

论坛四十九：超级电容器论坛

分论坛主席：王凯

49-01

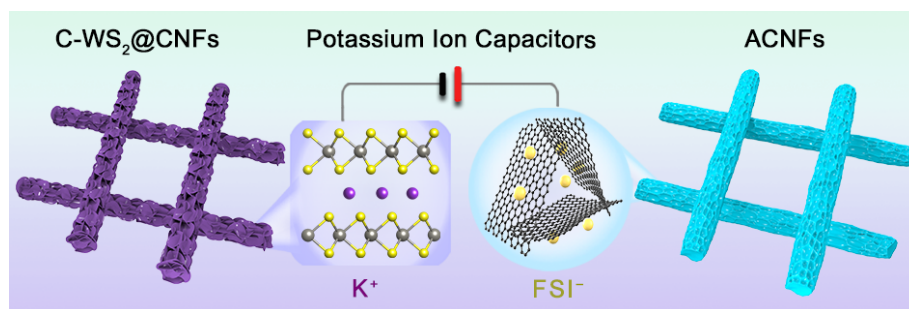
碳限域 WS₂ 纳米片自支撑复合电极的设计和储钾特性

耿士涛 许成荣 周通 周晋*

山东理工大学, 山东省淄博市张店区新村西路 266 号, 255000

*Email: zhoujin@sdut.edu.cn

钾离子电容器成为储能科学领域的研究新热点, 其中, 开发高倍率电池型负极材料是钾离子电容器面临的一大挑战。碳纳米纤维负载碳包覆二硫化钨纳米片、碳纳米纤维负载氮化钒等自支撑复合电极材料改善了储钾反应动力学并促进电化学储钾反应, 表现出高的储钾比容量和优异的倍率性能。基于原位拉曼、原位 X 射线衍射、非原位透射电镜以及第一性原理计算, 阐明了 WS₂、VN 的储钾反应机理。进而构建了高性能钾离子电容器。



49-02

高效储能超级电容器关键材料、界面与器件

张海涛

西南交通大学

超级电容器由于高功率密度、大电流特性以及宽的工作温度成为一种重要的储能器件。现阶段, 受限于超级电容器低能量密度和高自放电率, 难以实现高功率下长期持续性稳定工作、微型储能系统无法满足无线传感网络如物联网技术的供能需求, 制约其易携带、智能和联通设备间数据交换、数据处理、通信及决策等能力的实现, 也无法保障其在没有人工干预条件下远程操控工作的可靠性。而且, 受限空间内面积和体积的大幅下降, 导致超级电容器关键性能指标如比容量、储能密度指数式衰减。因此, 发展高性能超级电容器储能材料与器件刻不容缓。报告人围绕超级电容器高效储能这一核心目标, 在储能材料新原理方法、电化学界面和高效存储储能器件结构定制化三个方面取得突破, 揭示了超级电容器存储能效低和能量自发衰退快的作用机理, 实现了超级电容器的高比容、高储能密度、低自放电率和一体化集成制造, 并在无线传感监测领域实现应用, 为国家重大装备长期健康安全服役提供技术支撑。

相关文献:

Haitao Zhang*, et al. Adv. Funct. Mater., 2023, 16, 2208715

Haitao Zhang*, et al. Energy Environ. Mater., 2023, 0, e12505

Haitao Zhang*, et al. Nano Today, 2021, 36, 101033.

Haitao Zhang*, et al. Nano Energy, 2021, 85, 106007.

Haitao Zhang*, et al. Nano Energy, 2021, 76, 105179.

Haitao Zhang*, et al. Small, 2021, 17, 2100956.

Haitao Zhang*, et al. ACS Nano, 2020, 14, 4916-4924.

Haitao Zhang*, et al. Nano Energy, 2020, 74, 104928.

Haitao Zhang*, et al. Nano Energy, 2020, 69, 104431.

49-03

锂离子电容器在 AGV 车中的应用研究

张晓虎

中国科学院电工研究所

锂离子电容器综合了锂离子电池和双电层电容器技术特点,兼具超高功率密度、高能量密度、宽工作温度范围、长循环寿命等优势,在新能源、新基建、智能制造领域具有重要的应用价值。其中,锂离子电容器作为 AGV 动力电源可实现在线充满电 1 min, 24 h 免维护不间断工作,无需长时间单独充电或者备用冗余电源去更换,且安全性高、绿色环保,备受 AGV 等行业及应用领域的青睐。在本报告中,围绕锂离子电容器在 AGV 车中的应用,我们将从锂离子电容器技术原理、单体特性研究、成组技术及应用测试等方面展开讨论,主要包括:(1)探索锂离子电容器阻抗特性随温度、倍率和充放电时间的变换规律;(2)设计锂离子电容器成组技术,构建锂离子电容器电气模型,完成 24 V 锂电电源系统的设计与组装;(3)研究了锂电模组快充技术,综合考虑循环寿命和应用工况,采用恒流恒压充电模式,获得在该充电模式下充电时间与充电电流的变化规律,最后进行了 AGV 应用工况测试。

关键词: 锂离子电容器; 阻抗特性; 快充; 工况测试

49-04

锂离子电池电容储能机制与性能提升策略

孙现众 1, 张熊 2, 王凯, 马衍伟 1,*

1 中国科学院电工研究所, 北京市海淀区中关村北二条 6 号, 100190

*Email: xzsun@mail.iee.ac.cn; ywma@mail.iee.ac.cn

摘要: 锂离子电池电容是一种介于超级电容器和锂离子电池之间的混合型电化学储能器件,其特征至少有一个电极既包含电池材料又包含电容材料,具有内并联的储能机制。锂离子电池电容具有高能量密度、高功率密度和较好的循环性能。本文综述了锂离子电池电容的设计和研发进展,包括复合电极设计、正负极容量匹配、功能化的结构设计、电极材料优化、预嵌锂和电化学储能机制研究,并对锂离子电池电容的发展进行了展望。

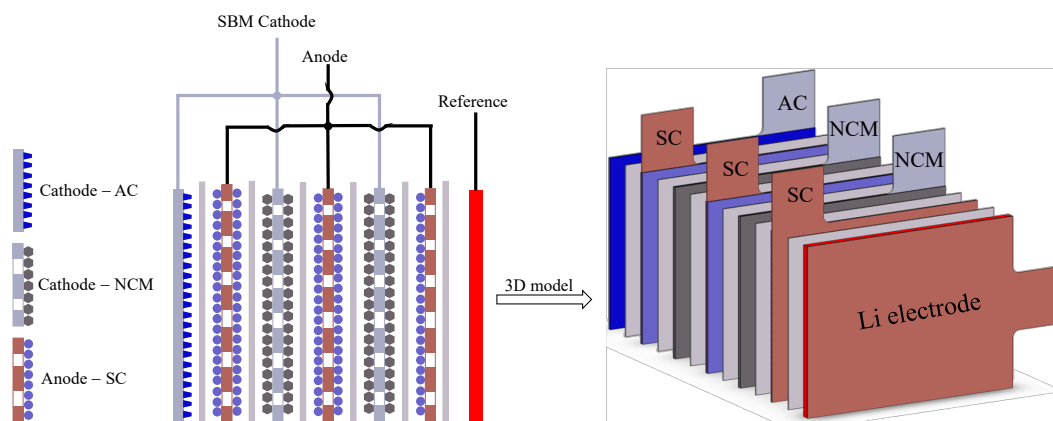


Fig. 1 Schematic structure and assembly of a typical three-electrode LIBC pouch cell with segmented bi-material cathodes.

关键词：锂离子电池电容；内并联机制；预嵌锂；功能化结构设计；协同作用

参考文献

- [1] Tao Du, Zhien Liu, Xianzhong Sun*, Linbin Geng, Xiaohu Zhang, Yabin An, Xiong Zhang, Kai Wang, Yanwei Ma*, Segmented bi-material cathodes to boost the lithium-ion battery-capacitors, *J. Power Sources*, 478 (2020) 228994.
- [2] X. Sun, X. Zhang, H. Zhang, N. Xu, K. Wang, Y. Ma*, High performance lithium-ion hybrid capacitors with pre-lithiated hard carbon anodes and bifunctional cathode electrodes, *J. Power Sources*, 270 (2014) 318-325.
- [3] X. Sun, X. Zhang, B. Huang, H. Zhang, D. Zhang, Y. Ma*, (LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ + AC)/graphite hybrid energy storage device with high specific energy and high rate capability, *J. Power Sources*, 243 (2013) 361-368.

49-05

掺杂碳材料的制备及其在能源存储领域的应用

王焕磊

中国海洋大学材料科学与工程学院

随着对锂离子体系储能器件需求的增加，锂资源的匮乏、分布不均及其高价格成为限制其应用的首要因素。近年来针对资源丰富型的储能体系研究日益活跃，比如钠基、钾基及锌基储能器件。针对钾离子体相储能存在比容量低、动力学差、稳定性差的问题，设计出融合掺杂诱导反应控制电容行为与扩层石墨烯结构诱导高离子迁移率扩散控制体相行为的掺杂多孔碳结构，提出了“纳米反应器”和“盐模板辅助”锚定高含量杂原子掺杂碳材料制备新思路；针对碳纳米材料密度低、体积比容量有限的问题，提出了致密结构碳基电极材料设计新思路，实现了具有良好导电网络和传质通道的致密化材料，同时实现了初始库伦效率的大幅度提升(>70%)；针对锌空电池空气电极催化剂成本高、活性差和稳定性差等问题，设计出杂原子掺杂多功能碳基空气电极催化剂，加深了杂原子掺杂活性位点调控和形貌构筑共同促进催化活性提高的理论认知，实现了催化性能的极大提高。

关键词：碳电极材料；掺杂；混合离子电容器；锌空电池

49-06

活性炭表面含氧官能基团调控及其电化学性能研究

孙宇^{1,2,3,4,*}，刘洪权¹，安亚斌^{2,3}，孙现众^{2,3,4}，王凯^{2,3,4}，张熊^{2,3,4,*}，马衍伟^{2,3,4}

¹ 山东科技大学材料科学与工程学院，山东青岛 266590

² 中国科学院电工研究所，北京 100190

³ 齐鲁中科电工先进电磁驱动技术研究院，山东济南 250013

⁴ 山东产业技术研究院，山东济南 250102

*Email: sunyu@mail.iee.ac.cn; zhangxiong@mail.iee.ac.cn

活性炭是目前锂离子电容器(LICs)常用的正极材料，提升 LICs 能量密度的关键在于提高活性炭电极材料的耐高压特性，然而目前提高活性炭耐电压特性的难点是既要调控活性炭的含氧官能团、又要尽可能减少对活性炭孔结构的破坏。本文通过在氢氟混合气氛中加热处理商业化活性炭(HAC)，制备出不同氧含量的 HAC-400、HAC-600 和 HAC-800 活性炭材料，其中 HAC-400 在电压窗口 2~4.2 V (vs. Li/Li⁺)下，放电比容量达到 100 mAh/g，较纯 HAC 提高了 22.5%。本研究为去除活性炭材料中不稳定的氧官能团提供了一种简单有效的方法，为开发出高能量密度、长循环寿命的实用化锂离子电容器提供了指导。

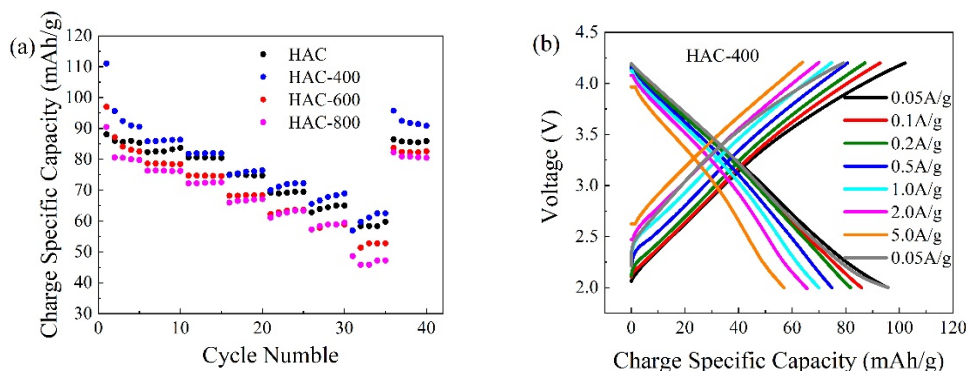


Fig. 1 (a) rate performance, (b) GCD curves of HAC-400.

关键词：氧官能团、热处理、倍率性能

参考文献

- [1] Liu, W.; Zhang, X.; Xu, Y.; Li, C.; Wang, K.; Sun, X.; Su, F.; Chen, C.-M.; Liu, F.; Wu, Z.-S.; Ma, Y., Recent Advances on Carbon-Based Materials for High Performance Lithium-Ion Capacitors. *Batteries & Supercaps* **2021**, 4 (3), 407-428.
- [2] An, Y.; Liu, T.; Li, C.; Zhang, X.; Hu, T.; Sun, X.; Wang, K.; Wang, C.; Ma, Y., A general route for the mass production of graphene-enhanced carbon composites toward practical pouch lithium-ion capacitors. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9 (28), 15654-15664.
- [3] An, Y.; Li, C.; Sun, X.; Wang, K.; Su, F.; Liu, F.; Zhang, X.; Ma, Y., Deoxygenated porous carbon with highly stable electrochemical reaction interface for practical high-performance lithium-ion capacitors. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2022**, 55 (4), 045501.

49-07

锂离子电容器 PC 基电解液调控及过充界面研究

王浩^{1,2,3,4,*}, 刘洪权¹, 孙现众^{2,3,4}, 王凯^{2,3,4}, 张熊^{2,3,4,*}, 马衍伟^{2,3,4}

¹ 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266590

² 中国科学院电工研究所, 北京 100190

³ 齐鲁中科电工先进电磁驱动技术研究院, 山东济南 250013

⁴ 山东产业技术研究院, 山东济南 250102

*Email: sunyu@mail.iee.ac.cn; zhangxiong@mail.iee.ac.cn

锂离子电容器作为一种介于超级电容器和锂离子电池之间的混合型电化学储能器件, 其能量密度较低制约了电容器的广泛应用。电解液作为锂电的“血液”, 对锂电的性能起着至关重要的作用, 研究高电压下电解液的状态有助于开发高电压电解液。本文首先研究了碳酸丙烯酯 (PC) 基电解液与商用活性炭 (AC) 的兼容性, 之后通过把单锂盐溶于 PC 溶剂的电解液进行过充操作, 对其活性炭界面进行研究来分析电解液在高电压下的分解过程。同时我们对过充后的锂电重新注液来观察其容量的变化。

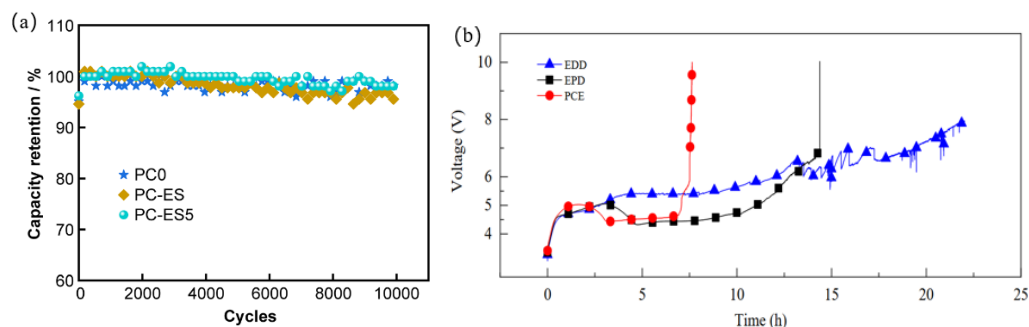


Fig.1 (a) cycling performances of PC0 (b) Overcharged to 10.0 V of AC//Li half-cells

关键词：锂离子电池；碳酸丙烯酯（PC）；过充；界面研究；重新注液

参考文献

[1] Wang P L, Sun X Z, An Y B, et al. Additives to propylene carbonate-based electrolytes for lithium-ion capacitors[J]. Rare Metals, 2022, 41(4): 1304-1313.

[2] Sun X, An Y, Zhang X, et al. Unveil Overcharge Performances of Activated Carbon Cathode in Various Li-Ion Electrolytes[J]. Batteries, 2022, 9(1): 11.

49-08

超级电容器中多孔炭储能行为新理解

苏方远

中国科学院山西煤化所

多孔炭是超级电容器关键电极材料，其丰富的多孔结构及表面化学状态对超级电容器的性能具有重要的影响。N 元素具有与 C 相近的原子尺寸，通常会被引入到电容炭中改善其电容性能，但是对于超级电容器的实际应用性能，尤其是在商业化的有机电解液体系中的影响并不清晰。在本报告中，将围绕 N 元素掺杂对电容炭表面化学及局部电子结构特性的调控，分别从双电层储能机制、高频响应行为及长期浮充条件下的失效过程进行详细讨论，主要包括：（1）含 N 官能团的存在改变了阳离子的溶剂化结构，在双电层内部出现 PC 溶剂的特性吸附；（2）不同 N 构型对离子吸附能不同，物理型吸附会带来更高的频率响应；（3）长期浮充老化过程中，N 的引入对于正负极溶剂分解行为具有很大差异。

49-09

混合电容器关键材料设计与储电性能优化

原长洲*

济南大学材料科学与工程学院 * E-mail: ayuancz@163.com

混合离子电容器结合二次电池和超级电容器的优势，在具有高能量密度的同时，可兼具高功率密度及长循环寿命，是下一代大规模用电设备的可靠选择。然而正负极之间动力学以及电化学稳定的先天不平衡，限制其进一步发展，如何设计及制备高倍率特性的负极材料、宽窗口且高比容量正极材料、以及体系构建是解决这一问题的关键，基于此，本报告将从材料选择、优化及体系设计角度来分享相关工作进展。

49-10

碳管组装体及其高性能微纳电容器

孟国文

中国科学院 合肥物质科学研究院 固体物理研究所

安徽省 合肥市 E-mail: gwmeng@issp.ac.cn

滤波电容器对电子设备稳定运行至关重要。目前使用最多的是容量小、体积大的铝电解电容，制约了设备小型化、轻量化与便携化。双电层超级电容器的容量大、体积小，是潜在的理想微型滤波电容器，但其多孔炭电极中的弯曲小/闭孔阻碍了电解质离子的扩散，响应频率低，不能滤波。我们揭示了铝中杂质含量和阳极氧化工艺对多孔阳极氧化铝中孔形貌的影响规律，创制了纵-横互连孔的多孔氧化铝模板，用模板法制备了比表面积大、取向开放多孔结构的纵向与横向碳管相互连接的碳管组装体电极，电解液离子传输畅通，大幅提升了响应频率，而且超级电容器的面积比电容比国际同类器件的最高值高 25%，滤波性能优于日本尼康和松下铝电解电容。电介质电容器是智能电网调频的核心器件，也用于电动汽车。但其低的能量密度制约了设备小型化。我们揭示了阳极氧化铝中三维叉指孔的形成机理，创制了三维叉指孔的多孔氧化铝膜；研制出“碳管阵列/叉指孔氧化铝膜/碳管阵列”三维叉指电介质电容器，能量密度比国际同类器件最高值高 33%。这两类小型化高性能电容器的研制成功，为电子设备小型化奠定了材料基础。

关键词：铝电解电容器，双电层电容器，碳管组装体，滤波超级电容器，高能量密度电解质电容器

主要参考文献

- [1] Fangming Han, Ou Qian, Guowen Meng*, Dou Lin, Gan Chen, Shiping Zhang, Qijun Pan, Xiang Zhang, Xiaoguang Zhu, Bingqing Wei*. Structurally-Integrated 3D Carbon Tube Grid-Based High-Performance Filter Capacitor. *Science*, 2002, 377:1004-1007.
- [2] Fangming Han, Guowen Meng*, Fei Zhou, Li Song, Xinhua Li, Xiaoye Hu, Xiaoguang Zhu, Bing Wu, Bingqing Wei*. Dielectric capacitors with three-dimensional nanoscale interdigital electrodes for energy storage. *Sci. Adv.* 1, e1500605 (2015).