

# Status and Progress in Multi-Functional Structural Energy-Storage Composites

Sumin Li<sup>1\*</sup>, Xinli Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IMPAQ Testing Technology Co., Ltd., Shenzhen Guangdong

<sup>2</sup>Intertek Testing Services Shenzhen Ltd., Shenzhen Guangdong

Email: \*Mary.li@impaq-tech.com, jacky.zhang@intertek.com

Received: Aug. 27<sup>th</sup>, 2019; accepted: Sep. 10<sup>th</sup>, 2019; published: Sep. 17<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

With the increasing demand for smaller, lighter and multi-functional products, the development of multi-functional structural composites has been rapidly promoted. The multi-functional structural energy-storage composites can not only store energy but also act as structural materials, which can effectively reduce the mass and volume as well as simplify the design of the system, leading to promoting the performance of the system. In this paper, the development of multi-functional structural energy storage composites has been clarified. The preparation and performance of structural lithium-ion batteries, structural fuel cells and structural capacitors were investigated and the development trends were discussed.

## Keywords

Multi-Functional Composites, Structural Energy-Storage, Electrochemical Performance, Mechanical Property

---

# 多功能结构 - 储能一体化复合材料的研究现状及进展

李素敏<sup>1\*</sup>, 张新立<sup>2</sup>

<sup>1</sup>深圳市英柏检测技术有限公司, 广东 深圳

<sup>2</sup>深圳天祥质量技术服务有限公司, 广东 深圳

Email: \*Mary.li@impaq-tech.com, jacky.zhang@intertek.com

收稿日期: 2019年8月27日; 录用日期: 2019年9月10日; 发布日期: 2019年9月17日

---

\*通讯作者。

## 摘要

随着更小巧、更轻便及复合型产品的需求不断增长,促进了多功能结构复合材料的迅速发展。多功能结构储能复合材料存储电能的同时可进行承载充当结构材料,能有效减轻系统的质量、缩小系统的体积、简化设计,提高系统的效能。本文阐述了此类复合材料的研究现状,系统综述了结构锂离子电池、结构燃料电池及结构电容器的制备及性能,探讨了现存问题,并展望了多功能结构-储能一体化复合材料未来的发展趋势。

## 关键词

多功能复合材料, 结构-储能, 电化学性能, 力学性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

化石能源日渐枯竭、环境污染日益严重,寻求可再生绿色能源、谋求人与环境的和谐发展尤为迫切。随着电动汽车、混合动力汽车及各种便携式电子产品的迅速发展,经济高效、实用、低碳环保的绿色能源存储体系倍受关注。然而,当前工程设计日益复杂精密,储能系统的质量和体积成为制约器械系统应用的关键因素之一,例如,无人飞行器因电池寿命限制了其飞行速度和飞行范围;新一代地面车辆将需求大块体积的电池作混合动力系统[1]-[6].....具有更高功率密度和能量密度的储能设备需求迫切,储能系统的效率亟需提高。新型多功能结构储能复合材料为解决储能系统当前的技术“瓶颈”提供了新思路,材料储存电能的同时可充当结构材料进行承载,从而有效减轻系统的质量、缩小体积、简化设计,提高系统效率[7]。

多功能结构储能复合材料的核心在于材料的承载或支撑功能与能量存储的有机结合或集成,代表了结构材料未来的发展方向。本文通过结构锂离子电池、结构燃料电池及结构电容器三种储能体系综合分析多功能结构-储能一体化复合材料的研究现状及发展趋势。

## 2. 多功能结构储能体系

### 2.1. 结构锂离子电池

结构锂离子电池通过将聚合物电解质与连续纤维增强相结合来设计[6] [7] [8],如图1所示,电池包括金属正极、碳纤维负极、隔膜及掺杂锂盐的结构聚合物电解质。聚合物电解质的设计非常重要,可采用功能结构聚合物、嵌段共聚物、导电聚合物与结构材料的共混物等[9] [10] [11]。Eric D. Wetzel等采用丙烯酸聚乙二醇酯基梳型聚合物和交联乙烯酯网络结构聚合物制作结构电解质,当梳型聚合物与网络结构聚合物的比例在90:10至50:50之间变化时,电池的弯曲刚度在5~50 GPa之间变化,该研究未对电池进行电化学性能的测试[4] [6]。

Liu P采用聚偏二氟乙烯(PVDF)基纤维增强复合材料制备全固态结构电池[12]。结构正极材料为由PVDF基材、碳纤维、炭黑及活性材料LiCoO<sub>2</sub>制成的100 μm厚的复合薄膜,正极材料的拉伸模量最大可达650 MPa,抗拉强度可达12 MPa;其比容量为90 mAh/g;采用聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和

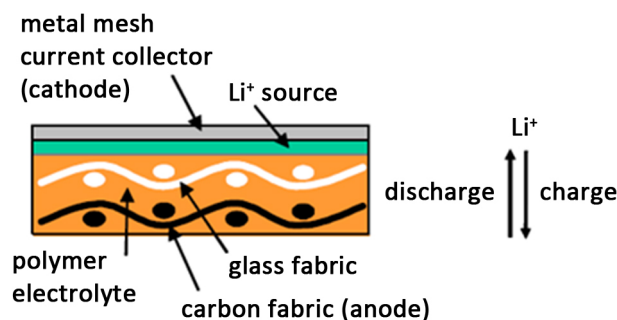


Figure 1. Schematic of a structural battery composite [6]  
图 1. 结构锂离子电池示意图[6]

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)混合物制备高强度凝胶电解质,并用绝缘纤维增强;负极为碳纤维增强石墨材料。分别将Cu网和Al网置于负极和正极充当集流体,制备的结构电池电极尺寸为 $2.54\text{ cm} \times 2.54\text{ cm}$ ,测得其拉伸模量为 $3.1\text{ GPa}$ ,其能量密度为 $35\text{ Wh/kg}$ 。

将微型薄膜状的储能、压电、光电及热电装置嵌入复合层压板中也是制备多功能结构的常用途径。Pereira T 通过将全固态薄膜锂电池嵌入到多层碳纤维增强聚合物复合材料中制作结构电池,测试电池嵌入前后充放电性能,结果表明由于迟滞仅造成少量的能量损耗,充放电速率较嵌入前无明显变化。当对电池施加单轴拉伸载荷时,可加至碳纤维增强复合材料拉伸强度的 $50\%$ ,而不会降低嵌入电池的性能[13][14]。

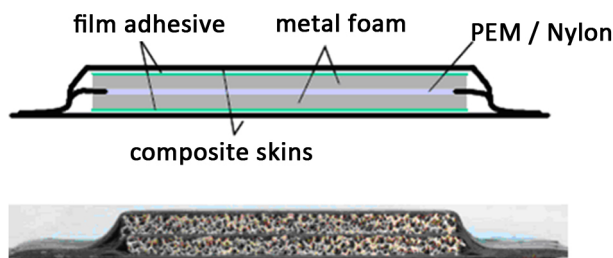
为了提高电池的结构性能常用金属箔、金属网等作电极支架材料,具有较高电导率的金属如Al、Cu和Ti等是比较理想的选择。S. Ekstedt 采用碳布做负极,铜为负极集流体,玻璃纤维布做隔膜,全固态电解质为聚甲基丙烯酸甲酯和碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯的混合物, $\text{LiFePO}_4$ 涂于铝纤维布作阳极制备结构电池,测得容量为 $116.6\text{ Ah/kg}$ ,功率密度为 $268.2\text{ Wh/kg}$ ;结构电池的刚度为 $35\text{ GPa}$ [15],有效提高了其电学及力学性能。

目前,结构电解质是限制结构电池发展的主要障碍,采用传统方法如提高交联密度来提高聚合物的结构性能,但会导致离子的电导率降低,平衡电解质的结构性能和离子传导性能非常关键。通过将无机颗粒如 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 等加入聚合物电解质也是提高了其电导率和力学性能的有效途径[16][17][18][19]。通过对聚合物电解质体系进行合理的设计,可兼顾其机械性能和离子导电性,进而对其多功能性进行系统的改善。

## 2.2. 结构燃料电池

结构燃料电池的设计采用了皮-芯复合三明治结构[20][21][22](见图2),表层为薄的聚合物基复合材料层,两层金属泡沫夹一个传统的膜电极组件制备结构燃料电池芯,泡沫芯提供了实现高的夹心刚度所需的剪切和压缩性能,同时可进行空气和氢的流通,这种皮-芯夹层结构是获取具有较高抗弯刚度超轻结构的常用设计模式。此种结构燃料电池将有望用于制作无人机的机翼,不仅具有一定的刚性,且结构超轻,还能产生电能,应用潜力巨大。

J. T. South [4][6]采用复合材料一步成型技术制备多功能结构燃料电池,电池表层为碳纤维增强环氧树脂预浸料,芯由两层开孔泡沫铝夹一个膜电极组件(MEA)组成,其中MEA由阳极和阴极夹一层质子交换膜(PEM)组成,当氢气和氧气通过多孔的泡沫铝层流通时产生电能。电池膜电极的有效面积为 $10.16\text{ cm} \times 10.16\text{ cm}$ ,样品厚度为 $1.40\text{ cm}$ 。采用三点弯曲实验法测试样品力学性能,随泡沫铝密度增加,弯曲强度上升;层与层间复膜胶粘结的位置对弯曲强度影响较大。通过测试伏-安曲线分析电池的电学性能,电池的开路电压约为 $0.541\text{ v}$ ,且随着泡沫铝孔隙度和密度的增加,电学性能上升,原因在于与膜电极的



**Figure 2.** Cross-section of a multifunctional structural composite fuel cell [6]

**图 2.** 多功能复合结构燃料电池截面示意图[6]

接触面积增大, 减少了损耗, 或者随着泡沫铝的渗透性降低, 电子更多的流向充当气体扩散层的碳布层, 提升了在膜电极组件内的反应速率。虽然, 所测实验数据并不能全面反映电池的电学及力学性能, 但证明了通过材料及结构的复合设计能赋予电池多功能性, 为今后储能装置的设计提供了新的思路。

Corydon D. Hilton [23]提出一种评价多功能结构燃料电池性能的方法, 力学性能通过结构电池的抗弯刚度来表征, 且采用 Frostig 的 high-order theory 理论进一步修正[24]; 电学性能通过结构电池的功率密度进行评价; 多功能效率通过结构电池的功率效率与结构效率之和来表征。开发出一种结构燃料电池的设计新方法, 采用一种强度较高、质量超轻的碳泡沫(KFOAM)材料作为导电材料制备结构燃料电池。与采用真空辅助树脂传递模塑技术(VARTM)及拉挤成型工艺(Pultruded)制备的多功能燃料电池进行对比试验。由于优化了界面接触压力, 碳泡沫燃料电池的电化学性能最好, KFOAM、VARTM 和 Pultruded 电池的功率密度分别为 4.58、0.42 和 0.45 mW/g, 功率效率分别为 0.17、0.016 和 0.017。结构刚度分别为 1.30、1.12 和 0.50 Mpa·mm/g, 结构效率分别为 0.52、0.45 和 0.20。三种电池的多功能效率分别为 0.69、0.47 和 0.22, 只有当系统的多功能效率大于 1 时才能达到系统性减重的目的, 虽然三种电池均未达到系统性减重的效果, 然而, 通过优化气体扩散层的接触压力可以提高电池的多功能效率, 通过进一步提升多功能设计有望达到系统水平的减重。

如何优化电池芯的结构减小膜层对复合结构剪切强度的影响及提升电学性能将是今后多功能结构储能材料应用于结构燃料电池的研究重点。

### 2.3. 结构电容器

1999 年, Chung 和 Wang [25] [26]首次提出“复合结构储电材料”的概念, 并采用碳纤维增强环氧树脂复合材料制成薄膜结构电容器, 样品为正方形(8 × 8 mm), 在 2 MHz 时材料的动态电容达到 1.2  $\mu\text{F}/\text{m}^2$ , 提出将此材料用于“结构电子”的设想。此设想一经提出, 即引起广大材料研究者的极大兴趣, 积极开展集结构-储能一体化的结构电容器材料的研究, 碳/玻璃纤维增强聚合物复合材料与结构电解质的有机结合是其主要研究方向[6], 如图 3 所示。

Carlson 等[27] [28]采用碳纤维增强环氧(CF/EP)复合材料作电极, 分别采用纸、聚合物薄膜作隔离层制备结构电容器, 其电容量可达 2466 nF/m<sup>2</sup>, 能量密度约为 0.089 J/g, 结构 CF/EP 复合材料的层间剪切强度平均为 23.28 MPa, 采用聚合物薄膜作隔膜对提高结构电容器的多功能效率潜力较大, 通过控制隔膜厚度及表面等离子处理可有效节省重量, 进而提高多功能设计效率。

碳或玻璃纤维增强聚合物基复合材料是制备结构电容器的常用材料, Lin Y.R 等[29] [30] [31]开发表面涂覆有钛酸钡涂层的结构碳化硅(SiC)纤维作为电极材料制备结构电容器, 显著提高了电容器的能量密度。

开发新型的具有高能量密度及高功率密度的结构电极材料仍是今后的研究重点。

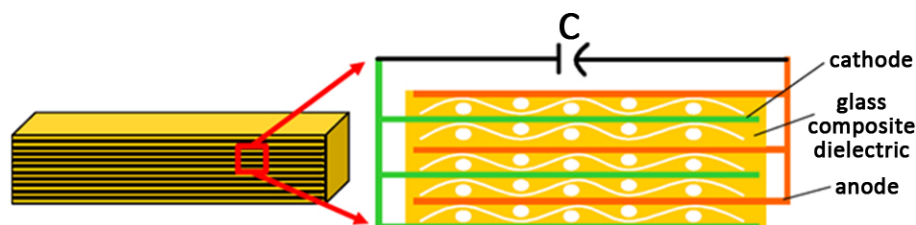


Figure 3. Schematic of a structural capacitor [6]

图 3. 结构电容器示意图[6]

### 3. 结语与展望

多功能结构电池、燃料电池及电容器的出现代表了材料和系统设计的一种新理念, 国外诸多材料研究者积极开展多功能结构储能复合材料的研究, 并取得了一定进展, 初现其良好的应用前景。然而, 研究仅处于试验初级阶段, 研究方法不统一, 实验结果比较分散, 其内在规律、机制等还不清楚, 缺乏相关的理论分析模型及评价机制, 综合性能距离实际应用存在较大差距, 研究工作仍面临巨大挑战。开发新型高性能结构储能电极材料仍是未来的研究重点, 探索其规律, 理解其实质, 优化其性能, 实现器件的高效率、高可靠、轻量化、延长使用寿命等具有重大的理论及现实意义。

### 参考文献

- [1] Torquato, S., Hyun, S. and Donev, A. (2003) Optimal Design of Manufacturable Three-Dimensional Composites with Multifunctional Characteristics. *Journal of Applied Physics*, **94**, 5748. <https://doi.org/10.1063/1.1611631>
- [2] Barnett, D.M. and Rawal, S.P. (2001) Multifunctional Structures Technology Experiment on Deep Space 1 Mission. *Electro-Mechanical Engineering*, **1**, 13-18.
- [3] Rawal, S.P., Barnett, D.M. and Martin, D.E. (1999) Thermal Management for Multifunctional Structures. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, **22**, 379-383. <https://doi.org/10.1109/6040.784489>
- [4] Baucom, J.N., Pogue, W., Thomas, J. and Thomas, J.P. (2005) Hydrocarbon Fuels as Multifunctional Structure-Power for Unmanned Air Vehicles. *3rd International Energy Conversion Engineering Conference*, San Francisco, CA, 15-18 August 2005. <https://doi.org/10.2514/6.2005-5530>
- [5] Snyder, J.F., Carter, R.H. and Wetzel, E.D. (2007) Electrochemical and Mechanical Behavior in Mechanically Robust Solid Polymer Electrolytes for Use in Multifunctional Structural Batteries. *Chemistry of Materials*, **19**, 3793-3801. <https://doi.org/10.1021/cm070213o>
- [6] South, J.T., Carter, R.H., Snyder, J.F., et al. (2004) Multifunctional Power-Generating and Energy-Storing Structural Composites for U.S. Army Applications. *MRS Proceedings*, **851**, NN4.6. <https://doi.org/10.1557/PROC-851-NN4.6>
- [7] Wetzel, E.D. (2004) Reducing Weight: Multifunctional Composites Integrate Power, Communications, and Structure. *AMTIAC Quarterly*, **8**, 91-95.
- [8] Yang, C.C. and Lin, S.J. (2002) Preparation of Composite Alkaline Polymer Electrolyte. *Materials Letters*, **57**, 873-881. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00888-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00888-1)
- [9] Scrosati, B., Croce, F. and Panero, S. (2001) Progress in Lithium Polymer Battery R&D. *Journal of Power Sources*, **100**, 93-100. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00886-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00886-2)
- [10] Wen, Z., Wu, M., Itoh, T., et al. (2002) Effects of Alumina Whisker in (PEO)<sub>8</sub>-LiClO<sub>4</sub>-Based Composite Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **148**, 185-191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00106-6)
- [11] Sadoway, D.R. (2004) Block and Graft Copolymer Electrolytes for High-Performance, Solid-State, Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **129**, 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.016>
- [12] Liu, P., Sherman, E. and Jacobsen, A. (2009) Design and Fabrication of Multifunctional Structural Batteries. *Journal of Power Sources*, **189**, 646-650. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.082>
- [13] Pereira, T., Guo, Z., Nieh, S., Arias, J. and Thomas Hahn, H. (2009) Energy Storage Structural Composites: A Review. *Journal of Composite Materials*, **43**, 549-560. <https://doi.org/10.1177/0021998308097682>
- [14] Pereira, T., Guo, Z., Nieh, S., Arias, J. and Thomas Hahn, H. (2008) Embedding Thin-Film Lithium Energy Cells in Structural Composites. *Composites Science and Technology*, **68**, 1935-1941.

- <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.019>
- [15] Ekstedt, S., Wysocki, M. and Asp, L.E. (2010) Structural Batteries Made from Fibre Reinforced Composites. *Plastics Rubber & Composites*, **39**, 148-150. <https://doi.org/10.1179/174328910X12647080902259>
- [16] Fan, L., Nan, C.W. and Zhao, S. (2003) Effect of Modified SiO<sub>2</sub> on the Properties of PEO-Based Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **164**, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.004>
- [17] Zhang, S., Lee, J.Y. and Hong, L. (2004) Li<sup>+</sup> Conducting 'Fuzzy' Poly(Ethylene Oxide)-SiO<sub>2</sub> Polymer Composite Electrolytes. *Journal of Power Sources*, **134**, 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.017>
- [18] Nan, C.W., Fan, L., Lin, Y. and Cai, Q. (2003) Enhanced Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes Containing Nanocomposite SiO<sub>2</sub> Particles. *Physical Review Letters*, **91**, Article ID: 266104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.266104>
- [19] Wang, X.L., Mei, A., Li, M., et al. (2007) Polymer Composite Electrolytes Containing Ionically Active Mesoporous SiO<sub>2</sub> Particles. *Journal of Applied Physics*, **102**, 589. <https://doi.org/10.1063/1.2776251>
- [20] Dai, J. and Hahn, H.T. (2003) Flexural Behavior of Sandwich Beams Fabricated by Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding. *Composite Structures*, **61**, 247-253. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(03\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(03)00040-0)
- [21] Gdoutos, E.E. and Daniel, I.M. (2008) Nonlinear Stress and Deformation Behavior of Composite Sandwich Beams. *Applied Mechanics and Materials*, **13-14**, 91-98. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.13-14.91>
- [22] Kim, J. and Swanson, S.R. (2001) Design of Sandwich Structures for Concentrated Loading. *Composite Structures*, **52**, 365-373. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(01)00027-7)
- [23] Corydon, D.H., Peairs, D.M., Lesko, J.J. and Case, S.W. (2011) A Metric for Characterization of Multifunctional Fuel Cell Designs. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, **8**, Article ID: 051008. <https://doi.org/10.1115/1.4003760>
- [24] Frostig, Y., Baruch, M., Vilnay, O. and Sheinman, I. (1992) High-Order Theory for Sandwich-Beam Behavior with Transversely Flexible Core. *Journal of Engineering Mechanics*, **118**, 1026-1043. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(1992\)118:5\(1026\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(1992)118:5(1026))
- [25] Chung, D.D.L. and Wang, S. (1999) Carbon Fiber Polymer-Matrix Structural Composite as a Semiconductor. *Smart Materials & Structures*, **3330**, 401-409.
- [26] Luo, X. and Chung, D.D.L. (2001) Carbon-Fiber/Polymer-Matrix Composites as Capacitors. *Composites Science & Technology*, **61**, 885-888. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00166-4)
- [27] Carlson, T., Daniel, O., Wysocki, M. and Asp, L.E. (2010) Structural Capacitor Materials Made from Carbon Fibre Epoxy Composites. *Composites Science and Technology*, **70**, 1135-1140. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.02.028>
- [28] Carlson, T., Ordús, D., Wysocki, M. and Asp, L.E. (2011) CFRP Structural Capacitor Materials for Automotive Applications. *Plastics, Rubber and Composites*, **40**, 311-316. <https://doi.org/10.1179/174328911X12948334590286>
- [29] Lin, Y. and Sodano, H.A. (2009) Characterization of Multifunctional Structural Capacitors for Embedded Energy Storage. *Journal of Applied Physics*, **106**, 97-103. <https://doi.org/10.1115/SMASIS2009-1372>
- [30] Lin, Y. and Sodano, H.A. (2009) Fabrication and Electromechanical Characterization of a Piezoelectric Structural Fiber for Multifunctional Composite. *Advanced Functional Materials*, **19**, 592-598. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800859>
- [31] Lin, Y. and Sodano, H.A. (2008) Concept and Model of a Piezoelectric Structural Fiber for Multifunctional Composites. *Composites Science and Technology*, **68**, 1911-1918. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.12.017>