

福建师范大学 物理与能源学院
FUJIAN NORMAL UNIVERSITY College of Physics and Energy

福建省太阳能转换与储能工程技术研究中心
Fujian Provincial Engineering Technology Research Center of Solar Energy Conversion and Energy Storage
福建省量子调控与新能源材料重点实验室
Fujian Provincial Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials

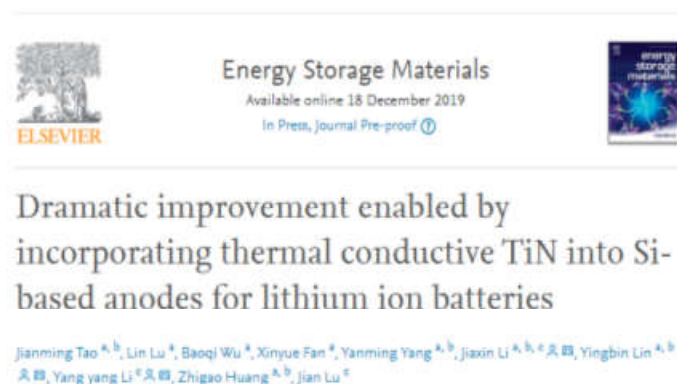
学院首页 学院概况 本科教育 研究生教育 学科建设 科学研究 招生就业 党团工作 校友之窗 院务公开 图书资料

学院锂电池科研团队与香港城市大学吕坚院士科研团队在硅碳负极材料研究取得重要进展

时间: 2020-01-02 浏览: 445

近日, 福建师范大学林应斌教授、李加新副教授、黄志高教授与香港城市大学李扬扬副教授、吕坚院士合作在硅碳负极材料研究取得重要进展: “Dramatic improvement enabled by incorporating thermal conductive TiN into Si-based anodes for lithium ion batteries”为题发表在国际材料类权威期刊《**Energy Storage Materials**》上; “A facile strategy to construct silver-modified, ZnO-incorporated and carbon-coated silicon/porous-carbon nanofibers with enhanced lithium storage”为题发表在国际材料类权威期刊《**Small**》上。

一、引入高导热TiN促进热平衡以提升硅碳负极性能



【研究背景】

由于具有较高的比容量、适宜的工作电位且丰富的储量，Si基材料被认为是下一代高能量密度锂离子电池首选负极材料之一。然而，Si基材料在充放电过程中巨大的体积变化及较低的本征电导率阻碍了产业化应用进程。为了解决这两个问题，除了从结构设计上寻找缓解体积膨胀和提高电导的策略外，生成的稳定SEI膜也是尤为关键的。然而，由于电极中Si和粘结剂较差的导热和导电能力，电化学反应产生的热量不能迅速传导，将导致电极内热量的积累和SEI膜的热分解和厚度的不均匀生长，从而加大SEI膜的结构应力和体相裂纹，最终表现为快速的容量衰减。同时由于电极中的活性物质分布、压实密度的宏观差异，不可避免地引起电极内部电流分布和产热的差异，这对锂离子的动力学扩散和SEI的演化将产生显著影响。因此，实现硅基电极的均匀热分布，保障SEI膜的稳定性，进而提升Si基负极材料的电化学性能是非常必要的。

【作品介绍】

该工作设计了一种高导电导热TiN纳米颗粒负载的微米级硅/石墨烯/TiN/碳复合材料（Si/G@C/TiN），以解决硅碳负极在大电流和高温下因温度和应力分布不均引发的SEI膜稳定性问题。该Si/G@C/TiN电极在10 A/g可实现660 mAh/g的可逆容量，当在5 A/g循环400次后，仍保持776.5mAh/g，在55 °C的高温下，2A/g循环200次后仍具有996 mAh/g。与LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料组成全电池可实现高达476Wh/kg的能量密度。同时，作者通过红外热成像技术，结合DSC、XPS以及AFM测试，深入剖析了电极导热能力与SEI稳定性的关系，揭示了高导热属性对于硅碳负极电化学性能和SEI稳定性的作用。

【图文导读】

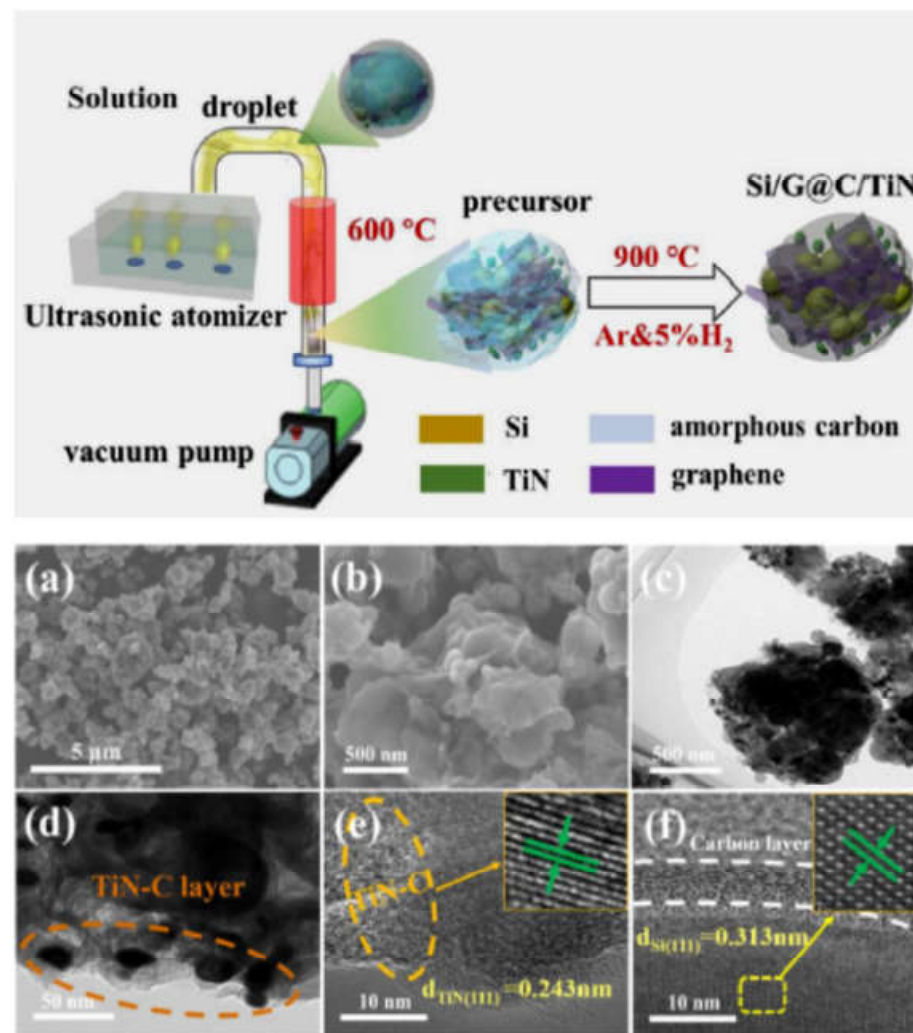


图1. Si/G@C/TiN的合成示意图及(a-f)Si/G@C/TiN的SEM、TEM 以及 HR-TEM图像。采用简易超声波喷涂方法，可实现锡基硅基负极（Si/G@C/TiN）的量化制备；超声喷雾法制得的具有微纳复合结构的硅碳材料，TiN颗粒、硅颗粒和石墨被石墨烯及裂解碳均一包覆，具有良好的界面接触和电导增强效果。

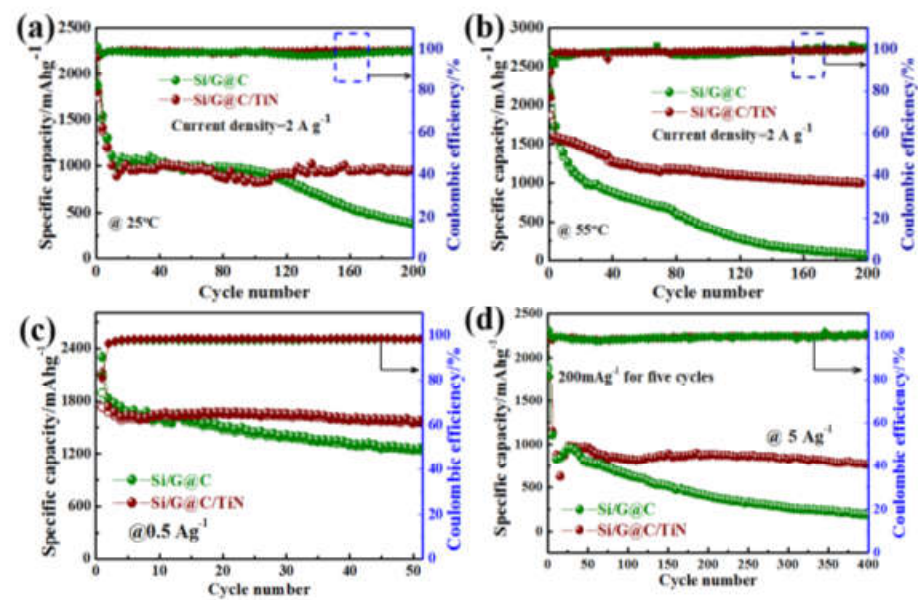


图2. Si/G@C和Si/G@C/TiN 在25和55 °C的电化学性能测试结果。该Si/G@C/TiN电极在10 A/g可实现 660 mAh/g的可逆容量，当在5 A/g循环400次后，仍保持 776.5mAh/g，在55 °C的高温下，2A/g的测试电流下循环200次后仍具有996 mAh/g。

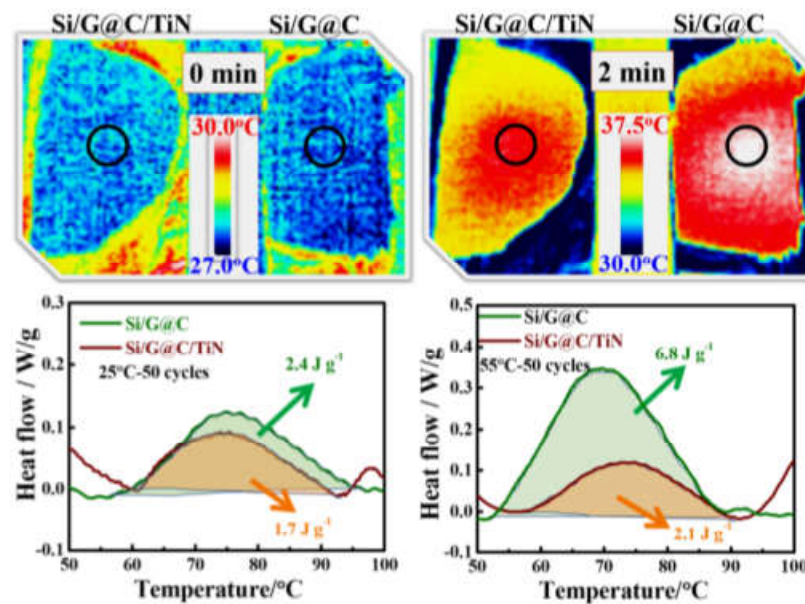


图3. 在不同时间的热辐射下，Si/G@C和Si/G@C/TiN电极的温度分布的红外热成像测试及循环后不同温度下DSC测试结果。通过红外热成像技术，结合DSC、XPS以及AFM测试，深入剖析了电极导热能力与SEI稳定性的关系，揭示了高导热属性对于硅碳负极电化学性能和SEI稳定性的作用，特别是在高温条件下对SEI的稳定性其明显促进作用，使得材料具有优异的电池性能。

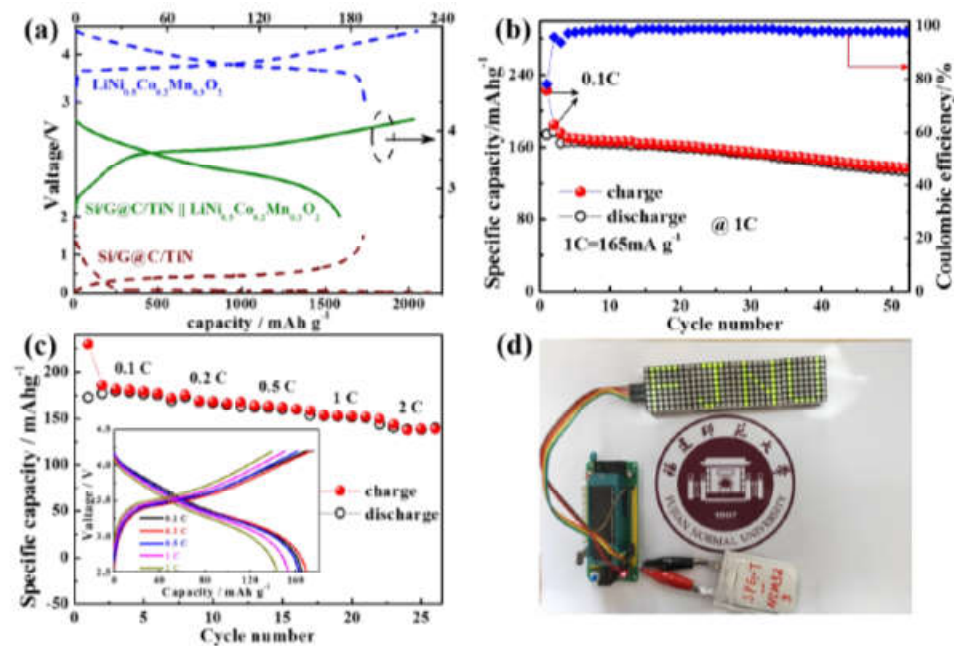


图4. Si/G@C/TiN/LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂全电池的设计及性能测试展示。该工作进一步封装和测试了软包全电池，基于活性材料的总重量，电极材料可提供476 Whk/g的能量密度。

【研究总结】

本工作通过真空技术和超声雾化技术，合成出高导电导热TiN纳米颗粒负载的硅/石墨烯/TiN/碳复合锂离子电池负极材料。高导热的TiN负载提高了电极的传导能力，促进了电极内热量的均匀分布，提升了SEI的稳定性，进而改善了硅碳负极大电流和高温下的电化学性能，为硅碳负极的设计提供了一种新的设计思路。

二、构建具有储锂增强的银修饰、氧化锌掺杂和碳保护的硅碳负极

FULL PAPER

Si-C Anode Materials



A Facile Strategy to Construct Silver-Modified, ZnO-Incorporated and Carbon-Coated Silicon/Porous-Carbon Nanofibers with Enhanced Lithium Storage

Jiaxin Li, Zebiao Li, Weijian Huang, Lan Chen, Fucong Lv, Mingzhong Zou, Feng Qian, Zhigao Huang,* Jian Lu,* and Yangyang Li*

【研究背景】

硅碳材料是满足锂离子电池日益增长的高容量、高循环速率需求的最具吸引力的负极材料之一。然而，硅碳材料仍面临材料本征属性和技术开发的桎梏：一是硅材料在循环中出现大于300%的体积效应，以及由此引发的关联问题；二是硅材料因其半导体属性而呈现出较差的电导，严重制约锂离子在硅负极中的扩散速度，限制其性能的充分发挥。此外，硅碳负极材料在电池循环过程中与电解液的界面兼容欠佳也是限制其电池性能提升的重要原因。因此，制备出能克服硅体积膨胀和电导欠佳，以及增强界面兼容的硅碳负极材料显得尤为重要。

【工作介绍】

该工作采用传统的静电纺丝方法，设计并合成了氧化锌修饰和碳包覆的硅-多孔碳纳米纤维（ZnO-Si@C-PCNFs）的复合材料。制备的ZnO-Si@C-PCNFs能明显克服硅体积膨胀和电导欠佳等两个缺点，作为锂电池负极，展现出优异的循环寿命和优良的倍率性能。同时，再负载上Ag颗粒的ZnO-Si@C-PCNFs负极显示出增强的LIB性能，在1.8A/g的电流下，循环1000次后的平均容量仍保持在920mAh/g，且容量损失可以忽略，可逆性好；并详细揭示了氧化锌的掺入和失配引起电化学动力学增强的综合机制。此外，该工作介绍了简易软包全电池的组装设计方案，并将其用于上述硅碳负极的全电池性能评价。以NCM523为正极，对Ag/ZnO-Si@C-PCNFs进行了全电池组装，其能量密度为230Wh/kg，比商用石墨//NCM523软包全电池的能量密度高约18%。

【图文导读】

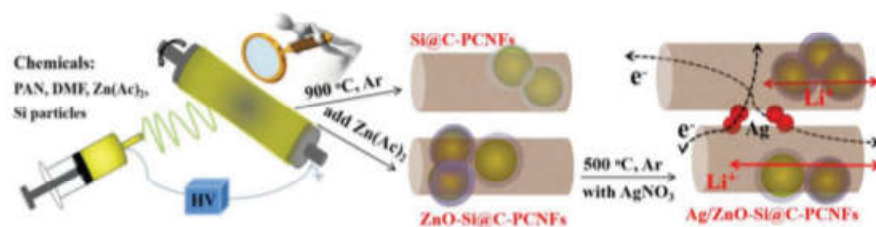


图1. ZnO-Si@C-PCNFs和Ag/ZnO-Si@C-PCNFs材料的合成示意图。

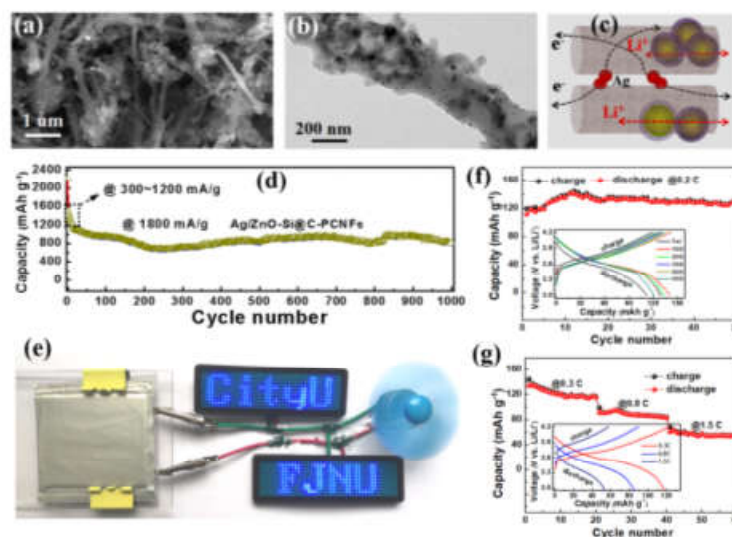


图2. Ag/ZnO-Si@C-PCNFs材料的(a)SEM及(b)TEM图像, (c)电子和离子输运示意图, (d)循环性能及(e-g)Ag/ZnO-Si@C-PCNFs//NCM523软包全电池的测试结果和展示。制备的Ag/ZnO-Si@C-PCNFs电极在在1.8A/g的电流下, 循环1000次后的平均容量仍保持在920mAh/g, 且容量损失可忽略, 可逆性好; 论文所展示的简易软包全电池, 可提供230Wh/kg的能量密度。

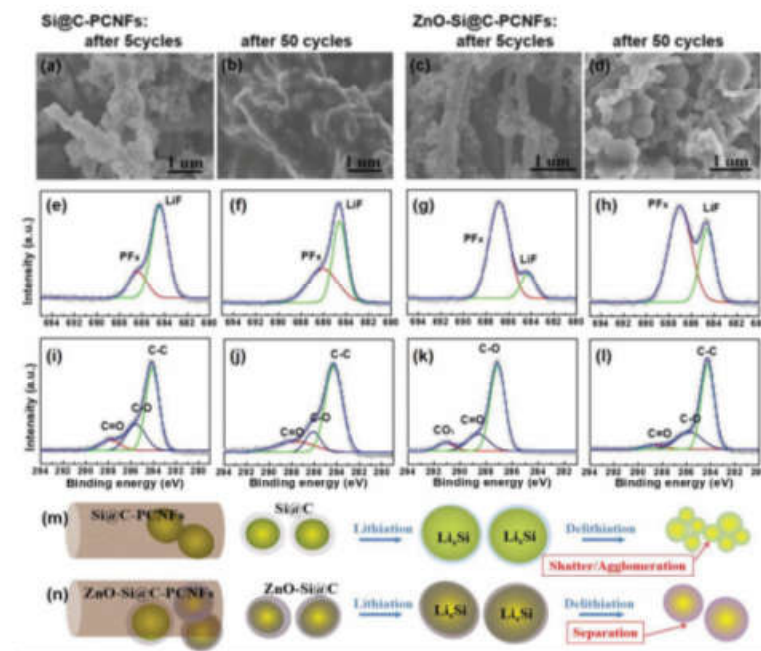


图3. ZnO-Si@C-PCNFs和 Ag/ZnO-Si@C-PCNFs电极在5次和50次循环后的电极表面SEM图像及对应XPS的分析结果；(m-n)添加和不添加氧化锌的Si@C-PCNFs和 ZnO-Si@C-PCNFs中团聚的Si颗粒的图示。针对微量氧化锌改性促进硅碳电池性能提高的机理尚不清楚的前提，该工作分析证实，微量氧化锌修饰可以抑制硅颗粒与痕量氢氟酸的反应，稳定硅碳极材料与电解液的界面接触，从而进一步改善其电池性能。

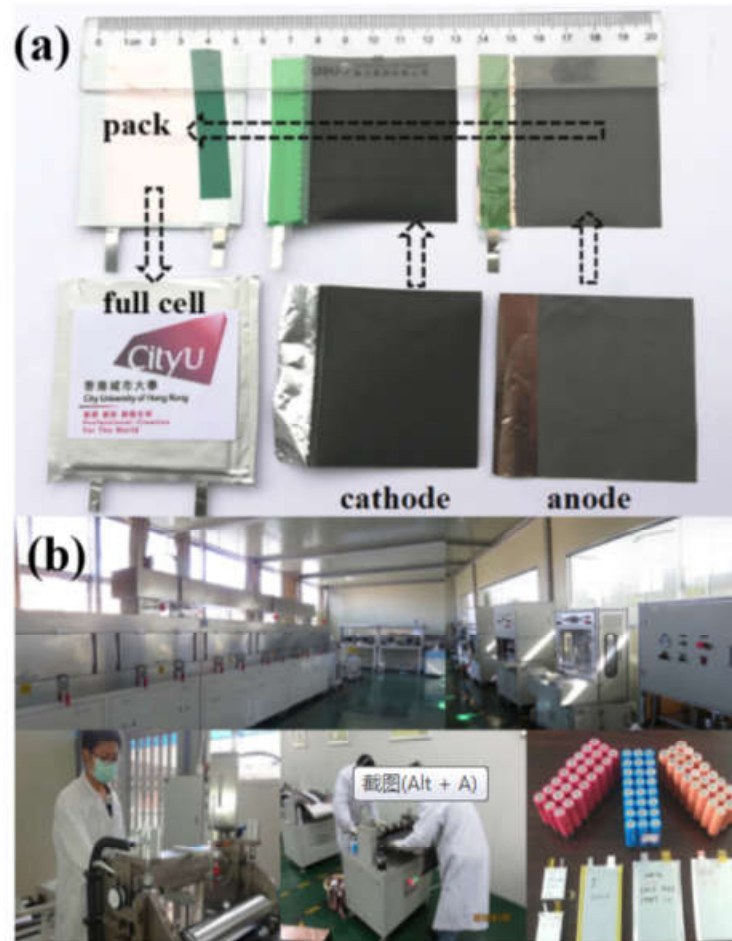


图4. (a)简易软包全电池的电极和电芯图片及(b)福建师范大学锂电池工程试验平台及成品电池展示。福建师范大学锂电池科研团队有扎实的基础和应用研究积累，依托福建省量子调控与新能源材料重点实验室及福建省太阳能转换和储能工程技术研究中心，拥有完备的锂离子电池中试平台，可制造和研发18650圆柱电池、266990方形动力电池和383450软包电池等系列商化电池。

【致谢】

上述研究得到国家自然科学基金、省自然科学基金、中央引导地方科技发展专项资金等项目资助。

【文献信息】

[1] Jianming Tao, Lin Lu, Baoqi Wu, Xinyue Fan, Yanming Yang, Jiabin Li*, Yingbin Lin*, Yang Yang Li*, Zhigao Huang, Jian Lu. Dramatic improvement enabled by incorporating thermal conductive TiN into Si-based anodes for lithium ion batteries. **Energy Storage Mater.** 2019. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.12.025.

原文链接:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405829719311031?via%3Dihub>

[2] Jiabin Li, Zebiao Li, Weijian Huang, Lan Chen, Fucong Lv, Mingzhong Zou, Feng Qian, Zhigao Huang*, Jian Lu*, Yang Yang Li*. A facile Strategy to Construct silver-modified, ZnO-incorporated and Carbon-Coated silicon/porous-Carbon nanofibers with enhanced lithium storage. **Small** 2019, 1900436.

原文链接:

<https://onlinelibrary.wiley.xilesou.top/doi/abs/10.1002/sml.201900436>

闽ICP备05000146号 | 闽公网安备 35010402350565号