

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.004

电化学储能材料与技术研究进展

郝亮 朱佳佳 丁兵 王婕 方姗
董升阳 申来法 张校刚

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106)

摘要: 电化学储能材料与技术是解决清洁能源利用、转换和储存的关键。本文阐述了近年来电化学储能材料与技术研究进展, 包括超级电容器、锂离子电池及锂硫电池等; 重点介绍了南京航空航天大学江苏省能量转换材料与技术重点实验室在这方面取得的科研成果; 同时分析了目前各种电化学储能材料与技术存在的主要问题; 最后展望了电化学储能材料与技术的发展趋势和应用前景。

关键词: 电化学储能; 超级电容器; 锂离子电池; 锂硫电池

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2015)05-0650-09

Research Progress of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage

Hao Liang, Zhu Jiajia, Ding Bing, Wang Jie, Fang Shan,
Dong Shengyang, Shen Laifa, Zhang Xiaogang

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: Electrochemical energy storage materials and technology are the keys to solve the clean energy utilization, conversion and storage. This paper elaborates the scientific research achievements in field of electrochemical energy storage materials and technology in recent years, including supercapacitors, lithium ion battery, lithium sulfur battery and their applications, especially the research progress in Laboratory of Materials for Batteries and Energy Storage Technology of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics. Moreover, the main problems of the materials and technology for electrochemical energy storage are analyzed, and their development trends and application prospect are prospected at last.

Key words: electrochemical energy storage; supercapacitor; lithium ion battery; lithium sulfur battery

随着传统化石燃料的消耗殆尽, 能源短缺问题在国防事业及民生领域等方面日益突出。因此, 无论在军用领域, 还是其他军民融合领域, 高安全性、高环境适应性、高比能量、轻量化及小型化的能源及储能设备已成为不可或缺的一部分^[1-2], 引起了国内外科研者们的广泛关注。同时, 储能装置与风能、太阳能等联用构成的全绿色的新能源系统也已

成为研究热点^[3-5]。

南京航空航天大学江苏省能量转换材料与技术重点实验室(以下简称南航能量转换实验室)从 2004 年开始从事电化学储能材料与技术的研究, 主要通过设计、制备高性能电极材料, 研究电极材料的电化学反应规律和储能机理, 开发新型储能器件, 以推进其应用化进程。通过 10 余年的探索和

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)(2007CB209703, 2014CB239701)资助项目; 国家自然科学基金(20873064, 21173120, 51372116, 51504139)资助项目; 江苏省自然科学基金(BK2011030, BK20150739, BK20151468)资助项目; 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期: 2015-08-20; **修订日期:** 2015-09-30

通信作者: 张校刚, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: azhangxg@nuaa.edu.cn。

研究,南航能量转换实验室在高比能超级电容器、高功率锂离子电池等方面取得了丰硕的研究成果,同时开始积极探索下一代高比能量储能体系,开展了锂硫电池、锂空电池的研究工作。

本文阐述了近年来电化学储能材料与技术最新的研究进展,重点介绍了南航能量转换实验室在这方面取得的科研成果,同时分析了电化学储能材料与技术目前存在的主要问题,并展望了该领域的发展趋势和应用前景。

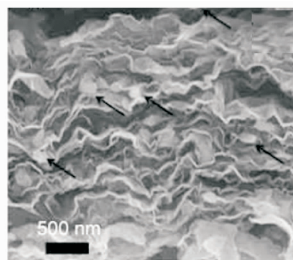
1 超级电容器

超级电容器是介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置,具有功率密度高、循环寿命长、温度特性好及绿色环保等特点。但是超级电容器的能量密度较低,如何在保证其高功率密度和长循环寿命优势的前提下,提高超级电容器能量密度是当今研究的热点^[6]。

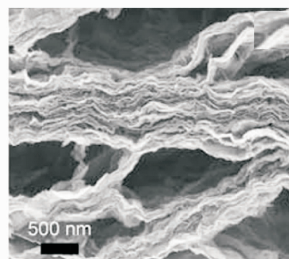
1.1 碳基双电层电容器

碳基双电层电容器是以碳材料为电极的电化学储能器件,通过电解质离子在电极材料表面发生高度可逆的吸脱附过程进行储能。高比表面积和合理的孔径分布是决定碳电极电化学性能的关键因素^[7-8]。Wang等^[9]通过调节孔径大小制备了石墨化的分级多孔碳材料,显示了优异的倍率特性,并提出了大孔存储电解液、介孔用于离子传输、微孔储能的机制。然而,如何优化孔径大小以及制备高比表面积碳材料仍然是目前的研究热点和挑战。南航能量转换实验室通过引入钼酸钠为造孔剂,利用传统水热方法合成了具有丰富微孔/介孔的碳球(PCS),电化学测试结果显示,PCS的电化学性能明显优于不加造孔剂制备的碳球(CS)^[10]。此外,采用KOH活化的方法制备了多孔掺氮碳球(A-PNCM),相比于没有活化制备的碳球(PNCM),比表面积和电化学性能都有明显提高^[11]。

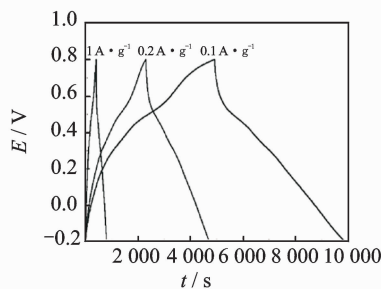
石墨烯的理论比表面积高、电子导电性优异,是理想的超级电容器电极材料,如何防止石墨烯间的堆叠是目前面临的主要问题。南航能量转换实验室通过在石墨烯片层间引入多壁碳纳米管插层,有效地抑制了石墨烯堆叠并改善了电极导电性^[12]。同时,实验室通过在石墨烯片层间插入聚苯胺纳米纤维,抑制了石墨烯堆叠的同时也利用聚苯胺的氧化还原赝电容,提高了电极的比电容,0.1 A·g⁻¹电流密度下的比容量为495 F·g⁻¹,3 A·g⁻¹时为313 F·g⁻¹,经过2 000次连续充放电,比容量保持率为90%,显示了良好的电化学性能^[13],如图1所示。



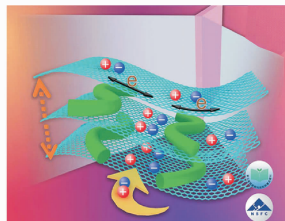
(a) 石墨烯/聚苯胺纳米纤维复合薄膜扫描电子显微照片



(b) 石墨烯薄膜的扫描电子显微照片



(c) 石墨烯/聚苯胺纳米纤维复合薄膜在不同电流密度下的充放电曲线



(d) 石墨烯/聚苯胺纳米纤维复合薄膜的传荷机理示意图

图1 石墨烯/聚苯胺纳米纤维复合薄膜的扫描电子显微照片、充放电曲线及传荷机理示意图

Fig. 1 SEM images, charge/discharge curves, and electron transfer mechanism of graphene/polyaniline nanofiber composite film

1.2 法拉第赝电容器

法拉第赝电容器是电活性材料在电极表面或体相中的二维或准二维空间上进行欠电位沉积,发生高度可逆的化学吸脱附或氧化还原反应,产生与电极充电电位相关的电容,从而达到储存电荷的目的。

法拉第赝电容器所使用的电极材料包括过渡金属氧化物、氢氧化物等,这些材料存在导电率低等问题,从而导致材料在大电流下充放电时倍率性能不高并且循环稳定性差。因此研究者们通常通过复合、形貌调控和结构设计等方法来改善材料的倍率性能和循环性能。Wang等^[14]首次将Ni(OH)₂与石墨烯进行复合,复合材料的倍率性

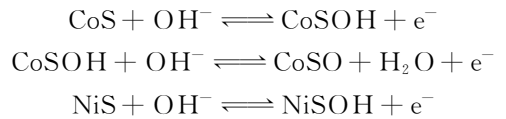
能和循环稳定性相较于其他材料得到极大改善。Xia 等^[15]在导电基底上构建了核壳结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 纳米线阵列,复合结构 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 的比电容要高于单一结构的 Co_3O_4 和 NiO ,同时在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行 5 000 圈充放电后,复合结构 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 纳米线阵列的比电容几乎没有衰减。

南航能量转换实验室在赝电容电极材料的微观结构调控、形成机制、自支撑电极构筑及储荷机理等方面开展了一系列研究。(1)提出由二维介孔纳米片通过合并取向和 Ostwald 熟化生长所主导的自组装形成多级 NiO 球形纳微超结构机制。该制备策略简单、高效且易宏量制备,可推广到其他高性能金属氧化物纳微结构的构筑^[16]。 NiO 堆积形成的大孔结构促进了电解液离子的传输,从而有效提高材料的电化学性能。(2)针对传统电极制造技术会降低电极孔隙率和有效活性面积、粘结剂会增大电极内阻、电极在大电流工作时比容量低且循环寿命差等缺点,采用静电纺丝以及后续热处理两步法制备了自支撑结构的 $\text{C-Co}_3\text{O}_4$ 复合材料,具有中空结构的 Co_3O_4 纳米颗粒镶嵌在高导电性的碳纤维中^[17]。该自支撑电极具有大的比电容和优异的倍率性能,在 $4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行 2 000 圈充放电测试后,容量保持率为 100%。(3)双金属氧化物因为多金属的存在使得材料具有更多价态物质参与电化学反应,因此电极材料的比电容值要高于单金属氧化物。实验室采用表面活性剂辅助水热法制备了 NiCo_2O_4 纳米线阵列/碳布自支撑电极,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容达到 $1 283 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,并且充放电循环 5 000 次后容量几乎没有衰减。碳布的高导电性和三维交织网络结构提高了离子和电子传输速率,保证了电解液与电活性物质的充分接触,加快了法拉第反应速率^[18]。

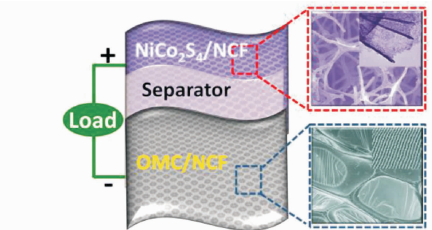
同时,南航能量转换实验室在国际上首次探讨了电解质溶液中氧化还原电对的加入对电极材料赝电容行为的影响,证明将 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化还原电对加入电解液中,可以改善层状钴铝双氢氧化物(Co-Al LDH)的比电容和库伦效率,并降低 Co-Al LDH 电极的传荷电阻^[19]。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对能够接受或提供 Co-Al LDH 电极在充/放电过程中顺利完成化合态 $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ 转化所需的电子,即起到“穿梭电荷”的作用。

为了拓展超级电容器的工作电压范围,南航能量转换实验室构建了水系非对称超级电容器,在富氮碳泡沫骨架上生长双金属硫化物(NiCo_2S_4)纳米片阵列,阐明了双金属硫化物这类新颖电极材料

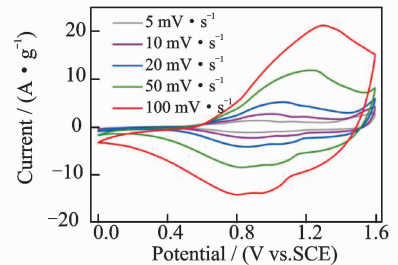
的储荷机理^[20]。在充放电循环过程中,发生 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的法拉第氧化还原反应如下



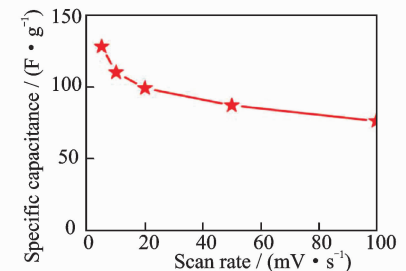
南航能量转换实验室还首次构建了双金属硫化物(NiCo_2S_4)//多孔碳非对称超级电容器,可将工作电压窗口拓宽至 1.6 V,如图 2 所示。结果表明:器件在柔韧性、轻便性、比电容和功率特性等方面都有很大的提高($512 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率密度下,能量密度达到 $45.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),性能指标远优于目前现有的非对称超级电容器。



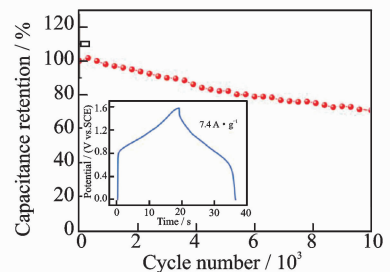
(a) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NCF}/\text{OMC}/\text{NCF}$ 非对称电容器的构造示意图



(b) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NCF}/\text{OMC}/\text{NCF}$ 非对称电容器的循环伏安曲线



(c) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NCF}/\text{OMC}/\text{NCF}$ 非对称电容器的倍率性能曲线



(d) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NCF}/\text{OMC}/\text{NCF}$ 非对称电容器的循环性能曲线

图 2 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NCF}/\text{OMC}/\text{NCF}$ 非对称电容器的构造和性能图

Fig. 2 Construction and electrochemical performance of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{NCF}/\text{OMC}/\text{NCF}$ asymmetric capacitors

2 锂离子电池

锂离子电池主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作,具备能量密度大、循环寿命长、工作电压高、无记忆效应、自放电低及环境友好等独特优势。目前锂离子电池的质量比能量已达到 $150 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 下一目标是争取提高到 $170 \sim 200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外,发展可适用于大型动力设备的高功率锂离子电池^[21-22]也是下一步工作重点。

2.1 高电位正极材料

镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 电压平台高达 4.7 V , 是最具前途的正极材料之一,但其大电流倍率性能及高温循环稳定性较差^[23]。南航能量转换实验室针对这个问题,在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备、掺杂和包覆改性等方面开展了一系列研究,并取得了一些创新性突破。

南航能量转换实验室以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备出多级结构的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ 高电位正极材料微/纳米球^[24]。该材料缩短了 Li^+ 的传输路径,表现出优良的电化学性能:在电流密度为 2 C 与 5 C 时,放电比容量依然保持在 $115.9, 93.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 1 C 电流密度循环 50 圈后,容量保持率高达 95.0% 。实验室还采用锂离子导体 Li_2TiO_3 和 Li_2SiO_3 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料进行表面包覆,改善了 Li^+ 的传输性能且有效抑制了电解液的分解,使材料的倍率性能与高温循环稳定性均得到显著改善^[25]。

2.2 功率型钛酸锂负极材料

钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 作为一种“零应变材料”,循环性能稳定,安全性能好,高低温性能优异,将其作为动力锂电池的负极材料具有广阔的应用前景。但是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电子电导率较低 ($\sim 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 制约了其倍率性能的发挥^[26-27]。为了提高钛酸锂的倍率性能,研究者通常将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与高导电碳进行复合。例如, Zhu 等^[28] 采用喷雾干燥技术合成了碳包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 微球,极大地提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌入动力学。南航能量转换实验室从钛酸锂材料的制备、组成、结构与性能的关系入手,开展了系统深入的研究工作,取得了一系列在国际上有一定影响的创新性成果。

南航能量转换实验室提出了一种可控制备纳米微结构钛酸锂的湿化学法^[29]。该方法以 TiO_2 纳米粉为原料,在低温液相环境下直接快速地合成由纳米颗粒构筑而成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 球形纳微超结构,阐明了分级多孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的形成机理,并揭示了

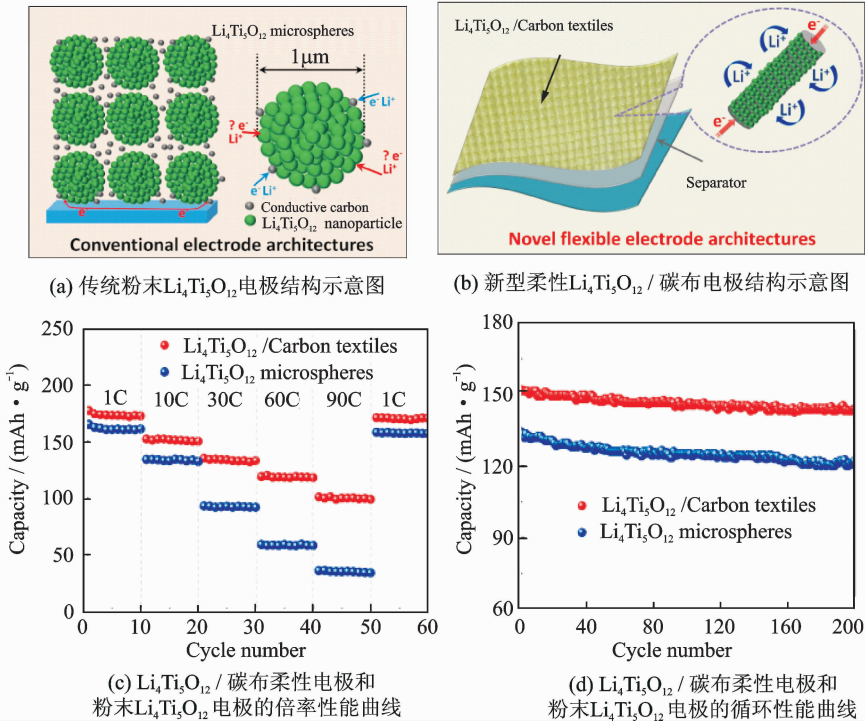
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子尺寸、晶化程度、孔道结构及比表面积等关键参数与其高倍率储锂性能之间的作用规律。在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的大电流密度下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳微球容量仍有 $92.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。基于上述湿化学法,南航能量转换实验室在不同维度碳材料上原位生长 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米材料,实现了一维 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}@\text{CNT}$ 纳米同轴电缆、二维 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{石墨烯}$ 、三维 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CMK-3}$ 纳米复合材料的可控制备^[30-32],其中碳骨架承担了优异的电子导电载体,极大地提升了复合材料的快速储锂能力。同时南航能量转换实验室提出了若干理论模型解释其机理,揭示了特殊纳米结构导电碳材料对提升 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 高倍率储锂性能的作用关系。此外,南航能量转换实验室还直接在柔性碳布基底上生长 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米晶,构造了柔性一体化 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极,如图 3 所示。在此电极中,碳布不仅支撑活性材料,还为电荷传输提供了快速通道并避免使用导电材料和粘结剂。该电极材料具有良好的柔韧性和超快的离子和电子扩散能力,在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的充放电倍率下比容量为 $103 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[33]。

为了进一步改善钛酸锂的快速储锂性能,南航能量转换实验室提出了碳自包覆、引入缺陷和掺杂降电位等 3 种结构与性能优化新策略。实验室采用金属有机前驱体直接与锂盐混合,一步煅烧制备了高导电性的碳包覆钛酸锂纳米材料,包覆的碳层不仅提高了材料的电子导电性,也限制了钛酸锂纳米晶的生长^[34]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 核/壳纳米电极在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 超大倍率下,容量仍然高达 $85.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,实验室在钛箔基底上原位生长 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线阵列,通过氢化技术将部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ,营造氧空位缺陷,增加电子导电性;有序纳米线阵列有利于锂离子的快速传输^[35];电极材料直接与集流体接触,保证了每根纳米线都能快速参与电化学反应。氢化 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米线电极具有高的比容量 (0.2 C 时容量为 $173 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和优异的倍率性能 (30 C 时容量为 $121 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

南航能量转换实验室还提出了一种掺杂降低钛酸锂嵌锂电位的新策略,提高了锂离子电池的输出电压,以及锂离子电池的能量密度;同时制备了超长一维纳米珠链状 $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$,通过研究发现在充放电过程中铈的价态并没有发生变化,同时将钛的嵌锂电位降低了 0.2 V 左右^[36]。

2.3 大容量硅锆基负极材料

硅和锆具有大的理论比容量和较低的嵌锂电位 ($\leq 0.1 \text{ V vs Li/Li}^+$), 成为最近几年研究的热点。

图 3 一体化 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /碳布电极Fig. 3 Incorporate electrode of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Carbon textiles

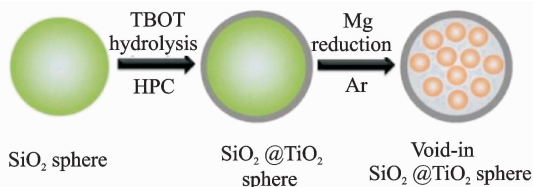
硅和锆在锂化/去锂化过程中体积变化巨大(达 300%),造成电子与离子传输通道失效、活性材料粉化、电极破裂以及形成过厚的 SEI 膜,使其不可逆容量损失大,并且容量保持率差^[37-41]。目前,提高硅和锆电极材料的电化学性能主要有如下 3 个途径:(1)纳米化,体现纳米效应;(2)与碳材料相结合,提高材料电子导电性能,利于电子的快速传输;(3)使其具有丰富的孔隙结构,缓解充放电过程中的体积膨胀。基于此,研究者们做了大量的尝试。例如,Yao 等^[42]采用 SiO_2 球为模板制备了相互连接的空心纳米 Si 球,壳层厚度为 25 nm,内部直径为 175 nm。相比较大尺寸的 Si 颗粒,这种结构大大降低了锂离子在脱嵌过程中产生的形变应力,所制备的材料表现出优异的循环稳定性和倍率性能:循环 700 圈后容量保持率达到 57%,以 10 C 的倍率进行充放电时所获得的容量与 0.2 C 倍率下的容量相当。除了空心纳米球之外,纳米管结构同样表现出了优异的电化学性能。Song 等^[43]制备了异质结构的核壳型纳米管阵列。该阵列采用高容量的硅作内层、高导电性的锆作外层,制备出高机械稳定性和动力学性能的硅-锆双层空心纳米管材料,表现出优异的电化学性能。

南航能量转换实验室利用钛酸四丁酯水解制备了硅@二氧化钛($\text{Si}@\text{TiO}_2$)复合负极材料,制备

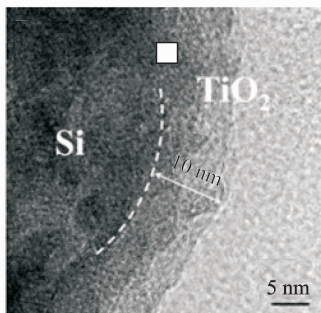
流程如图 4(a)所示。该方法通过镁蒸汽与二氧化硅反应生成单质硅,其优点在于可以在生成硅的同时原位产生孔隙,相比较氢氟酸刻蚀得到中空结构,因此更加安全,并且对环境友好,同时还原得到的产物与碳层或其他包覆层接触性更好^[44]。 $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 的高倍透射电子显微图片(High resolution transmission electron microscope, HRTEM)如图 4(b)所示。电化学测试结果表明,在 0.1 C 下循环 100 次后,复合材料的可逆容量依然可以保持在 $804 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实验室在碳布上通过磁控溅射的方法制备了二氧化钛@锆($\text{TiO}_2@\text{Ge}$)纳米棒^[45]。 TiO_2 纳米纤维作为支撑骨架可以增加单位面积锆的溅射量,提高活性物质载量; $\text{TiO}_2@\text{Ge}$ 纳米棒之间存在足够的空隙以缓解锆在充放电过程中的体积膨胀;通过控制充放电区间,使 TiO_2 在首次放电后形成 Li_xTiO_2 ,从而提高材料的电子导电性。在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,循环 600 次后, $\text{TiO}_2@\text{Ge}$ 纳米棒依然保持 $700.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。可以看出,实验室所制备的复合材料表现出了良好的循环特性,如图 4(c)所示。

3 锂硫电池

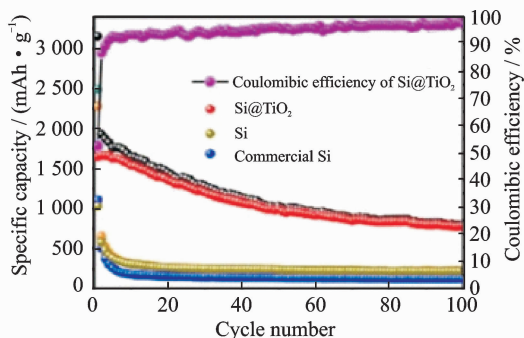
锂硫电池因具有理论能量密度高($2\ 600 \text{ Wh} \cdot$



(a) 硅@二氧化钛的制备流程图



(b) 硅@二氧化钛的高倍透射电子显微镜照片



(c) 0.1 C 电流密度下, 硅@二氧化钛复合物、镁热还原的硅和商业硅的循环性能图

图 4 硅@二氧化钛的制备流程、透射电子显微照片及其循环性能图

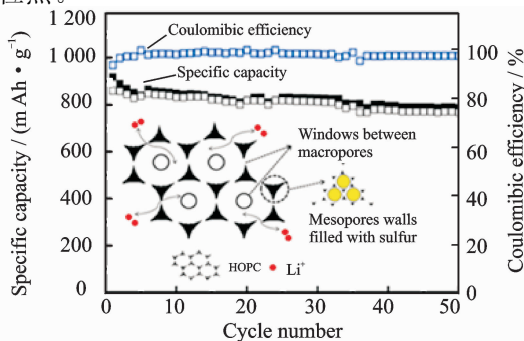
Fig. 4 Fabrication process, HRTEM image and cycling behaviors of Si@TiO₂ composite

kg⁻¹)、成本低等优点成为一种极具应用潜力的下一代储能器件^[46-47]。但是目前锂硫电池依然面临着能量密度低、循环寿命差等实际问题。为提高锂硫电池的性能, Nazar 等^[48]提出了基于有序介孔碳孔内“限域反应”的电极设计思路, 即将单质硫填充至有序介孔碳的孔道中, 以提高其电子导电性并减缓中间产物的溶解。经过进一步的聚乙二醇包覆, 有序介孔碳/硫电极的比容量达 1 320 mAh · g⁻¹, 活性物质硫利用率可达 80%。Ji 等^[49]针对传统的锂硫电池结构的缺点, 提出在硫正极与隔膜之间加入一层多孔碳阻隔层。这种新型的电池结构减缓了中间产物的溶解, 显著提高了锂硫电池的循环稳定性。有序介孔碳与多孔碳阻隔层的作用机制相似, 即为基于碳纳米孔道的物理吸附。但是这种物理吸附作用力较弱, 依然不能从根本上解决锂硫电

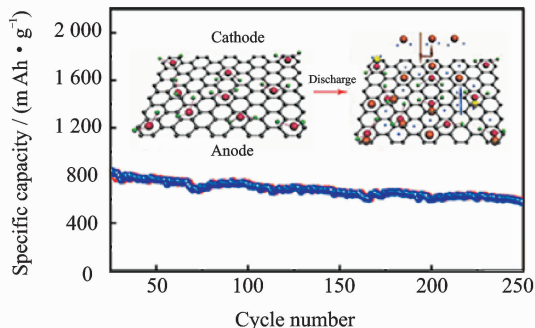
池面临的关键问题。

由于二维石墨烯在缓冲硫电极体积膨胀以及中间产物的溶解方面具有独特的优势, 南航能量转换实验室提出了优化三维多孔结构的石墨烯材料 (AGNs) 新策略, 并阐明了石墨烯介孔结构的形成机制及石墨烯介孔结构与高效储硫性能之间的构效关系^[50]。结果表明, AGNs 显著地提高了硫电极的电子/离子传输速率并减缓了中间产物的溶解。同时, 实验室提出“大孔传质、介孔储硫”的硫正极结构设计思想, 使得有序大孔-介孔结构的分级有序碳材料有效地提高硫电极的电子/离子导电率, 并抑制了中间产物的溶解。电化学测试表明, 电极初始比容量达 860 mAh · g⁻¹, 循环 50 圈后容量保持率可达 89%^[51](图 5(a))。

南航能量转换实验室基于碳纸上原位生长的纳米针状 TiO₂ 设计了一种多功能隔膜 (CNTP/TiO₂)^[52]。电化学测试证实, CNTP/TiO₂ 阻隔层修饰的碳/硫电极在经过 250 圈循环后容量保持在 576 mAh · g⁻¹(图 5(b))。理论计算证实, TiO₂ 与多硫化锂之间存在强烈的相互作用力, 有利于抑制多硫化锂向负极的扩散。碳纸的物理阻隔作用进一步固定了多硫化锂。此外, 碳纸作为二次集流体提高了硫的利用率, 为多硫化锂的沉积提供了反应位点。



(a) HOPC/S 电极材料的结构示意图及其电化学性能



(b) CNTP/TiO₂ 阻隔层修饰的碳/硫电极的循环稳定性及 CNTP/TiO₂ 作用机理示意图

图 5 HOPC/S 电极和 CNTP/TiO₂ 阻隔层修饰的碳/硫电极的电化学性能及结构示意图

Fig. 5 Electrochemical performances and mechanisms of HOPC/S electrode and CNTP/TiO₂ barrier

4 结束语

近10年来,南航能量转换实验室围绕国家对新能源产业的重大战略需求,在电化学储能材料与技术方面开展了系统深入的研究工作,并取得了一些有价值的研究成果:在超级电容器电极材料的微观结构调控及其储荷机理等方面取得了一系列研究进展,构建了多种新型的超级电容器器件;发展了多种策略有效地改善了钛酸锂的倍率性质,并显著地提高了锂离子电池的功率密度;通过电极结构设计 with 电池结构优化等途径有效地提高了锂硫电池的能量密度与循环寿命,并通过实验测试与理论计算相结合的方法阐明了其储能机制。在以后的工作中,南航能量转换实验室将在前期研究的基础上,进一步研究开发高比能量、高功率超级电容器储能器件;发展高能量密度、长循环寿命的锂(钠)离子电池,以及锂硫电池、锂空气电池等下一代储能器件。

参考文献:

[1] 陆良艳,张涛,黄生俊. 军用电池储能系统应用前景分析与展望[J]. 国防科技, 2014(3): 20-25.
Lu Liangyan, Zhang Tao, Huang Shengjun. Analysis of military application status and prospect for battery energy storage system[J]. National Defense Science & Technology, 2014(3): 20-25.

[2] 安平,王剑. 锂离子电池在国防军事领域的应用[J]. 新材料产业, 2006(9): 34-40.
An Ping, Wang Jian. The application of lithium ion battery in the field of national defense[J]. Advanced Materials Industry, 2006(9): 34-40.

[3] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3577-3613.

[4] Dunn B, Kamath H, Tarascon J-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.

[5] 骆妮,李建林. 储能技术在电力系统中的研究进展[J]. 电网与清洁能源, 2012(2): 71-79.
Luo Ni, Li Jianlin. Research progress of energy storage technology in power system[J]. Power System and Clean Energy, 2012(2): 71-79.

[6] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.

[7] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(4): 1300816.

[8] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.

[9] Wang D W, Li F, Liu M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(2): 373-376.

[10] Wang J, Shen L F, Ding B, et al. Fabrication of porous carbon spheres for high-performance electrochemical capacitors[J]. RSC Advances, 2014, 4(15): 7538-7544.

[11] Han J P, Xu G Y, Dou H, et al. Porous nitrogen-doped carbon microspheres derived from microporous polymeric organic frameworks for high performance electric double-layer capacitors[J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(6): 2310-2314.

[12] Lu X J, Dou H, Gao B, et al. A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(14): 5115-5121.

[13] Lu X J, Dou H, Yang S D, et al. Fabrication and electrochemical capacitive behavior of free-standing graphene/polyaniline nanofibre film[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(10): 2333-2339.

[14] Wang H L, Casalongue H S, Dai H J, et al. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(21): 7472-7477.

[15] Xia X H, Tu J P, Fan H J, et al. High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates for electrochemical energy storage[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5531-5538.

[16] Zhang F, Yuan C Z, Zhu J J, et al. Flexible films derived from electrospun carbon nanofibers incorporated with Co₃O₄ hollow nanoparticles as self-supported electrodes for electrochemical capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(31): 3909-3915.

[17] Yuan C Z, Zhang X G, Su L H, et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(32): 5772-5777.

[18] Shen L F, Che Q, Li H S, et al. Mesoporous NiCo₂O₄ nanowire arrays grown on carbon textiles as binder-free flexible electrodes for energy storage[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(18): 2630-2637.

[19] Su L H, Zhang X G, Mi C H, et al. Improvement of

- the capacitive performances for Co-Al layered double hydroxide by adding hexacyanoferrate into the electrolyte[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(13): 2195-2202.
- [20] Shen L F, Wang J, Xu G Y, et al. NiCo₂S₄ nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(3): 201400977
- [21] 成庆堂, 李洪森, 申来法, 等. 锂离子电池负极材料 Li₄Ti₅O₁₂ 研究进展[J]. *电源技术*, 2015, 39(1): 188-190.
- Cheng Qingtang, Li Hongsen, Shen Laifa, et al. Research progress on anode material Li₄Ti₅O₁₂ for Li-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(1): 188-190.
- [22] Zhu G N, Wang Y G, Xia Y Y. Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6652-6667.
- [23] Risthaus T, Wang J, Friesen A, et al. Synthesis of spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with secondary plate morphology as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 137-142.
- [24] Deng H F, Nie P, Shen L F, et al. High voltage spinel-structured LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(6): 939-949.
- [25] Deng H F, Nie P, Luo H F, et al. Highly enhanced lithium storage capability of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by coating with Li₂TiO₃ for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43): 18256-18262.
- [26] Yi T F, Yang S Y, Xie Y. Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(11): 5750-5777.
- [27] Dong S Y, Wang X Y, Shen L F, et al. Trivalent Ti self-doped Li₄Ti₅O₁₂: A high performance anode material for lithium-ion capacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 757: 1-7.
- [28] Zhu G N, Liu H J, Zhuang J H, et al. Carbon-coated nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ nanoporous micro-sphere as anode material for high-rate lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4016-4022.
- [29] Shen L F, Yuan C Z, Luo H F, et al. Facile synthesis of hierarchically porous Li₄Ti₅O₁₂ microspheres for high rate lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(33): 6998-7004.
- [30] Shen L F, Yuan C Z, Luo H J, et al. In situ growth of Li₄Ti₅O₁₂ on multi-walled carbon nanotubes: Novel coaxial nanocables for high rate lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3): 761-767.
- [31] Shen L F, Yuan C Z, Luo H F, et al. In situ synthesis of high-loading Li₄Ti₅O₁₂-graphene hybrid nanostructures for high rate lithium ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 572-574.
- [32] Shen L F, Zhang X G, Uchaker E, et al. Li₄Ti₅O₁₂ Nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a superior anode material for high rate lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(6): 691-698.
- [33] Shen L F, Ding B, Nie P, et al. Advanced energy storage architectures composed of spinel lithium metal oxide nanocrystal on carbon textiles[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(11): 1484-1489.
- [34] Shen L F, Li H S, Uchaker E, et al. General strategy for designing core-shell nanostructured materials for high-power Lithium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5673-5678.
- [35] Shen L F, Uchaker E, Zhang X G, et al. Hydrogenated Li₄Ti₅O₁₂ nanowire arrays for high rate lithium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48): 6502-6506.
- [36] Li H S, Shen L F, Ding B, et al. Ultralong Sr-Li₂Ti₆O₁₄ nanowires composed of single-crystalline nanoparticles: Promising candidates for high-power lithium ions batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 18-27.
- [37] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1003-1039.
- [38] Park C M, Kim J H, Kim H, et al. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(8): 3115-3141.
- [39] Su L, Jing Y, Zhou Z. Li ion battery materials with core-shell nanostructures [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 3967-3983.
- [40] Szczech J R, Jin S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 56-72.
- [41] Wu H, Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries[J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 414-429.
- [42] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Nano Letters*, 2011, 11: 2949-2954.
- [43] Song T, Cheng H Y, Choi H, et al. Si/Ge double-layered nanotube array as a lithium ion battery anode [J]. *ACS Nano* 2012, 6: 303-309.
- [44] Fang S, Shen L F, Xu G Y, et al. Rational design of

- void-involved Si@TiO₂ nanospheres as high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6497-6503.
- [45] Fang S, Shen L F, Nie P, et al. Titanium dioxide/germanium core shell nanorod arrays grown on carbon textiles as flexible electrodes for high density lithium-ion batteries[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, 32(3): 364-372.
- [46] Xu G Y, Ding B, Pan J, et al. High performance lithium sulfur batteries: Advances and challenges[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12662-12676.
- [47] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
- [48] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [49] Su Y S, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer[J]. *Nature Communications*, 2012, 3:1166.
- [50] Ding B, Yuan C Z, Shen L F, et al. Chemically tailoring the nanostructure of graphene nanosheets to confine sulfur for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(4): 1096-1101.
- [51] Ding B, Yuan C Z, Shen L F, et al. Encapsulating sulfur into hierarchically ordered porous carbon as a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(3): 1013-1019.
- [52] Xu G Y, Yuan J R, Tao X H, et al. Absorption mechanism of carbon-nanotube paper-titanium dioxide as a multifunctional barrier material for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Research*, 2015, 8(9): 3066-3074.

