_2 < \Delta U_3)$ 主要受充电电流和等效串联电阻的影响,这两个因素的作用使超级电容器的有效储能量发生变化,且随着充电电流的增加,电容器有效端电压范围缩短,导致有效储能量降低[9]。

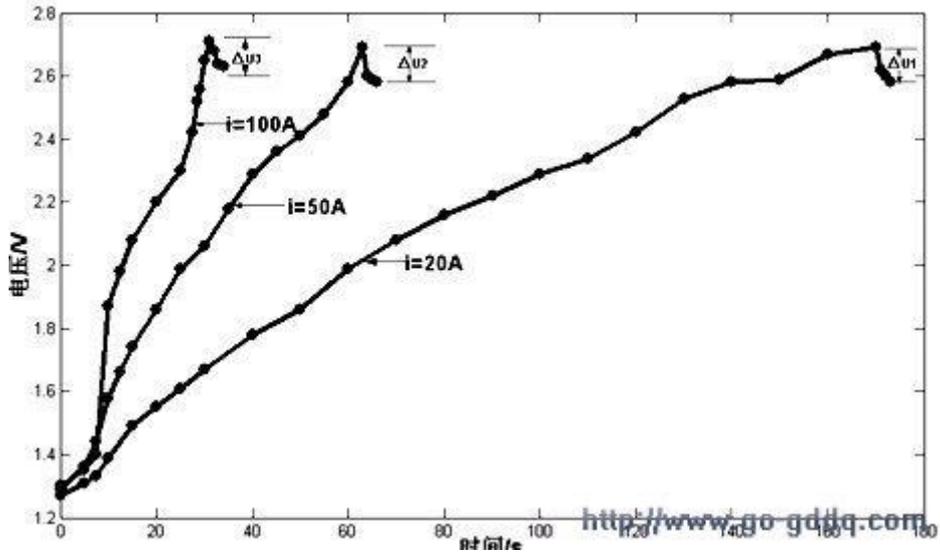


图3 超级电容器恒流充电端电压变化

3.3 容量特性分析

根据电容原理有

$$I = C \frac{dV_c}{dt} \quad (1)$$

式中：I—电流；C—电容；dV_c—因电容放电引起的电压变化量；dt—放电时间变化量。

$$dV_c = Idt/C \quad (2)$$

等效串联电阻部分引起的电压降：

$$V(R_{ES}) = IgR_{ES} \quad (3)$$

超级电容器 端电压总变化 dV 为：

$$dV = I \frac{dt}{C} + IgR_{ES} \quad (4)$$

变换可得所需超级电容器的容量 C：

$$C = \frac{Igt}{dV - IgR_{ES}} \quad (5)$$

对于多孔碳材料做极化电极的超级电容器，其存储电荷的电容 C 与碳材料的表面性质紧密相关，其中多孔碳电极的比表面积和微观孔径尺寸分布是影响超级电容器双电层容量的重要因素[10]。

试验中，分别利用电流为 10A、20A、30A、50A、70A、90A、100A 对同一超级电容器进行恒流充电，并测量电容器的电容，结果如图 4 所示。

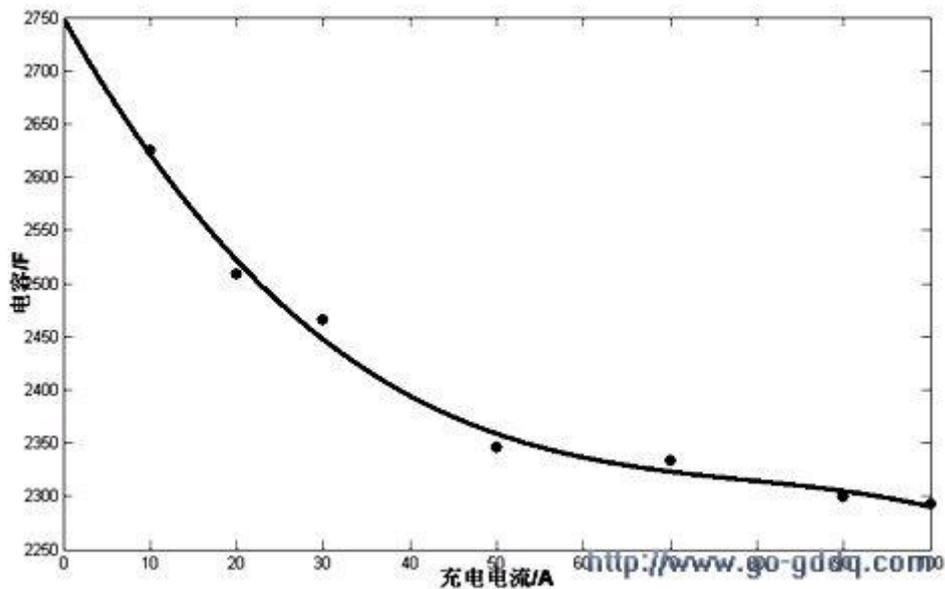


图 4 超级电容器恒流充电容量变化图

在动态工作情况下，用线性函数拟合来预测超级电容器在任意工作电流水平点对应的超级电容器静电容量 C 值。利用 Matlab 对获取的电容值进行 3 阶拟合，对应函数为 $f(x)=0.2x^3-143. x^2+2749.5$ 。如图 4 所示，超级电容器的容量随充电电流的增加而下降。结合超级电容器的内部构成分析，超级电容器的转换效率和有效容量，受其有效内阻和充放电电流的影响，要使其贮能量最大化，就要使容量最大化，即要求电极表面积最大化和双电层厚度的最小化。在充电过程中，充电电流密度影响着电极极化反应的比表面积和微孔传输反应粒子、离子电荷的速度，并因充电电流增大，碳电极的有效反应表面和微孔利用率减小而导致容量降低。

3.4 基于阻抗分析的电压变化

利用超级电容器等效的 RC 网络电路，在复数域建立其等效电路方程，由 Laplace 变换和卷积运算获取等效电路的阻抗综合函数。

在复数域上，该电路的复数阻抗 $Z(s)$ 与电压 $U(s)$ 的关系表示为：

$$U(s) = \bar{I}(s)\bar{Z}(s) = \bar{I}(s) \left[R + \frac{1}{sC} \right] = s\bar{I}(s) \left[\frac{R}{s} + \frac{1}{s^2C} \right] \quad (6)$$

式中：I(s)一复数域上的充电电流值；s—复数变量；

利用 Laplace 反变换，时间域上的电压 V(t) 为：

$$\begin{aligned} V(t) &= L^{-1} \left[s\bar{I}(s) \left(\frac{R}{s} + \frac{1}{s^2C} \right) \right] \\ &= \frac{d}{dt} \left[I(t) * \left(R + \frac{t}{C} \right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

设阻抗函数为：Z(t)=R+t/C，则

$$V(t) = \frac{d}{dt} [I(t) * Z(t)] \quad (8)$$

鉴于实验数据与卷积计算数据之间的偏差随充电电流而不同，考察阻抗函数 Z(t) 的特点，引入容抗指数 p 修正阻抗函数的容性阻抗，使之更逼近实际的多孔电极动力学性能[11]。

$$\bar{Z}(s) = R + \frac{t^p}{(s)^p C} \quad (9)$$

$$Z(t) = R + \frac{t^p}{C\Gamma(1+p)} \quad (10)$$

当 p 值为 1 时，那么 Z(t) 为原 RC 模型的阻抗函数。根据我们的分析，小电流充电时电容器的特性越来越接近 RC 电路。从充电过程的实验数据判定 p 在 1.03 时，阻抗函数比较符合实际电路特性。

根据前文利用 Laplace 变换和卷积运算分析超级电容器阻抗，可以得到超级电容器在充电过程的电压值 V(t)=d/dt[I(t) * Z(t)]，其中 I(t) 为充电电流值，Z(t) 为超级电容器的阻抗。

由于超级电容器一般采用恒流限压充电的方法，本文主要分析恒流充电条件下超级电容器的电压变化情况。分别利用恒流 I=20A, 50A, 100A 对同一超级电容器进行充电测试，记录其电压变化，并将实际曲线变化与理论电压变化曲线进行比较。

对比试验数据和仿真结果可知（图 5），小电流充电时，卷积运算结果与试验数据的一致性较好，电流和电压的变化趋势与实际超级电容器的充电变化相一

致，证明了 RC 等效电路能够较好的表示超级电容器的特性。从阻抗角度分析，参数 R 和 C 对仿真结果的影响不同，参数 R 只改变开始时的电压突变，不影响线性部分的斜率，而参数 C 决定着线性部分的斜率，影响着它与实际试验数据的逼近程度。

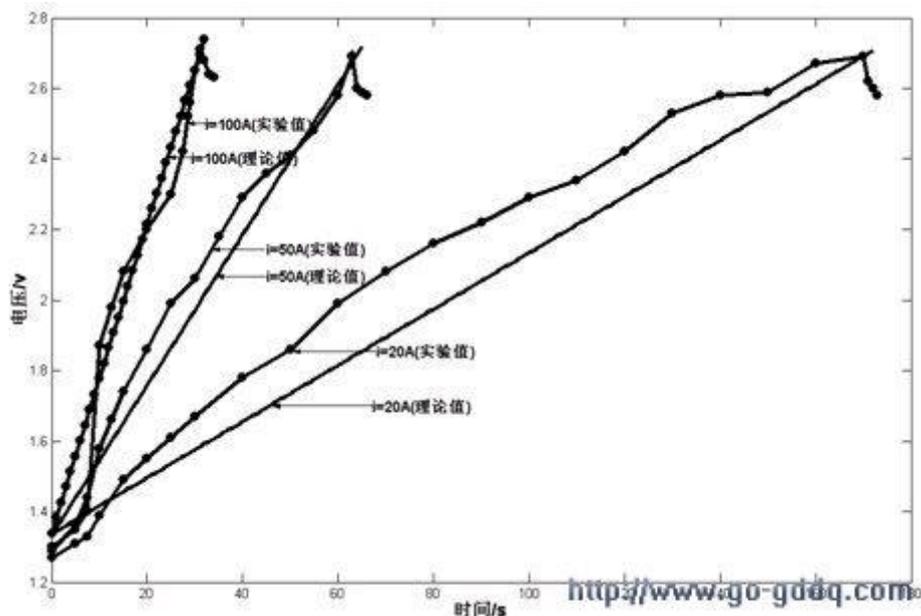


图 5 恒流充电电压变化图

3.5 储能 量变化分析：

若采用恒流充电，电容 C 不随超级电容器的端电压变化，则任意 t 时刻的储能可表示为：

$$E_t = \frac{Q_t V_t}{2} = \frac{C V_t^2}{2} \quad (11)$$

$$V_t = V_0 + I \left(R + \frac{t}{C} \right) \quad (12)$$

$$E_t = \frac{Q_t V_t}{2} = \frac{C V_t^2}{2} = \frac{C \left[V_0 + I \left(R + \frac{t}{C} \right) \right]^2}{2} \quad (13)$$

式中： Q_t —充电任意时刻的电荷量； V_t —恒流充电条件下任意时刻的电压值； V_0 —电容充电下限值； I —充电电流。

超级电容器储能 E_t 与充电电流、工作电压范围、环境温度等因素有关。图 6 描述了在室温条件和上述规定的工作电压范围中，超级电容器储能与充电电流的函数变化关系，利用 Matlab 拟合分析，拟合函数为 $f(x) = 0.01x^2 - 1.82x + 9404.42$ 。小电流（小于 50A）和中等程度电流（50A~70A）

充电,获得的电能储量值比较接近,基本保持恒定,但随着充放电电流的增大(大于70A),其电能储量值迅速下降,下降梯度大,所以大电流在实现快速充电的同时,超级电容器的储能受到了较大的限制。

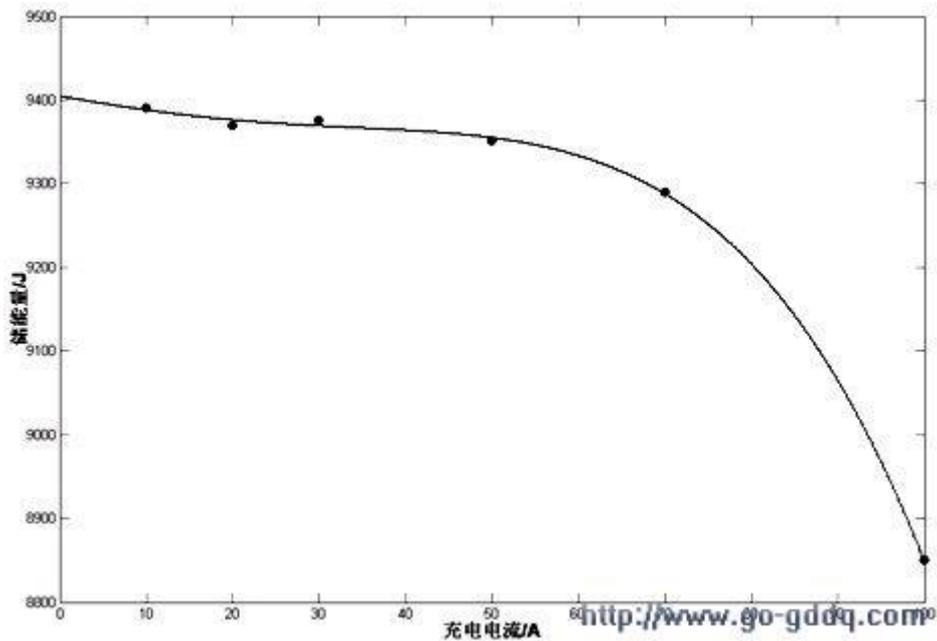


图6 储能量与电流关系变化图

3.6 充电效率分析

充放电循环试验中,由于超级电容器等效电阻的影响,依据库仑效率,充电过程中实际消耗的能量 W_k 要大于超级电容器的可用储能量 E_t ,二者之间的比值定义为超级电容器的充电效率[12]。

$$\eta = \frac{E_t}{W_k} = \frac{E_t}{\int_0^t I g u(t) dt} \quad (14)$$

http://www.go-gddq.com

图7描述了恒流充电条件下,超级电容器充电效率随充电电流的变化关系。当充电电流较小时,充电效率相对较低;随着充电电流的增加,充电效率逐渐升高;当充电电流继续增大到一定水平点,充电效率下降,即中等程度的充电电流对应着较高的充电效率。所以在选择超级电容器充电电流时,应该综合考虑超级电容器的充电时间、储能量和充电效率等因素,以期满足用户实际需求并实现超级电容器的最佳配置。

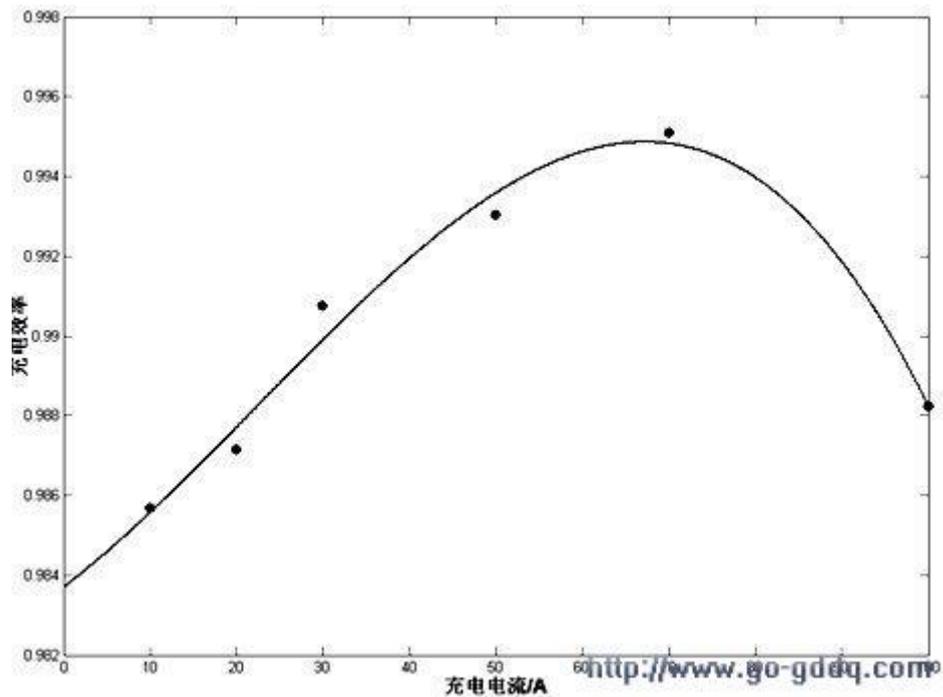


图 7 充电效率与电流关系变化图

3.7 循环寿命分析

超级电容器的循环寿命可以很长，理论上循环寿命是无限，实际中，虽然受到隔膜影响、电解液稳定性等因素限制，循环寿命也可高达数十万次。采用恒定充电稳压方式进行充放电循环，测量时间序列的超级电容值，可以综合判断超级电容器的循环使用寿命[13]。从图 8 可以看出，经过 3000 次循环，混合电容器的电容和能量密度几乎无衰减，说明电容器具有稳定的充放电性能，循环寿命长。

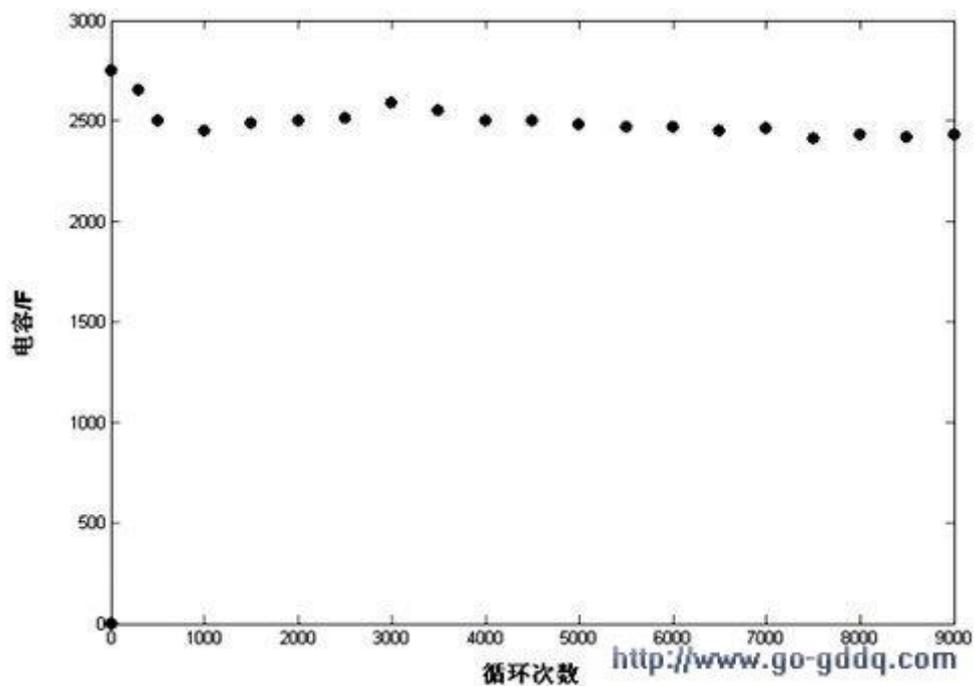


图 8 超级电容器循环寿命分析

电容器容量在 3000 次循环时电容容量达到最大值，整个循环过程中容量变化不大。结合超级电容器的内部构成分析：刚开始进行充放循环时，电极表面最外层的活性物质与电解液接触较好，得以充分利用，而内腔中部分活性炭的中微孔未被利用；随着充放电循环次数的增加，越来越多的中微孔湿润，传递电荷的速度加快，从而使电容器的容量呈上升趋势；然而随着循环的继续进行，活性物质存储电荷的活性有所下降，电容器的容量有所衰减。

3.8 漏电流的测试

任何超级电容器都会在通电的情况下，通过内部并联电阻 EPR 放电，这个放电电流称为漏电流，它会影响超级电容器单元的自放电。由于漏电流的存在，内部并联电阻的大小将决定串联的超级电容器单元上的电压分配，当超级电容器上的电压稳定后，各个单元上的电压将随着漏电流的不同而发生变化，而不是随着容值不同而变化。为了补偿漏电流的变化，常采用的方法是在每一个单元旁边并联一个电阻，来控制整个单元的漏电流。这种方法有效地降低了各单元之间相应并联电阻的变化[14]。

由于超级电容器静电容量非常大，因此规定在该电容器上施加工作电压 30min 后所测得的电流为该电容器的漏电流[15]。测试实验如图 9 所示，温度为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ ；施加电压为电容器的工作电压，且在测试过程中电源电压波动不超过 $\pm 0.01\text{V}$ ；充电时间为 60min；取样电阻 $10\ \Omega$ 。由漏电流测试图（见图 9）得计算公式为：

$$I_L = \frac{V}{R_s} \quad (15)$$

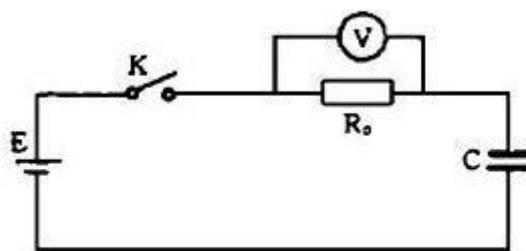


图 9 漏电流测试图

超级电容器的漏电流和循环次数的关系如图 10 所示，开始循环时漏电流较大，漏电流随测试的进行快速降低。主要因为在前几次循环过程中，充电时虽然有大量电荷积累在电极表面形成双电层，由于电解液在电极内部传递电荷的速度较慢，使得活性炭内腔中很多孔未得到充分利用，靠静电吸引在“电极/溶液”界面上积累部分电荷在放电瞬间释放，导致了比较大的漏电流。随着恒压时间的延长，漏电流逐渐减小，30min 后基本趋于平稳。循环 1000 次后，电容器的漏

电流保持在 4mA 以下的较小范围内，5000 次减小到 2mA，表明电容器性能在循环后趋于稳定，具有较长的循环寿命。

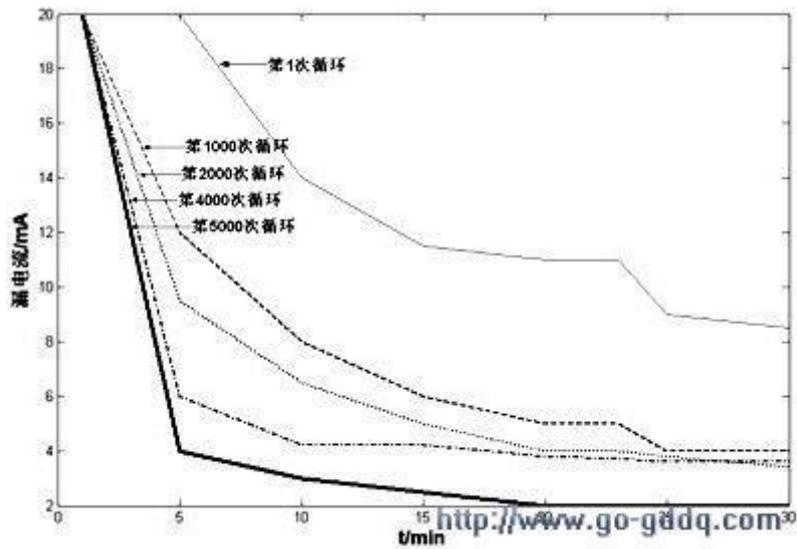


图 10 不同循环次数后电容器的漏电流测试曲线

4 结语

超级电容器一般采用恒流稳压充电的方法，理论分析及测试结果表明：

(1) 从阻抗角度分析，采用 RC 等效电路能够较好地描述超级电容器的基本特性；

(2) 恒流充电始末阶段有明显电压波动，电压波动幅度主要受充电电流和等效串联电阻的影响，从而影响超级电容器的有效储能量；

(3) 超级电容器的容量随充电电流的增加而下降，相应拟合函数为 $f(x)=0.2x^3-143. x^2+2749.5$ ；

(4) 由 Laplace 变换和卷积运算获取等效电路的阻抗综合函数 $Z(t)=R+t/C$ ，可以得到超级电容器在充电情况的电压值 $V(t)=d/dt[I(t) * Z(t)]$ ；

(5) 超级电容器储能量与充电电流的拟合函数为 $f(x)=0.01x^2-1.82x+9404.42$ 。中、小程度恒流充电，获得的电能储量值比较稳定，大电流充电在实现充电时间缩短的同时，超级电容器的储能量受到了较大的限制；

(6) 当充电电流较小时，充电效率相对较小，中等程度的充电电流对应着较高的充电效率，当充电电流增大到一定水平点，充电效率下降；

(7)在选择超级电容器充电电流时,应该综合考虑超级电容器的充电时间、储能量和充电效率等因素,以期满足用户实际需求并实现超级电容器的最佳配置;

(8)经过 3000 次循环,混合电容器的电容和能量密度几乎无衰减,说明电容器具有稳定的充放电性能,循环寿命长;

(9)开始循环时超级电容器漏电流较大,30min 后基本趋于平稳,表明电容器性能在循环后趋于稳定,具有较长的循环寿命。