arXiv:2303.03702v1 [physics.app-ph] 7 Mar 2023

用于从电化学电容器的电压-电荷响应中反卷积电容的Tikhonov正则化

Anis Allagui [1 a)] [2], 以及 Ahmed S. Elwakil[2)]

[1] *Dept. of Sustainable and Renewable Energy Engineering, University of Sharjah, PO Box 27272, Sharjah, United Arab Emirates*[b)]

[2] *Dept. of Electrical and Computer Engineering, University of Sharjah, PO Box 27272, Sharjah,United Arab Emirates*[c)]

电容式储能器件的电容无法直接测量，但可以根据时域或频域中表示的输入和输出信号进行估计。本文将非理想电化学电容器的时域电压-电荷关系视为一个病态卷积积分方程，其中需要求得未知的电容核函数。这一处理基于如下先验假设：在频域中，电荷等于电容与电压的乘积。该问题的稳定解计算，尤其是在处理实验数据时，对噪声高度敏感，因为即使测量值中存在很小的误差，也可能导致输出信号发生振荡。在本研究中，采用Tikhonov正则化方法处理该问题，即向解的每个奇异值分解（SVD）分量中加入一定程度的阻尼，从而有效滤除对应于小奇异值的分量。

一、引言

电化学电容器，又称双电层电容器或超级电容器，能够在相对较小的体积内储存大量电能，并在短时间内将其释放[1]。它们的效率很高，充放电滞后小、循环寿命极长，同时具有出色的安全性和成本效益，因此成为需要瞬时大功率的应用场景的首选[2]。这类器件的大储能能力，源自高比表面积多孔电极与液体电解质接触的界面处形成的静电双层[3]。具体而言，在外部激励下，其储能机制涉及离子沿相反方向传输（反离子的物理吸附和共离子的排斥）；根据电极的局部结构（孔隙率、表面粗糙度、原子尺度不均匀性[4]）、电双层的动力学以及电解液的组成[5]，离子可能经历不同的电阻路径。因此，这类器件以及其他涉及带电电极/电解质界面的系统中，普遍可观察到电容频散，其遵循幂律衰减，形式为$C(\omega) \propto (i\omega)^{\alpha-1}$，其中 $0 < \alpha < 1$。

现在，如果电容在频域中是一个随频率变化的函数，那么很自然地，在时域中就必须将其视为随时间变化的函数。我们知道，将信号表示为随频率变化的幅值和相位，是一种频域表示方式；这种表示通过时频变换（例如傅里叶变换或拉普拉斯变换）间接呈现时域数据。在大量文献中，我们发现，同一电容系统一方面由常相位元件表征，因此在频域中表现为电容函数；另一方面，根据时域测量却表现为恒定电容（见[6] 及其中的参考文献）。我们近期关于这一主题的若干研究[6–9]提出并讨论了这些不一致之处，进而重新引发了对建立适用于电容器件的恰当表征方法的兴趣[10,11]。毋庸置疑，电容计算错误会直接影响电化学电容器能量和功率性能的计算，而准确计算这些性能对于将其正确集成到更大型的电路系统中至关重要。

本文分析了非理想电双层电容器的实验时域电荷-电压响应。该器件在频域中呈现常相位元件类型的分数阶阻抗行为。假设频域中的电荷-电压通过乘法形式的电容函数相关联，这与线性系统中阻抗函数的定义一致。因此，相应的输入输出时域问题可表示为电容函数与施加电压的卷积，其结果为测量电荷；通过Tikhonov正则化方法，我们从中提取出该器件的特征函数。这是我们针对同一问题开展的前期工作的延续[7],，此前的工作主要关注电容函数的时域和频域定义之间的转换，但未能对不可避免地受到噪声污染的真实实验数据进行充分、恰当的分析。

a)电子邮箱：aallagui@sharjah.ac.aeb)同时任职于阿联酋沙迦沙迦大学先进材料研究中心、理学与工程研究所（邮政信箱 27272），以及美国佛罗里达州迈阿密市佛罗里达国际大学机械与材料工程系（邮编 33174）c)同时任职于埃及开罗尼罗大学纳米电子集成系统中心（NISC），以及加拿大卡尔加里卡尔加里大学电气与计算机工程系

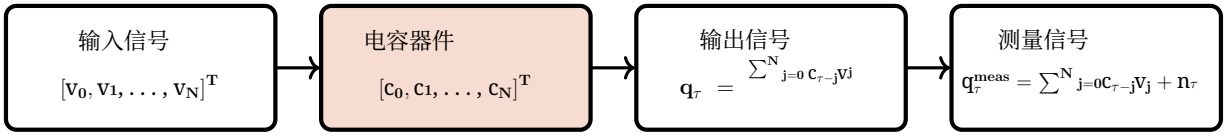


图1. 线性输入-　　电容系统的输出卷积模型，以及噪声对测量信号的影响　　al

II. 方法

A. 理论

假设电化学电容器是将输入电压信号 v[t] 映射为输出电荷 q[t]的线性时不变（LTI）、因果且稳定的系统。输入和输出均为实值时域信号。我们将输入电压信号改写为有限长度的离散值序列，使其表示为 $\mathbf{v} = [v_0, v1, \ldots, v_N]^T$ (T （转置）)，电荷 $\mathbf{q} = [q_0, q1, \ldots, q_N]^T = [f(v_0)\ f(v_1) \ldots, f(v_N)]^T$也采用同样的表示方式。电压向量和电荷向量分别对应于等间隔的时刻 $0^+, t_1, \ldots, t_N (t_i = i\Delta t$，我们假设 $\Delta t = 1)$。当电压 v_0 在时刻 $t = 0^+$施加到电容器件上时，相应的测量电荷为 $q_0 = c_0 v_0$，，其中 c_0 是系统在该时刻的脉冲响应值。经过一段时间 Δt 后，器件上累积的后续电荷量 q_1 ，根据因果LTI系统中的叠加原理，成为 $c_0 v_1$ 与 $c_1 v_0$之和。可以这样理解：时刻 Δt 的输入电压现在取值为 v_1 ，该电压与器件的脉冲响应 c_0 共同产生一定量的电荷 $c_0 v_1$，；但此前的电压值 v_0 也会增加另一部分电荷 $c_1 v_0$，该电荷取决于器件在时刻 Δt的当前响应 c_1 。对所有离散时刻重复此过程，直至 $N\Delta t$ （施加信号的总持续时间），即得到输入电压与系统脉冲响应的离散卷积和，其结果为输出电荷，如下所示：

$$\mathbf{q}_\tau = (\mathbf{c} * \mathbf{v})_\tau = \sum_{\mathbf{i=0}}^{\mathbf{N}} \mathbf{c}_{\tau-\mathbf{i}} \mathbf{v}_\mathbf{i} \tag{1}$$

这一过程的示意图如图1所示。式1可表示为矩阵乘法，即描述该问题的线性方程组：

$$\mathbf{q} = \mathbf{v_m}\, \mathbf{c} \tag{2}$$

这里，v_m是托普利兹矩阵的一个（$N+1$）×（$N+1$）下三角矩阵，其各列是移位后的版本

输入信号向量 v（$v_{i,\ j} = v_{i-j}$）[12]，，即

$$\mathbf{v_m} = \begin{bmatrix} \mathbf{v_0} & 0 & \ldots & 0 \\ \mathbf{v_1} & \mathbf{v_0} & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{v_N} & \mathbf{v_{N-1}} & \cdots & \mathbf{v_0} \end{bmatrix} \tag{3}$$

而向量 $\mathbf{c} = [c_0, c_1, \ldots\ldots, c_N]^T$ 表示未知的模型参数值（电容函数）。

在连续时间形式下，这个正向问题是输入信号与系统传递函数 $c(t)$ 的卷积积分；该传递函数也称为卷积运算的核，即：

$$q(t) = (c \circledast v)(t) := \int_0^t c(t-\tau) v(\tau) d\tau \tag{4}$$

函数 $c(t)$ 可视为器件的系统级宏观电容，它以集总形式考虑了器件内部因施加电压而发生的所有电荷传输与存储微观过程。

当输入信号和输出信号已知时，通过卷积运算重建系统响应 $\mathbf{c} = [c_0, c_1, \ldots\ldots, c_N]^T$ 的逆问题，是系统辨识中的一个病态反卷积问题[13]。适定问题的解具有存在性、唯一性和稳定性（哈达玛判据），但该问题不一定满足这些条件。当输入信号失真的可能来源对输出信号产生线性影响，且这些影响可归并到对 c 的辨识中时，可由式2得到一个朴素解：

$$\mathbf{c} = \mathbf{v_m^{-1}}\, \mathbf{q} \tag{5}$$

如果矩阵 v_m 可逆。如果 v_m 的某些行彼此接近线性组合，则该矩阵接近奇异，无法直接求逆。此外，当输入和输出中的噪声不相关时，式 1 所示的问题则变为：

$$\mathbf{q}_\tau^{\mathrm{meas}} = \sum_{\mathbf{i=0}}^{\mathbf{N}} \mathbf{c}_{\tau-\mathbf{i}} \mathbf{v}_\mathbf{i} + \mathbf{n}_\tau \tag{6}$$

或以矩阵表示法写为：

$$\mathbf{q}^{\mathrm{meas}} = \mathbf{v_m}\, \mathbf{c} + \mathbf{n} = \mathbf{q} + \mathbf{n} \tag{7}$$

用于描述测量数据（图1）。向量 $\mathbf{n}$ 表示来自所有噪声源的误差，并可视为具有特定统计特性的随机变量：$E(\mathbf{n}) = \mathbf{0}$ 且 $E(\mathbf{n}\,\mathbf{n}^{\mathrm{T}}) = \mathbf{S^2}$，，其中 $E(\cdot)$ 为期望算子，$\mathbf{S^2}$ 为正定方差矩阵。当测量误差在统计上不相关时，方差矩阵为对角矩阵，即 $\mathbf{S^2} = \mathrm{diag}(s_1^2, s_2^2, \ldots, s_N^2)$，其中 $s_1^2, s_2^2, \ldots, s_N^2$ 为误差的标准差；否则，当误差存在相关性时，仍可通过用 $\mathbf{S^2}$[14]的下三角 Cholesky 因子的逆矩阵左乘式（7），将问题转换为具有对角方差矩阵的形式。即使信号中很小的扰动，也可能导致解中任意扰动被放大；通常，所得解至少会不满足存在性、唯一性和稳定性条件中的一项。因此，通常需要采用某种计算正则化方法来抑制这类不稳定性，从而获得有意义的结果。

我们注意到，虽然我们从时域角度考察这个问题，但从计算角度来看，在频域中处理更有优势。令 Q、C 和 V 分别为 $\mathbf{q}$、$\mathbf{c}$ 和 $\mathbf{v}$ 的离散傅里叶变换（DFT），则离散时间序列可表示为离散傅里叶逆变换（iDFT）：

$$\mathbf{v_j} = \frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1} V_m \exp\left[\frac{2i\pi jm}{N}\right] \tag{8}$$

$$\mathbf{c}_{\tau-\mathbf{j}} = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} C_n \exp\left[\frac{2i\pi(\tau-j)n}{N}\right] \tag{9}$$

$$\mathbf{q}_\tau = \frac{1}{N}\sum_{l=0}^{N-1} C_l \exp\left[\frac{2i\pi\tau l}{N}\right] \tag{10}$$

分别。经过一些代数运算，式 1 中给出的时域原始卷积和，在频域中变为信号的 DFT 逐点相乘，即：

$$Q = CV \tag{11}$$

因此，我们问题的解的频谱（或 DFT）为：

$$C = \frac{Q}{V} \tag{12}$$

要得到时域解，需对其应用 iDFT[6–9]。信号的 DFT 和 iDFT 可通过快速傅里叶变换（FFT）算法高效计算，所需运算次数为 $O(N\ln N)$[15]。然而，频域数据并非总是可用，通常必须处理时域数据。其次，由于高阶傅里叶谐波对数据的微小任意扰动会产生强烈响应，解可能不稳定。

从式 7 中求出 $\mathbf{c}$ 的一种方法（为简化符号，后文将省略所有下标和上标）是：最小化误差的平方，即：

$$r_{\min}^2(\mathbf{c}) = \min_{\mathbf{c}}\{(\mathbf{q}-\mathbf{v}\,\mathbf{c})^{\mathrm{T}}(\mathbf{q}-\mathbf{v}\,\mathbf{c})\} \tag{13}$$

线性回归估计值[16]：

$$\tilde{\mathbf{c}} = (\mathbf{v}^{\mathrm{T}}\mathbf{v})^{-\mathbf{1}}\mathbf{v}^{\mathrm{T}}\mathbf{q} \tag{14}$$

是 $\mathbf{c}$[14]真实值的最佳线性无偏估计。不过，如果乘积 $(\mathbf{v}^{\mathrm{T}}\mathbf{v})$ 接近奇异，问题就会有多个解。通过奇异值分解（SVD）方法可以求得平方误差最小的最优解。该方法将矩阵 $\mathbf{v}$（可以是矩形矩阵或方阵）分解为：

$$\mathbf{v} = \mathbf{U}\boldsymbol{\Sigma}\mathbf{V}^{\mathrm{T}} = \sum_{i=1}^{N}\mathbf{u}_i\,\sigma_i\,\mathbf{v}_i^T \tag{15}$$

这里，$\mathbf{U}$ 和 $\mathbf{V}^{\mathrm{T}}$ 是正交矩阵（即 $\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{U} = \mathbf{V}^{\mathrm{T}}\mathbf{V} = \mathbf{I}$），其列向量（$\mathbf{u}_i$ 和 $\mathbf{v}_i$ 分别是 $\mathbf{U}$ 和 $\mathbf{V}$ 的 i^{th}列）分别是 $\mathbf{v}$ 的左右奇异向量。中间的矩阵 $\boldsymbol{\Sigma}$是一个对角（缩放）矩阵，其对角元素 σ_i 是 $\mathbf{v}$ 的（非负）奇异值，并按降序排列在对角线上，即 $\sigma_1 \geqslant \sigma_2 \geqslant \ldots \geqslant \sigma_N \geqslant 0$（注意，某些奇异值可能为零）。可以证明，非零奇异值的数量等于 $\mathbf{v}$ 的秩，并且 $\mathbf{v}$ 的条件数为 $\mathrm{cond}(\mathbf{v}) = \sigma_1/\sigma_N$[15]。该问题的朴素解为[17]：

$$\mathbf{c}_n = \mathbf{V}\boldsymbol{\Sigma}^{-\mathbf{1}}\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{q} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{u}_i^{\mathrm{T}}\mathbf{q}}{\sigma_i}\mathbf{v}_i \tag{16}$$

否则，如果测量值中包含噪声，可以通过在某个 $k < N$ 处截断求和来计算解的估计值，使得：

$$\tilde{\mathbf{c}}_k = \mathbf{V}\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}^{-\mathbf{1}}\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\mathbf{q} = \sum_{i=1}^{k}\frac{\mathbf{u}_i^{\mathrm{T}}\mathbf{q}}{\sigma_i}\mathbf{v}_i \tag{17}$$

其中，$\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}^{-\mathbf{1}}$ 是 $\boldsymbol{\Sigma}$ 的逆矩阵；如果奇异值低于某个~阈值，则将$\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}^{-\mathbf{1}}$ 中的一些元素设为零，即 $\boldsymbol{\Sigma} = \mathrm{diag}(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_k, 0, \ldots, 0)$。这意味着，将丢弃描述被测设备的方程组中因数值不稳定性而受到破坏的一些方程。这样便可将病态问题转化为良态但秩亏的问题。因此，应当能够获得更加稳健且不易不稳定的解估计值。待应用的阈值或滤波方法有助于对解进行正则化，从而排除高频分量；它通常与数据的质量和噪声水平的程度有关。这就是所谓的截断奇异值分解（TSVD）技术，可能是可以采用的最简单的直接正则化方法。

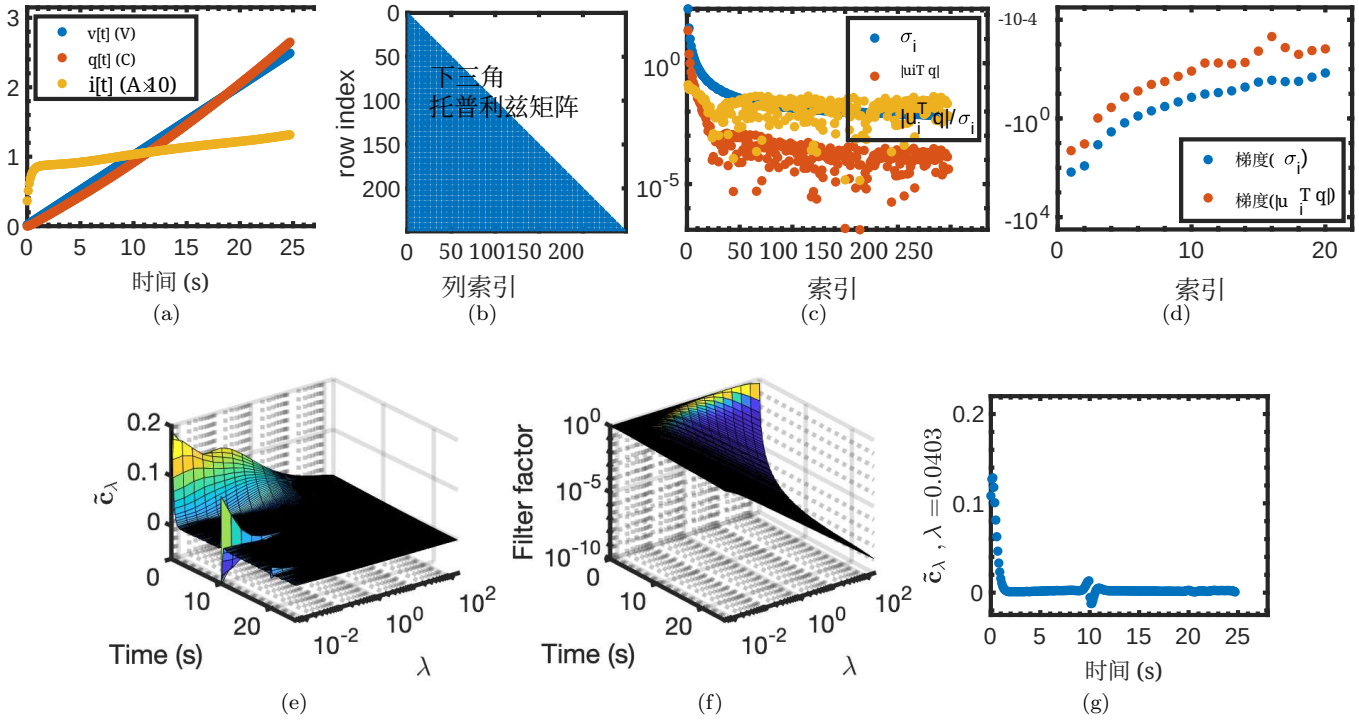


图 2. (a) Samxon 电化学双层电容器上的输入电压与累积电荷（由电流信号推导）时间序列；(b) 根据 (a) 中的电压时间序列数据构建的 248×248 下三角托普利兹矩阵 v 的稀疏模式；(c) 矩阵 v 的奇异值 σ_i 和奇异值分解分量 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathbf{q}|$ 和 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathbf{q}/\sigma_i|$ 随索引 i ($1\leqslant i\leqslant 248$) 变化的皮卡德图；(d) σ_i 和 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathbf{q}|$ 关于 $1\leqslant i\leqslant 20$ 的梯度图；(e) 不同 λ 值下的 Tikhnov 正则化电容函数 $\tilde{\mathrm{c}}_\lambda$；(f) 与之对应的滤波因子 $f_i=\sigma_i^2/(\sigma_i^2+\lambda^2)$，见公式 18。(g) $\tilde{\mathrm{c}}_\lambda$ 关于 $\lambda=0.0403$ 的 Tikhnov 正则化电容函数图

除了简单地将v的小奇异值设为零之外，另一种方法是逐步增加这些奇异值，使其对解估计值的贡献变小。这就是Tikhonov正则化方法，其给出的解估计值为[15,18]:

$$\tilde{\mathbf{c}}_\lambda=(\mathbf{v}^{\mathrm{T}}\mathbf{v}+\lambda^2\mathbf{I})^{-1}\mathbf{v}^{\mathrm{T}}\mathbf{q}=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\sigma_i^2}{\sigma_i^2+\lambda^2}\right)\frac{\mathbf{u}_i^{\mathrm{T}}\mathbf{q}}{\sigma_i}\mathbf{v}_i \quad (18)$$

即为该最小化问题的结果:

$$\min_{\mathbf{c}}\{||\mathbf{q}-\mathbf{v}\mathbf{c}||^2+\lambda^2||\mathbf{c}||^2\} \quad (19)$$

这里， λ 是一个用于权衡与真实解的接近程度和与噪声的距离的参数。显然，当$\lambda\to0$时，估计值 $\tilde{\mathrm{c}}_\lambda$ 趋近于该问题的朴素解；而当 $\lambda\to\infty$时， $\tilde{\mathrm{c}}_\lambda\to0$。在实际应用中， λ 受奇异值的最小值和最大值限制，即 σ_N 和 σ_1。当选择截断参数 k 和正则化参数 λ 使得 $\sigma_k\approx\lambda$[17]时，Tikhonov解与TSVD解相似。下文将采用Tikhonov正则化方法。

B. 实验

选取一台Samxon 电化学双层电容器（DRL系列，部件编号DRL105S0TF12RR，额定电压2.7 V，容量1.0 F）作为测试器件。使用配备电化学阻抗谱模块（EIS）的Biologic VSP-300 电化学工作站进行电学测量。仪器的控制电压为 ±10V，在60mV量程上的分辨率为1μV；其电流范围为500 mA至10 nA，分辨率为760 fA。电化学阻抗谱模块的频率范围为7 MHz（3%， 3°）至 10 μHz；3 MHz（1%， 1°）。

III. 结果与讨论

电化学电容器的实验分析通常基于其循环伏安响应进行，即电流或累积电荷随三角形电压输入的变化。在图 2(a)中，我们展示了器件对从 0 到 2.5 V、速率为 0.1 V s^{-1} 的单次线性电压斜坡输入的响应所产生的累积电荷（根据电流的时间积分计算，图中也显示了电流）。为便于计算，对数据点进行了降采样，仅保留每隔 0.1 s 采集的数据点，这些数据点.....

……在此，我们仅分析一个周期的一半（充电序列），但后续的放电斜坡也可进行同样的分析。初步观察可见，电荷与施加电压并非完全成正比[19]，，这表明电容不能简单地视为常数，而应隐含地视为时变函数。

从电荷和电压向量中提取电容函数的步骤如下。首先，在图 2(b)中，为了便于观察，我们展示了由电压时间序列数据构造的矩阵 v（式 3，大小为 248×248）的稀疏模式。非零元素以蓝色显示，零元素则以白色显示。如上所述，这是托普利兹矩阵的下三角矩阵，其各列是时间序列电压信号的移位版本。

其次，我们使用 SVD方法[20]分析电压矩阵。图 2(c)展示了矩阵 v 的奇异值 σ_i 以及 SVD 分量 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}|$ 和 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}/\sigma_i|$[21]。奇异值从 $\sigma_1 = 177.89$ 到 $\sigma_{248} = 0.0063$ 逐渐平滑衰减，cond(v) 为 $= 2.8246 \times 10^4$。右端项的奇异值分解系数的绝对值，即 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}|$，在 $1 \leqslant i \leqslant 20$ 范围内的初始衰减速度快于 σ_i（梯度绘于图 2(d)），这表明在这个相对狭窄的区域内，我们的问题满足离散皮卡条件[20,21]。然而，如果 σ_i 的衰减速度快于$|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}|$，那么即使测量值中只有很小的扰动，也应预期解会出现剧烈波动，并受噪声主导。我们还注意到，在 $i \leqslant 20$ 的相同区域内，项 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}/\sigma_i|$ 也在衰减，但速度慢于 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}|$。对于 $i > 20$，$|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}|$ 呈现出剧烈波动的行为，但总体趋势在接近测量噪声水平处趋于平缓；而项 $|u_i^{\mathrm{T}}\mathrm{q}/\sigma_i|$ 则先略有增加，随后在数值约为 10^{-3}–10^{-2} 处波动。

图 2(e)展示了针对不同 λ 值（式 18）的 $\tilde{\mathrm{c}}_\lambda$ Tikhonov 正则化解图，这些 λ 值在最低奇异值到最高奇异值之间按对数间隔取值（即从 0.0063 到 177.89）。相关滤波因子项 $f_i = \sigma_i^2/(\sigma_i^2 + \lambda^2)$ 见式 18，绘于图 2(f)；当 $\sigma_i \gg \lambda$时为 $f_i \to 1$，当 $\sigma_i \ll \lambda$时为 $f_i \to \sigma_i^2/\lambda^2$。电容函数的总体趋势呈现出随时间幂律衰减的特征：当 λ较小时，这一趋势十分明显；而当 λ较大时，$\tilde{\mathrm{c}}_\lambda$ 受到显著抑制，并趋近于零。最后，图 2(g)展示了特定 $\lambda = 0.0403$值下的正则化解。该 λ 值通过 L 曲线法获得（此处未显示）[20]，，在考虑到广义交叉验证准则等其他方法可能得到不同结果的情况下[22]，它似乎在解中的扰动误差与正则化误差之间提供了可接受的平衡。

与图3所示通过逐点简单地用电荷除以电压，或用电荷的微分变化除以电压的变化来计算电容相比，显然

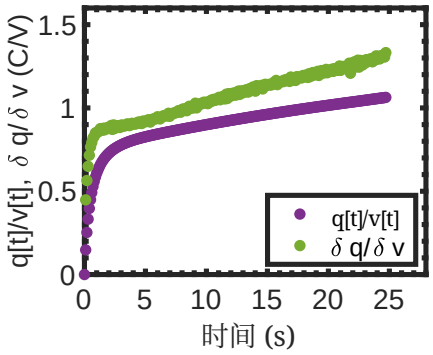


图3. 根据时域数据计算 Samxon 电化学双层电容器电容的曲线：(i) 电荷与电压之比；(ii) 微分电荷与微分电压之比

由此得到的两个电容函数存在差异[6–8]。为进一步探究这一点，我们测量了器件在 0 至 2.5 V 不同直流电压偏置下的频谱阻抗，采用幅值为 14.14 mV、频率范围为 10 mHz 至 100 kHz 的阶梯正弦激励。图4以阻抗实部与虚部的形式绘出了部分数据，表明施加直流偏置对该器件的影响很小。从约 1 Hz 到 10 mHz 的低频电容支路可以用如下定义的恒相位阻抗进行满意的拟合：

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} = \frac{V(s)}{s\,Q(s)} = \frac{1}{s^{\alpha}C_{\alpha}} \tag{20}$$

其中，α 是一个取值介于 0 和 1 之间的实系数，且 $s = j2\pi f$。例如，在直流偏置为 2.0 V 的情况下，使用复数非线性最小二乘数据拟合得到的拟合参数为 $C_{\alpha} = 0.999\,\mathrm{F\ s^{\alpha-1}}$ 和 $\alpha = 0.974$，其中 $\chi^2 = 0.068$。

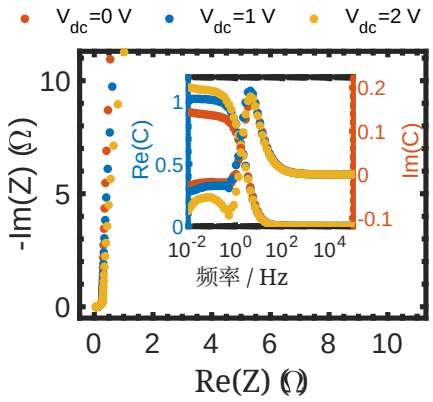


图4. Samxon 电化学双层电容器器件在不同电压直流偏置下，以阻抗实部与虚部的奈奎斯特形式绘制的频谱阻抗数据图；插图显示了由公式 21 给出的频域电容函数的实部和虚部图

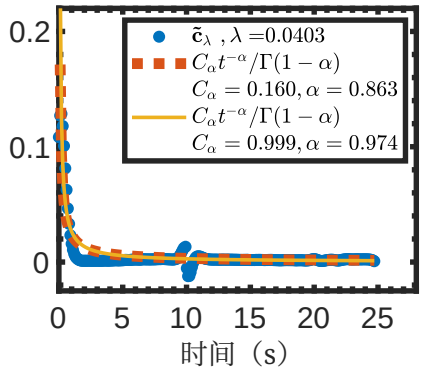


图5. 由 (i) 对时域电荷-电压数据的反卷积问题进行蒂霍诺夫正则化，以及对频域分数阶阻抗模型进行拉普拉斯逆变换，得到的时域电容函数图

直流偏置对这些模型参数的影响也相对较小。根据式 20，可通过电荷与电压之比计算出一个随频率变化、而非常数的电容函数：

$$C(s) = \frac{Q(s)}{V(s)} = C_\alpha s^{\alpha-1} \tag{21}$$

鉴于我们处理的是时域中的卷积运算。图4插图显示了三个不同直流偏置下，电容实部和虚部随频率变化的曲线。$C(s)$ 的拉普拉斯逆变换（定义为 $(2\pi i)^{-1}\int_{\gamma-j\infty}^{\gamma+j\infty} F(s)e^{st}ds$）所得到的相应时域电容是一种衰减幂律函数，即：

$$c(t) = \frac{C_\alpha t^{-a}}{\Gamma(1-\alpha)} \tag{22}$$

例如，这与图 2(e) 所示的经蒂霍诺夫正则化的解一致。在图5中，我们重新绘制了 $\tilde{c}_\lambda$ 及其 $\lambda = 0.0403$，并给出了拟合模型函数 $c(t)$（式 22），其参数为最佳拟合参数（$C_\alpha = 0.160\text{F s}^{\alpha-1}$、$\alpha = 0.863$，通过非线性最小二乘数据拟合得到），以及由阻抗谱分析得到的（$C_\alpha = 0.999\text{F s}^{\alpha-1}$、$\alpha = 0.974$）。需要注意的是，从时域和频域数据建模中提取的模型参数不一定相同。除了正则化过程的影响外，这也解释了图5所示时域电容函数之间的定量差异。

因此，图3所示通过电荷除以电压计算得到的时域电容与本文提出的反卷积方法（图5）得到的结果之间存在差异，是由于对定义的混淆[6]。在本研究中，我们假定，在频域内计算电容时所推荐的公式为 $Q(s) = C(s)V(s)$，因为它是阻抗定义的直接扩展。由此，电荷与电压之间的时域关系应为卷积 $q(t) = (c \circledast v)(t)$，而不是$q(t) = c(t)v(t)$。

最后需要指出的是，我们对同一器件在恒定充电电压下重复了上述图 2 所示的线性电压斜坡充电情形的分析。得到的结果与前述结果相当，此处不再展示，以避免重复。

IV. 结论

电容储能器件的电容函数无法直接测量，但可以根据输入和输出信号进行估算。本研究展示了如何处理电容与电压卷积这一不适定问题，该问题涉及在受噪声干扰的非理想电容器件上累积电荷。我们采用了Tikhonov正则化方法，并验证了由时域数据获得的正则化解与通过频率到时间变换从频域电容得到的解一致。后者依据阻抗的定义导出，即阻抗为频域电压与电流之比。

参考文献

[1]P. Simon、Y. Gogotsi 和 B. Dunn，“电池何时到头，超级电容器何时登场？”《科学》343，1210–1211（2014）。[2]Y. Shao、M. F. El-Kady、J. Sun、Y. Li、Q. Zhang、M. Zhu、H. Wang、B. Dunn 和 R. B. Kaner，“非对称超级电容器的设计与机理”，《化学评论》118，9233–9280（2018）。[3]Q. Yang、X. Jia、X. Li、Q. Yang、T. Zhang、X. Huang、Q. Zheng、C. Li 和 J. Shao，“通过数学建模理解块体多孔电极中的电容性电荷”，《物理评论应用》17，044045（2022）。[4]Z. Kerner 和 T. Pajkossy，“粗糙电极电容色散的起源”，《电化学学报》46，207–211（2000）。[5]A. Allagui、H. Alnaqbi、A. S. Elwakil、Z. Said、A. Hachicha、C. Wang 和 M. A. Abdelkareem，“具有可调低频阻抗相位角和储能能力的分数阶双电层电容器”，《应用物理快报》116，013902（2020）。[6]A. Allagui、A. S. Elwakil 和 H. Eleuch，“阐明电化学储能器件电容计算中的一个常见误区”，《物理化学杂志 C》125，9591–9592（2021）。[7]A. Allagui 和 M. E. Fouda，“重构双电层电容器电容的逆问题”，《电化学学报》，138848（2021）。[8]A. Allagui、A. S. Elwakil 和 M. E. Fouda，“电容的时域与频域定义再探”，《IEEE电子器件汇刊》68（2021）。[9]A. Allagui、A. S. Elwakil 和 C. Wang，“电容器件中电压到电荷及电荷到电压的时域与频域映射”，《IEEE电路与系统汇刊 II：简报》（2022）。[10]D. Jeltsema，“关于‘时变电容下居里-冯·施威德勒定律及分数阶电容器的起源’的进一步评论”[《电源杂志》532（2022）231309],”，《电源杂志》558，232600（2023）。

[11]M. D. Ortigueira、V. Martynyuk、V. Kosenkov 和 A. G. Batista，“电容器理论新论”，Fractal and Fractional 7，86（2023）。[12]R. M. Gray *et al.*，“托普利兹矩阵与循环矩阵：综述”，Foundations and Trends in Communications and Information Theory 2，155–239（2006）。[13]J. L. Mueller 和 S. Siltanen，*Linear and nonlinear inverse problems with practical applications* 2012（SIAM，）。

[14]B. W. Rust 和 D. P. O’Leary，“用于选择病态问题正则化参数的残差周期图”，Inverse Problems 24，034005（2008）。[15]P. C. Hansen，“利用托普利兹矩阵进行反卷积与正则化”，Numerical Algorithms 29，323–378（2002）。[16]R. C. Aster、B. Borchers 和 C. H. Thurber，*Parameter estimation and inverse problems* 2018（爱思唯尔，）。

[17]P. C. Hansen，*Discrete inverse problems: insight and algorithms* (SIAM，2010)。[18]G. H. Golub、P. C. Hansen 和 D. P. O’Leary，“Tikhonov 正则化与总体最小二乘”，SIAM journal on matrix analysis and applications 21，185–194（1999）。[19]M. E. Fouda、A. Allagui、A. S. Elwakil、S. Das、C. Psychalinos 和 A. G. Radwan，“常相位元件中的非线性电荷-电压关系”，AEU Int. J. Electron. Commun. 117（2020）。[20]P. C. Hansen，“MATLAB 7.3 的 Regularization Tools 4.0 版”，Numerical algorithms 46，189–194（2007）。[21]P. C. Hansen，“离散病态问题的离散皮卡条件”，BIT Numerical Mathematics 30，658–672（1990）。[22]E. Jacquelin、A. Bennani 和 P. Hamelin，“力重构：反卷积问题的分析与正则化”，Journal of sound and vibration 265，81–107（2003）。