

Key Performance and Influencing Factors Analysis of Supercapacitors

Zihan Huang Qingfu Huang

CRRC New Energy Technology Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang, 115312, China

Abstract

The double-layer supercapacitor (EDLC) is an advanced electrochemical energy storage device that stores charge electrostatically via the formation of an electrical double layer at the electrode–electrolyte interface. Unlike conventional dielectric capacitors, EDLCs rely exclusively on non-faradaic ion adsorption onto high-surface-area electrode materials—without involving redox reactions—thereby enabling rapid charge/discharge kinetics, exceptional cycle stability, and power densities significantly exceeding those of batteries. With specific energy higher than that of traditional capacitors and specific power superior to that of secondary batteries, EDLCs effectively bridge the performance gap between electrostatic capacitors and electrochemical energy sources. Owing to these attributes, they have found widespread application in information and communication technologies, electric transportation systems, and defense-related power electronics. In commercial manufacturing, key performance indicators—including capacitance, equivalent series resistance (ESR), self-discharge rate, and cycle life—are rigorously evaluated to ensure reliability and consistency. This paper systematically presents the fundamental operating principles of EDLCs, examines critical factors governing their electrochemical performance, and analyzes prevalent failure mechanisms in relation to industrial-scale fabrication processes.

Keywords

Electric double-layer capacitor; Performance metrics; Failure analysis

超级电容器关键性能及影响因素分析

黄梓涵 黄庆福

宁波中车新能源科技有限公司, 中国 · 浙江 宁波 115312

摘要

双电层超级电容器是通过电极与电解质之间形成的界面双层来存储能量的新型元器件, 主要是通过纯静电电荷在电极表面进行吸附来产生存储能量。双电层电容器比之传统电容器具有更高的比能量, 比蓄电池具有更高的比功率, 作为一种新型的储能原件, 它的出现填补了传统的静电电容器和化学电源之间的空白, 双电层电容器在信息通讯、交通工具和国防工业等领域得到广泛应用 [1]。双电层电容器在商业化生产的过程中, 主要参考的技术指标包括: 容量、内阻、自放电、循环寿命等。本文主要阐述双电层超级电容器原理、关键性能影响因素, 并结合生产过程工艺, 对失效模式进行分析。

关键词

双电层超级电容器; 技术指标; 失效模式

1 双电层超级电容器原理

双电层超级电容器是基于高比面积的多孔碳材料电极-电解质界面上进行充放电的一类特殊的电容器。超级电容器作为新型储能元件, 具有功率密度大, 能量转换效率高, 充放电时间短, 循环寿命长, 工作温度范围宽, 绿色环保等优点。

超级电容器是通过电极与电解质之间形成的界面双层来存储能量, 储能过程不发生化学反应, 充放电循环次数可

达数十万至上百万次, 性能衰减较低。

利用活性炭微孔的巨大表面积存储电荷, 电荷分离距离小, 储能的过程并不发生化学反应, 具有快充快放、长循环周期、高功率、安全性较高等优点。其结构原理详见图 1、图 2。

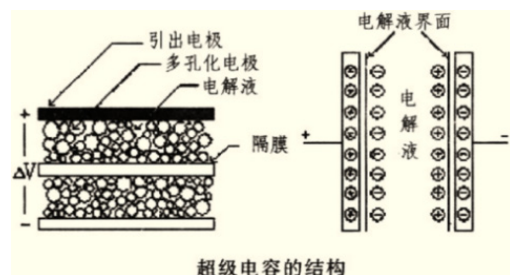


图 1

【作者简介】黄梓涵 (1990-), 男, 满族, 中国黑龙江哈尔滨人, 硕士, 工程师, 从事材料学, 超级电容器制造工艺技术研究。

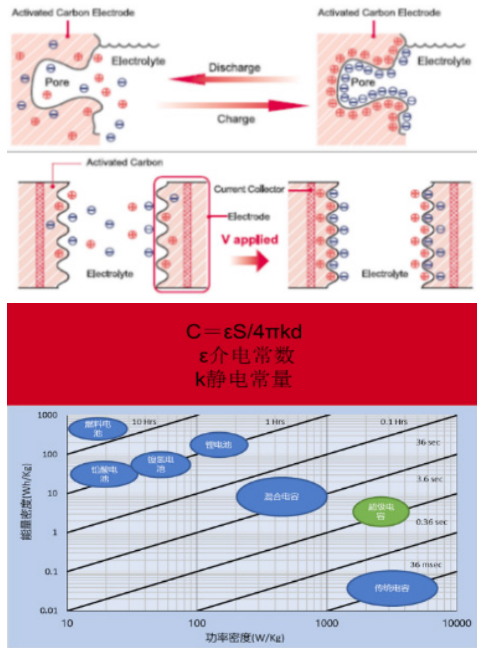


图 2

2 超级电容器关键性能

2.1 常规的电性能包括：内阻、容量、自放电、漏电流 [2]

2.1.1 内阻

(1) 交流内阻：AC ESR

电流脉冲由 I_0-IR 变为 I_0+IR 然后由 I_0+IR 变回 I_0-IR ，如此给出 10 个脉冲。脉冲时间为 1ms，记录每个脉冲的 P2 点和 P3 点的电压值，见图 3。等效串联电阻 ESR 计算如下：

$$ESR(AC) = \text{Average} \{ (VP2-VP3) / 2IR \} [3]$$

(2) 直流内阻：DC ESR

批量生产中采用稳态测试法，通过施加恒定直流电流，测量超级电容器在稳定状态下的电压降，DC 内阻： $ESR = (\Delta U) / I$ 见图 4

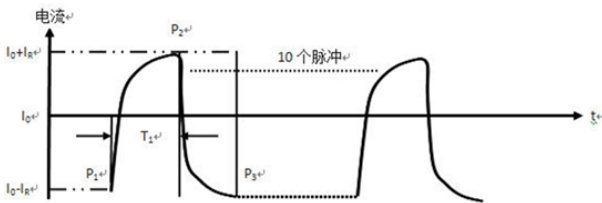


图 3

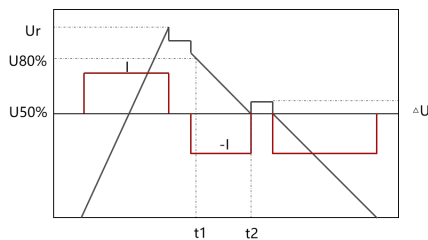


图 4

(3) 内阻偏高常见失效模式分析

内阻异常升高：

未用过产品的内阻升高原因：①电解液注液量不足，②结构连接位置内阻大，如焊接虚焊或铆接不牢，③单体内部水分含量异常。

使用后的产品的内阻升高原因：①使用电压高，②使用温度高，③结构连接位置内阻大，如焊接虚焊或铆接不牢，④电解液注液量不足。

2.1.2 容量

(1) 恒流放电法计算容量：

V80%：额定电压的 80%

V50%：额定电压的 50%

T1：达到 V80% 的时间

T2：达到 V50% 的时间

I：充放电电流 $Cap = (I * (t_2 - t_1)) / (V80\% - V50\%)$ —— $UC = IT$

(2) 容量异常失效模式分析

未使用产品容量偏大原因：电芯正负极装反；

未使用产品容量偏小原因：①卷绕异常，如：卷绕直径小，极片厚度或接带等造成极片异常，②注液量少，③极耳断裂。

使用后产品容量异常：①使用电压高，②使用温度高。

2.1.3 自放电、漏电流

(1) 自放电

产品充电至电压 V1，静置一段时间，测试产品电压 V2，V1 与 V2 之间的电压差即为产品自放电（自放电曲线见图 5）。

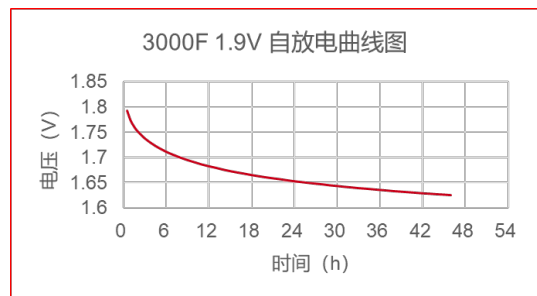


图 5

自放电影响因素：

★产品使用状态、测试电流、电压、环境温度都对结果有影响

★充电后保压时间越长，自放电越小

★产品在工序间的流通速度对自放电有较大影响，流通速度越慢，吸水量越大，自放电越大

(2) 漏电流 -LC

产品充电至电压 V1，保压一段时间（72h），测试充电电流 I，I 即为产品 72h 的漏电流（漏电流 Lc 曲线见图 6）。

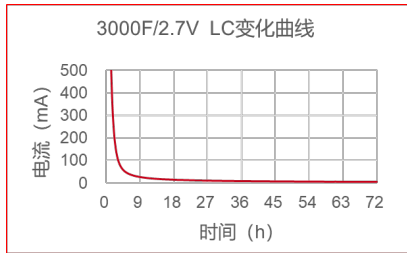


图 6

漏电流影响因素:

★产品使用状态、测试电压、环境温度皆对结果有影响

★充电时间越长，漏电流越小

★漏电流可能偏大，不会偏小

自放电、漏电流偏大原因:

未使用产品自放电、漏电流偏大原因:

①内部有微短路，由隔膜破损、绝缘件破损或异常、极片与外壳短接等造成，
②水含量异常。

使用后产品自放电、漏电流偏大原因: ①单体使用过压造成损坏，②单体内部有微短路。

超级电容器产生自放电是一个不可避免的现象，但通过改善材料和生产工艺条件可以有效控制自放电在合理范围。

产品测试工艺流程 (见图 7)。

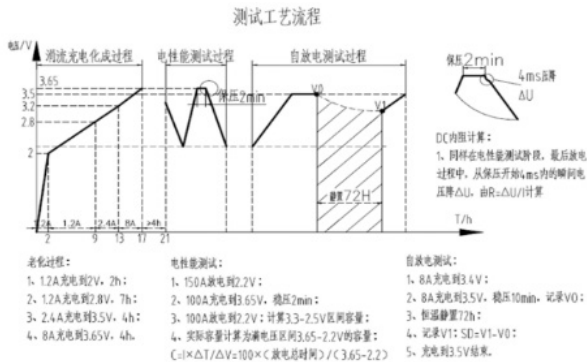


图 7

2.2 型式试验包括: 温度特性、直流寿命、循环寿命

2.2.1 温度特性:

(1) 注液量正常单体 (内阻、容量变化曲线见图 8)

(2) 注液量不足单体 (内阻、容量变化曲线见图 9)

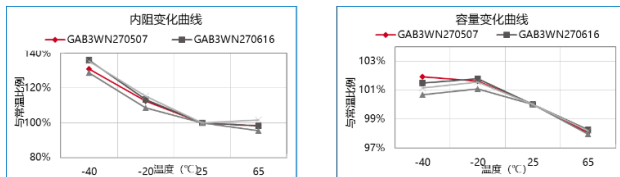


图 8

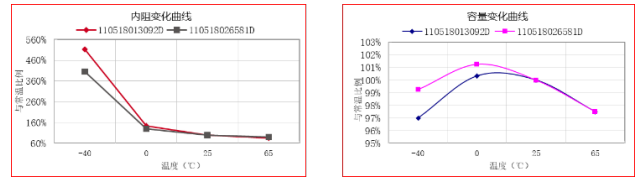


图 9

★注液量不足会导致温度特性异常 (低温内阻增加比例过高)

2.2.2 直流寿命

(1) 产品直流寿命影响因素

碳粉种类: 不同种类的碳粉对产气速率有明显影响, 对容量变化曲线有明显影响

涂覆厚度: 不同的极片厚度设计对产气有明显影响, 对容量变化曲线有明显影响

电解液: 不同种类电解液明显影响产品内阻、容量变化情况

产品结构: 不同产品结构内部承压能力不同影响寿命结果

水含量: 产气量增加, 寿命缩短

内部空间: 产品内部富余空间影响寿命结果

产品对比: 正常产品的内阻、容量曲线见图 10, 异常产品的内阻、容量曲线见图 11。

要求: 直流寿命结束内阻不高于初始值的 200%, 容量不低于初始值的 80%。

直流寿命异常失效分析:

直流寿命异常原因: ①正负极装反, ②注液量少造成内阻、容量变化异常, ③由于注液量过多或内部水分含量异常造成单体产气过多、防爆阀开启或封口位置漏液。

2.2.3 循环寿命

要求: 循环寿命结束内阻不高于初始值的 150%, 容量不低于初始值的 90%。优质超级电容器循环寿命应达到循环寿命大于 100 万次或 10 年以上。

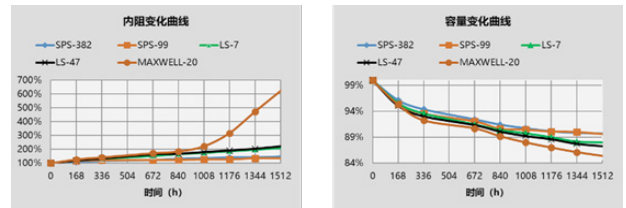


图 10 3000F 单体: 2.7V、65°C、1500h 内阻及容量变化曲线

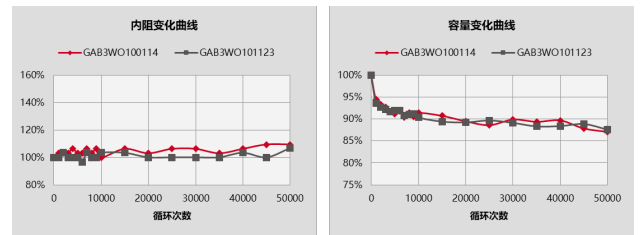


图 11 原材料存在问题 3000F 单体: 100A, 满电至半电循环曲线

该单体产品为原材料存在的问题产品，在 50000 次循环后容量低于初始值 90%，循环寿命较差，是由于该批次碳粉本身衰减大造成，需要更换碳粉，进行浆料配方改善。这充分说明原材料对产品寿命有较大影响。

3 生产工序对产品性能影响

3.1 拌浆

拌浆工序是将活性炭，分散剂，导电剂和粘结剂充分混合搅拌，制成浆料。

优质浆料应具有以下特性：

活性材料不沉降，浆料粘度合适且能够均匀涂覆不产生明显颗粒。

导电炭黑和粘结剂分散均匀，避免活性物质间二次团聚。

导电炭黑和粘结剂均匀分散在活性物质表面。

浆料的固含量尽可能的提高

3.2 涂覆

涂覆工序是将经过滤后均匀涂布在铝箔基材上，在浆

料固含量一定的前提下，影响产品电性能有以下几项：浆料粘度：低粘度浆料涂覆厚度大于高粘度浆料。

浆料密度：高粘度浆料吸水多，烘干后间隙大，造成电极密度低。

涂覆厚度：涂覆厚度低，功率性能优异、容量不满足要求；涂覆厚度高，离子从电极表面扩散到内部距离长、内阻升高

3.3 碾压

涂覆后电极存在孔隙，密度偏低、容量偏低、内阻偏高，通过碾压提高压实密度，电性能提升

注意：过度碾压会造成注液，困难导致性能变差，温度过高会造成电极褶皱。

要求：保证铝箔不褶皱前提下尽可能压实电极，提高压缩比，采取高温碾压，粘结剂 SBR 高温下软化，粘性提高。

3.4 电芯组装

电芯组装控制项目及失效模式分析见表 1。

表 1 电芯组装控制项目及失效模式分析

项点	产品类别		圆形电芯				方形电芯		通用
	控制项目	电芯直径	端子焊质量、强度	极片毛刺	隔膜留白	极耳尺寸	铆压高度	极片对齐度	过程干态电阻 $\geq 5K\Omega$
失效模式 / 影响	产品容量	产品内阻、可靠性	刺穿隔膜短路、SD 超差	短路风险	极耳折断、容量偏低	产品内阻	产品容量	短路风险、SD 超差	

3.5 干燥

通过干燥降低电芯中水分，水的分解电压较低，单体工作电压高于水的分解电压，引起水分解，产生气体，同时消耗单体内部储存的电子，造成漏电流或漏电压明显上升，降低产品容量和寿命。

3.6 注液

双电层电容器通过极化电解液离子和电极上的电子形成双电层进行能量存储，容量的大小与电极中的离子数量有关。

注液量低，造成内阻偏高、容量偏低；注液量偏高，造成容量、内阻稳定性提升，产气量增加。

3.7 老化

老化工序可以促进电极表面官能团分解，使电极材料（如活性炭）的孔隙结构稳定，修复电极 - 电解质界面，提高产品可靠性。老化时间长，将使产品容量降低，内阻增加，SD 降低。

4 超级电容器常见失效原因分析

超级电容器常见失效原因分析见表 2。

表 2

失效原因	失效后果	失效原因说明
过压	内阻增大，容量降低，SD 增大，外壳鼓胀或爆裂，加速单体寿命衰减。	工作电压超过额定电压时，单体内的电解液因为超过氧化还原窗口，分解产生气体，电压越高反应越快，内部产生的气体使单体性能下降。
过流	单体寿命衰减，鼓胀或爆裂	工作电流超过额定电流，持续循环充放电，单体产生大量热量，超过使用温度上限，性能衰减
断路	内阻增大，容量降低	即使极耳全断裂，因为虚接也有容量内阻
短路	漏电流、漏电压增大 无法充放电 影响单体使用寿命	内部因素—隔膜刺穿或绝缘垫失效，外部因素—外接电路短路 模组内的单体出现短路，继续进行充放电会造成模组充电时其他单体处于过充状态，放电时处于过放状态，影响单体使用寿命

5 结语

超级电容器作为新型储能器件尽管存在一些失效问题,可以通过研发优质电化学性能的电极材料、优化电解液,提高超级电容器的容量;优化超级电容器的制程工艺和材料,可以减少漏电流和自放电现象;开发高电位电解质体系,提高工作电压范围,降低过压、过流风险。

参考文献

- [1] 阮殿波.《动力双电层电容器—原理、制造及应用》[M].北京:科学出版社,2018.7.
- [2] (美) John M.Miller著.韩晓娟 李建林 田春光 译.《超级电容器的应用》[M]北京:机械工业出版社.2014.1
- [3] 司维江,邢伟,嵯淑萍.《EDLC用分级孔炭电极材料的制备与超电容性能研究》[J].无机化学学报,2009,25(7)