

基于矿物材料的电化学储能器件研究

随着现代社会的发展，以锂离子电池为代表的二次电池等储能器件研究正变得日益重要。虽然近年来锂离子电池等高能量储能器件已得到长足发展，但还存在成本偏高、循环寿命较短等缺点。而天然矿物材料具有种类多，储量丰富、成本低、环境友好等特点，但目前矿物资源的综合利用主要以粗放、低端利用为主，在矿物资源的高值化利用方面仍缺乏相关的基础及应用研究。很多天然矿物材料具有独特的纳米形貌、结构及成分特点，因此有望利用典型天然矿物的特性制备低维电化学储能材料，并研发新型储能器件。

基于上述思路，课题组近两年深入研究了典型矿物材料成分、结构、性能（特别是电化学特性）及其相互关系与机理，系统地开展了利用矿物资源作为新型电化学储能器件的应用基础研究，取得了一定的创新性成果。具体有：

(1) 利用蒙脱石、埃洛石等矿物具有天然的纳米层状或管状结构且层间或表面带有特定电荷的特点，以蒙脱石或埃洛石为模板，通过插层-原位聚合的方法分别制备了具有片层状或纳米管状的聚苯胺(PANI)导电聚合物电极。经过简单碳包覆，该类 PANI/C 具有很高的比电容及良好的循环特性。例如，PANI/C 纳米管电极材料经过 10,000 次循环后，其比电容仍保持初始值的 $\sim 85\%$ (Electrochimica Acta, 2020, 331: 135259)。此外，还将其与氧化还原石墨烯(rGO)复合制成无粘结剂、自支撑的 PANI/rGO 柔性三维气凝胶电极。

(2) 采用剥离-重堆积的方法制备了多种客体金属离子插层的辉钼矿，重点探讨了客体镁离子对辉钼矿晶体结构及电容特性的影响。研究发现：经镁离子插层后辉钼矿仍保持层状结构，但其层间距由 0.62 nm 增加到 1.14 nm，因此充放电过程中层间可容纳更多的离子；而且插层后辉钼矿晶体多型由 2H 转变为导电性更好的 1T，有利于电容器倍率性能的提升 (Journal of Materials Science, 2019, 54: 13247)。

(3) 针对二氧化锰类电极材料电子导电性较差的问题，系统地分析了 Fe、Ni 金属离子掺杂对水钠锰矿晶体结构、能带结构及电容特性的影响及机制。经分析，在一定量的掺杂范围内，掺杂对晶体结构影响规律不明显，但采用第一性原理计算表明适量掺杂将会降低水钠锰矿的禁带宽度，提高其电子电导率，从而导致其

电容器的功率密度显著提高；当掺杂量超过一定限度，水钠锰矿电极的电子电导率下降，将会阻碍其电容特性的提升（*Electrochimica Acta*, 2018, 291: 31）。

(4) 从自然界中寻找新材料一直是材料学研究的热点。受黑滑石层间含有有机质碳而致黑的启发，我们从天然黑滑石中获得了类石墨烯的片层状碳材料，并探讨了不同制备条件对其储锂性能的影响机理。研究发现，通过酸处理方法制备的碳材料表面具有丰富的 F-C 基团，并可通过适当热处理去除该类基团。作为锂离子电池的负极材料，表面具有 F-C 基团的碳电极的储锂比容量较高，但倍率性能降低；经热处理去除表面基团后，碳材料的导电能力提升，因此表现出了杰出的倍率性能和良好的循环性能（*Electrochimica Acta*, 2018, 289: 407）。

上述工作不仅可为矿物材料在电化学储能中的应用提供理论和实验基础，同时还可深化矿物相关领域的基础研究，为矿物资源高值化利用提供了新的发展方向。

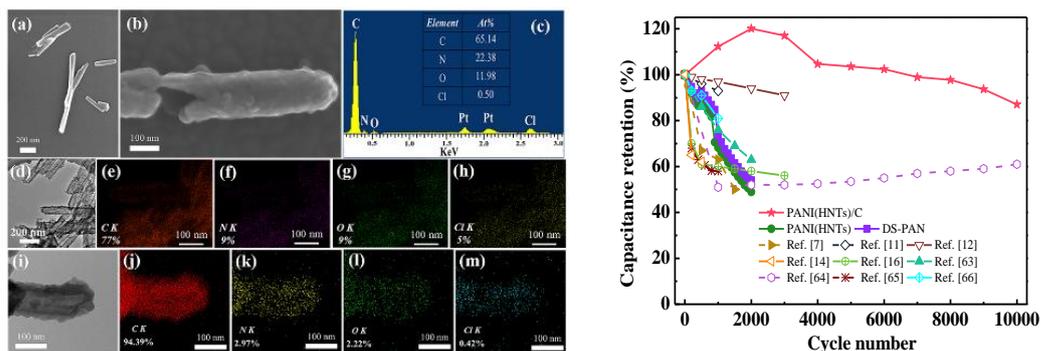


图 1、以天然埃洛石纳米管制备的 PANI/C 材料的表征及作为超级电容器电极的循环特性图。

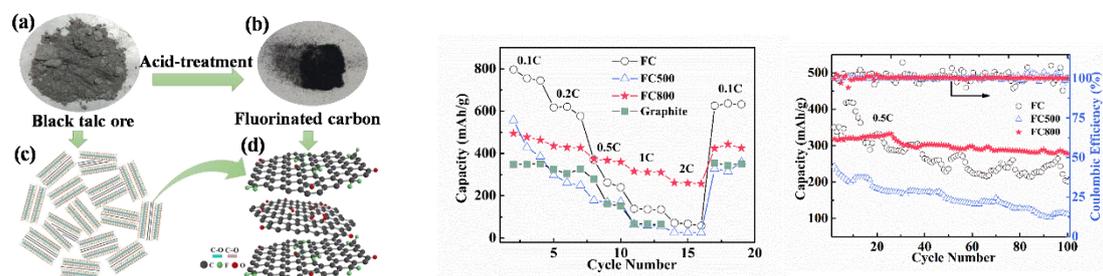


图 2、黑滑石中类石墨碳制备及电化学性能测试图

上述研究成果分别发表于国际知名期刊：

[1] P. Fan, S. Wang, H. Liu*, L. Liao*, G. Lv, L. Mei, Polyaniline nanotube synthesized

from natural tubular halloysite template as high performance pseudocapacitive electrode, *Electrochim. Acta* 331 (2020) 135259. [IF5.383, 中科院 TOP 期刊]

[2] H. Liu, B. Chen, L. Liao*, P. Fan, Y. Hai, Y. Wu, G. Lv, L. Mei, H. Hao, J. Xing, J. Dong, The influences of Mg intercalation on the structure and supercapacitive behaviors of MoS₂, *Journal of Materials Science* 54 (2019) 13247-13254. [IF3.442, 中科院 TOP 期刊]

[3] H. Liu, W. Gu, B. Luo, P. Fan, L. Liao*, E. Tian, Y. Niu, J. Fu, Z. Wang, Y. Wu, G. Lv, L. Mei, Influence of Fe doping on the crystal structure, electronic structure and supercapacitance performance of birnessite [(Na, K)_x(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₂O₄·1.5H₂O] with high areal mass loading, *Electrochim. Acta* 291 (2018) 31-40. [IF5.383, 中科院 TOP 期刊]

[4] P. Fan, H. Liu*, L. Liao*, Z. Wang, Y. Wu, Z. Zhang, Y. Hai, G. Lv, L. Mei, Excellent electrochemical properties of graphene-like carbon obtained from acid-treating natural black talc as Li-ion battery anode, *Electrochim. Acta* 289 (2018) 407-414. [IF5.383, 中科院 TOP 期刊]