

活性炭电极材料的有效电阻 和放电电压随时间变化规律研究^①

杨保亮^{1,2}, 杨文耀^{1,2}

1. 重庆市高校新型储能器件及应用工程研究中心, 重庆 402160;

2. 重庆文理学院 电子电气工程学院, 重庆 永川 402160

摘要:论述了测试活性炭超级电容器材料充放电性能的方法步骤和测试结果,在此基础上,用微分方程非线性响应理论,研究材料放电电压随时间的变化规律,并得到材料的有效电阻和电容的数值以及放电电压随放电时间变化的解析式。结果表明:电容器不是线性元件,而是非线性元件;活性炭超级电容器材料放电电压随时间的变化并不遵从简单的负指数规律,而是非线性变化;用微分方程非线性响应理论得到的结果与实验测试结果符合较好。

关键词:活性炭;超级电容器;放电电压;非线性效应;有效电阻

中图分类号: O646; TM53

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2018)08-0102-05

超级电容器因其高的比电容和储能密度,有广泛的应用而受到人们的关注,已有不少文献对它的制备和性能进行了广泛研究。由于超级电容器的性能,主要取决于电容器电极材料的性能,因此,对超级电容器电极材料性能的研究尤为重要。文献[1]对碳基电化学双电层超级电容器储能性能进行了实验研究,并用传统的等效电路模型进行定性分析。文献[2]对传统等效电路模型进行修正,研究了氢氧化镍超级电容器电极材料的电容性。文献[3]对碳基电化学双电层超级电容器充放电电流随时间的变化规律进行了实验测定并作了定性分析,但未给出电流随时间变化的解析式。2016年,文献[4]对氢氧化镍电极材料性能进行实验测定,并应用速度反应理论,确定出充放电电压变化规律,该结果在时间较长时与实验测定偏差较大。可能的原因是上述文献中,将测量回路中的元件视为线性元件,实际回路中的材料和元件为非线性元件。而对活性炭电极材料,为了研究非线性元件的电压强度随时间的变化问题,2016年,俄罗斯学者 Am-brozevich SA 等在文献[5-8]中,从数学微分方程理论出发,求解非线性微分方程,得到电压随时间变化的关系,对结果的非线性特征作以一定的解释,但未对具体材料进行研究。因此,虽然活性炭超级电容器电极材料是目前商业化程度最高的电极材料,有大量的文献对其进行了研究,如文献[9-10],但这些研究主要集中在比电容、比能量方面,而对材料的充放电电压随时间的变化则仅定性说明,而且未给出如何确定材料的有效电阻和电容的数值,在研究中也把材料视为非线性元件,体现不出电压随时间变化的非线性特征。为此,本文将在对活性炭超级电容器材料充放电电流进行测量基础上,用微分方程非线性响应理论,从宏观角度研究充放电电压随时间的变化规律,并确定材料的有效电阻值。

① 收稿日期: 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(61604026); 重庆市教委科研项目(KJ1711274); 重庆市博士后科研项目特别资助项目(Xm2017051)。

作者简介: 杨保亮(1979-),男,实验师,硕士,主要从事信息处理与算法研究。

通信作者: 杨文耀,讲师,博士。

1 实验方法及其结果

1.1 实验材料和步骤

采用南京先丰纳米材料科技有限公司的活性炭为活性物质(活性炭的比表面积为: $1\,800\pm100\text{ m}^2/\text{g}$; 粒径: $5\pm1\text{ }\mu\text{m}$),按照质量比 8:1:1,在活性炭中添加导电剂(乙炔黑)及粘接剂(PVDF),并将其充分分散在 NMP 溶剂中,获得具有良好流动性的活性浆料,再将浆料均匀涂覆在铝箔上,并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温烘干 24h 后,获得超级电容器电极薄膜,采用卷绕方式,将电极薄膜卷绕成电极芯子(其中电极活性材料质量为 195 mg),并加入以四氟硼酸四乙基铵为电解质盐、碳酸丙烯酯为溶剂的有机电解液,组装了 2.3V10F 超级电容器.

为了研究活性炭超级电容器的充放电性能,采用武汉蓝博测试设备有限公司的 LAND-BT2013S 测试系统 5V-100A 恒电流模式进行了多次测试,研究了充放电电压随着时间的变化规律. 在充电的过程中,采用 0.5 A 恒电流充电,控制电压从 0 V 升压到 2.3 V,在放电的过程中也是采用 0.5 A 恒电流放电,控制电压从 2.3 V 降压到 0 V. 其具体放电测试步骤如下: ①将超级电容器正负两个引脚分别连接在测试系统相应的引脚上,打开测试仪器电源,等系统稳定后将超级电容器短路 30 min 左右,保证超级电容器上无残余电荷存在. ②开路 60 s; ③以 0.5 A 恒电流将超级电容器充电至额定电压 2.3 V; ④以 0.5 A 恒电流将超级电容器从额定电压 2.3 V 放电至 0 V; 经过上面 4 个步骤完成一个恒电流充放电循环,将超级电容器按照 3~4 步骤循环 N 次后,然后利用相关软件对数据进行分析. 对测试数据进行图形化显示,绘制出超级电容器的充放电电压曲线. 图 1 给出了 2.3 V 10 F 超级电容器在 0.5 A 的恒电流下充放电测试曲线图.

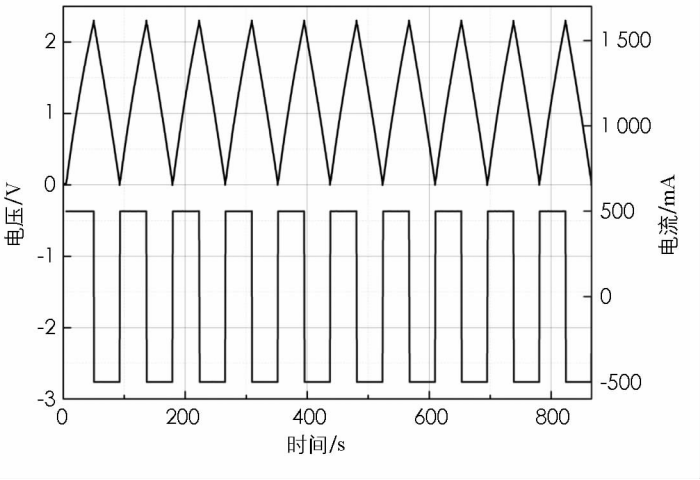


图 1 蓝电测试系统中 2.3 V 10 F 超级电容器测试图

为分析起见,将第一次充放电曲线图取出,经放大后的结果见图 2.

1.2 测试结果的分析

由图 1 和图 2 可知活性炭超级电容器的放电过程的电压随放电时间的增长而非线性减少. 它的最大值 $u_0 = 2.3\text{ V}$, 当 $t < t_1 = 40\text{ s}$ 时,电压 u 随放电时间的增长而非线性减少变化较快,而 $t > t_1 = 40\text{ s}$ 时,变化较慢并逐渐趋于零. 经充电时间 $\theta = 50\text{ s}$ 后,又开始放电. 在一次充放电过程中,放电电压随时间的变化可用如下表示式模拟:

$$u(t) = \begin{cases} u(0)e^{-(t/\tau)^\beta} & t < t_1 \\ u(0)t^{-\alpha} & t > t_1 \end{cases} \tag{1}$$

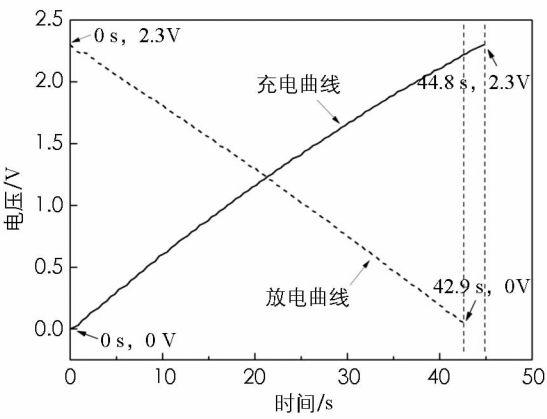


图 2 2.3 V 10 F 超级电容器放电过程

由实验曲线可得： $u(0) = 2.3\text{ V}$ ， $\alpha = 0.734\ 7$ ， $\beta = 1.766\ 92$ ， $\tau = 28.051\ 422\text{ s}$ ， $t_1 = 40\text{ s}$ 。同时根据公式(1)可得到活性炭超级电容器的放电电流随时间变化的模拟曲线。

2 有效电阻和电容与模拟参数的关系

为了测试有效电阻与电容和模拟参数的关系，测试电容器充放电回路结构和总电压 $V(t)$ 随时间 t 的变化可用图 3 示。

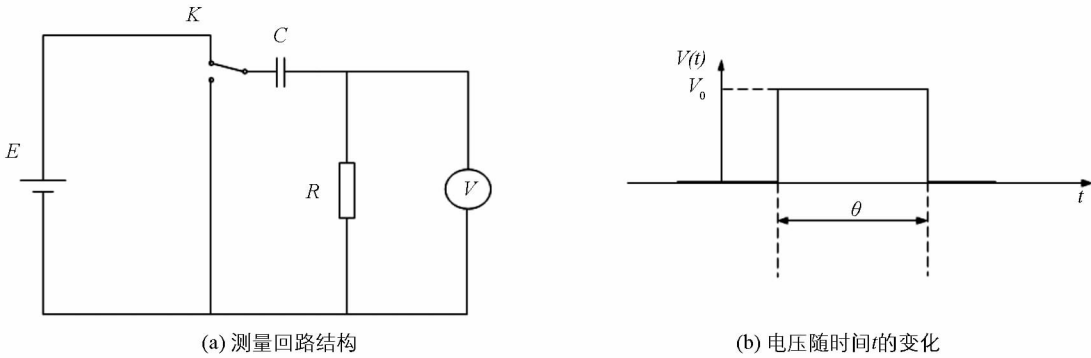


图 3

电容器电压 $u(t)$ 和回路中的电流 $i(t)$ 的关系，可用算符 $\hat{L}$ 按如下变换得到：

$$i(t) = \hat{L}u(t) \tag{2}$$

由实验线路图可将电容器上电压 $u(t)$ 与总电压以及有效电阻 R 之间满足的关系写为： $Ri(t) + u(t) = V(t)$ ，由此得到 $u(t)$ 与 $V(t)$ 的关系为

$$u(t) = \frac{V(t)}{R\hat{L} + 1} \tag{3}$$

若将电容器视为线性元件， $\hat{L}$ 可写为 $\hat{L} = C \frac{d}{dt}$ ，将(2) 式代入(3) 式，得到电容器上电压随时间 t 的变化关系为

$$u(t) = \frac{1}{RC} \int_{-\infty}^t e^{-(t-\tau)/RC} V(\tau) d\tau \tag{4}$$

对如图 1 所示的电压 $V(t)$ ，可写为如下阶跃函数形式：

$$V(t) = V_0 [H(\tau + \theta) - H(\tau)] = \begin{cases} V_0 & t < \tau < t + \theta \\ 0 & \tau < t, \tau > t + \theta \end{cases} \tag{5}$$

将(5) 代入(4) 式积分，可得到电容器上电压 $u(t)$ 随时间 t 的关系为负指数关系：

$$i(t) = u(0)e^{-t/RC} \tag{6}$$

实际上的电容器为非线性元件，因而(2) 式中的 $\hat{L}$ 不是线性而是非线性算符。文献[11] 将 $\hat{L}$ 写为如下形式：

$$\hat{L} = C_1 \frac{d}{dt} + C_a D_t^\alpha \tag{7}$$

这里 C_1 是将电容器作为线性元件时的电容，而 C_a 是模型参量， D_t^α 是黎曼-刘维函数，与时间 t 的关系得具体表示见文献[11]。 α 是小于 1 的正实数。将(7) 式代入(3) 式，得到 $u(t)$ 和 $V(t)$ 满足如下方程：

$$C_1 R \frac{du}{dt} + C_a R_0 D_t^\alpha u(t) + u(t) = V(t) \tag{8}$$

将图 1 所示的输入电压 $V(t)$ 的表示式(5) 代入(8) 式，令 $t_1 = (C_a/C_1)^{\frac{1}{1-\alpha}}$ ，称为特征时间，经拉普拉斯变换，求解此微分方程，可得：当 $t < t_1$ 时，解为 $u(t) \sim e^{-(t/RC)^\beta}$ ，而 $t > t_1$ 时，解为 $u(t) \sim e^{-(t/RC)^\beta}$ ，式中的 β 为积分常数， β 与 α 的值可由实验结果的比较确定。电容器上的电压 $u(t)$ 的近似式可写为

$$u(t) = \begin{cases} u(0)e^{-(t/RC)^\beta} & \text{当 } t < t_1 \\ u(0)t^{-\alpha} & t > t_1 \end{cases} \quad (9)$$

将(9)式与(1)式比较,得到有效电阻 R 和电容 C 与模拟参数 τ 的关系为

$$\tau = RC \quad (10)$$

其中的电容 $C = mc$, 而比电容 c 与材料质量 m 、放电电流 I 、放电时间 Δt 、电位窗口 ΔV 的关系为

$$c = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (11)$$

由(10)、(11)式看出:只要由实验测出恒电流放电过程中的电容器上的电压 $u(t)$ 随时间的变化曲线,可由(11)式求得电容 C ,再通过实验电压变化曲线,确定模拟曲线参数 τ ,就由(10)式,可确定电容器的有效电阻 R .

3 活性炭电极材料充放电电压随时间的变化

由实验数据已知电极活性材料质量为 195 mg;并由图 2 知,放电电流为 0.5 A,放电时间 $\Delta t = 42.9$ s、电位窗口 $\Delta V = 2.3$ V,由(11)式得到材料的比电容 $c = 47.826$ F/g,从而材料的电容 $C = mc = 9.326$ F.从实验曲线拟合得到的 $\tau = 28.051\ 422$ s,由(10)式求得有效电阻 $R = 3.006\ 34\ \Omega$.将所得的 C, R 以及实验曲线确定的 $u(0) = 2.3$ V, $\alpha = 0.734\ 7$, $\beta = 1.766\ 92$,代入(9)式,得到活性炭电极材料放电电压随时间的变化曲线如图 4(a)所示,为了比较,图 4(b)给出实验曲线,图 4(c)给出用(5)式得到在线性近似理论下的放电电压随时间的变化曲线.

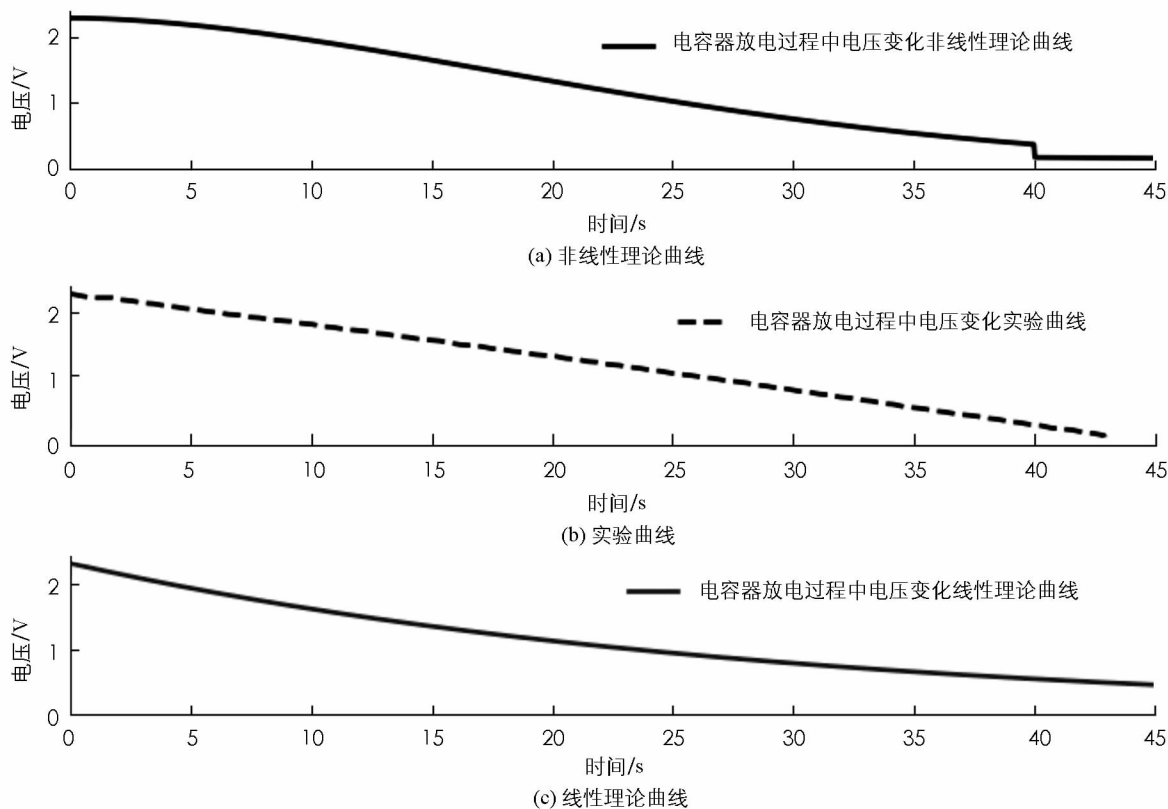


图 4 活性炭电极材料放电电压随时间变化曲线

由图 4 可知放电电压随时间的增长而非线性减小. 还看出将电容器视为非线性元件, 在非线性理论下所得的放电电压随时间变化的理论曲线与实验曲线, 其总体变化趋势接近. 若将电容器视为线性元件, 在线性近似理论下, 其结果与实验差距较大. 例如: 放电时间为 $t = 10$ s 时, 非线性理论下的结果(9)式得到的放电电压 $u = 1.956$ V, 与实验值 1.82 V 的误差为 7.7%; 而线性理论下的结果(5)式得的 $u = 1.62$ V, 与实验值的误差为 12.4%. 另外, 将(9)式由放电电压对有效电阻的导数 $\frac{du(R)}{dR}$ 的表示式如公式(12)所示.

$$\frac{\partial u}{\partial R} = \beta \left(\frac{t}{RC} \right)^{\beta} u(R) R^{-\beta-1} > 0 \quad (12)$$

可看出增大有效电阻会使放电电压随时间的变化加快。

4 结 论

经过理论计算和实验结果对比我们得到如下的结论：①材料具有很大的比电容，因而具有优良的储能性能；②活性炭超级电容器材料放电电压随时间的变化并不遵从简单的负指数规律，而是随时间的增长而非线性减小，其变化情况与材料的电容和有效电阻等有关，其具体变化由(9)式表示；③增大有效电阻会使放电电压随时间的变化变快；④采用微分方程非线性响应理论所得到的材料放电电压随时间的变化规律与实验测定总体变化趋势和数量级接近。

参考文献：

- [1] 蔡国营, 王亚军, 谢 晶. 超级电容器储能性能 [J]. 电源世界, 2009, 25(1): 33—39.
- [2] 周亚非, 伏春平, 郑瑞伦. 基于镍—氢氧化镍超级电容器电极电容性能研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(11): 1—5.
- [3] 顾 帅, 韦 莉, 张逸成等. 超级电容器老化特征与寿命测试研究 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(21): 145—153.
- [4] 任晓霞, 高居华, 郑瑞伦. 氢氧化镍超级电容器电极材料电流变化规律研究 [J]. 人工晶体学报, 2016, 45(8): 1—6.
- [5] WALTER G. GLÖCKLE, THEO F. Fox Function Representation of Non-Debye Relaxation Processes [J]. Journal of Statistical Physics, 1993, 71(3): 741—757.
- [6] VERMILLION R E. Nonlinearity in High-C Capacitors [J]. European Journal of Physics, 1998, 19(2): 173.
- [7] BULLER S, KARDEN E, KOK D, et al. Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy [J]. Industry Applications Conference, 2001, 38(6): 2500—2504.
- [8] WCHAYKIN W W, AMBNOREVICH A S, SYBATOV P T, et al. 超级电容器充放电过程中的记忆和非线性. 传输效应 [J]. 技术物理杂志, 2016, 86(2): 95—104.
- [9] 袁 斌, 周 蕾, 管道安. 超级电容器用碳基电极材料研究进展 [J]. 船电技术, 2016, 36(1): 33—36.
- [10] UCHAIKIN V, SIBATOV R, UCHAIKIN D. Memory Regeneration Phenomenon in Dielectrics: The Fractional Derivative Approach [J]. Physica Scripta, 2009, 136: 014002.

On Laws of Discharge Voltage in Time of Activated Carbon Electrode Material

YANG Bao-liang^{1,2}, YANG Wen-yao^{1,2}

1. Chongqing Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Applications, Chongqing 402160, China;

2. College of Electron and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China

Abstract: The method and step have been discussed in this paper to test charge-discharge performance of activated carbon super capacitor materials, with the testing results received. On this basis, the change of material discharge voltage has been studied on time by nonlinear response theory of differential equations, and the effective resistance, capacitance value, and analytic expression of discharge voltage with time change been obtained. The result shows that the capacitor is nonlinear element, the discharge voltage of activated carbon super capacitor does not conform to the simple negative exponential law with time, and it is a nonlinear change; the results obtained by the nonlinear response theory of differential equations agrees well with the experimental results.

Key words: activated carbon; supercapacitor; discharge voltage; nonlinear effect; effective resistance

责任编辑 汤振金