

基于红薯基活性炭的电化学性能研究 以及充放电特性模拟

姜鹏宇¹, 潘红燕^{2*}

¹合肥安生托马斯学校, 安徽 合肥

²合肥市第八中学, 安徽 合肥

Email: *76376025@qq.com

收稿日期: 2021年6月2日; 录用日期: 2021年7月5日; 发布日期: 2021年7月12日

摘要

基于红薯基制备活性炭, 组装成超级电容器并借助电化学工作站对其电化学性能进行了测试, 结果表明红薯基超级电容器的比电容可达237F/g。通过改进的高阶RC电路超级电容器模型, 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。

关键词

红薯基, 活性炭, 超级电容器, 电化学性能, 建模

Electrochemical Performance and Charging/Discharging Simulation of Activated Carbon Derived from Sweet Potato

Pengyu Jiang¹, Hongyan Pan^{2*}

¹Hefei Thomas School, Hefei Anhui

²Hefei No. 8 Senior High School, Hefei Anhui

Email: *76376025@qq.com

Received: Jun. 2nd, 2021; accepted: Jul. 5th, 2021; published: Jul. 12th, 2021

Abstract

Based on the activated carbon prepared from sweet potato, the supercapacitor was assembled

*通讯作者。

and its electrochemical performance was tested by electrochemical workstation. The results show that the specific capacitance of the supercapacitor can reach 237F/g. By improving the supercapacitor model of high-order RC circuit, the constant current charging and discharging characteristics are simulated. The results show that the model can accurately describe the change of voltage with time in the process of constant current charging and discharging, and has strong practicability in general.

Keywords

Sweet Potato, Activated Carbon, Supercapacitor, Electrochemical Performance, Modeling

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

随着社会和经济的不断发展, 由于传统化石能源的不断消耗以及环境污染的不断恶化以及人口上升和经济增长带来的巨大能源需求, 寻找绿色以及低耗能的新型储能系统便成为当代社会发展趋势。超级电容器, 即通过电解质和电极之间形成的双层界面来存储能量的新型元器件, 具有储能量大、充放电循环寿命长、清洁环保以及功率高等优点, 极大满足了现代社会的需求[1] [2]。超级电容器作为一种新型储能器件, 它的电极材料、制作工艺、结构特征、电化学性能特征以及控制方法与传统储能系统有着较大的不同, 因此有必要对不同材质活性炭的电化学性能进行研究。活性炭主要原料几乎包括所有富含碳的有机材料, 如煤、木材、果壳、椰壳、核桃壳、杏壳、枣壳等。这些含碳材料在活化炉中, 在高温和一定压力下通过热解作用就可以转换成活性炭。由于当前对绿色环保要求的提高, 研究人员将目光对准了各种生物质材料。生物质材料在炭化过程中, 非碳元素的分解和逸出会形成多级孔洞结构, 因此具有一定的孔隙度和比表面积, 从而具有极佳的电化学性能。生物质活性炭的这些基本性质使得其应用于超级电容器时具有良好的吸附性能、催化性能和抗生物分解能力, 因而在农业、能源、环境等领域有着广泛的应用前景[3]。此外, 许多研究也关注了食品以及废弃食品制备的低成本生物质活性炭材料。在食品材料中, 红薯是中国的主食之一, 产量较大, 有着广泛的原材料来源。红薯含有丰富的纤维素, 是制备活性炭的优良材料, 但新鲜的红薯保存较为困难, 容易发霉腐烂, 因此红薯很大一部分都加工成为红薯粉。目前有关红薯制备活性炭的研究较少, 因此本文选取红薯粉作为研究对象用以制备活性炭。

当前, 超级电容器模型主要包括等效电路模型[4] [5] [6], 电化学特性模型[7], 智能模型[8] [9]等。等效电路模型以相对简单的模拟电路元件, 例如电容, 电阻等, 来模拟电容器工作特性。因为等效电路模型复杂度不高, 而且也可以代表一定的物理意义, 所以在模拟超级电容器自放电方面也是非常广泛。但是这种简化的模型会忽略超级电容器充放电动态特性对模型中参数的影响, 从而容易导致较大的数据误差。而电化学特性模型的数学表达却过于复杂, 且得出的电容计算结果是静态值, 不符合超级电容器的动态特征, 因此只能应用于理论计算中使用。相似地, 智能模型只是将超级电容器当作一个黑箱, 不能直观表达其物理意义, 因此也很少将其实际利用。由于超级电容器在充放电过程中存在极化电容和漏电容, 这可能会导致能量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充放电动态特性和研究一个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模型是非常重要的。因此本文基于所制备的红薯基活性炭电极的实验测量数据, 提出一种改进的高阶 RC 等效电路模型, 其无需考虑膜电

容、极化电容和漏电容等对充放电过程的影响, 只需对其实际时域进行数据建模, 即可用来模拟超级电容器充放电动态特性, 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, 具有较强的实用性。

2. 实验

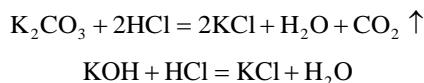
2.1. 红薯基活性炭的制备

2.1.1. 实验试剂及仪器

红薯粉(璞匠食材), 氢氧化钾(天津市富起化工有限公司), 炭黑(美国 CABOT), PTFE 乳液(日本大金), 60% 盐酸(天津富宇精细化工有限公司), 乙醇; 电子天平, 玛瑙研钵, 坩埚, 超声清洗机, 干燥箱(上海博迅实业有限公司), 压片机(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), 电化学工作站(CHI660E 上海辰华仪器有限公司)。

2.1.2. 活性炭制备

将生物质(即红薯粉)放入管式炉中先通 35 min 氮气排尽管式炉内可能发生反应的空气, 再以 5°C/min 的速率升温至 500°C, 烧结碳化 1 h 后自然冷却降至室温。将碳化后的红薯粉与氢氧化钾以质量比 1:3 的比例混合, 并用研钵研磨均匀成灰黑色粉末放入坩埚。在管式炉中将该混合物进行烧结, 管式炉以 5°C/min 的速率升温至 800°C 后持续加热 1 h 后自然冷却至室温。向坩埚中加水, 让烧结后的固体溶解于水中, 倒入烧杯; 向烧杯中加入 0.5 mol/L 的稀盐酸清洗烧结后多余的 KOH 以及 K₂CO₃, 不断向其中加入稀盐酸, 直至溶液 pH 值趋近于 7, 反应方程式



再将混合液放入超声清洗机中震荡, 使其均匀分布。用滤纸过滤掉不需要的混合液(KCl 溶液和 HCl 溶液), 使其流入烧杯, 留下黑色沉淀于滤纸中, 即实验所需的活性炭, 用去离子水进行多次清洗。将过滤出的沉淀放入 80°C 的干燥箱加热 12 h, 结束后取出即可获得红薯基活性炭。

2.1.3. 红薯基超级电容器电极的制备

取多片泡沫镍, 长约为两厘米, 宽约 1 厘米, 分别用电子天平测量其质量并编号。将 60% 的粘结剂稀释成 5% 后, 称量制备好的活性炭的质量, 并取适量炭黑和粘结剂, 按质量比 8:1:1 进行混合研磨均匀, 然后涂覆在准备好的泡沫镍上, 在 80 摄氏度的环境下干燥 10 小时, 再将干燥后的泡沫镍在 10kPa 的压强下压片成型。

2.2. 电化学性能测试

本实验对制成的红薯基活性炭电极通过三电极系统进行电化学性能测量, 包括由铂片制作的对电极, 活性炭制备的工作电极, 以及饱和甘汞的参比电极。以上三电极放入 6 mol/L 的 KOH 水系电解液中, 分别进行恒流充放电, 循环伏安, 电化学阻抗三种性能测试。恒流充放电曲线(GCD)在 0 V~1.1 V 的电压范围内, 充放电电流分别取 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g 以及 20 A/g。循环伏安曲线(CV)在 0 V~1.1 V 的电压范围内, 扫描速率分别为 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 40 mV/s 以及 60 mV/s。最后使用 Matlab 软件对实验数据进行建模。

3. 结果与分析

3.1. 恒流充放电

图 1 为不同电流密度下红薯基活性炭电极的恒流充放电曲线, 可见充放电曲线都成近似三角形的对

称分布, 说明都具有良好的可逆性。在充电曲线末端较规则的三角形都有一定程度的向内弯曲, 这可能是由于红薯粉活化过程中生成了一些活性基团, 这些基团在充放电过程中形成了赝电容, 以及在充电电压较高时出现了较大的极化电容和漏电容。活性炭电极都存在内阻 R_{ESR} , 由于内阻均压效应, 内阻的存在会使得电极材料在放电瞬间出现 $\Delta V = IR_{ESR}$ 的电压下降, 所以放电初期曲线会向外弯曲。根据如下公式计算比电容:

$$R_{ESR} = \Delta V / I \quad (1)$$

其中 $i(t)$ 代表充放电电流(A); t 指放电时长(s); m 指红薯基活性炭料的质量(mg); ΔV 指充放电过程中的工作电势变化(V)。通过此公式分别计算在 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g 以及 20 A/g 电流密度下的比电容, 如图 2 所示, 可见当电流密度增大时, 充放电时间变短, 活性炭利用率变低, 比电容减少, 且降低速率变小。在电流密度为 1 A/g 时红薯基超级电容器的比电容可达 237 F/g。

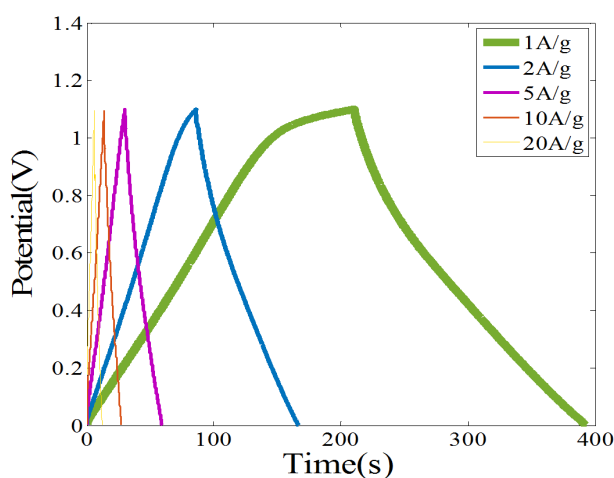


Figure 1. Constant current charging/discharging curve of activated carbon derived from sweet potato

图 1. 红薯基活性炭恒流充放电曲线

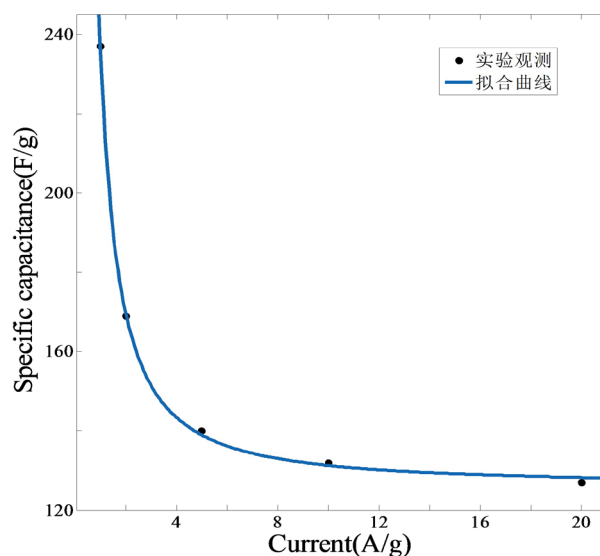


Figure 2. Specific capacitance versus current density

图 2. 比电容随电流密度变化曲线

3.2. 循环伏安性能

循环伏安法是通过三电极系统进行线性三角波电压循环扫描, 跟踪电流随时间的变化情况, 可以直观观测充放电过程中活性炭电极的电化学行为, 可以分析电极在工作电压范围内的电容行为。理想双电层电容器的循环伏安曲线应为矩形, 但是由于超级电容器具有一定的内阻, 这相当于静电电容混联了电阻, 因此在实际测量过程中, 当超级电容器两端加上线性变化的电压信号时, 电路中电流不会像静电电容那样立刻变化到恒定电流 i , 而是会经过一定时间。因此循环伏安曲线中会出现一段具有一定弧度的曲线, 而不是标准的矩形。

图 3 为所制备的红薯基活性炭电极在 KOH 电解液中的循环伏安曲线。可见, 在电位窗口范围内, 各曲线均没有出现较为明显的氧化还原峰, 即表明该电极的电容主要由双电层提供。从图 3 也可以看出随着扫描速率的增大, 循环伏安曲线的面积逐渐增大, 在设定最大扫描速率条件下曲线仍然呈现较好的矩形。可见, 红薯基活性炭电极对扫描电压的变化响应较好, 电极的内阻很小, 可以适应大电流充放电, 并具有良好的功率特性。

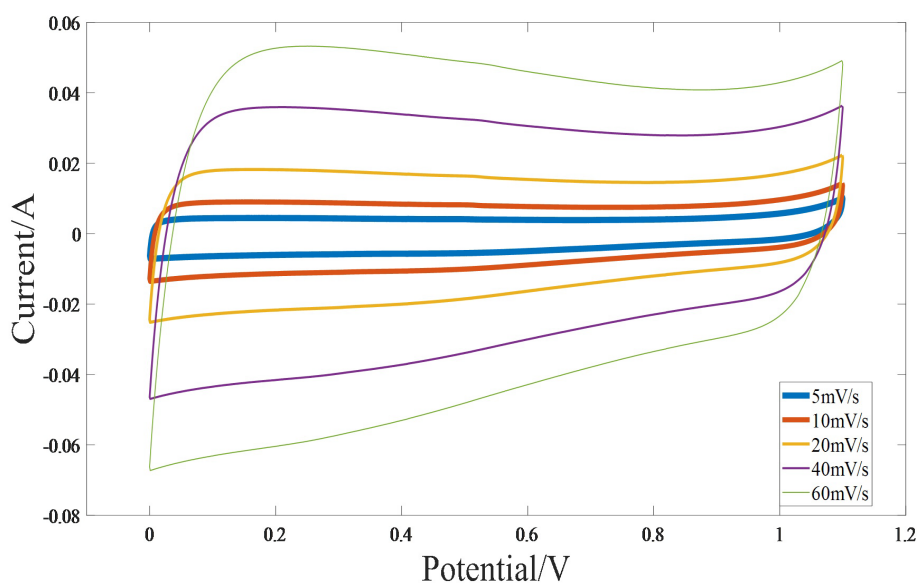


Figure 3. CV diagram of activated carbon derived from sweet potato

图 3. 红薯基活性炭的循环伏安特性曲线

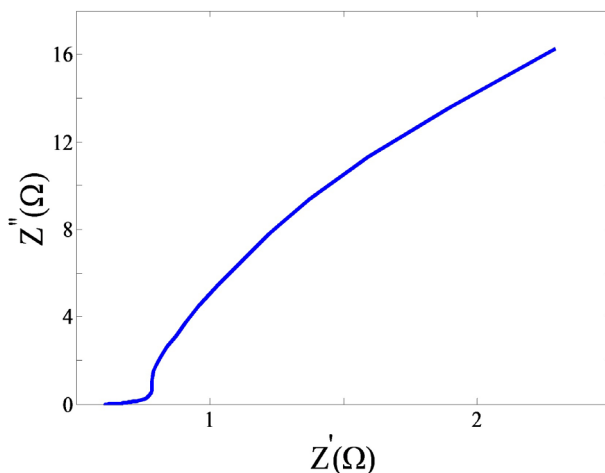


Figure 4. AC impedance curve of activated carbon derived from sweet potato (100 kHz~10 mHz)

图 4. 红薯基活性炭电极的交流阻抗曲线(100 kHz~10 mHz)

3.3. 交流阻抗性能

交流阻抗法是一种以小幅值正弦波电位为扰动信号的电测量方法, 通过在很宽的频率范围内测量电极阻抗来研究其反应动力学、界面结构、内阻组成等。图 4 为所制备活性炭在 100 kHz~10 mHz 频率范围内、KOH 电解液中的交流阻抗曲线图, 其由高频区的圆弧和低频区直线两部分组成, 两部分由一段斜线连接。阻抗谱在实轴上的截距一般认为是物质由溶液本体传递到电极表面的电阻, 而延长斜线与实轴的交点是物质在电极内部的传递电阻。低频区的直线反应了电极的电容性能, 其越接近垂线则电容性能越好。从图中可见, 在 KOH 电解液中红薯基活性炭电极的内阻较小, 但是低频区直线部分较大程度偏离直线, 说明该电解液中电极的电容性能不是很好。

4. 超级电容器充放电模型

4.1. 等效电路模型

为了能够很好地描述超级电容器的非线性充放电过程, 我们提出一种改进的等效电路模型, 如图 5 所示, 等效电路由等效内阻和多阶电容支路 $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$ 构成。各阶支路电容分别由相应的支路电压决定, 即, $C_0 = k_0 V^0, C_1 = k_1 V^1, C_2 = k_2 V^2, \dots, C_n = k_n V^n$ 。那么, 等效电路的总电容

$$C = \sum_{i=0}^n k_i V^i \quad (2)$$

当只考虑零阶和一阶支路时, 模型即为文献[10]中的等效电路。当支路处于恒流充电时, 可有如下关系式

$$I = C \frac{dV}{dt} = \sum_{i=0}^n k_i V^i \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

通过分离变量积分法可以得到 t 关于 V 的函数表达式

$$t = \frac{1}{I} \sum_{i=0}^n \frac{1}{i+1} k_i V^{i+1} \quad (4)$$

理论上, 支路阶数越高越能模拟超级电容器实际充放电过程, 把图 1 测量的 (t, V) 值带入(4)式求出 k_i 值就可以精确模拟整个充电过程。

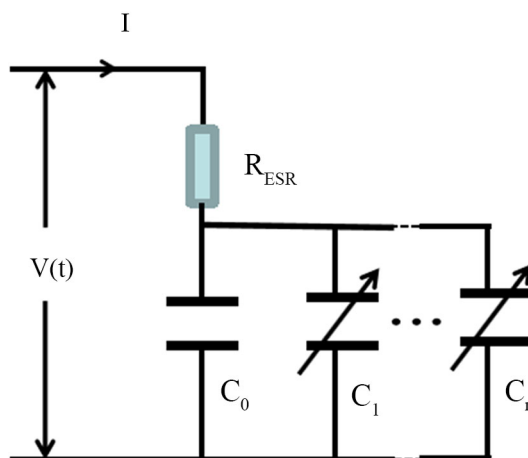


Figure 5. Equivalent circuit model of charging/discharging of supercapacitor

图 5. 超级电容器充放电等效电路模型

4.2. 充放电模拟

在实际应用过程中, 由于实验测量(t, V)点数以及计算机计算能力的限制, 往往只能选取有限参考点, 因此模拟结果与实验测量曲线也略有偏差。本文在模拟过程中选取 8 阶电容支路, 模拟对象为红薯基活性炭电极在电流密度为 1 A/g 时的充放电过程, 所选取的 8 组(t, V)值均匀分布在充电和放电曲线中, 通过应用 MATLAB 软件编程求解(4)式, 可得模拟曲线如图 6 所示。图中活性炭电极由充电转换为放电瞬间出现了一定大小的电压降落, 这是由于电极等效内阻的均压效应, 其值可由下式给出

$$R_{ESR} = \Delta V / I \quad (5)$$

这里 ΔV 为电极由充电转换为放电瞬间的电压降落, 在模拟过程中可以直接由公式(5)给出。可见模拟曲线与实验测量曲线有着较好的吻合, 当需要更高模拟精度时, 可以提高本文模型的电容器支路的阶数。

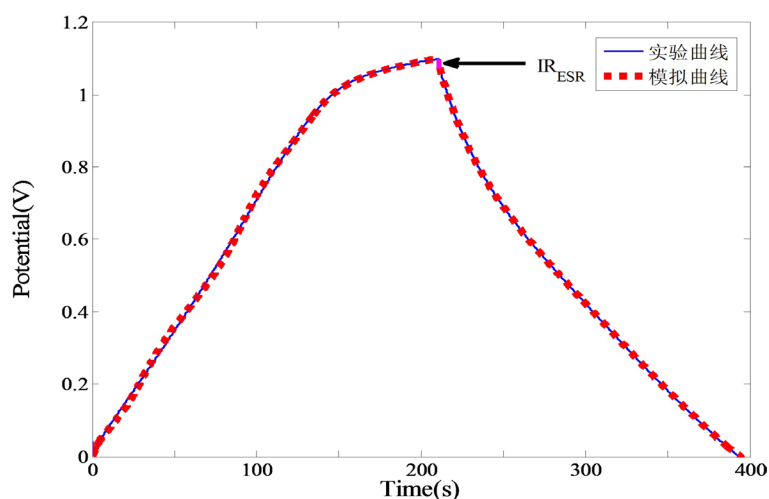


Figure 6. Simulation of supercapacitor charging and discharging

图 6. 超级电容器充放电模拟

5. 结论

本文首先以绿色环保且原料充足的红薯粉作为生物质材料, 以氢氧化钾为活化剂研究了红薯基活性炭电极的制备过程以及电化学性能。经过实验、测量和计算, 红薯基活性炭在三电极体系 6 mol/L KOH 电解液中比电容可达 237 F/g, 制作出的超级电容器性能较好。然后以此活性炭电极为研究对象, 通过改进的高阶 RC 电路超级电容器模型, 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。本文所提出的考虑恒流充放电大小的改进高阶 RC 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): 97-99.
- [2] 刘春娜. 超级电容器应用展望[J]. 电源技术, 2010(9): 979-980.
- [3] 董小妹. 生物质碳作为超级电容器电极材料的研究进展[J]. 辽宁化工, 2017, 46(6): 603-605.
- [4] 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>

- [5] 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>
- [6] Bohlen, O., Kowal, J. and Sauer, D.U. (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>
- [7] 赵洋, 梁海泉, 张逸成. 电化学超级电容器建模研究现状与展望[J]. 电工技术学报, 2012, 27(3): 188-194.
- [8] Marie-Francoise, J.N., Gualous, H. and Berthon, A. (2006) Supercapacitor Thermal- and Electrical-Behaviour Modeling Using ANN. *IEE Proceedings of the Electric Power Applications*, **153**, 255-262. <https://doi.org/10.1049/ip-epa:20050096>
- [9] Farsi, H. and Gobal, F. (2007) Artificial Neural Network Simulator for Supercapacitor Performance Prediction. *Computational Materials Science*, **39**, 678-683. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.08.024>
- [10] 盖晓东, 杨世彦, 雷磊, 等. 改进的超级电容建模方法及应用[J]. 北京航空航天大学学报, 2010, 36(2): 172-175.