

金属所高能量密度锂离子超级电容器研究取得系列进展

随着电动汽车、清洁能源存储及便携式电子产品的快速发展，开发与之相匹配的兼具高能量、高功率、长寿命的电化学储能器件成为目前的迫切需求。超级电容器又称电化学电容器，是目前最重要的电能储存装置之一，其数秒内的快速充放电、上万次的循环寿命、百分之百的充放电效率及高的安全性是锂离子电池等二次电池所无法比拟的。但低的能量密度限制了超级电容器在消费电子、电动汽车、智能电网、清洁能源等领域的进一步应用。如何在保持超级电容器高功率、长寿命的前提下提高其能量密度是当前亟待解决的问题。

通过研究各种碳基超级电容器中电极材料的电位随充放电过程的变化规律，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室先进炭材料研究部的科研人员发现造成超级电容器低能量密度的根源之一是组装成器件后正、负电极无法在最优的电位窗口下工作，因此能量密度很低。为了解决这一问题，他们提出了采用电化学电荷注入(ECI)来改变电极材料的表面电化学结构，从而调控正、负电极材料的电化学电位到最佳初始电位的方法，如图1a所示。

将调控后的正、负电极组装成超级电容器，如图1b, c所示，正负极在充电过程中同时到达电解液可用电位的上下限，极大地提高了超级电容器的工作电压和比容量。由于超级电容器所储存的能量与工作电压和活性材料的容量成正比，因此其能量密度大大增加，如图1d所示。该方法具有普适性，目前已经在多种碳基超级电容器上验证有效。特别是以石墨烯作为活性材料的石墨烯锂离子超级电容器在调控后，不仅保持了超级电容器的高功率特性，而且能量密度超过镍氢电池并接近锂离子电池水平，展现出极大的应用前景。相关研究结果在《应用化学》(Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52, 3722-3726)上发表，并被该杂志选为“Hot Paper”。

然而，对于石墨烯锂离子超级电容器而言，伴随着能量密度的大幅提高，随之而来的是其循环使用寿命的下降（10 000次循环衰减25%）。通过监控和分析正负极的工作区间发现，正电极和电解液在1.5V-1.0V(vs. Li/Li+)区间持续的副反应导致了低的循环寿命。为了解决这一问题，采用电化学预包覆的方法(PEC)通过二氟草酸硼酸锂(LiODFB)的分解在正电极表面预先包覆一层纳米尺度的保护层，如图2a所示，该保护层具有电子绝缘而离子导通的特性，因而不仅可以隔绝活性材料与电解液的直接接触分解，而且可以保证电极中高的离子扩散和传输。图2b为一般石墨烯锂离子超级电容器和采用PEC处理石墨烯正极的锂离子超级电容器的组装示意图。与一般的石墨烯锂离子超级电容器相比，采用PEC处理石墨烯正极的锂离子超级电容器不仅展现出优异的能量密度和高的功率特性（图2c），而且循环稳定性更佳（每次循环衰减量仅为0.011%），如图2d所示。相关结果被《先进能源材料》(Advanced Energy Materials, 2015, DOI: 10.1002/aenm.201502064)接收发表。

同时，如何设计实用化的电芯结构来实现上述锂离子超级电容器技术同样至关重要。为此提出了锂离子超级电容器的智能电芯设计思路。在组装锂离子超级电容器的同时，基于该设计开发出一系列智能功能，如图3所示。相比于传统的超级电容器电芯(图3a)，智能电芯引入了锂电极和两个电压传感器(图3b)。其智能功能示意图如图3c所示，(1)提升能量密度：锂电极作为电压调节器可在电芯中有效地实现电位调控，获得高能量密度，如图3d所示。(2)安全监控：内置的电压传感器V1和V2实时监控正负极的工作状态，可提高电芯的安全性，如图3e所示，当正极工作电位超过电解液的安全区间，V2即自动报警，器件服役终止，从而可以有效阻止安全隐患的发生。(3)容量自恢复：对于存在安全隐患的电芯，可以通过锂电极电压调节器来有效地实现自修复，如图3f所示，经过自修复的电芯(SLIC-R)可以正常工作和使用。故该技术避免了废旧电芯处理带来的资源和环境问题。相关结果在《能源储存材料》(Energy Storage Materials, 2015, 1, 146-151)上发表。

近年来，先进炭材料研究部在高能量密度超级电容器用碳材料及器件设计方面开展了一系列工作，特别是受邀为《能源储存材料》(Energy Storage Materials)撰写了该领域发展的展望性论文，相关结果受到国内外同行的关注。上述工作得到了国家纳米重大研究计划、国家自然科学基金委及中科院战略先导项目等的大力支持。

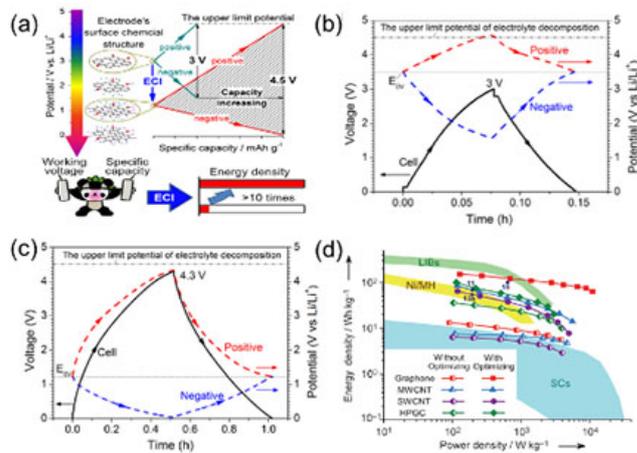


图1 (a) 电位调控和通过电位调控提高超级电容器能量密度的原理示意图；(b) 未调控的石墨烯锂离子超级电容器的电化学特性；(c) 调控后的石墨烯锂离子超级电容器的电化学特性；(d) 各种碳基锂离子超级电容器的能量密度-功率密度图。

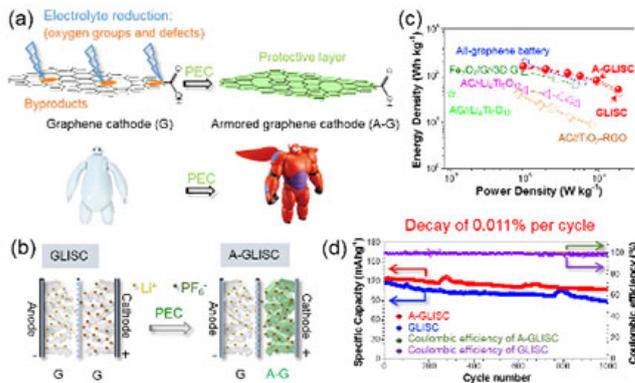


图2 (a) 电化学预包覆(PEC)方法原理示意图；(b) 石墨烯锂离子超级电容器(GLISC)和采用PEC处理石墨烯正极的锂离子超级电容器(A-GLISC)的结构示意图；(c) PEC包覆后的石墨烯锂离子超级电容器的能量密度-功率密度图；(d) PEC包覆后的石墨烯锂离子超级电容器的循环寿命及库伦效率。

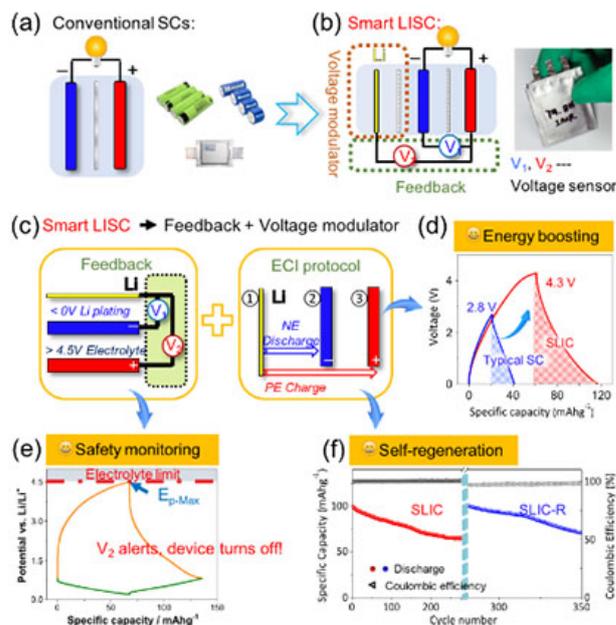


图3 (a) 一般超级电容器的结构示意图；(b) 智能锂离子超级电容器的结构示意图及实物照片；(c) 智能锂离子超级电容器的功能原理示意图；(d, e, f) 智能功能：(d) 对锂离子超级电容器进行电位优化，以提高能量密度；(e) 对锂离子超级电容器进行安全监控；(f) 锂离子超级电容器的容量自恢复。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/89042.html>