

基于红薯基活性炭的超级电容器充放电模型

丁翔宇, 潘红燕*

合肥市第八中学, 安徽 合肥
Email: *76376025@qq.com

收稿日期: 2021年7月25日; 录用日期: 2021年8月9日; 发布日期: 2021年8月25日

摘要

恒电流充放电性能测试在超级电容器比电容量、能量密度、功率密度、和库伦效率等性能研究中具有非常重要的意义。本文提出一种新的恒流充放电模型, 该模型对超级电容器恒流充放电过程中的电压响应进行建模, 利用实验数据和非线性优化方法提出了一组经验性公式, 据此研究了超级电容器的充放电过程。所提出的方法经过与制备的红薯基超级电容器给出的实验数据进行了验证, 结果显示模型与实验数据具有良好的 consistency。

关键词

红薯, 活性炭, 超级电容器, 电化学性能, 建模, 恒电流充放电

Charging and Discharging Model of Supercapacitor Based on Activated Carbon Derived from Sweet Potato

Xiangyu Ding, Hongyan Pan*

Hefei No. 8 High School, Hefei Anhui
Email: *76376025@qq.com

Received: Jul. 25th, 2021; accepted: Aug. 9th, 2021; published: Aug. 25th, 2021

Abstract

Constant current charge/discharge performance test is of great significance in the study of specific capacity, energy density, power density and coulomb efficiency of supercapacitors. In this paper, a new constant current charging and discharging model is proposed, which is used to model the

*通讯作者。

voltage response of supercapacitor during constant current charging and discharging. Based on the experimental data and nonlinear optimization method, a group of empirical formulas are proposed to study the charging and discharging process of supercapacitor. The proposed method is verified by the experimental data of the activated carbon derived from sweet potato, and the results show that the model is in good agreement with the experimental data.

Keywords

Sweet Potato, Activated Carbon, Supercapacitor, Electrochemical Performance, Modeling, Constant Current Charging and Discharging

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 概述

超级电容器作为一种新型储能器件因为具备优异的电化学特性如功率输出高、充电速度快、充放电循环寿命长等而日益成为大家研究的热点, 它可以与传统的化学电池一起作为混合储能系统, 也可以单独用于电动或混动汽车、移动储能器件等储能系统[1] [2] [3] [4]。随着超级电容器制造技术的不断进步、制造成本持续下降以及控制技术的逐渐成熟, 其应用领域将会越来越广泛。因此, 如何优化使用超级电容器, 结合实际应用场合特点对其进行合理的充放电控制以及电路的设计是未来研究的重点。商用超级电容器在使用过程中经常需要安全稳定的工作状态, 而其在充放电过程中的电化学性能容易受充放电电流、充放电循环次数、温度、电极材料等因素的影响。因此, 恒电流充放电性能研究在超级电容器比电容量、能量密度、功率密度、和库伦效率等性能研究中具有非常重要的意义。而通过建立数学模型, 能够精确模拟超级电容器实际充放电特性, 同时具有较高实用价值的数学模型, 对超级电容器储能系统的合理使用、充放电性能优化以及系统仿真也具有非常重要的研究意义。

当前, 超级电容器充放电模型主要是等效电路模型[5] [6] [7]。等效电路模型用相对简单的模拟电路元件例如电容、电阻、电感等来模拟超级电容器的实际工作特性。因为等效电路模型没有较高的复杂度, 并且各支路都能够代表一定的物理意义, 所以在模拟超级电容器充放电特性方面具有非常广泛的应用。但是这种简化的模型没有考虑到超级电容器充放电动态特性对模型中参数的影响, 从而会导致数据误差较大。超级电容器在充放电过程中会存在一定的极化电容和漏电容, 这可能会导致其储能损失或者电压下降等问题, 所以全面细致地理解超级电容器恒电流充放电动态特性, 研究一个能够准确预测超级电容器端电压以及能够反映其实际工作特性的数学模型具有非常重要的应用价值。本文首先利用红薯粉制备活性炭电极, 在食品材料中, 红薯是中国的主食之一, 每年的产量都很大, 且很少见到红薯制备活性炭的报道, 因此本文选取红薯粉为原料制备活性炭材料, 既有着广泛的原材料来源, 又有利于废弃食品的再利用。基于该活性炭电极实验测量的恒电流充放电数据, 我们提出一种新的超级电容器充放电模型, 其无需考虑赝电容、极化电容和漏电容等对充放电性能的影响, 只需对其实际充电和放电时域进行数据建模, 即可用来模拟超级电容器充放电动过程中端电压随时间的变化, 据此可以进一步计算其比电容量、能量密度、功率密度、和库伦效率等性能, 该模型能够精确模拟恒电流充放电过程中端电压随时间的变化, 具有很强的实用性。

2. 红薯基活性炭电极的制备及其充放电性能测试

2.1. 实验试剂与仪器

红薯粉(璞匠食材), 氢氧化钾(85%, 天津市富起化工有限公司), 导电炭黑(99%, 美国 CABOT), PTFE 乳液(60%, 日本大金), 盐酸(60%, 天津富宇精细化工有限公司), 泡沫镍; 电化学工作站(CHI660E 上海辰华仪器有限公司), 干燥箱(上海博迅实业有限公司), 管式炉(合肥科晶材料技术有限公司 OTF-1200X), 压片机(上海博迅实业有限公司)。

2.2. 活性炭材料及其电极制备

将红薯粉放入坩埚, 在管式炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 500°C , 恒温 1 小时后自然降温至室温。将上述碳化好的红薯粉样品和氢氧化钾以 1:3 的质量比混合, 并研磨均匀。再将研磨好的混合物放入坩埚, 在管式炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 800°C , 恒温 1 小时后自然降温至室温。将烧结后的固体取出加入稀盐酸使其 pH 值为 7, 然后过滤并清洗。最后放入干燥箱中 80°C 干燥 12 小时获得红薯基活性炭。将制备好的活性炭、导电炭黑以及 PTFE 以 8:1:1 的质量比均匀混合后, 涂覆在泡沫镍上, 然后放入干燥箱中 80°C 干燥 12 小时, 取出后以 10 kPa 的压力压片成型, 获得红薯基活性炭电极。

2.3. 恒流充放电性能测试

本实验通过三电极系统对红薯基活性炭电极进行电化学性能测量。三电极包括铂片对电极、红薯基活性炭制备的工作电极和饱和甘汞的参比电极。把以上三电极放入 6 mol/L 的 KOH 水系电解质溶液中, 进行恒流充放电性能测试。恒流充放电测试过程中电压被设置在 0 V~1.1 V 范围内, 充放电电流密度分别取 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g 以及 20 A/g, 最后使用 Matlab 软件对实验测量的数据进行建模。

图 1 为测量所得的不同电流密度下红薯基活性炭电极的恒流充放电曲线, 由图可见充放电曲线都成近似对称的三角形分布, 说明各电流密度条件下电极都具有良好的可逆性。在充电曲线末端较规则的三角形都一定程度向内弯曲, 特别是小电流充放电条件更为明显, 这可能是因为红薯粉活化过程中生成了一些活性基团, 它们在充放电过程中形成了赝电容。而在电流密度较小且充电电压较高时电极片产生了较大的极化电容和漏电容。根据如下公式可以计算电极片比电容:

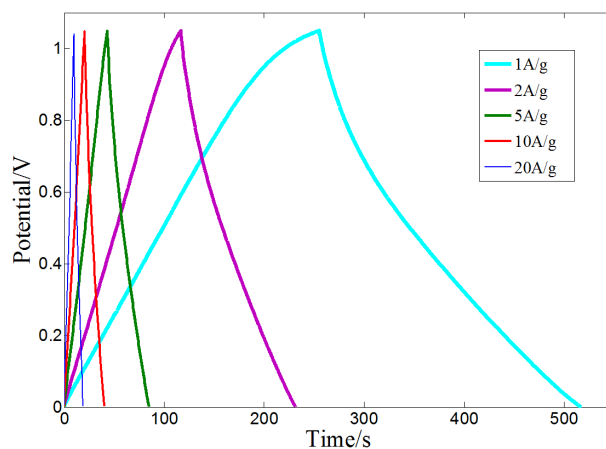


Figure 1. The galvanostatic charge-discharge curves of sweet potato based activated carbon

图 1. 红薯基活性炭恒流充放电曲线

$$C = \frac{\int_{t_2}^{t_1} i(t) dt}{m\Delta V} \quad (1)$$

其中 $i(t)$ 代表充电电流(A)、 t 指充电时长(s); m 指红薯基活性炭材料的质量(mg); ΔV 指充电过程中的工作电势变化(V)。在电流密度为 1 A/g 时红薯基超级电容器的比电容可达 243 F/g。

3. 数学建模

文献[8]提出了一种新型超级电容器数学模型, 能够较为精确地模拟超级电容器的充电和自放电行为, 但是该模型没有模拟电容器的恒流放电行为, 且对设定充电时间的模拟仍有欠缺。因此为了能够准确描述超级电容器的非线性充放电过程, 我们提出一种新的恒电流充放电模型, 该模型包括独立的充电和放电模型:

$$V_{ch}(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_n t^n + f(t) \quad (2)$$

$$V_{dis}(t) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \dots + b_n t^n + g(t) \quad (3)$$

这里, V_{ch} 为充电电压、 V_{dis} 为放电电压、 t 为充电时间, $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ 和 $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ 为模型待定系数, $f(t)$ 和 $g(t)$ 分别为充放电模型的非线性修正项, 由不同电流密度条件下的充放电参数决定。定义充电率:

$$C_I = C/I \quad (4)$$

这里 I 为电流密度、 C 为比电容。那么不同充电电流条件下超级电容器端电压由 0 到设定电压值所需的时间:

$$t_{ch} = \lambda^p t_0 \quad (5)$$

这里 λ 为充电率与参考充放电条件下充电率的比值、 p 为待定系数、 t_0 为参考充电电流对应的充电时间; 而不同放电电流条件下超级电容器端电压由设定电压值到 0 所需的时间:

$$t_{dis} = \lambda^q t_0 \quad (6)$$

这里 q 为待定系数。尽管该模型为完全的数学建模, 但仍然包含了多分支等效电路模型思想。

4. 模型参数辨识

当应用该模型处理实际充放电行为时, 通常采取如下步骤。

步骤一: 实验测量具体某一电流密度条件下的充放电参数, 分别获得充电条件下和放电条件下的 t_1, t_2, \dots, t_n 和 V_1, V_2, \dots, V_n ;

步骤二: 选择某一电流密度条件下的充放电曲线作为参考对象, 通过应用 matlab 拟合软件 cftool, 分别拟合该参考对象测量所得的充放电条件下所得的 t_1, t_2, \dots, t_n 和 V_1, V_2, \dots, V_n , 从而得到 $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ 和 $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ 各系数的值;

步骤三: 计算该电流密度条件下充电率以及待模拟电极片的充电率, 并计算出电容率比值 λ ;

步骤四: 选择合适的 p 、 q 值以及非线性修正项, 得到模拟充电时间 t_{ch} 、放电时间 t_{dis} 以及充放电电压值;

步骤五: 根据上一步得到的模拟 t_1, t_2, \dots, t_n 和 V_1, V_2, \dots, V_n 作出充放电曲线。

5. 模型应用

我们选取图 1 所示的红薯基活性炭电极所获得的充放电曲线为模拟对象, 选取 $I = 5$ A/g 所得的实验曲线为参考模拟充放电曲线, 按照第 3 部分给出的步骤进行模拟, 所得的模拟曲线如图 2 所示。在模拟

过程中, 我们选取 5 阶恒流充电模型, 即(2)和(3)式中的 $n=5$, 通过拟合程序 cftool 得到的 $a_0, a_1, a_2, \dots, a_5$ 和 $b_0, b_1, b_2, \dots, b_5$ 各系数的值分别为 0.01505、0.02137、 2.465×10^{-4} 、 -1.683×10^{-5} 、 5.942×10^{-7} 、 -7.045×10^{-9} 和 20.28、-1.314、0.03624、 -5.098×10^{-4} 、 3.592×10^{-6} 、 1.01×10^{-8} 。为了评估模拟过程中的模拟性能和预测性能, 采用残差平方和 SSE 和均方根误差 RMSE 来衡量, SSE 和 RMSE 分别为充电曲线拟合的 0.1536% 和 0.1899% 和放电曲线拟合的 0.1422% 和 0.08308%, 可见采用五阶拟合的充放电曲线都具有较小的误差。模拟过程中的(5)式和(6)式中的 p 、 q 的值都选为 1, 充放电过程中的非线性修正项分别取 $f(t) = \lambda^{\frac{t+2}{5}} (-0.001246 + 0.004252t + 2.646 \times 10^{-4}t^2 - 8.557 \times 10^{-6}t^3)$ 、 $g(t) = 0$ 。由图可见根据我们数学模型模拟所得的曲线与实验观测曲线有着较好的吻合。

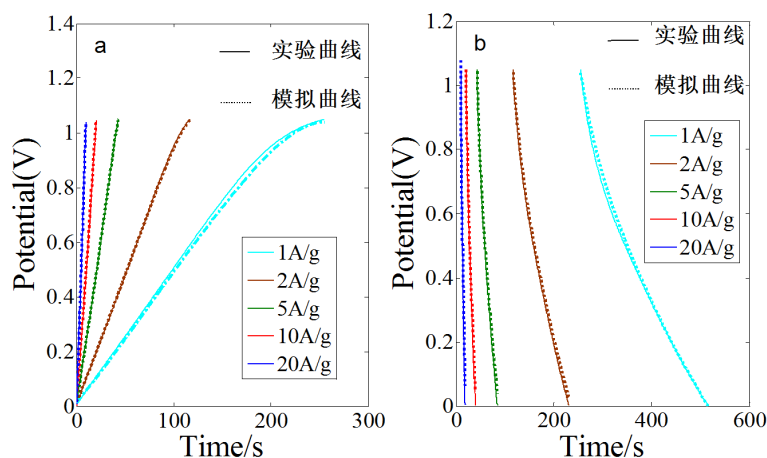


Figure 2. Simulated charging (left) and discharging (right) curves of sweet potato based activated carbon

图 2. 模拟所得超级电容器充电(左图)和放电(右图)曲线

6. 结论

本文首先红薯粉作为生物质材料, 以氢氧化钾为活化剂制备了红薯基活性炭电极, 在三电极体系 6 mol/L KOH 电解液中测量其恒流充放电曲线。以此为参考对象建立超级电容器充放电模型, 然后对其恒定电流充放电特性进行模拟, 结果表明该模型能够精确描述恒流充放电过程中电压随时间的变化, 总体来说具有较强的实用性。本文所提出的恒流充放电模型, 能够描述超级电容器非线性特性, 并证明了一种快速的参数计算方法。该模型计算简单, 精度较高, 因此具有很高的应用价值, 在未来的很多领域都能有很广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 范壮军. 超级电容器概述[J]. 物理化学学报, 2020, 36(2): 1907017-1907018.
- [2] 刘春娜. 超级电容器应用展望[J]. 电源技术, 2010, 34(9): 979-980.
- [3] Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., *et al.* (2009) Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science*, **19**, 291-312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>
- [4] Kotz, R. and Carlen, M. (2000) Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochim Acta*, **45**, 2483-2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
- [5] Spyker, R.L. and Nelms, R.M. (2000) Classical Equivalent Circuit Parameters for a Double-Layer Capacitor. *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, **36**, 829-836. <https://doi.org/10.1109/7.869502>
- [6] Zubieta, L. and Bonert, R. (2000) Characterization of Double-Layer Capacitors for Power Electronics Applications.

IEEE Transactions on Industry Applications, **36**, 199-205. <https://doi.org/10.1109/28.821816>

- [7] Bohlen, O., Kowal, J. and Sauer, D. (2007) Ageing Behaviour of Electrochemical Double Layer Capacitors: Part I. Experimental Study and Ageing Model. *Journal of Power Sources*, **172**, 468-475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.021>
- [8] Saha, P., Dey, S. and Khanra, M. (2017) Modelling of Charge and Selfdischarge Responses of Supercapacitors. 2017 *IEEE 60th International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS)*, Boston, 6-9 August 2017, 225-228. <https://doi.org/10.1109/MWSCAS.2017.8052901>