

化学电源研究展望

——美国电化学学会第 213 次会议评述

王 翀,陈嘉嘉,郑明森,董全峰

(厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要:以化学电源为着重点,介绍了 2008 年 5 月 18 - 22 日在美国亚利桑那州凤凰城举行的美国电化学学会第 213 次会议的情况。本次会议有关化学电源的内容占主导地位,重点集中在高能量密度、高安全性的锂离子电池;还介绍了生物质燃料电池等新兴领域的发展状态,同时也注意到了室温燃料电池和氧化物燃料电池、超级电容量等的最新研究进展。

关键词:美国电化学学会第 213 次会议; 锂离子电池; 燃料电池; 超级电容器

中图分类号:TM912.9, TM911.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001 - 1579(2008)05 - 0297 - 03

Prospect of research on electrochemical power sources

——Report on the 213th Electrochemical Society Meeting

WANG Chong ,CHEN Jia-jia ,ZHEN G Ming-sen ,DON G Quan-feng

(Chemistry Department , Xiamen University , State Key Laboratory of
Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen , Fujian 361005 , China)

Abstract :With emphasizing on battery ,the development of electrochemical power sources in the 213th Electrochemical Society Meeting was introduced ,which was held in Phoenix City ,AZ ,U. S. from May 18 to 22 ,2008. In this meeting ,the chemical power sources session in which lithium batteries with the focus on high energy density and improving safety were still dominating part. The new area of biological fuel cell was introduced. The progress in room temperature and metal oxide fuel cells and supercapacitors was also released.

Key words :213th Electrochemical Society Meeting (213th ECS Meeting) ; Li-ion battery ; fuel cell ; supercapacitor

美国电化学学会(The Electrochemistry Society,简称 ECS)是研究电化学和固态离子学的非盈利性学术机构,成立于 1902 年,目前在 70 多个国家和地区拥有 8 000 多名个人会员及 100 多个团体会员。ECS 每年举行两次例会,讨论电化学领域最新的研究进展。2008 年度春季会议(总第 213 次会议)于 2008 年 5 月 18 - 22 日在美国亚利桑那州的凤凰城召开,会议共收录论文 1 250 篇,分为 7 大专题,进行了 4 天的报告和讨论。属于电化学电源专题的论文有 395 篇,约占论文总数的 1/3,是收录论文最多的专题^[1]。

化学电源专题论文的热点是锂离子电池,有 109 篇,其

次是室温燃料电池(90 篇)和固体氧化物燃料电池(83 篇),生物质燃料电池发展迅速,论文数量达到了 68 篇,并成为一个个单独的讨论组,超级电容器 15 篇,太阳能电池 20 篇。

本次会议收录了来自中国高等院校和科研机构化学电源方面的论文 13 篇[113(文章在会议论文集集中的编号,下同),125,128,131,132,176,240,241,245,329,404,409,412]。会议邀请了加州大学伯克利分校的 J. Newman 教授作了题为《从 nW(10^{-9} W)到 TW(10^{12} W)》的大会报告,介绍了多组分扩散的昂萨格原理,CO₂ 和 H₂O 电还原成为 CO 和 H₂ 作为液态燃料的可再生能源。电源分会场的会议由

作者简介:

王 翀(1981 -),男,湖北人,厦门大学化学系博士生,研究方向:化学电源;

陈嘉嘉(1987 -),男,福建人,厦门大学化学系本科生,研究方向:化学电源;

郑明森(1975 -),男,福建人,厦门大学化学系讲师,研究方向:化学电源;

董全峰(1964 -),男,河南人,厦门大学化学系教授,研究方向:化学电源,本文联系人。

V. Battaglia 和 D. Teeters 等主持。本次会议论文的具体分布情况见表 1。

表 1 美国电化学学会第 213 次会议化学电源区论文分类统计
Table 1 Classification statistics of presentations of 213th ECS Meeting

电池种类	分类	论文/篇		
锂离子电池	电池和电池组	11	109	
	正极材料	LiM _x O _y		24
		LiFePO ₄		7
	负极材料	20		
	电解质	5		
	其他	42		
燃料电池	室温燃料电池	90	241	
	固体氧化物燃料电池	83		
	生物质燃料电池	68		
其他	太阳能电池	20	45	
	超级电容器	15		
	MH/ Ni 电池等	10		
总计		395		

1 锂离子电池

锂离子电池的论文涵盖了正负极电池材料、各种电解质材料和电池装配、电池组组装、动力电池等方面。锂离子电池领域研究的重点还是寻找比容量更高、更安全的材料。

1.1 锂离子电池组及动力电池

来自美国加州大学伯克利分校和劳伦斯国家实验室的 J. Newman 等 [108] 通过模拟计算和实验, 讨论了 Li_xC₆/Li_{y+0.16}Mn_{1.84}O₄ (Gr/LMS) 和 Li_{4+3x}Ti₅O₁₂/Li_yFePO₄ (LTS/LFP) 电池在电动车和混合动力车中的应用前景。他们指出, 纯电动车的车载电池能够驱动的里程和电池的尺寸存在一个线性关系; 而在混合动力车中是非线性的。他们提出, 可利用压降 $(U - U_{low}) U_{low}/R$ 作为参数, U 、 U_{low} 和 R 分别为平衡电位、最低放电截止电压和内阻。当参数 $(U - U_{low}) U_{low}/R$ 较大时, 电池的性能更好。Illinois 技术研究所的 S. Al-Hallaj 等 [110, 111] 提出了一种 5S4P 的冷却电池组方案, 加强高功率电池组的安全系数。他们将一组 18650 型电池安放在由相转变材料 (PCM) 组成的阵列 (5 × 4 的 5S4P 模组即将 18650 型电池按照一定秩序安放在 PCM 材料构成的模块中) 当中, 电池组产生的热量被 PCM 材料吸收和传导。采用 PCM 被动冷却的方案, 能够在 45 °C 的环境温度下将电池组的温度控制在 55 °C 以内; 与主动风冷冷却相比, PCM 材料利用相转变吸热表现出较大的温度平衡优势。采用主动风冷的体系, 温度随时间的延长不断升高, 450 s 内就超过 65 °C。为了研究电池的衰减机制和预测电池的寿命, 南卡罗来纳大学的 R. E. White 等 [107] 提出了准一维 (POD) 模型, 在电池以 7 C 的高倍率放电时, 能很好地预测放电曲线。日立

公司的 H. Kohei 等 [115] 将正、负极利用率作为时间的函数, 讨论了电池储存性能与时间、温度的关系, 认为电池不宜在 50 °C 的条件下储存, 高温会明显缩短锂离子电池的寿命, 主要是因为正极材料容量衰减引起的。

1.2 锂离子电池材料

在电极材料的研究方面, 对高比容量材料的探索仍旧是热门话题, 改变材料的结构和形貌, 提高材料在充放电过程中的稳定性, 则是采取的主要方法。

Si 作为锂离子电池负极材料, 比容量很高, 但在充电过程中体积膨胀 270 %, 严重影响了循环性能。法国 LRCS 实验室的 J. M. Tarascon 等 [98] 将硅球均匀分布到电极当中, 并在硅球和硅球之间留下足够的空间, 这样 Si 在嵌锂膨胀的过程中不会因互相挤压而造成不可逆容量损失; 材料比容量和倍率性能之间的平衡, 可通过调节电极中 Si、C 的含量来实现。斯坦福大学的 R. Huggins 等 [97, 117] 在集流体上生长 Si、Ge 和 Ag-AgO 纳米线, 分别作为锂离子电池的正、负极材料, 纳米线材料表现出更好的充放电性能和循环性能。美国国家再生能源实验室的 A. C. Dillon 等 [103] 在 SnO₂ 表面, 采用化学气相沉积 (CVD) 法合成了 MoO₃ 纳米颗粒, 1 C 循环 1 500 次后, 没有容量衰减, 比容量为 120 mAh/g, 但目前这种材料的电位只有 2.3 V (vs. Li/Li⁺), 他们正在从理论上寻找一种掺杂方式来提高电位。美国太平洋东北国家实验室的 D. Choi 等 [171] 用含有羧基的表面活性剂合成了具有介孔结构的 LiFePO₄, 该材料具有很高的比表面积且能进行高功率充放电。

在锂离子电池正极材料中, 对 LiCoO₂ 的研究很少, LiFePO₄ 也只有关于新合成方法的报道 [129, 131, 170, 171, 290, 293, 436]。如美国波多黎各大学的 A. Kumara 等 [129] 用全固态合成法, 先将前驱体高能球磨, 再烧结, 得到粒径小于 50 nm 的 LiFePO₄ 颗粒, 比容量达到 160 mAh/g; 重庆大学的 W. Zhu 等 [131] 以 Fe₂O₃ 和蔗糖等为原料, 在氩气保护下, 650 °C 时煅烧 6 h 得到的 LiFePO₄, 0.2 C 放电容量为 151 mAh/g; 日本东京都立大学的 D. Kaoru 等 [290] 用维生素 C 等为水热合成的原料, 制备出棒状的 LiFePO₄/C 复合材料, 10 C 放电比容量为 94 mAh/g。用各种元素和不同比例, 对层状或尖晶石结构的正极材料进行掺杂和改性, 以提高电化学性能、循环性能和安全性能的研究较多 [118, 124, 137, 151 - 160]。美国劳伦斯国家实验室的 V. Battaglia 等 [153] 研究了 Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ 材料充电截止电位和循环性能的关系, 认为: 当负极采用锂时, 充电截止电位为 4.4 V; 而采用石墨等材料时, 充电截止电位控制在 4.3 V, 有利于提高循环性能。得州大学奥斯汀分校的 A. V. Murugan [156] 在三元材料表面包覆一层 AlPO₄, 抑制了正极材料的容量衰减, 在 4.8 ~ 2.0 V 进行充放电, 比容量约为 280 mAh/g。加拿大化学工艺和环境技术所的 I. J. Davidson 等 [155] 合成和分析了尖晶石结构的 LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, 2.2 C 放电比容量超过 100 mAh/g, 循环 100 次后, 容量没有明显的衰减。该材料还可进行 11 C 放电, 有望成为高功率电池正极材料。

电解质也是锂离子电池的一个重要组成部分,理想的电解质体系能够提供高的离子电导率并有较宽的电位窗口。现在广泛使用的碳酸酯类电解质易挥发、易氧化,轻则发生胀气,严重时甚至发生燃烧和爆炸。优化电解质可提高电池的安全性能和放电性能。本次会议报道了电化学稳定性高的离子液体、有机硫化物和陶瓷材料作为电解质的添加剂应用的情况[99,162,163],也有胶态、聚合物电解质与电极间的相关研究[164-166]。

2 燃料电池

室温燃料电池的研究重点仍为电极的催化剂。为了降低燃料电池的成本,减少贵金属的用量,人们研究了贵金属和贱金属复合物及包覆物的催化性能[305-324]。本次会议报道的有 PdCu 合金、Pd₂Co(111) 晶体、RuSe_x 纳米颗粒和 Se/Ru-Fe 复合材料等。有学者研究发现,催化剂微粒之间的距离对 Pt 催化氧还原有影响,提出将 Pt 催化剂组装成阵列,并用旋转圆盘电极(RED)和旋转圆盘环盘电极(RRED)技术进行了研究。开发不含贵金属的催化剂的工作也在进行中,有 PW12 钨簇[337]、Co 和 Fe 的卟啉化合物[339-341,345]等。卟啉化合物的比表面积约为 800 m²/g,在室温下对 H₂ 的特异性吸附超过了 Pt/C 催化剂。

有关质子和氧负离子在燃料电池中迁移的讨论很多,并开发了一些非水质子迁移材料[441-464,466],这部分材料主要是采用室温离子液体为骨架的 polymer brusher,利用了离子液体的高离子传导特性。金属氧化物电极材料对氧的还原和运输的研究,还是集中于材料的研发,用稀土元素修饰现有的催化剂结构,取得了一定的成果[362-366,368-376,490,491]。如加拿大卡尔加里大学的 J. Fournier 等[364]讨论了 La_{1-x}Sr_xCoO₃ 等氧化物中 La 和 Sr 的比例对电化学反应的影响;西维吉尼亚大学的 M. Y. Gong 等[376]用浸渍的方法将 CeO₂ 掺杂到 Ni-YSZ 中,用于催化氧化燃料电池负极中的 H₂S。

生物质燃料电池是一个较新的领域,吸引了众多的研究者,本次会议专设了一个分会场(Session B3)进行讨论,收录论文的数量仅次于锂离子电池和燃料电池。生物质燃料电池目前研究的重点是酶催化氧化葡萄糖的机理和电池结构的设计[199-266]。

3 超级电容器

本次会议所收录的超级电容器方面论文数量为 15 篇,主要集中于双电层的超级电容器,电极材料主要还是各种炭材料[140,141,296-304]。如碳纳米管[140,141]、多孔活性炭[296,301]、石墨烯(graphene)[304]等。日本关西大学的 H. Yuichi 等[140]采用 180.5 m²/g 的多壁碳纳米管做成 200 μm 厚的碳纸作为电容器极片,以 TEMABF₄ 为电解液,制备了快速响应的双电层电容器,在 10⁻¹~10⁴ Hz 都有很好的性能;日本东北大学的 S. Ogino 等[141]研究了单壁碳纳米管表面基团对电容性能的影响,发现碳纳米管表面的羧基

和氨基可以提高材料的比容量并使循环性能更稳定;得州大学奥斯汀分校的 R. Ruoff 教授[304]研究的石墨烯,在有机或离子液体电解液中的比容量达 250~300 F/g。

其他材料方面,讨论了 MnO₂ 和 NiO、CoO 等和炭的复合材料在碱性溶液中的性质[195-198]。如日本九州大学的 V. Gupta 等[195]制备的 Co_xNi_{1-x} 氧化物具有多孔结构,他们认为 0.72 是 x 的最佳值,在 1 mol/L KOH 溶液中以 0.5 A/g 的电流充放电,比容量为 520 F/g;韩国延世大学的 J. G. Kim 等[198]在 Ni-Co 氧化物中复合了碳纳米管,比容量约为 730 F/g;美国海军研究实验室的 J. W. Long 等在 MnO₂-C 复合物超级电容器的电解质 KOH 中添加了少量 LiOH,能够稳定电容器的循环容量[197]。

4 MH/Ni 电池

本次会议上 MH/Ni 电池相关的文章为 10 篇。西班牙 Institut de Ciència de Materials de Barcelona 的 Montse Casas-Cabanas 等[189]研究了正极材料在常规充放电过程中的变化,综合 X 射线和中子衍射与高分辨率电子显微镜(HRTEM)的数据,他们认为正极材料在充放电过程中经历了一个共享原子层的过程,并确定了 -NiOOH 的晶体结构。

5 太阳能电池

太阳能电池的论文数量为 20 篇,基本是对一些非硅体系的探索。有研究者报道了一种沉积在 CdZnS 缓冲层上的 CIGS 复合材料,发电效率高达 19.52%[347]。会议还讨论了 CuInSe₂、TiO₂ 等纳米材料的光催化性能及染料敏化太阳能电池等[348-350,352-354]。

6 结论

本次会议是在全球能源和环境日趋严峻的形势下召开的,大力发展不用油、无排放的新型电动交通工具,成为人们研究的目标。锂离子电池目前已能很好地满足各类中小型便携式电子设备的需求,但在大容量动力电池发展方面,因为安全性问题仍步履艰难。高安全性、高比能量和高比功率的锂离子动力电池,是化学电源领域关注的焦点。这方面的工作涉及电极活性材料、电解质、隔膜及电池管理系统等。

燃料电池仍然吸引了为数众多的研究者,尤其是结合可再生资源的生物质燃料电池,这将是燃料电池未来的一个重要发展方向。太阳能电池的研究主要集中在具有高转换效率的非硅纳米复合材料方面。

美国电化学学会 2008 年度的秋季会议(214 次会议)将于 2008 年 10 月 12—17 日在美国夏威夷檀香山召开。

参考文献:

- [1] Meeting Abstracts from the 213th meeting of The Electrochemical Society[C]. The 213th ECS Meeting, Phoenix, AZ, May 18-22, 2008.

收稿日期:2008-08-18