课程建设与改革

新化工背景下能源类专业超级电容器课程理论教学探索与内容优化

陆盈盈，王卓雅

（浙江大学 化学工程与生物工程学院，浙江 杭州 310027）

[摘要]超级电容器作为新兴能源化工的重要组成部分，以优异的功率密度受到广泛关注。近年来，随着新材料的应用及新体系的出现，当前超级电容器课程的教学内容、教学方式已经不能满足人才培养的要求。文章结合该课程的实际教学内容，介绍了超级电容器相关知识的补充和修正，分析了标准化教学内容的优化与标准化教学体系的构建，以期提高教学内容的实用性，培养学生的创新思维能力。

[关键词]能源化工；超级电容器；理论教学

Theoretical Teaching Exploration and Content Improvement of Super Capacitor Course in Energy Profession under the Background of New Chemical Industry

Lu Yingying, Wang Zhuoya

(*School of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China*)

Abstract: As an important part of the emerging energy chemical industry, super capacitors have attracted widespread attention with their excellent power density. For the application of new materials and the emergence of new systems in recent years, the current teaching content and teaching methods of super capacitor course have been unable to meet the need of talents cultivation. In this regard, combined with the actual teaching content, the knowledge of super capacitors has been supplemented and revised, and the optimization of standardized teaching content and the construction of a standardized education system were analyzed. It is hoped to improve the practicality of teaching and to cultivate students' innovative thinking ability.

Key words: Energy-related chemical engineering; Super capacitor; Theoretical teaching

[作者简介] 陆盈盈(1988-)，女，研究员，博导，博士。

[通信作者] 陆盈盈，E-mail：yingyinglu@zju.edu.cn。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

自2017年新工科建设项目提出以来，各高校不断加强对传统工科专业的升级改造。针对人类社会面临的能源短缺与环境污染问题，能源化工专业致力于培养适应国家发展战略要求的工程人才[1]。然而，当前的能源化工专业课程体系仍存在不足，有待进一步完善。另外，近年来，随着人们对高能量密度和功率密度的追求及新型材料的出现，越来越多的电池与电容结合的概念被提出，新的电极材料和反应机理也被不断挖掘，这使得人们对新兴能源化工领域有了颠覆性的认识。然而，在能源化工专业相关教材中，对于超级电容器知识的介绍大多停留在双电层、赝电容层面，其中的理论知识已不再适应新的课程要求。

针对新能源化工的发展趋势，我们在超级电容器相关课程教学中，将传统超级电容器的基础知识进行归纳整合，并针对课程内容不完善的问题，在已有知识的基础上补充新的知识，以拓展教学内容，培养学生的专业思维能力。同时，我们还分析了标准化教学内容的优化与标准化教育体系的构建，以期促进学科发展，提高工程人才培养质量。

一、超级电容器基元的新认识

电容 C 是电容器容纳电荷能力的体现，可定义为电荷 Q 与电压 V 的比值，并由下式进行估算：

$$C=\frac{Q}{V} \tag{1}$$

能量密度 E 和功率密度 P 是超级电容器的重要参数，可分别计算得到：

$$E=\frac{1}{2}CV^2 \tag{2}$$

$$P=\frac{E}{t} \tag{3}$$

其中 V 为施加电压，t 为放电时间。目前，超级电容器部分的教学根据储能原理的不同，从双电层、赝电容两方面展开，所列举的例子大多基于经典材料，如活性炭、MnO_2、RuO_2 等。在这种教学体系下，学生容易受到先入为主的思维限制，难以创新应用新型材料。

（一）新型材料在双电层电容器中的应用

如图1所示，当给两个电极施加外加电压时，在电场力的作用下，电解液内的带电粒子在电极表面吸附与之极性相反的净电荷，正电荷和负电荷在电极与电解质之间的界面处形成双电层，进而实现能量存储。此过程在电极和电解质界面处未发生电荷转移，不发生氧化还原反应并且过程完全可逆[2]。

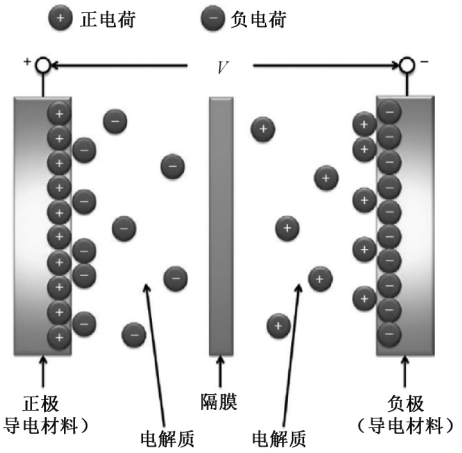

图1　双电层电容器的基本结构示意图[3]

双电层电容器的比电容在很大程度上依赖于电极材料的有效表面积和碳材料的表面性质，双电层电容一般可以描述如下：

$$C_{dl}=\frac{Q}{V}=\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 A}{d} \tag{4}$$

式中 C_{dl} 为单个电极的双电层电容，Q 为电势 V 时转移的总电荷，ε_r 为电解液的介电常数，ε_0 为真空的介电常数，d 为电荷分离距离，A 为电极表面积。

由式(4)可知，材料的比表面积、介电常数将对电极电容产生影响，故考虑到材料孔隙率和电导率等因素的限制，双电层电容器的电极主要为多孔碳材料，如活性炭、碳纳米管、石墨烯等[4]。随着科技的快速发展，金属－有机骨架结构(Metal-Organic Frameworks，MOF)、二维过渡金属碳(氮)化物MXene等新型多孔碳材料相继出现，它们具有优异的满足双电层电容器材料需求的性能。为此，教师在教学中可以联系材料发展新趋势进行拓展介绍，引导学生自主学习和探索，形成创新思维，而不局限于对已有化工材料的认识。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

（二）赝电容材料与电池材料的区别与融合

不同于双电层电容器通过电极表面电荷的吸附、脱附实现能量存储，赝电容是发生在电极表面或近表面的欠电位沉积，发生高度可逆化学吸附或者氧化还原反应。赝电容电极材料的反应过程与电池相似，但所表现出的电化学特性却与电池完全不同，而是类似传统电容。然而，目前的教材中很少提及赝电容和电池反应过程的相似性及电化学特性的差异，多数是分开介绍，这不仅会给学生造成困惑，还极大地影响了二者的融合。因此，教师在教学中可以补充介绍赝电容材料和电池材料的联系，以使学生更好地了解当前新能源化工应用的发展。

根据储能机理的不同，赝电容器可分为三类，如图 2 所示。

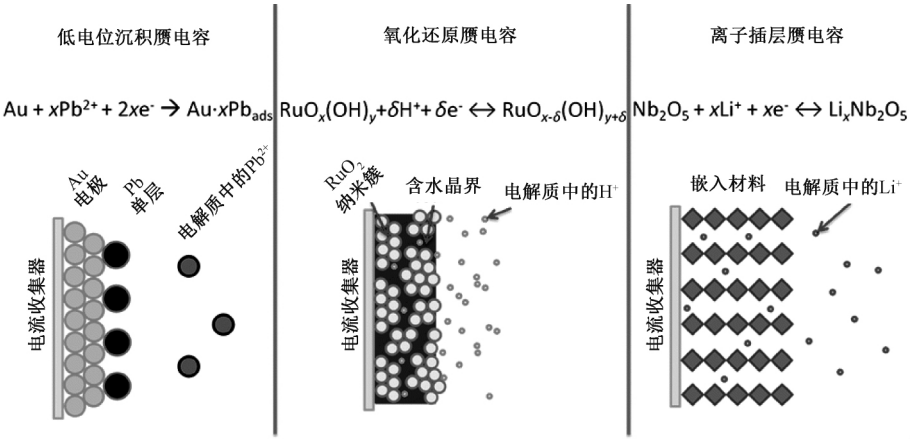

图 2　不同赝电容过程示意图[5]

一是低电位沉积赝电容，即金属或氢等可逆地在比其平衡电势正的电位下沉积在另外一种基体上，具体表述为：

$$M^{z+} + ze^- + S \Leftrightarrow MS \tag{5}$$

其中，M 是沉积的物质（金属或氢），S 为基体，z 为转移的电子数。

二是氧化还原赝电容，即电活性离子吸附在材料的表面或近表面区域，伴随着电荷转移发生法拉第反应：

$$Ox + C^{z+} + ze^- \leftrightarrow C_z \tag{6}$$

其中 C 是发生氧化还原反应的物质，z 是转移的电子数。

三是离子插层赝电容，发生的反应可表述为：

$$MA_y + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xMA_y \tag{7}$$

其中 MA_y 是层状材料（如 Nb_2O_5），x 是转移电子数。

对于氧化还原赝电容和离子插层赝电容，学生常会将其与电池的作用机理产生混淆，因此教师在教学中需要重点强调二者之间的区别。氧化还原赝电容与电池的区别在于：前者只是一种表面储能过程，电解液离子只在电极表面发生快速的法拉第反应，大部分离子无法进入材料内部；而后者是离子在固定相中的嵌入与脱嵌过程，离子可以扩散到材料内部，能够利用的活性物质更多。这也解释了为何超级电容器的功率密度相对较高，而电池的能量密度更高[6]。离子插层赝电容与电池的不同之处在于它在插层过程中无晶相的变化，而电池中离子的嵌入、脱嵌常伴随着晶相的变化；且由于赝电容的电荷存储是受表面控制，而电池是受扩散控制过程，因此，赝电容离子传输更快，充电时间更短，具有长时间的循环稳定性，因而二者表现出的电化学信号有所不同。从反应机理及电化学表现上解释赝电容与电池，将有利于学生更好地理解二者之间的区别。

虽然三种赝电容的作用机理不同，但电极电位 E 都随着表面或晶格层的占用率 X 的变化而变化，并表现出相同的对数关系[7]：

$$E \approx E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \tag{8}$$

其中，E^0 是氧化还原对的标准电势，n 是转移电子数，F 是法拉第常数（96485 C·mol^{-1}），R 为理想气体常数（8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}），T 为温度（K）。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

一般认为,赝电容材料包括金属氧化物(如MnO_2、RuO_2等)或导电聚合物(如聚吡咯PPy,聚苯硫醚PPS,聚苯胺PANI等)[8]。然而,随着纳米材料的发展,当某些材料的尺寸达到纳米级时,其离子扩散路径长度减小,可用于电荷存储的表面积显著增加,电化学行为表现出与赝电容类似的形式[9],如$Ni(OH)_2$和V_2O_5等。$LiCoO_2$作为典型的电池正极材料,随着颗粒尺寸的减小逐渐表现出赝电容[10],而赝电容在整个设备中发挥着至关重要的作用。教师可以从储能机理和电化学行为表现方面强调赝电容材料与电池材料的区别,但同时不能将二者完全分离,因为特殊情况下二者之间的联系是当前的研究热点。

(三)电荷存储方式判断及贡献分析

通过建立峰值响应电流(i,mA)和扫描速率(v,$mV\cdot s^{-1}$)的关系可以判定材料是赝电容类型还是电池类型,以及充放电过程中的电荷储存机制是受表面控制过程(如双电层、赝电容)还是扩散控制过程(如电池):

$$i = av^b \tag{9}$$

其中,a和b都是可变的参数,对两边取对数得:

$$\log(i) = b\log(v) + \log a \tag{10}$$

则b可以通过$\log(i)$对$\log(v)$的曲线斜率获得。当$b=0.5$时,材料受扩散控制影响,表现为电池属性;$b=1$时受电容控制,表现为赝电容属性。电容贡献随着b值的增加而增加,b值越小,扩散贡献越大。b值在0.5和1之间是赝电容材料和电池材料的过渡区域[11]。

对于一种材料,通过计算可以判断电容和扩散分别在其中的贡献。对于任意一种材料,特定电势下的电流$i(V)$可表示为:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{11}$$

其中,v为扫描速率,$k_1 v$为电容贡献,$k_2 v^{1/2}$为扩散控制贡献。考虑到扩散控制较慢,通常采用较小的扫描速率($1mV\cdot s^{-1}$),以突显其在整个过程中的贡献。式(11)可重新排列为:

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \tag{12}$$

通过$\frac{i(V)}{v^{1/2}}$和$v^{1/2}$曲线的斜率和截距可以分别获得k_1、k_2的值,进而得到电容和扩散贡献的比值[12]。

基于以上分析可知,不同工作机理材料的混合使用构成了混合超级电容器,包括:1.两极使用相同类型的活性材料、不同的负载质量比、不同的官能团或两端不同的活性离子的电容器;2.使用金属氧化物或金属氢氧化物作为正极、碳材料作为负极的电容器;3.正极使用赝电容和碳的复合材料、负极为碳材料的电容器;4.正负极为不同赝电容材料与碳材料的复合材料的电容器;5.电池材料作为负极,双电层材料作为正极的电容器。混合超级电容器的出现对已有教学体系产生了冲击,传统的分析方式及计算公式需要进一步修正。

由于课堂时间有限,学生无法在课堂上全面了解这些知识,因此教师可以扩展介绍前沿的研究成果,引导学生检索、发现超级电容器的研究状况,鼓励学生自主学习与思考。把课堂所学知识与科学研究结合起来,将能够有效促进学生在掌握理论知识的同时提高应用能力。

二、电化学评价方式校正

在超级电容器的教学中,教师除了要在工作原理上有新的认识,还需要注重实际的测试评价。教师在深入认识理论知识的基础上,配合相关电化学测试及分析,将测试数据联系理论反应进行讲解,有助于学生整合所学知识,加强对相关理论的理解。

循环伏安(Cyclic Voltammetry,CV)曲线和恒电流充放电(Galvanostatic Charge/Discharge,GCD)曲线常用于评价电容器性能,也可以用于估算电容、能量密度等重要参数。图3所示分别为电池、电容型非对称超级电容器及混合超级电容器的CV和GCD曲线。

电容型非对称超级电容器的电化学性能与普通的电容电极保持一致,整个器件的CV曲线表现为理想矩形,GCD曲线为三角形;电池的CV和GCD曲线表现出明显的氧化还原峰和电压平

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

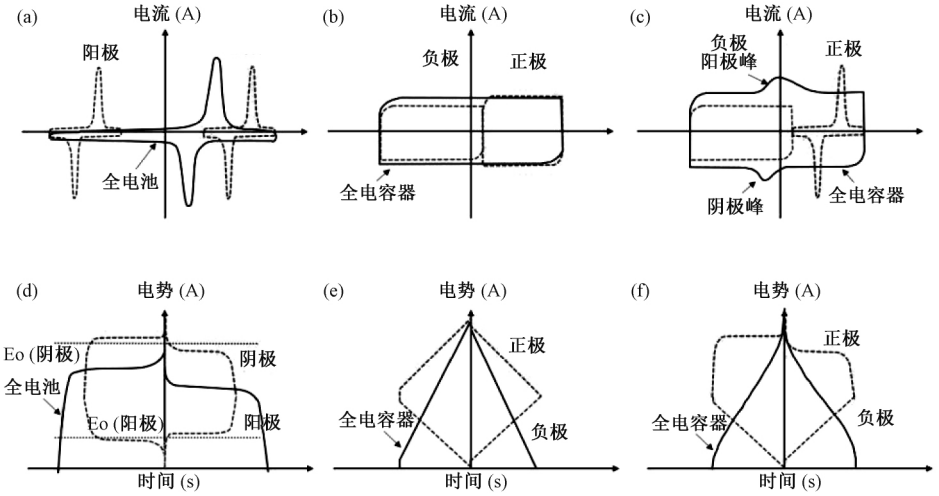

图 3　电池、电容型非对称超级电容器及混合电容器的 CV 曲线和 GCD 曲线[13]

注：上排为 CV 曲线，下排为 GCD 曲线；a 和 d 为电池，b 和 e 为电容型非对称超级电容器，c 和 f 为混合超级电容器。

台。当电池材料作为一极使用时，器件的 CV 曲线和 GCD 曲线虽显示出类似电容行为，却与理想的电容特性有较大偏差。此时，若再使用传统计算公式评估电容器的电化学性质，可能会产生错误，因此需进行校正。

CV 测量结果中阳极氧化峰电位(E_a)和阴极还原峰电位(E_c)位置之间的电位差 $\Delta E_{a,c}$ 会随着扫描速率 v 的变化逐渐产生偏移，其大小反映了电化学反应的可逆性，$\Delta E_{a,c}$ 的值越小，表明体系反应的可逆性越好。

通过对 CV 曲线进行积分运算可获得电容值[14]：

$$C=\frac{\int I\,\mathrm{d}V}{v\Delta V} \tag{13}$$

其中，I 是放电电流，即 X 轴以下的电流，v 是扫描速率，ΔV 是工作电压范围。通过对 GCD 曲线的分析、计算也可得到电容值：

$$C=\frac{I}{(\mathrm{d}V/\mathrm{d}t)} \tag{14}$$

其中，I 为放电电流，$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ 可由 GCD 放电曲线的斜率得到。

在很多教学中，式(14)也同时用于 GCD 呈现非线性的混合超级电容器中，使得对电荷储存能力的计算结果有较大偏差。对于含有两个不同储能原理电极的混合超级电容器，整个设备的电容应该分别计算，再进行整合[3,15]：

$$\frac{1}{C_T}=\frac{1}{C_P}+\frac{1}{C_n} \tag{15}$$

其中，C_P 和 C_n 分别代表正极和负极的电容值。

除此之外，通过 GCD 曲线积分，也可以计算超级电容器中存储的电能，即能量密度。对于 EDLC 和具有线性充放电曲线的赝电容器，积分得到三角形面积[3]：

$$E=\int Q\,\mathrm{d}V=\int_0^{V_0} CV\,\mathrm{d}V=\frac{1}{2}CV^2 \tag{16}$$

然而，对于使用电池材料的混合超级电容器，其 GCD 曲线呈现非线性，由于电压 V 的非线性变化，能量密度不能通过式(16)计算得出，此时需要对公式进一步考虑：

$$E=\int Q\,\mathrm{d}V=\int_{t_1}^{t_2} IV_{(t)}\,\mathrm{d}t \tag{17}$$

在初始电压降之后，将所有放电时间和放电电压都考虑在内，其中 t_1 是初始电压降的时刻，t_2 是放电结束的时刻，$V(t)$是放电电压，I 是施加到超级电容器的恒定电流。

三、标准化教学体系的构建

随着新兴行业的迅猛发展，能源类专业的教学不应仅仅停留在讲授传统能源(如传统电化学及石油等不可再生能源)基础知识，而是要与时俱进，以新工科人才培养目标为指导优化教学内容，构建标准化教学体系，如图 4 所示。适时调整或新增教学内容，在讲授经典能源基础知识的同时

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

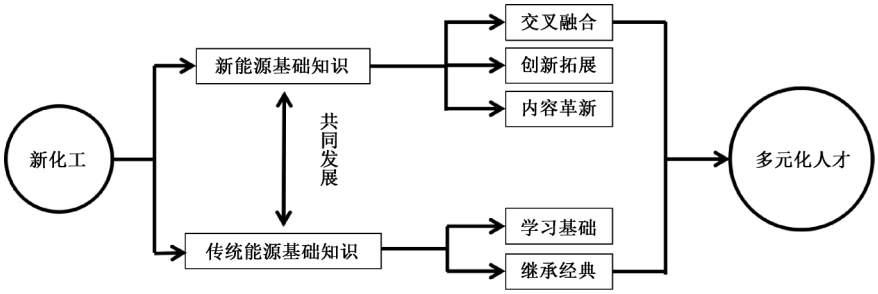

图4 标准化教学内容优化

拓展讲解新能源知识,将有利于多元化工程人才的培养。

(一)多学科专业知识交叉融合

实际工程问题的解决依赖具备多学科知识的综合型人才。因此,在超级电容器课程教学中,教师需结合其他学科(如化工、材料、环境、制药等)的知识进行讲解,并适当进行创新拓展,打破不同学科间的壁垒,实现不同学科知识间的连接[16],让学生在深入理解专业知识的同时感受学科交叉融合的魅力。

(二)前沿科研成果创新拓展

当今科学快速发展,但大多数课程教学内容陈旧、教材更新慢,影响了知识的有效衔接。随着新型材料的发展,新的内容不断出现,因此教师在超级电容器课程教学中,可以适当补充新型材料(如MOF、Mxene)在双电层电容器中的应用,赝电容材料与电池材料在反应过程中的相似性及电化学特性的差异,以及电池、电容型非对称超级电容器、混合超级电容器的电荷存储方式判断和贡献分析等方面的知识。结合新能源化工学科知识丰富教学内容,有利于应对课本知识与科研前沿内容脱节的问题。

(三)理论与实践融合教学

目前,制备超级电容器材料、利用CV和GCD测试超级电容器的比电容等基础实验教学时间短,仅能锻炼学生的实验操作技能,不利于学生实践创新能力的培养。因此,教师在优化课程内容的基础上可以进行合理的课程设计,将教学内容与超级电容器储能领域的实际问题(如怎样增大超级电容器的能量密度)及相关教师的科研项目相结合[17-18],增加实践教学时长,为学生提供自主调研、选择课题、设计方案、安排实验的环境,促使他们融入科研,强化其分析和解决复杂工程问题的能力,从而更好地培养能源化工专业人才。

四、结语

当今,能源化工行业发展迅速,而电池和电容作为新型化工产业的重要组成部分,具有各自的优势,二者结合显示出可观的工业应用前景。在关注性能提升的同时,我们还应该注重在教学中融入新的思想和理念,引入最新研究成果,优化课程教学内容,构建能源化工专业新体系,以契合新工科人才的培养要求。以超级电容器课程为例,我们通过改变对电极材料的认识及电化学评价方式的校正,使得课程内容更加符合教学目标;同时通过在实践教学中拓展学生的创新思维,强化学生对所学知识的理解,为人才培养奠定更加坚实的基础。 (文字编辑:李丽妍)

参考文献:

[1] 杨春华,鲁敏,杨迎军,等.工程教育认证背景下能源化学工程专业课程体系建设初探[J].才智,2018(13):143.

[2] Allen J B, Larry R F. Electrochemical methods: fundamentals and applications[M]. 2nd ed. New York: John Wiley &Sons, 2001:534-557.

[3] Yu A P, Victor C, Zhang J J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications[M]. Florida: Taylor & Francis Group,2013:39,287.

[4] 刘玉荣.碳材料在超级电容器中的应用[M].北京:国防工业出版社,2013:22.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[5] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5):1597-1614.

[6] 袁国辉.电化学电容器[M].北京：化学工业出版社，2006:18-21.

[7] Conway B E. 电化学超级电容器——科学原理及技术应用[M].陈艾，吴孟强，张绪礼，等译.北京：化学工业出版社，2005:227-231.

[8] Francois B，等. 超级电容器：材料、系统及应用[M].张治安，译.北京：机械工业出版社，2014:56-80.

[9] Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where do batteries end and supercapacitors begin?[J]. Science, 2014(343):1210.

[10] Okubo M, Hosono E, Kim J, et al. Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in $LiCoO_2$ electrode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007,129(23):7444-7452.

[11] Ye B R, Cao X J, Zhao Q, et al. Electrodeposited $NiFe_2Se_4$ on nickel foam as a binder-free electrode for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(31):14163-14171.

[12] Liu J L, Wang J, Xu C H, et al. Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design [J]. Advanced Science, 2018, 5(1):1700322.

[13] Shao Y L, El-Kady M F, Sun J Y, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Reviews, 2018,118(18):9233-9280.

[14] Zhou Q, Chen X H, Su F H, et al. Sandwich-structured transition metal oxide/graphene/carbon nanotube composite yarn electrodes for flexible two-ply yarn supercapacitors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(13):5752-5759.

[15] Miller J M. 超级电容器的应用[M].韩晓娟，李建林，田春光，译.北京：机械工业出版社，2014:24-25.

[16] 王磊，王文华，田晖，等.新工科建设背景下化工专业学生工程素质强化培养的探索——以化工工艺学相关课程为例[J].化工高等教育，2021，38(1):47-51.

[17] 姜吉琼，尚伟.新工科背景下能源化工专业实验教学体系的构建[J].高校实验室工作研究，2018(3):92-93.

[18] 王凯，赵一玫，姜军，等.新工科背景下制药类专业标准化实践教学体系的构建[J].化工高等教育，2020，37(3):97-102.

(上接第33页)资源同步到网上，方便学生反复学习，提高教学效率；摒弃过去单一的考试模式，引入包含平时成绩、课堂展示、实践考核、理论考核的过程性考核方式。实践表明，此次教学改革提高了学生处理实际分离工程问题的能力和综合素质，有助于教师团队总结经验并持续改进。

(文字编辑：袁倩)

参考文献：

[1] 宋应华，许惠，叶梅，等.制药分离工程课程教学改革与实践[J].高师理科学刊，2018，38(8):103-105.

[2] 付跃，何海燕，罗奉奉，等.高校生物工程专业生物分离工程教学改革初探[J].广东化工，2019，46(6):240-241.

[3] 李洁琼，齐滨，于波，等.制药分离工程教学改革探索与实践[J].教育教学论坛，2017(11):83-84.

[4] 李淑芬，白鹏.制药分离工程[M].北京：化学工业出版社，2009.

[5] 杨明，伍振峰，王芳，等.中药制药实现绿色、智能制造的策略与建议[J].中国医药工业杂志，2016(47):1205-1210.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net