

## 水泥基电池和超级电容器的制备及储能机理的研究进展

席 翔<sup>1,2</sup>, 赵子杰<sup>1</sup>, 王 琳<sup>3</sup>, 宋子健<sup>1</sup>, 储洪强<sup>1</sup>, 蒋林华<sup>1</sup>, 冉千平<sup>2,3</sup>

(1. 河海大学土木与交通学院, 南京 210098; 2. 江苏省建筑科学研究院有限公司, 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 210008; 3. 东南大学信息科学与工程学院, 南京 210096; 4. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

**摘 要:**“双碳”背景下, 利用水泥基电池和超级电容器作为新能源电力系统的储能装置, 有利于平衡新能源供需波动。但目前对二者的研究尚处于起步阶段, 对储能机理和储能结构设计认识仍存在不足。本文综述了水泥基电池和超级电容器的研究现状, 包括储能机理、主要组成部分、储能性能的影响因素、储能结构设计等。研究表明: 水泥基电池储能依靠氧化还原反应产生的电荷在阳极-阴极-电解质之间定向移动; 而水泥基超级电容器则依靠“双电层”电容效应和/或赝电容效应; 在水泥基电池和超级电容器的设计中, 在电极材料中添加导电材料提高电子电导率, 在电解质中添加可溶性盐和导电高分子提高离子电导率; 水泥基材料制备过程中的水胶比、碱激发胶凝材料制备过程中的模数均会影响水泥基电池和超级电容器的储能性能; 减水剂对储能性能的影响尚不明确。最后针对今后需要深入开展的相关研究提出建议。

**关键词:** 水泥基材料; 储能; 电池; 超级电容器; 电导率

中图分类号: TM53; TM91 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3650-13

网络出版时间: 2024-05-15



随着国家“双碳”目标的提出, 构建新能源电力系统已成为国家意志。太阳能、风能、潮汐能等能源虽具有清洁的优点, 但其不稳定性需要一块巨大的“海绵”平衡。因此, 为兼顾清洁生产和高效并网融合, 新能源电力系统需要配备能“削峰填谷”的储能手段。目前常用的储能方式包括化学储能(锂电池、铅酸电池等)、物理储能(飞轮、抽水蓄能等), 但它们具有各自的短板, 如锂矿逐渐枯竭、电解液泄漏带来的安全和环境污染问题、机械应力与疲劳、地理限制等<sup>[1]</sup>。水泥是迄今为止使用最多的人造材料, 而水是地球上最丰富的一种化合物, 将二者混合通过水化反应得到水泥石, 它是土木工程领域中用量最大的一种无机非金属材料。2023 年 7 月, Chaunt 等<sup>[2]</sup>将普通硅酸盐水泥和炭黑共混制备超级电容器, 让将建筑结构作为储能装置成为可能。建筑储能具有造价成本低、环境友好、不受地理限制、无噪音、存储能量大等优点。

据统计, 水泥行业的碳排放占全国总碳排放的

比例约为 13%, 仅次于电力和钢铁行业。除了通过优化水泥生产流程<sup>[3]</sup>、利用固体废弃物(粉煤灰、矿渣等)部分替代水泥外<sup>[4]</sup>, 还可利用水泥基建筑结构存储电能, 间接减少碳排放。利用水泥基材料储能有 2 种形式: 电池(电化学能)和超级电容器(静电能和/或电化学能)。水泥基电池依赖于碱性孔隙溶液中离子在阴极和阳极之间的移动<sup>[5]</sup>; 而水泥基超级电容器依赖于孔隙溶液中的离子与电极之间的相互作用, 形成静电吸附的双电层和/或电活性物质进行欠电位沉积而发生高度可逆的化学吸附、脱附或氧化还原反应<sup>[6-7]</sup>。既可以将水泥基结构整体用来储能, 也可以将结构中不同的部位作为电池或超级电容器, 通过空间优化获得最大的能量存储。

2008 年起, 研究人员<sup>[8-10]</sup>开始关注水泥基电池结构以及各关键部位材料的选择问题, 如将硬化水泥净浆视为电解质, 金属铝视为阳极, 水视为阴极, 钢筋视为阴极电催化剂等。此外, 水泥浆体也可作为电极材料, 但需通过添加导电材料以提高水泥电

收稿日期: 2024-01-26。 修订日期: 2024-03-07。

基金项目: 国家自然科学基金(52079048); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20230963)。

第一作者: 席 翔(1993—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 王 琳(1990—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2024-01-26. Revised date: 2024-03-07.

First author: XI Xiang (1993—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xiangxi93@hhu.edu.cn

Correspondent author: WANG Lin (1990—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: linwang@windowslive.com

极的电导率。现有的研究表明, 胶凝材料的种类、配合比、外加剂等均会影响水泥基电池的储能性能。相比于水泥基电池, 水泥基超级电容器可基于静电吸附的原理存储电能, 不需要依靠阳极和阴极的氧化还原反应, 虽然能量密度低于水泥基电池, 但具有更长的使用寿命。虽然水泥基电池和超级电容器的能量密度远低于商用电池, 但大体积和长寿命的优点使水泥基结构能长时间为结构中的嵌入式传感器、路灯等设备供电。

虽然水泥基电池和超级电容器在储能机理和电极材料方面有所不同, 但共同点都是利用水泥基材料作为电解质, 这归因于水泥基材料内孔结构对离子的导通作用<sup>[11]</sup>。传统电池的电解质中大多含有有害物质铅、汞、强酸、强碱等, 为了保障电极和电解质之间良好的界面相互作用, 以及防止电解质的泄漏, 需要花费大量成本对电池进行设计<sup>[12]</sup>。而水泥基材料具备了理想电解质的 2 大特征: 高离子电导率和低电子电导率<sup>[5]</sup>。在电池的设计中, 电解质可分为液态电解质和固态电解质。相比于固态电解质, 液态电解质因具有高离子迁移率、稳定的电解质-电极界面和低成本等优点而被广泛使用。常见的液态电解质包括水和盐溶液(氯化钾、氯化钠、氢氧化钾等)。此外, 液态电解质能更好地和电极接触, 从而降低电解质-电极之间的接触电阻, 有利于减小电池的内阻, 减小发热。水泥基电解质兼具固态和液态电解质的特征, 在制备过程中通过拌入水溶性高分子聚合物<sup>[13]</sup>、无机盐<sup>[14]</sup>等可提高电解质的离子电导率。

本文将介绍利用水泥基材料制备结构电池和超级电容器的研究进展, 包括: 1) 水泥基储能机理及关键部件; 2) 水泥基储能性能的影响因素; 3) 水泥基储能结构的设计; 以及 4) 应用前景的讨论。

## 1 水泥基储能机理及关键部件

### 1.1 储能性能评价

在对电池和超级电容储能性能进行评价时, 通常参考的参数包括电阻率、介电常数、能量密度、电功率密度、比电容等。电阻率用于评价电荷迁移的难易程度, 根据电源的不同, 电阻率分为直流电阻率和交流电阻率。交流电阻率可通过交流阻抗仪和电化学工作站测量。因为高频下电荷运动的距离更小, 通常交流电阻率随着频率的增大而减小。根据电荷载体的不同, 电极材料和电解质电阻率的测量方法也不相同。电极材料中主要以电子为载体,

而电解质中主要以离子为载体, 二者的测量方法可参考文献[5], 均采用四电极法去除接触电阻的影响。

介电常数可用于评价交流电下水泥基电解质内部电荷的移动, 介电常数越大, 电解质中正负电荷中心分离越容易。介电常数的测量可采用交流阻抗仪通过分段测量法测量, 该方法可去除接触电容对介电常数测量的影响, 详见文献[15]。

能量密度( $E$ )可通过式(1)计算:

$$E = \frac{C \times V^2}{2} \quad (1)$$

式中:  $V$  为施加的交流电压范围;  $C$  为电容。

电功率密度( $P$ )可通过式(2)计算:

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2)$$

式中:  $V$  为施加的交流电压范围;  $R$  为等效串联电阻。

比电容则通过循环伏安法( $C_{CV}$ )和恒流充放电法( $C_{GCD}$ )并根据式(3)和(4)计算获得。

$$C_{CV} = \frac{\int IdV}{m\Delta V} \quad (3)$$

$$C_{GCD} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (4)$$

式中:  $\int IdV$ 、 $v$ 、 $m$ 、 $\Delta V$ 、 $I$ 、 $\Delta t$  分别表示伏安曲线围成的面积、循环伏安扫描速度、活性物质的质量、施加的交流电压、恒定电流和放电时间。

电容保持率常用来衡量超级电容器循环充放电性能的稳定性, 一般可分为 3 类: I 类为电极材料经过长循环后电容保持率为 100%, 表明电容在长周期充放电循环中基本不会衰减, 因为没有发生化学电荷转移反应和相变; II 类为在循环稳定性测试前期, 由于材料的自激活作用, 电容保持率大于 100%, 在自激活阶段结束后会下降至 100%, 甚至小于 100%, 金属氧化物、氮化物、碳化物和氢氧化物等属于这类; III 类为电容保持率随着充放电循环次数的增加而减小, 可能是因为水化反应引起的相变对孔结构的影响, 以及水泥基电解质中聚合物的膨胀/收缩引起电极结构的坍塌。

### 1.2 水泥基储能结构

水泥基电池的结构通常分为层状结构和埋入式结构。层状结构指将阳极、电解质、阴极依次从上至下浇筑成型, 如图 1a 所示。埋入式结构则指阳极和阴极嵌入电解质中, 如图 1b 所示。阳极、阴极均为水泥基材料, 可通过添加相同的导电材料提高电子电导率; 但在阳极和阴极中添加的活性成分并不

相同,这取决于2个电极上不同的化学反应,即阳极上的氧化反应和阴极上的还原反应。Meng等<sup>[5]</sup>设计了层状式一体化水泥基电池,在阳极中添加锌粉作为活性成分,在阴极中添加 $\text{MnO}_2$ 作为活性成分,阳极和阴极中都混掺有炭黑以提高电极的电导率。在该电池中,阳极在上,阴极在下,阳极和阴极中间有一层很薄的水泥净浆作为电解质。为了降低内阻,电解质层的厚度应尽可能小;考虑到电池整体的力学性能,下层的阴极的厚度应比上层的阳极的厚度大。Qiao等<sup>[10]</sup>在上述电池结构的基础上,在电极材料中添加碳纤维和碳纳米管提高水泥基电极的电导率和耐久性。聚乙二醇是一种常用的固化剂,在水泥基电池中起到“保湿”的作用<sup>[16]</sup>,从而保证电解质中离子的移动和交换。Holmes等<sup>[17]</sup>基于混凝土中钢筋的阴极保护设计了一种以铝、锌、镁板为阳极,铜板为阴极,水泥净浆为电解质的电池。水泥净浆中加入了炭黑、黏土、塑化剂、明矾盐等提高电解质活性。相比于在电极中混合金属粉末,Zhang等<sup>[18]</sup>在碳纤维上分别镀上铁和镍,铺设在砂浆中分别作为阳极和阴极,研究发现电池的能量密度优于同条件下混掺铁粉和镍粉的砂浆电池。

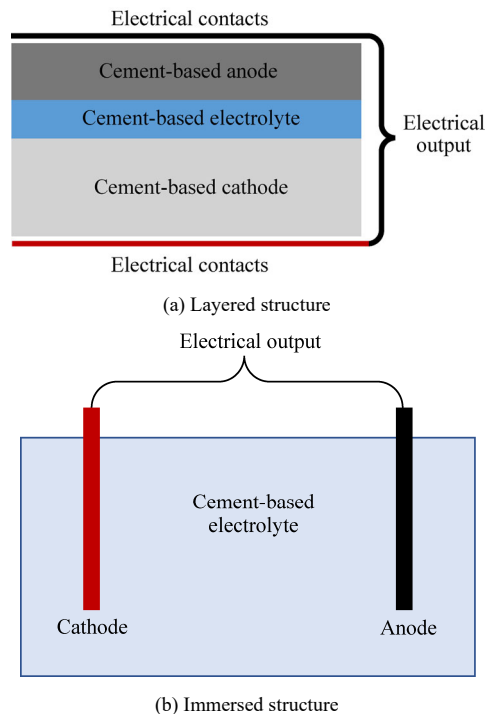
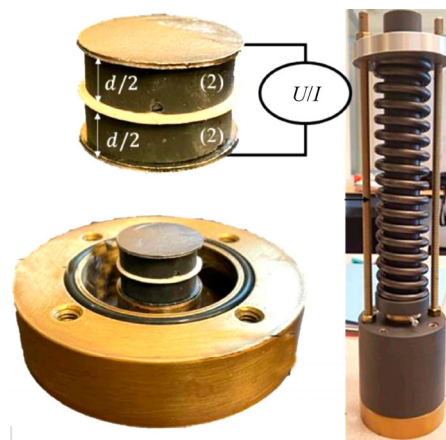
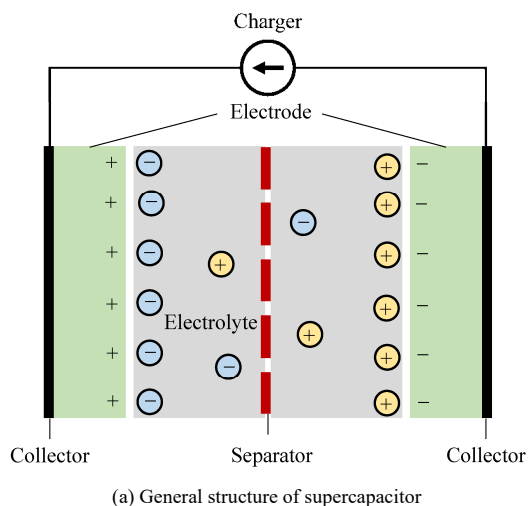


图1 水泥基电池的结构  
Fig. 1 Structures of cement-based battery

水泥基超级电容器的结构和水泥基电池相似,是由2个电极作为正极和负极、电解质和隔膜组成,

如图2a所示,当电流流过时,电解质中的阴阳离子向正负极移动,在电极表面通过静电吸附形成双电层<sup>[19]</sup>。双电层中的正负电荷中心距离可以小到几埃,比传统的电容器容量高数百倍至数千倍,其充放电周期也远长于蓄电池。超级电容器可根据电极材料的不同分为3种:电化学双电层电容器(EDLCs)<sup>[20]</sup>、赝电容器(法拉第超级电容器)<sup>[21]</sup>和混合型超级电容器<sup>[22]</sup>。以碳材料中的石墨家族(活性炭<sup>[23]</sup>、碳纳米管<sup>[24]</sup>、石墨烯<sup>[25]</sup>等)制备的电极材料多表现为双电层电容效应,因为所制备的电极材料具有较大的比表面积及电化学惰性。电极表面电荷的聚集归因于静电力的作用。双电层电容器中,电荷或离子在电极材料的表面因静电力聚集,而电极材料本身表现出电化学惰性;赝电容器中,在电极的表面或内部发生快速且可逆的氧化还原反应,过渡金属氧化物和导电高分子通常被用来作为该类超级电容器的电极材料。起到承重作用的超级电容器被称为结构型超级电容器,如硅酸盐水泥、地聚



(b) Cement-carbon based supercapacitor<sup>[4]</sup>

图2 水泥基超级电容器结构示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of cement-based supercapacitor

物水泥、磷酸镁水泥和砖等<sup>[26-27]</sup>。水泥基超级电容器的组成和水泥基电池类似, 主要包括电极材料、电解质、隔膜和集流体。Chaunt 等<sup>[4]</sup>设计的是水泥-炭黑对称型超级电容器, 以水泥基材料中的孔隙溶液作为电解质、水泥-炭黑为电极、玻璃纤维为隔膜、石墨为集流体, 如图 2b 所示。

### 1.3 电极材料

水泥基电池将电能存储为化学能, 电极材料承载着电化学反应并提供电流输出, 因此电极材料的性能直接影响电化学反应的效率, 最终影响水泥基电池的储能性能。在电池放电过程中, 阳极和阴极上分别发生氧化反应和还原反应, 因此分别为负极和正极, 在充电过程中阳极和阴极则分别为正极和负极, 如图 3 所示。

水泥基电池的电极材料可分为纯电极和复合材

料电极。最早的电极材料由 Burstein 和 Speckert<sup>[8]</sup>提出, 他们采用纯铝作为阳极, 水作为阴极。尽管该电池的开路电压最高达 0.6 V, 输出功率密度为  $0.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 但随着铝阳极的不断被消耗, 电池的力学性能也被削弱。相似地, Byrne 等<sup>[28]</sup>将从水泥电解质中延伸出来的铝作为阳极, 铜作为阴极, 制得的电池的开路电压达到 1.5 V。为了提高电池的储能性能又不削弱其力学性能, 研究人员开始制备复合材料电极, 其基体为水泥净浆或砂浆。Meng 等<sup>[5]</sup>在水泥净浆中添加 Zn 粉作为阳极, 同样在净浆中添加  $\text{MnO}_2$  粉作为阴极。但在复合电极中, Zn 和  $\text{MnO}_2$  同样会转化为电阻率高的 ZnO 和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 从而降低电极效率。因此, 可在复合电极中添加导电材料(如炭黑、碳纳米管等)保证电极的高电导率。

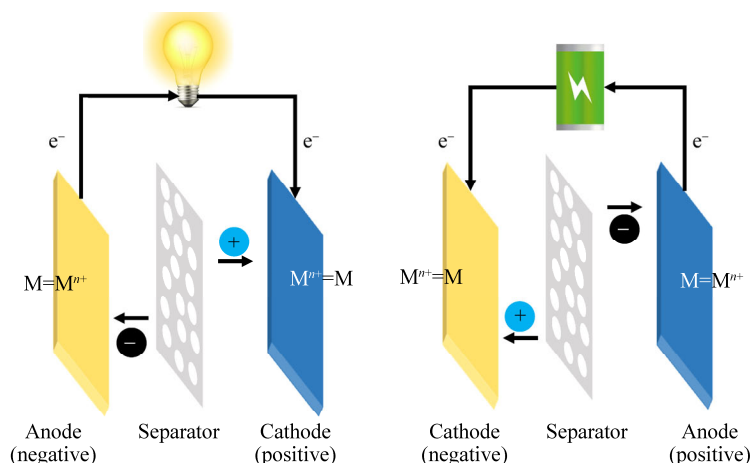
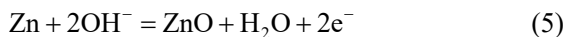


图 3 水泥基电池的电极反应

Fig. 3 Electrode reactions of cement-based battery

电极的设计应基于具体的电极反应, 以水泥基 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池为例, 阳极和阴极的反应分别如式(5)和式(6)所示。



从电极反应中可以看出如果反应完全, 阳极中的 Zn 和阴极中的  $\text{MnO}_2$  的原子比为 1:2。已知 Zn 和  $\text{MnO}_2$  的原子质量分别为 65.39 g/mol 和 84.93 g/mol, 则两者的质量比为  $m(\text{Zn}) : m(\text{MnO}_2) = 65.39 : 168.78$ 。假设 Zn 和  $\text{MnO}_2$  在水泥净浆中的质量分数分别为 30% 和 40%, 且净浆在阳极和阴极中的质量分别为 X 和 Y, 则根据式(7)可知阳极和阴极的厚度比应约为 0.5。

$$\frac{X \times 30\%}{Y \times 40\%} = \frac{65.39}{168.78} \rightarrow \frac{X}{Y} = \frac{0.516}{1} \quad (7)$$

电极材料对水泥基超级电容器至关重要, 因为它是能量存储的主要场所, 影响着最终的电存储量。理想的电极材料应具有高电导率、多孔结构和大的比表面积、优良的温度稳定性等特点<sup>[29]</sup>。当电极材料与电解质接触时, 离子会被存储在电极材料表面的活性位点中, 因此多孔结构能使得单位面积内更多的活性位点与离子相互作用。电极材料的比表面积也会影响超级电容器的能量密度, 如亥姆赫兹双电层直接与比表面积相关联, 因此大量的研究集中在制备多孔且比表面积大的电极填充材料, 如活性炭等<sup>[30]</sup>。

碳系电极材料(生物炭<sup>[31]</sup>、石墨<sup>[32]</sup>、碳纳米管<sup>[33]</sup>等)因具有高电导率、耐腐蚀性、优良的高温稳定性、可控的孔结构、比表面积大等优点获得广泛关注。研究表明, 比电容的增长正比于电极材料比表面积

的增长,也正比于介孔所占的比例。介孔尺寸的大小与电解质中离子的尺寸有关,一般为 $2\sim 5\text{ nm}^{[34]}$ 。此外,电极的电导率会直接影响超级电容器的功率密度,电导率越小,电荷传递越困难,电功率越小。电极材料的电导率和各个组分的电导率有关。相比于活性炭,碳纳米管的电导率更大,因而所制备电极材料的电功率密度更大。生物炭的来源广泛,可以通过调控热解工艺参数调节孔结构和比表面积,从而实现为特定的电解质设计电极材料<sup>[31,35]</sup>。

另一类超级电容器电极是包括过渡金属氧化物和导电高分子材料在内的氧化还原电极,在它们内部可发生法拉第电荷转移过程,这是赝电容器和混合型超级电容器的主要储能机理。但因为过渡金属氧化物电导率低,导电高分子材料强度低等缺点,这类电极的使用并不广泛,且需要花费一定的成本进行改性。

#### 1.4 电解质

在水泥基电池中,阴极和阳极间的离子交换带来了电荷的定向移动,即产生电流。因此,水泥基电解质应具有良好的离子导通和电子阻断性能。相同条件下,提高电解质的离子电导率可提高电池的电流密度和能量密度。水泥基电解质的电子电导率与孔隙溶液中离子的浓度和迁移率有关,因此水胶比是影响电解质性能的关键因素。此外,可通过在制备电解质过程中加入可溶性盐( $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlK}_2\text{O}_8\text{S}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  等<sup>[17]</sup>)提高孔隙溶液的电导率。混凝土和砂浆中的粗、细骨料会增大电解质的厚度以及降低离子电导率,因此净浆更适合作为电解质。减水剂能保证拌合物流动性的同时减小水的用量,起到提高强度的作用,但同时会降低电解质的电导率。硅灰可改善水泥基材料的致密性和细观结构,但孔径过小并不利于离子的传输。由此可见,水泥基电解质的结构(力学)和功能(电学)特性之间不能相辅相成,因此需要优化设计。

与电池电解质类似,超级电容器的电解质是一种盐溶液,能提供离子迁移在2个电极之间。因此,超级电容器的储能性能很大程度依赖于电解质的组成。在电化学过程中,电极-电解液界面和电极材料内部的活性物质受电解质与电极材料相互作用的影响。相似地,超级电容器中的电解质应具有高的离子电导率、电化学以及热学方面的稳定性,因此,应根据电极材料的性质、离子的种类和大小、离子的浓度等选择电解质。Zhang 等<sup>[36]</sup>制备不同水胶比的通用硅酸盐水泥硬化净浆作为电解质,以石墨烯

作为电极制备超级电容器,最终获得的比电容和电流密度分别为 $10\text{ F/g}$ 和 $1.0\text{ A/g}$ ,且研究发现比电容随着净浆养护龄期的增大和减小。由于不含导电材料的水泥基材料自身对电子具有阻隔作用,因此可同时充当隔膜。Ma 等<sup>[37]</sup>利用磷酸镁硬化水泥净浆和石墨烯电极制备超级电容器,研究表明硬化净浆中平均孔径为 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、孔体积为15%时可获得理想的离子迁移率,且当磷/镁比值为1:3时,超级电容器的比电容高达 $46.38\text{ F/g}$ ,28 d抗压强度为 $24.59\text{ MPa}$ 。

研究人员发现,在水泥基电解质中添加水溶性盐和聚合物可提高电解质的离子电导率。Fang 等<sup>[14]</sup>发现在硅酸盐水泥中添加质量分数为2%的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 可增大水泥基电解质的孔隙率,离子电导率达 $62\text{ mS/cm}$ ,面积比电容达 $35.18\text{ mF/cm}^2$ ,28 d抗压强度达 $32.67\text{ MPa}$ 。Xu 等<sup>[38]</sup>在水泥基电解质中添加PVA后发现超级电容器的电功率密度和能量密度分别达 $2\text{ }393.5\text{ W/kg}$ 和 $1.35\text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。Fang 等<sup>[39]</sup>发现在水泥基电解质中添加质量分数为2%的PEO可使电解质的抗压强度和离子电导率达到最优,且面积比电容和能量密度分别为 $439.35\text{ mF/cm}^2$ 和 $0.2\text{ mW}\cdot\text{h/cm}^2$ 。通常情况下水泥基材料的孔隙率对抗压强度和离子电导率的影响相反,即抗压强度随着孔隙率的降低而增大,而离子电导率随着孔隙率的增大而增大。例如,Fang 等<sup>[40]</sup>发现在硅酸盐水泥电解质中添加质量分数为6%的PAA后电解质的离子电导率为 $2.13\text{ mS/cm}$ ,远低于添加水溶性盐的水泥基电解质的电导率<sup>[14]</sup>,但添加PAA后电解质的面积比电容为 $51.5\text{ mF/cm}^2$ ,优于添加水溶性盐的水泥基电解质,这归因于聚合物-水泥的界面电容的贡献,与Chung 等<sup>[41–42]</sup>报道的聚合物增强水泥基材料介电性能的研究工作相一致。将聚合物和可溶性盐共混添加到水泥基电解质中可进一步提升超级电容器的储能性能,如Fang 等<sup>[40]</sup>在PAA-水泥电解质中添加质量分数为5%的聚苯并咪唑-锂盐,发现电解质的离子电导率为 $7.48\text{ mS/cm}$ ,面积比电容为 $314.9\text{ mF/cm}^2$ ,均优于PAA-水泥基电解质。

#### 1.5 隔膜和集流体

隔膜在电池和超级电容器中起到阻隔电子、导通离子、防止两电极接触发生短路的作用。理想隔膜应具有高孔隙率、高渗透性、高离子电导率、良好的力学性能和热稳定性等。常用的隔膜包括非织造纤维、高分子聚合物、木材等。除了防止两电极短路,隔膜内部应能存储电解液,并在充放电过程

中为离子迁移提供足够多的路径。对于柔性电池, 隔膜应具有一定的可弯曲性能。此外, 隔膜的厚度也会影响电源的充放电性能, 但适用的厚度取决于隔膜材料的种类, 如由细菌纤维素制成的隔膜最优厚度在 1~100  $\mu\text{m}$ , 涤纶、聚碳酸酯、尼龙等制成的隔膜最佳厚度在 20~350  $\mu\text{m}$ 。对于水泥基电池和超级电容器, 不含任何导电材料的水泥净浆可同时作为电解质和隔膜<sup>[5, 8, 36-40]</sup>; 而在 Chaunt 等<sup>[4]</sup>的研究中, 电极材料和电解质制成一体, 因此两电极之间采用玻璃纤维膜作为隔膜。隔膜自身的物理特性会影响水泥基电池和超级电容器的充放电性能。

集流体可以使活性电极中产生的电荷能输送到外部电路。为提高电池和超级电容器的充放电性能, 集流体应具有高电子电导率、与电极材料良好地接合、抗腐蚀性能等特点。因为对电导率的要求较高, 因此通常采用铜、铝、镍等金属箔作为集流体, 厚度通常在 20~80  $\mu\text{m}$ 。然而, 采用金属作为集流体的电池或超级电容器的使用寿命会随着金属的腐蚀而降低。当金属集流体接触电解液时, 腐蚀发生的速度加剧, 最终逐渐在集流体和电极之间形成绝缘的腐蚀产物, 增大电源内阻甚至可以导致断路。石墨相比于金属具有成本低、密度小、抗氧化等优点

也常被用来作为集流体。在 Chaunt 等<sup>[4]</sup>提出的水泥-炭黑超级电容器中, 石墨作为集流体, 通过施加压应力使石墨和电极紧密接合。但在微观下 2 个相互接触的表面依然存在没有完全接触的“凹凸峰”, 导致两表面间存在少量的空气, 一方面会增大接触电阻, 另一方面会加速金属集流体的氧化。因此在集流体和电极材料之间需要填充流动性良好的导电介质, 如银胶、银漆等。

## 2 水泥基储能性能的影响因素

因水泥储能尚处于实验研究阶段, 因此未有相关国家或行业标准对其性能提出要求。而对于传统储能方式, 不同行业的要求也不尽相同。例如, 储能性能须根据发电方式、季节、电网调峰要求、用户的用电量等确定。就目前实验研究阶段而言, 水泥基储能的参数, 如比电容、能量密度、电功率密度和电容保持率均越大越好。表 1 列出了已报道的硅酸盐水泥基结构的储能参数。目前报道的参数均小于商用电池, 如一颗 CR1220 纽扣电池的能量密度达 488  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$  (120  $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ); 一颗 18650 锂电池的能量密度达 300  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$  (148  $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ )。但水泥基储能结构优点在于结构大, 因此能存储的总能量也大。本节将介绍水泥基储能性能的影响因素。

表 1 硅酸盐水泥基超级电容器的组成及性能  
Table 1 Performance and components of Portland cement-based supercapacitors

| Water/cement ratio   | Electrode                                                      | Electrolyte                                             | Specific capacitance           | Power density                   | Energy density                               | Capacitance retention |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|
| 0.4 <sup>[4]</sup>   | cement + carbon black                                          | cement + KCl                                            | 16.8 $\text{mF}/\text{m}^2$    |                                 | 0.22 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$     | 97% (10 000 cycles)   |
| 0.5 <sup>[36]</sup>  | graphene                                                       | cement + KOH                                            | 10 $\text{F}/\text{g}$         |                                 |                                              |                       |
| 0.4 <sup>[17]</sup>  | GO@Ni                                                          | cement + $\text{Na}_2\text{SO}_4$                       | 35 $\text{mF}/\text{cm}^2$     |                                 |                                              |                       |
| 0.4 <sup>[38]</sup>  | graphene                                                       | cement + PVA + KOH                                      | 9.74 $\text{F}/\text{g}$       | 2 393.5 $\text{W}/\text{kg}$    | 1.35 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$       |                       |
| 0.4 <sup>[39]</sup>  | rGO@ $\text{CuCo}_2\text{O}_4$                                 | cement + PEO + KOH + LiOTf                              | 439.35 $\text{mF}/\text{cm}^2$ | 0.6 $\text{mW}/\text{cm}^2$     | 0.2 $\text{mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$     | 95.7% (5 000 cycles)  |
| 0.4 <sup>[40]</sup>  | rGO@ $\text{MnO}_2$                                            | cement + PAA + KOH                                      | 51.5 $\text{mF}/\text{cm}^2$   |                                 |                                              | 80% (10 000 cycles)   |
| 0.4 <sup>[13]</sup>  | rGO/CuO                                                        | cement + PAA + LiOTf                                    | 314.9 $\text{mF}/\text{cm}^2$  | 0.58 $\text{mW}/\text{cm}^2$    | 0.65 $\text{mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$    | 97.3% (5 000 cycles)  |
| 0.5 <sup>[43]</sup>  | rGO/Ni-Co-O                                                    | cement + PAA + KOH + BMIMBr                             | 20.1 $\text{F}/\text{g}$       |                                 |                                              | 83.6% (1 000 cycles)  |
| 0.4 <sup>[44]</sup>  | rGO-Ni                                                         | cement + AM + KOH                                       | 96.8 $\text{mF}/\text{cm}^2$   |                                 |                                              | 91.1% (5 000 cycles)  |
| 0.3 <sup>[45]</sup>  | rGO/ $\text{SnO}_2$                                            | cement + PAM                                            | 61.0 $\text{mF}/\text{cm}^2$   |                                 |                                              | 80.4% (5 000 cycles)  |
| 0.3 <sup>[46]</sup>  | rGO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                   | cement + PAA + KOH + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 166 $\text{mF}/\text{cm}^2$    |                                 | 51.87 $\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ | 80.8% (2 000 cycles)  |
| 0.4 <sup>[47]</sup>  | rGO/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$                                 | cement + PAA + LiOTf + KOH                              | 330.4 $\text{mF}/\text{cm}^2$  | 2.7 $\text{mW}/\text{cm}^2$     | 0.64 $\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$  | 86.1% (10 000 cycles) |
| 0.35 <sup>[48]</sup> | GO-Ni                                                          | cement + slag + WGP                                     | 22.0 $\text{mF}/\text{cm}^2$   |                                 |                                              |                       |
| 0.5 <sup>[49]</sup>  | rGO                                                            | cement + PAA + KOH                                      | 31.9 $\text{mF}/\text{cm}^2$   | 0.18 $\text{mW}/\text{cm}^2$    | 16 $\text{mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$      | 84.2% (1 000 cycles)  |
| 0.5 <sup>[50]</sup>  | Ti/ $\text{IrO}_2$                                             | cement + PAA + KOH                                      | 43.1 $\text{mF}/\text{cm}^2$   | 2.2 $\text{W}/\text{m}^2$       | 54 $\text{mW}\cdot\text{h}/\text{m}^2$       | 56.0% (500 cycles)    |
| 0.5 <sup>[51]</sup>  | $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ | cement + PAA + KOH                                      | 415.3 $\text{mF}/\text{cm}^2$  | 80 $\text{W}/\text{kg}$         | 30.3 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$       | 80.1% (8 000 cycles)  |
| 0.4 <sup>[53]</sup>  | rGO-Ni                                                         | cement + AM + PAM                                       | 10 $\text{mF}/\text{cm}^2$     |                                 |                                              | 85% (200 cycles)      |
| 0.45 <sup>[54]</sup> | rGO/ $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{S}-\text{Ni}$                | cement + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + PAA     | 4.55 $\text{F}/\text{cm}^2$    | 163.2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ | 3.6 $\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$   | 93% (2 000 cycles)    |
| 0.4 <sup>[55]</sup>  | rGO/ $\text{NiCo-LDH}$                                         | cement + APS + AM + KOH                                 | 255.94 $\text{mF}/\text{cm}^2$ | 1 500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ | 79.98 $\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ | 83.54% (2 000 cycles) |
| 0.4 <sup>[56]</sup>  | rGO/ $\text{N}_i\text{C}_i\text{M}-\text{S}_3'$                | cement + APS + AM + KOH                                 | 242.82 $\text{mF}/\text{cm}^2$ | 2.25 $\text{mW}/\text{cm}^2$    | 76 $\mu\text{W}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$    | 84.6% (5 000 cycles)  |

PVA is polyvinyl alcohol. PEO is polyethylene oxide. PAA is polyacrylic acid. AM is acrylamide. PAM is polyacrylamide. WGP is waste glass powder. APS is ammonium persulfate.

## 2.1 水泥基材料的组成和结构

水泥是混凝土的基本组成之一，其质量大概占普通混凝土质量的 10%~15%，起到胶结骨料的作用。水泥主要由 4 种成分组成： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。而它们在水泥中的占比与水泥的种类有关。关于水泥种类对储能性能的影响，详见 2.4 小节。在水泥和水拌合过程中会发生水化反应生成水化硅酸钙(CSH)和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。CSH 是主要的水化产物，也是混凝土强度的主要来源之一；它为水泥基材料提供碱性环境，有利于钢筋表面形成一层钝化膜，减缓腐蚀的发生，提高混凝土耐久性。硬化水泥净浆的电阻率较大，因此适合作为超级电容器的隔膜。除了对电阻率有要求，硬化净浆隔膜还应具有多孔特征，能导通离子<sup>[5]</sup>。为此，可在硬化水泥净浆中添加可溶性盐。水胶比是影响水泥基材料孔结构的主要因素之一，因此可通过改变水胶比调控水泥基隔膜的孔结构<sup>[15]</sup>。由于骨料的存在，水泥基材料对离子的导通能力从高到低依次为：净浆，砂浆，混凝土，因此现阶段对水泥基材料储能性能的研究大多集中在净浆上。

在水泥基材料中添加导电材料是制备电极的关键，导电材料的影响详见 2.3 节。导电材料，如石墨烯，不仅能提高水泥基电极材料的导电性能，其表面的羧酸官能团还能与水泥水化产物发生反应，形成键能更强的共价键，从而提高水泥基电极材料的强度。

混凝土中的骨料起到提高强度和耐久性的作用，体积可占混凝土体积的 60%~80%。根据尺寸，骨料通常分为细骨料(粒径小于 4.75 mm)和粗骨料(粒径大于 4.75 mm)；根据组成和形成方法，骨料可分为砾石、花岗岩、石灰石、玄武岩、砂岩、矿渣等。骨料内的孔可分为连通孔和不连通孔，其中连通孔对离子具有较好的导通能力。例如珍珠岩、火山渣和浮岩的孔隙率比砾石和石灰石的大，因此更适合用来制备水泥基隔膜或电解质。粗、细骨料之间的比例也会影响混凝土的孔结构，因此在设计水泥基储能结构的时候同样需要考虑。

## 2.2 水胶比

水胶比是影响水泥基材料孔结构的关键因素之一。提高水胶比通常会增大孔体积，这有利于水泥基储能对孔结构的需求。较大的连通孔可保证孔隙溶液中离子的迁移，提高离子电导率，从而增大电流密度。水泥基材料中的孔结构、尺寸、连通性、形状和分布会影响水泥基电解质中离子的迁

移率<sup>[28]</sup>。在已报道的研究中，水胶比一般控制在 0.3~0.6 之间，并且当水胶比为 0.5 时能保证在获得良好强度的条件下获得最大电流密度<sup>[28]</sup>。Byrne 等<sup>[28]</sup>发现水泥基电池的开路电压和充放电寿命并不会随着水胶比的改变而改变，但电流密度随着水胶比的增大而增大，例如水胶比每增大 0.1，电流密度增大 3.5%~5.0%。Burstein 等<sup>[8]</sup>发现过大的水胶比会降低水泥基电池的工作电压，当水胶比为 0.46 时获得最高的开路电压 0.6 V；而过低的水胶比会导致水化反应不充分，因此水胶比应大于 0.3。Zhang 等<sup>[36]</sup>利用硬化净浆作为电解质，发现电解质的电阻随着水胶比的增大而减小，而电解质的比电容随水胶比的变化与龄期有关，在早龄期，比电容的变化幅度较大；对于 21 d 和 28 d 龄期的电解质，比电容随水胶比的增大而减小。

## 2.3 电极材料

电极材料的厚度和种类影响水泥基材料的储能性能。电极材料的厚度设计是基于阳极和阴极上的电化学反应，方法详见 1.3 节。阳极和阴极的厚度比例设计确保了电极中活性物质完全参与反应。Byrne 等<sup>[28]</sup>发现对于同种电极材料，改变阳极-阴极比例并不能改变水泥基电池的寿命，但可以增加输出的电流密度。利用不同电极材料制备水泥基电池可获得不同的电动势，Byrne 等<sup>[28]</sup>发现将金属镁替代金属铝作为阳极可提高电池的输出电流、电压和放电时长。对于结构型电池或超级电容器，电极材料可用水泥基材料制备，但因为水泥基材料的电导率较小，因此需要在水泥基电极中添加导电材料，如炭黑、碳纤维、石墨烯等。然而，电池和超级电容器对导电材料的要求不同：电池电极中的导电材料主要起到电子导通的作用，而超级电容器中的导电材料既起到电子导通作用，同时也为电荷的极化提供场所，因此超级电容器电极中的导电材料不仅具有高的电导率，还应具有合适的孔径和大的比表面积。

表 1 为硅酸盐水泥基超级电容器使用的电极材料，使用最多的是泡沫镍负载纳米/微米碳(石墨烯(G)、氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO))和金属氧化物。石墨烯因其疏水性在水泥浆中分散性较差，氧化石墨烯因含有含氧官能团分散性较好，但导电性较石墨烯的差，还原氧化石墨烯后导电性得到改善，因此在电解质相同的条件下，电极性能从高到低排序为：rGO, GO, G。从表 1 可知，碳材料和多元合金制备复合材料电极的充放电性能优于

单一碳材料电极。当水泥基电解质的水胶比均为 0.5、电解质均为硅酸盐水泥+聚丙烯酸(PAA)+KOH 溶液时, 由不同电极材料制备的超级电容器的储能性能从高到低排序为: 碱性镍-钴碳酸盐( $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ ),  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ , rGO。

## 2.4 胶凝材料种类

在水泥基电池的研究中, 电解质和电极通常用硅酸盐水泥制备。碱激发胶凝材料是目前主流的低碳建筑材料, 但用它们制备水泥基电池的研究尚未有报道, 其中可能的原因是二者内部强碱性物质会与电池电极中的活性金属发生化学反应, 从而导致活性金属的消耗以及拌合物难以成型。因此本小节主要讨论胶凝材料种类对超级电容器储能性能的影响。硅酸盐水泥在水泥基超级电容器中占的比重最大, 其组成和性能如表 1 所示。从表 1 可知, 大部分研究的硅酸盐水泥基电解质中都添加了 KOH 溶液提高离子电导率, 少部分研究添加的 KCl 会导致额外引入  $\text{Cl}^-$ 。

除了盐溶液, 在水泥基电解质中加入具有电解质性质的高分子材料也能提高超级电容器的储能性能, 如加入聚氧化乙烯(PEO)的效果优于加入聚丙烯酸(PAA)。加入室温下完全由阴阳离子组成的离子液体也能提高水泥基超级电容器的储能性能, 如 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐(BMIMBr)等。还可以加入锂电池常用的电解质三氟甲磺酸锂(LiOTf)。大麻纤维、钢渣、废弃玻璃粉等提升水泥基超级电容器储能性能有限。

除了硅酸盐水泥, 磷酸镁水泥<sup>[7, 37, 52]</sup>和碱激发胶凝材料也被发现可制作水泥基超级电容器。Xu 等<sup>[57]</sup>碱激发偏高岭土电解质的电阻随着养护龄期的增长而增大, 这归因于逐渐致密的微结构降低了离子的迁移率。电解质的比电容先随着碱激发剂模数的增大而增大, 后随着模数的增大而减小, 作者归因于不同模数下影响比电容的机理不同, 当模数为 1.4~2.0 之间时, 孔隙率起主要作用; 当模数大于 2.0 时,  $\text{OH}^-$ 起主要作用; 当模数为 2.0 时, 比电容最大为 36.5 F/g。Pengou 等<sup>[58]</sup>利用地聚物水泥制备超级电容器电极, 发现用磷酸作为固化剂时电极的电阻比水玻璃作为固化剂时的低。Saafi 等<sup>[59]</sup>制备钾基地聚物超级电容器, 利用不锈钢网作为电极材料, 在对超级电容器进行 2 h 放电后计算的电功率密度为 0.33 kW/m<sup>2</sup>; 此外, 该地聚物具有自感知性能。Ran 等<sup>[60]</sup>发现碱激发矿渣胶凝材料能平衡因添加导电聚合物带来的强度下降和电导率提高的矛

盾。Revathi 等<sup>[61]</sup>同样发现碱激发偏高岭土基电解质(以模数为 1.1 硅酸钠溶液为碱激发剂)能在保证一定力学性能条件下获得更大的储能性能。由此可见, 碱激发胶凝材料更可能用来制备结构型超级电容器。

## 3 水泥基储能结构的设计

### 3.1 电极结构

水泥基储能对电极材料的要求是其应有高电子电导率。水泥基储能对电极材料的要求是高电子电导率。虽然通过在水泥基材料中添加导电材料(如碳纳米管、石墨烯等纳米材料)可增大复合材料的电导率, 但提升的效果有限。普通混凝土中用于加固的钢筋可作为电极材料, 此外, 在钢筋表面利用表面工程技术制备多孔导电涂层以增大电极的比表面积, 增加孔隙溶液和电极材料的接触面积。碳纤维增强复合材料(CFRP)被报道可用于制备结构型电容器<sup>[62]</sup>以及被用来加固混凝土结构<sup>[63]</sup>。因此, 利用 CFRP 与建筑元素相结合可设计出新型储能结构, 如将混凝土梁作为电解质, 梁表面用于加固的 CFRP 作为电极, 通过混凝土表层的阴阳离子与 CFRP 的相互作用构建双电容层; 在 CFRP 钢复合筋的设计中, 内部的钢筋可作为集流体, 钢筋外包覆的 CFRP 可作为电极, 与 CFRP 接触的混凝土作为电解质。每一个 CFRP 钢复合筋都是一个独立的超级电容器, 因此, 在混凝土结构中通过电引线将多个 CFRP 钢复合筋连接可实现串联增大总输出电压或并联增大总输出电流。

### 3.2 电解质结构

水泥基储能对电解质材料的要求是其应有高离子电导率。通过调控水胶比、胶砂比、外加剂等制备参数控制水泥基电解质的孔结构和离子浓度是设计高性能水泥基电解质的关键因素。混凝土结构中的承载元素梁、柱、板和基础等, 非承重结构中的栏杆、隔墙、外立面等都可作为电解质。例如, 在薄板的上下表面可涂抹水泥浆作为电解质和隔膜。砖块在建筑中既可作为承重件, 也可作为非承重件, 在砖的表面先涂覆一层聚合物层, 再进行热解碳化制得多孔碳层作为电极材料, 两块砖之间用于粘接的砂浆作为电解质, 由此可制备基于砖块的超级电容器, 通过墙体不同部位的串/并联可设计成所需要的储能元件。也可将砖与砖之间用于粘接的砂浆制成电解质, 在砖的两侧铺设电极制成基于砂浆的超级电容器, 如图 4 所示。该方法类似于 Wang 等<sup>[45]</sup>

的研究, 根据他们的研究成果, 墙面的能量密度为  $1.61 \text{ W} \cdot \text{h/m}^2$ 。已知上海东方明珠的建筑面积约为  $70\,000 \text{ m}^2$ , 假设外墙面积为建筑面积的  $0.7$  倍即  $49\,000 \text{ m}^2$ , 则  $1$  次充放电存储的能量约为  $80 \text{ kW} \cdot \text{h}$ , 假设  $1$  次充放电为  $4\,000 \text{ s}$ , 则外墙  $1 \text{ d}$  可存储的能量约为  $1\,700 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。假设平均  $1$  户家庭  $1 \text{ d}$  的用电量为  $5 \text{ kW} \cdot \text{h}$ , 则上述电能可供  $340$  户普通家庭  $1 \text{ d}$  的用电。

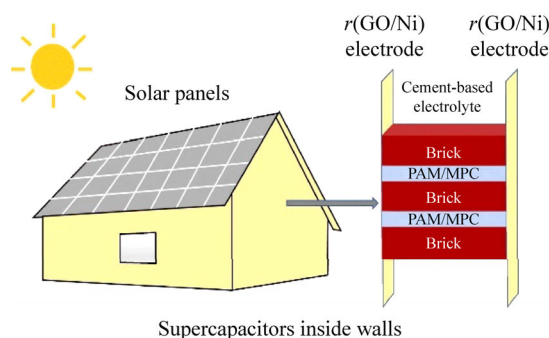


图 4 利用墙体作为储能结构<sup>[45]</sup>

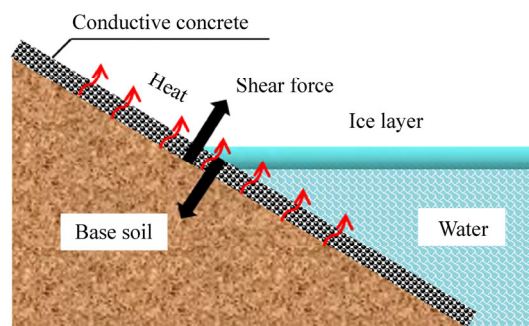
Fig. 4 Design of wall-based energy storage<sup>[45]</sup>

### 3.3 制备过程中应考量的因素

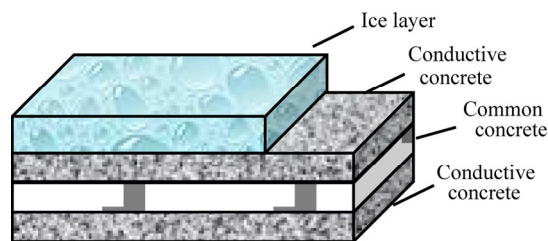
水泥基储能结构的构建应以尽可能不影响结构性能为前提。水泥基电解质大多可采用传统的制备工艺, 如净浆、砂浆和混凝土等。重点在于电极材料的制备, 因为电极材料中需要添加导电材料。建筑结构的性能受界面的影响很大, 而在水泥基材料中添加导电材料会引入很多界面, 如碳纤维-水泥界面、碳纳米管-水泥界面等, 这些界面相当于内部缺陷, 是应力容易集中, 裂纹容易滋生及发展的地方。因此, 在水泥基电池的制备过程中, 应考虑导电材料的分散。分散不均匀会导致导电材料出现团聚, 纳米尺度的碳纳米管石墨烯等相比于微米尺度的碳纤维和钢纤维更容易团聚。对此, 可通过物理和化学改性方法改善导电材料在水泥浆体中的分散, 物理法包括掺入硅灰、纤维素等; 化学法包括在导电材料表面嫁接亲水基团等。除了均匀分散, 纤维的定向分布能在某个方向上同时获得最优的力学性能和储能性能, 通过纤维定向分布实现能源存储的优化。碳纤维本身不具有磁性, 因此在碳纤维表面镀上磁性金属镀层后, 可通过磁场诱导纤维在水泥浆体中定向分布<sup>[64]</sup>。超高性能混凝土(UHPC)中的钢纤维可提高混凝土的抗拉强度, 同时其导电性能优于碳纤维, 因此 UHPC 可作为水泥基储能的电极材料。通过 3D 打印的方式可让钢纤维择优分布<sup>[65]</sup>。

除了电极的原材料选择和制备, 电极材料和电

解质的界面也是影响结构性能的因素之一。因此, 将电极和电解质制为一体可降低储能对结构力学性能的劣化影响。导电混凝土在构建寒区房屋建筑材料生态供暖模式、水电大坝越冬层面温控问题、重要交通道路的融雪化冰等提供新的解决思路。图 5 为导电混凝土的应用场景, 在水利大坝的结构中, 导电混凝土面板作为电极材料, 基土中的离子与导电混凝土的多孔结构相互作用产生双电层电容效应, 通过导电混凝土面板里预埋的钢筋作为集流体将电荷引出; 在路面的融雪化冰的结构中, 普通混凝土层作为电解质, 导电混凝土层作为电极, 也可构建相似地储能结构。另外, 融雪化冰过程中对导电混凝土的通电一方面产生焦耳热, 另一方面可为结构型超级电容器进行充电。



(a) Deicing of hydraulic dams



(b) Deicing of roads

图 5 导电混凝土的应用

Fig. 5 Applications of conductive concrete

综上所述, 构建水泥基储能结构关键在于电极中导电材料的分散, 以及如何将水泥基电极和水泥基电解质制为一体。

## 4 结论与展望

迅速增长的人口和工业发展伴随着基础设施的不断扩张和对能源需求的日益增长, 对地球的生态环境构成了巨大的压力。随着“双碳”目标的提出, 构建新能源电力系统和采用低碳环保材料已成为发展趋势。在这趋势下, 利用人类文明中大量存在的

水泥基结构存储电能进入人们的视线。然而, 水泥基电池和超级电容器的研究目前仍处于萌芽阶段, 需要进行深入地、系统性地、跨学科研究与交流, 也需要政策制订者制订和完善相应的政策与法律法规。本文报道了水泥基电池和超级电容器目前的研究进展, 包括电池和超级电容器的基础知识、组成部分、功能和类型、材料性能的选择、储能结构的设计与优化等。水泥基电池和超级电容器与普通电池和超级电容器的结构相似, 主要由电极和电解质构成。根据储能机理的不同, 水泥基电池的阴阳极中需要填充活性物质参与氧化还原反应提供电荷迁移; 水泥基超级电容器的电极需要大的比表面积和适宜的孔径以增强双电层电容效应。水泥基电池和超级电容器的电解质设计原则均为提高离子电导率。为进一步推动水泥基电池和超级电容器的研究, 可在如下几个方向开展研究工作:

1) 平衡电极材料的经济性和储能性能。在水泥基电池中, 金属 Mg 和 Au 被认为是最佳的阳极和阴极, 但它们的价格过高。在目前的文献报道中, Cu/钢以及 Al/Zn 是大多数水泥基电池中使用的电极组合。在水泥基材料中添加如炭黑等的导电相可作为电极材料, 但其电子电导率仍远低于金属, 最终导致电池的输出电流过低。因此, 在保证性能的前提下开发价格低的电极材料是推广水泥基储能结构需要解决的问题之一。

2) 水泥基电解质的优化设计。水泥基电池和超级电容器中均是使用水泥基材料作为电解质, 准确地说其内部的孔隙溶液。因此, 从水泥、水和添加剂的角度看, 水泥基电解质的导电性能是一个系统性问题。水对孔隙率至关重要, 也同样影响着孔隙溶液中离子的迁移率。碳基添加剂如炭黑、碳纳米管、石墨烯等能提高电解质的电子电导率, 而其它外加剂如减水剂则会降低水泥基电解质的电导率。减水剂在改善混凝土拌合物工作性方面已得到证实, 然而它对水泥基电池和超级电容器的影响还存在争议, 部分研究认为无影响, 而部分研究则认为它限制了孔隙率, 从而限制电流的生成。

3) 电解质添加剂的设计。在水泥基材料拌和时加入可溶性盐可提高水泥基电池和超级电容器的储能性能, 但氯盐的加入会额外引入氯离子, 可能会导致钢筋钝化膜的破坏而造成钢筋的腐蚀; 碳酸盐因稳定性差导致应用受限。因此研发环境友好型电解质添加剂是可研究的方向之一。

4) 水泥基储能结构的寿命预测。传统的电池和

超级电容器因有良好的封装导致设计寿命和实际寿命差别不大。然而, 水泥基电池和超级电容器暴露于环境之中, 其耐久性性与储能寿命紧密相关, 包括承载、酸碱环境、碳化、氯离子硫酸根离子侵蚀等影响。当混凝土出现裂缝时, 电解质中的离子则被物理阻断, 相当于电池断路, 研发高延性水泥基材料是否能解决该问题还需要验证。因此, 借助机器学习等人工智能手段对水泥基储能结构进行状态监测和寿命预测是保障水泥基储能结构正常工作的重要手段。

5) 水泥基电池中废弃物的处理。不同于水泥基超级电容器, 水泥基电池的电极中某些组分对环境有不利的影响, 如重金属元素、锂电池电解液、 $\text{MnO}_2$  等。未来需要提出相应的整治方法, 包括替换现有的水泥基电池废弃物中成分污染物、安全有效地回收这些废弃污染物等。在这些领域需要进行实验性的环境研究, 以确认或改进提出的技术。

#### 参考文献:

- [1] KEBEDE A A, KALOGIANNIS T, VAN MIERLO J, et al. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 159: 112213.
- [2] CHANUT N, STEFANIUK D, WEAVER J C, et al. Carbon-cement supercapacitors as a scalable bulk energy storage solution[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120(32): e2304318120.
- [3] GUO Y Y, LUO L, LIU T T, et al. A review of low-carbon technologies and projects for the global cement industry[J]. *J Environ Sci*, 2024, 136: 682–697.
- [4] 朱效宏, 李青, 康晓娟, 等. 干湿循环硫酸盐环境下碱矿渣水泥 C(N)-A-S-H 凝胶结构演化规律[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(11): 2529–2537.
- [5] ZHU Xiaohong, LI Qing, KANG Xiaojuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(11): 2529–2537.
- [6] MENG Q L, CHUNG D D L. Battery in the form of a cement-matrix composite[J]. *Cem Concr Compos*, 2010, 32(10): 829–839.
- [7] RA Y, YOU I, KIM M, et al. Toward smart net zero energy structures: Development of cement-based structural energy material for contact electrification driven energy harvesting and storage[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106389.
- [8] TU J, CHEN X X, XIONG X, et al. Microwave hydrothermal electrodeposition of nickel carbonate hydroxide/cobalt hydroxide film on nickel foam for cement-based structural supercapacitors[J]. *Materialstoday Chem*, 2023, 28: 101365.
- [9] BURSTEIN G T, SPECKERT E I. Developing a Battery using Concrete as an Electrolyte[J]. *ECS Trans*, 2008, 3(42): 13–20.
- [10] OUELLETTE S A, TODD M D. Cement seawater battery energy harvester for marine infrastructure monitoring[J]. *IEEE Sens J*, 2014, 14(3): 865–872.
- [11] QIAO G F, SUN G D, LI H, et al. Heterogeneous tiny energy: An appealing opportunity to power wireless sensor motes in a corrosive

- environment[J]. Appl Energy, 2014, 131: 87–96.
- [11] XI X, OZTURK M, CHUNG D D L. DC electric polarization of cured cement paste being unexpectedly hindered by free water[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(2): 1074–1082.
- [12] YANG Q, DENG N P, CHEN J Y, et al. The recent research progress and prospect of gel polymer electrolytes in lithium-sulfur batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 413: 127427.
- [13] FANG C, ZHANG D. High areal energy density structural supercapacitor assembled with polymer cement electrolyte[J]. Chem Eng J, 2021, 426: 130793.
- [14] FANG C, ZHANG D. Portland cement electrolyte for structural supercapacitor in building application[J]. Constr Build Mater, 2021, 285: 122897.
- [15] 席翔, 储洪强, 冉千平, 等. 通用硅酸盐水泥基材料低频介电性能的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(8): 2074–2089.  
XI Xiang, CHU Hongqiang, RAN Qianping, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(8): 2074–2089.
- [16] RAMPRADHEEP G S, SIVARAJA M, NIVEDHA K. Electricity generation from cement matrix incorporated with self-curing agent[C]//IEEE-International Conference on Advances In Engineering, Science and Management (ICAESM-2012). Nagapattinam, India. IEEE, 2012: 377–382.
- [17] HOLMES N, BYRNE A, NORTON B. First steps in developing cement-based batteries to power cathodic protection of embedded steel in concrete[J]. J Sustain Design Appl Res, 2015, 3(1): 3.
- [18] ZHANG E Q, TANG L. Rechargeable concrete battery[J]. Buildings, 2021, 11: 103.
- [19] BEKNALKAR SONALI A, TELI AVIRAJ M, KHOT ATUL C, et al. Preparation of  $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene composite electrodes for supercapacitors with high energy density and study on their charge transfer kinetics[J]. Ceram Int, 2023, 49(19): 31236–31247.
- [20] ZHANG L, PU Y, CHEN M, et al. Design strategies of perovskite energy-storage dielectrics for next-generation capacitors[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(14): 5713–5747.
- [21] HUSSAIN S, KHAN A J, ARSHAD M, et al. Charge storage in binder-free 2D-hexagonal  $\text{CoMoO}_4$  nanosheets as a redox active material for pseudocapacitors[J]. Ceram Int, 2021, 47(6): 8659–8667.
- [22] SIVAKUMAR P, KULANDAIVEL L, PARK J W, et al. Well-assembled nanosheets of nickel-cobalt double hydroxide flower as a reversible faradic battery-type electrode material for high-performance hybrid supercapacitor[J]. Ceram Int, 2022, 48(23): 35578–35585.
- [23] YANG I, YOO J, KWON D, et al. Improvement of a commercial activated carbon for organic electric double-layer capacitors using a consecutive doping method[J]. Carbon, 2020, 160: 45–53.
- [24] RAFAEL V, NUNES WILLIAN G, DA COSTA LENON H, et al. Multi-walled carbon nanotubes and activated carbon composite material as electrodes for electrochemical capacitors[J]. J Energy Storage, 2021, 33: 100738.
- [25] ZENG J, XU C, GAO T, et al. Porous monoliths of 3D graphene for electric double-layer supercapacitors[J]. Carbon Energy, 2021, 3(2): 193–224.
- [26] DEKA B K, HAZARIKA A, KIM J, et al. Recent development and challenges of multifunctional structural supercapacitors for automotive industries[J]. Int J Energy Res, 2017, 41(10): 1397–1411.
- [27] ASP LE, GREENHALGH ES. Structural power composites[J]. Compos Sci Technol, 2014, 101: 41–61.
- [28] BYRNE A, BARRY S, HOLMES N, et al. Optimising the performance of cement-based batteries[J]. Adv Mater Sci Eng, 2017, 1: 4724302.
- [29] SHI M, XIN Y F, CHEN X X, et al. Coal-derived porous activated carbon with ultrahigh specific surface area and excellent electrochemical performance for supercapacitors[J]. J Alloys Compd, 2021, 859: 157856.
- [30] VINODH R, GOPI C V V M, KUMMARA V G R, et al. A review on porous carbon electrode material derived from hypercross-linked polymers for supercapacitor applications[J]. J Energy Storage, 2020, 32: 101831.
- [31] LI X P, ZHANG J G, LIU B, et al. A critical review on the application and recent developments of post-modified biochar in supercapacitors[J]. J Clean Prod, 2021, 310: 127428.
- [32] PULLANCHIYODAN A, MANJAKKAL L, DERVIN S, et al. Metal coated conductive fabrics with graphite electrodes and biocompatible gel electrolyte for wearable supercapacitors[J]. Adv Mater Technol, 2020, 5(5): 1901107.
- [33] NIU Z, ZHANG Y, ZHANG Y, et al. Enhanced electrochemical performance of three-dimensional graphene/carbon nanotube composite for supercapacitor application[J]. J Alloys Compd, 2020, 820: 153114.
- [34] LARGEOT C, PORTET C, CHMIOLA J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(9): 2730–2731.
- [35] 张亚林, 陈兴刚, 王梦倩, 等. 生物质炭@ $\text{MnO}_2$ 基超级电容器电极材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 3812–3823.  
ZHANG Yalin, CHEN Xinggang, WANG Mengqian, et al. Acta Mater Compos Sin, 2023, 40(7): 3812–3823.
- [36] ZHANG Junjun, XU Jiaming, ZHANG Dong. A Structural Supercapacitor Based on Graphene and Hardened Cement Paste[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163: E83.
- [37] MA Weiyuan, ZHANG Dong. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and magnesium phosphate cement[J]. J Compos Mater, 2019, 53: 719–730.
- [38] XU C, ZHANG D. Multifunctional structural supercapacitor based on cement/PVA-KOH composite and graphene[J]. J Compos Mater, 2021, 55: 1359–1369.
- [39] FANG C Q, ZHANG D. High multifunctional performance structural supercapacitor with Polyethylene oxide cement electrolyte and reduced graphene oxide@ $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  nanowires[J]. Electrochim Acta, 2022, 401: 139491.
- [40] FANG C Q, ZHANG D. A large areal capacitance structural supercapacitor with a 3D  $\text{rGO@MnO}_2$  foam electrode and polyacrylic acid-Portland cement-KOH electrolyte[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(25): 12586–12593.
- [41] WANG M, CHUNG D D L. High electric permittivity of polymer-modified cement due to the capacitance of the interface between polymer and cement[J]. J Mater Sci, 2018, 53(10): 7199–7213.
- [42] WANG M, CHUNG D D L. Understanding the increase of the electric permittivity of cement caused by latex addition[J]. Compos Part B Eng, 2018, 134: 177–185.
- [43] 李建栋, 杨震樱, 丁扬飞. BMIMBr水泥基电解质的制备及其在结构超级电容器中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(2): 509–516.  
LI Jiandong, YANG Zhenying, DING Yangfei. Bull Chin Ceram Soc, 2024, 43(2): 509–516.
- [44] 袁学锋, 王花. 硅酸盐水泥基复合电解质的制备及其在建筑储能器件中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(12): 3938–3944.

- YUAN Xuefeng, WANG Hua. Bull Chin Ceram Soc, 2021, 40(12): 3938–3944.
- [45] WANG J, ZHANG D. Structural supercapacitor constructed by SnO<sub>2</sub>/graphene coated nickel foam electrode and synchronously synthesized polymer cement electrolyte at room temperature[J]. Mater Chem Phys, 2022, 277: 125488.
- [46] WANG J, ZHAN P M, ZHANG D. Redox active cement-based electrolyte towards high-voltage asymmetric solid supercapacitor[J]. Cem Concr Compos, 2023, 138: 104987.
- [47] FANG C Q, ZHANG D. Enhanced electrochemical matching between NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide and polymer cement electrolyte for structural supercapacitor[J]. J Electrochem Soc, 2022, 169(6): 060528.
- [48] JIAO P X, FANG C Q, ZHANG D. *In-situ* polymerized polyacrylamide/magnesium phosphate cement electrolyte for structural supercapacitor[J]. J Energy Storage, 2022, 55: 105416.
- [49] ZHAN P M, XU J, WANG J, et al. Structural supercapacitor electrolytes based on cementitious composites containing recycled steel slag and waste glass powders[J]. Cem Concr Compos, 2023, 137: 104924.
- [50] WANG J, XU C, ZHANG D B, et al. Porous polymer cement composites for quasi-solid graphene supercapacitors[J]. Energy Stor, 2023, 63: 106991.
- [51] FANG C Q, ZHANG D. Electrochemical modulation of pore structure inside structural supercapacitor solid electrolyte[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2022, 341: 112089.
- [52] FANG C Q, ZHANG D. Pore forming with hemp fiber for magnesium phosphate structural supercapacitor[J]. Mater Des, 2020, 186: 108322.
- [53] SHI N B, ZHANG D. Inorganic–organic composite solid electrolyte based on cement and Polyacrylamide prepared by a synchronous reaction method[J]. Electrochim Acta, 2021, 391: 138998.
- [54] WANG J, ZHAN P M, ZHANG D, et al. Nickel cobalt sulfide composite nanosheet anchored on rGO as effective electrode for quasi-solid supercapacitor[J]. J Energy Storage, 2023, 70: 107938.
- [55] ZHANG Y Y, ZHANG D. High areal capacitance nickel-cobalt transition metal hydroxide/reduced graphene for structural supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2024, 475: 143591.
- [56] ZHANG Y, ZHANG D. Enhanced all-solid-state structural supercapacitor performance of rGO/N<sub>1</sub>C<sub>1</sub>M-S<sub>3</sub>' nanosheets with high areal capacitance[J]. J Alloys Compd, 2023, 968: 172–099.
- [57] XU Jiaming, ZHANG Dong. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer[J]. Electrochim Acta, 2017, 224: 105–112.
- [58] PENGOU M, NGOUNÉ B, TCHAKOUTÉ H K, et al. Utilization of geopolymer cements as supercapacitors: Influence of the hardeners on their properties[J]. SN Appl Sci, 2020, 2(6): 1138.
- [59] SAAFI M, GULLANE A, HUANG B, et al. Inherently multifunctional geopolymeric cementitious composite as electrical energy storage and self-sensing structural material[J]. Compos Struct, 2018, 201: 766–778.
- [60] RAN M R, WANG J, ZHANG D. A superior electrolyte composite with high conductivity and strength based on alkali-activated slag and polyacrylamide for structural supercapacitor[J]. J Energy Storage, 2024, 79: 110169.
- [61] REVATHI T, JANANI K, JEYALAKSHMI R. Synthesis of alkali and acid-mediated rGO–metakaolin nano composites for supercapacitor application[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2022, 33(12): 9163–9179.
- [62] CHAN K Y, JIA B H, LIN H, et al. A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage[J]. Compos Struct, 2018, 188: 126–142.
- [63] FRHAAN W K M, ABU BAKAR B H, HILAL N, et al. CFRP for strengthening and repairing reinforced concrete: A review[J]. Innov Infrastruct Solut, 2021, 6(2): 49.
- [64] CHU Hongqiang, QIN Zhaoqiao, ZHANG Yingzhong, et al. Magnetic field enhancing preferred orientation of nickel-cobalt plated carbon fibers in cement paste, with relevance to compression self-sensing[J]. Measurement, 2023, 220, 113396.
- [65] ARUNOTHAYAN AR, NEMATOLLAHI B, RANADE R, et al. Fiber orientation effects on ultra-high performance concrete formed by 3D printing[J]. Cem Concr Res, 2021, 143: 106384.

## Energy Storage Mechanism and Preparation of Cement-Based Battery and Supercapacitor: A Review

XI Xiang<sup>1,2</sup>, ZHAO Zijie<sup>1</sup>, WANG Lin<sup>3</sup>, SONG Zijian<sup>1</sup>, CHU Hongqiang<sup>1</sup>, JIANG Linhua<sup>1</sup>, RAN Qianping<sup>2,3</sup>

(1. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. State Key Laboratory of High-Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Research Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 210008, China; 3. School of Information Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096 China; 4. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189 China)

### Extended Abstract

Renewable energy is now facing a challenge that the demand and supply of energy is not stable, which should be balanced by energy storage. The energy can be stored chemically, physically, or in a hybrid. However, most energy storage suffers from one or more of the following: pollution caused by the leakage of the electrolyte in batteries and supercapacitors; limitation to the location of pumped storage; high cost of flywheel battery, etc. Energy storage by a cement-based structure is attractive and promising due to advantages such as low cost, no pollution to the environment, high durability, large energy storage volume, and multi-functional properties.

The energy can be stored in a cement-based battery or a cement-based supercapacitor. The mechanism behind them is different. The cement-based battery pertains to the traveling of charges (produced by redox reaction) among the anode, electrolyte, and cathode. The cement-based supercapacitor relies on the interaction of charges and electrodes, providing double-layer capacitance and/or

pseudo capacitance. The design of both cement-based energy storage devices involves the design of the structure and composition of electrodes, particularly the active components, the type and concentration of ions in electrolytes, separators, and current collectors. To evaluate the performance of cement-based batteries and supercapacitors, energy-related parameters, such as electrical resistivity, relative permittivity, specific capacitance, power density, energy density, and capacitance retention, are used. In the design of a cement-based battery or supercapacitor, the electronic resistivity of electrodes should be low enough to increase the current density and energy density; the ionic conductivity of electrolytes should be high to facilitate ion movement between two electrodes; the separator should be porous and insulating to allow ions to go through and hinder electrons; the electrical resistivity of the contact materials between electrodes and current collectors should be low to decrease the contact resistance; the porosity of conductive components in cement-based electrodes should be high to increase the specific capacitance, etc.

Factors affecting the energy storage performance of cement-based batteries and supercapacitors involve the type of cement-based materials (paste, mortar, and concrete), water-to-cement ratio, electrode materials, and composition of cement-based electrolytes. The performance decays in this order: Cement paste, mortar, and concrete because the electrical resistivity increases in this order. The presence of aggregates weakens the conductive network in cement-based electrodes. The water-to-cement ratio does not affect the open-circuit voltage much, but it affects the current density. Carbon materials (graphene, biochar, etc.) are widely used in the preparation of electrode materials due to their low density, low electrical resistivity, and relatively high porosity. However, the dispersion of conductive materials in cement-based electrodes should be well-designed because poor dispersion weakens both mechanical and conduction behavior. Conductive polymers and ionic liquids are used to increase the ionic conductivity of pore solution in cement-based electrolytes.

The cement-based battery and supercapacitor can be in the form of part of structures, such as beams, columns, walls, railings, and bricks. The overall principle is to improve the energy performance of these structures without sacrificing their structural properties. To satisfy this requirement, the structural batteries and supercapacitors should entirely be made of cement-based materials, *i.e.*, cement-based electrodes, cement-based electrolytes, and cement-based separators.

**Summary and prospects** Though the cement-based batteries and supercapacitors provide a new way to store the electricity, the related research and techniques are still at the infancy, and more issues need to be addressed in the future: 1) Effects of environment factors on the energy storage performance; 2) Balance between the cost and performance in terms of active components in cement-based electrodes and electrolytes; 3) Prediction of the lifespan of cement-based batteries and supercapacitors; 4) Recycle of some active components in cement-based electrodes, etc. The enhancements observed in the energy storage performance through the utilization of cement-based materials underscore the significance of incorporating conductive additives as a pivotal strategy for increasing energy density, power density, and current density. Nevertheless, several policy implications must be addressed to ensure the successful integration of active components in the development of intelligent, dependable, and sustainable cement-based batteries and supercapacitors. These include fostering effective collaborative partnerships among universities, research institutes, private enterprises, and state-owned entities; implementing monetary incentives such as government subsidies, tax exemptions, and specialized loans to incentivize the recycling of conductive waste in cement-based batteries and supercapacitors; facilitating the exchange of knowledge between scientists and industry stakeholders; integrating sustainable electro-tribological technologies into eco-labeling initiatives and the development of green conductive additives; and providing essential financial backing, technical support, and consultancy services to promote the practical application of cement-based batteries and supercapacitors across the energy sector.

**Keywords** cement-based materials; energy storage; battery; supercapacitor; electrical conductivity