



宁波材料所在石墨烯制备及其应用于锂离子电池方面获系列进展

文章来源：宁波材料技术与工程研究所

发布时间：2012-12-31

【字号： 小 中 大 】

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的平面二维材料，自从2004年发现以来，就因其独特的结构和优异的物理化学性质而引起了科学家的广泛关注，其发现者更是获得了诺贝尔奖的殊荣。石墨烯在众多领域均具有广阔的应用前景，被认为是继硅之后的又一个革命性材料。从近期研究进展来看，在较短时间内石墨烯最有可能在锂离子电池应用中取得突破，该领域也成为石墨烯研究的国际热点。

在中科院知识创新工程重要方向项目和浙江省自然科学基金的大力支持下，宁波材料技术与工程研究所刘兆平研究员带领研究团队近年来在石墨烯制备及其在锂离子电池中的应用方面开展了一系列原创性的研究工作，并取得了优异的科研成果。团队于2009年首先通过溶液相温和剥离的方法制备出大面积、单片层且尺寸可调的石墨烯。该方法突破了以往化学法制备的石墨烯片层较小，可控性差且分散性不佳的限制，制备出的尺寸达200微米的单片层石墨烯可稳定分散于多种溶剂中，为其后续应用奠定了良好的基础。相关成果发表于*Chem. Commun.* 2010, 46, 2511。

在上述工作基础上，团队又充分利用石墨烯优异的导电性能、柔性的二维结构和巨大的比表面积，制备得到一系列性能优异的石墨烯复合锂离子电池电极材料，并对其结构和储能机制进行了深入探索。

在正极材料方面，通过喷雾干燥方法获得了磷酸铁锂/石墨烯复合正极材料。由石墨烯形成的三维导电网络与磷酸铁锂纳米颗粒紧密结合，极大提高了电极材料的电导率，同时复合材料中的多孔结构又满足了锂离子快速迁移的需要，因此石墨烯改性磷酸铁锂材料的倍率性能和循环稳定性均较传统的热解碳包覆改性有了显著提升。相关结果发表于*J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3353，并受到了国际同行的高度关注，连续两个月位列该期刊阅读量最高论文的前十位。而和磷酸铁锂结构与性质相近的磷酸锰锂正极材料经过石墨烯改性后，亦展现出优异的电化学性能(*J. Mater. Chem.* 2012, 22, 21114)，这同样得益于石墨烯不同于其他碳材料的独特物理化学性质。

在负极材料方面，通过原位生长方法，制备得到了二氧化锡/石墨烯复合负极材料。利用石墨烯柔韧的结构特性，充分缓解了在其表面负载的二氧化锡纳米颗粒在充放电过程中发生的体积膨胀与收缩，从而大幅改善了二氧化锡的循环稳定性。该工作发表于*Carbon* 2011, 49, 133。该团队还首次结合镁热还原以及喷雾造粒，制备出具有三维多孔结构的硅/石墨烯负极材料，硅纳米硅颗粒被限制在石墨烯构筑的三维导电网络中，其循环稳定性及倍率性能均得到了极大提高。该工作发表于*J. Mater. Chem.* 2012, 22, 7724，并于发表当月即进入该期刊阅读量最高论文前十位。

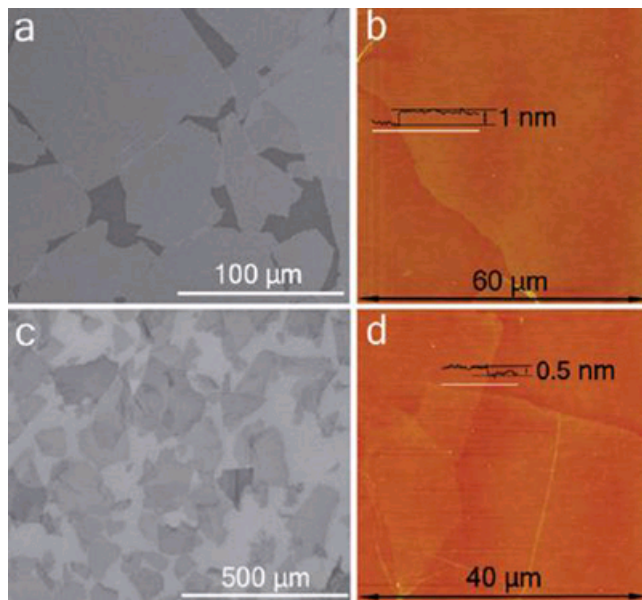
最近，该研究团队又以氧化石墨烯为基体，通过草酸氧钛为中间体的创新合成方法，制备出具有独特三维纳米结构的二氧化钛/石墨烯复合负极材料。该新颖结构充分提高了二氧化钛负极的导电性，并保证了锂离子的快速传导，从而获得了优异的电化学性能。而且，该方法操作简便，能够实现可控批量制备，为高性能二氧化钛负极材料的研究提供了全新的思路。该工作已发表于美国化学会权威期刊*ACS Nano* 2012, 6, 11035。

石墨烯优异的性能表现预示着该新材料难以估量的应用前景，然而石墨烯量产技术的缺乏成为了其走向实用化进程中的最大瓶颈。面对这一挑战，刘兆平研究团队经过数年探索，成功研发出具有自主知识产权的石墨烯低成本规模化制备技术，并于2011年建成了年产30吨规模的石墨烯中试生产线，在产品质量、生产规模和成本上处于国际领先地位。2012年4月，石墨烯产业化项目成功转移给上海南江（集团）有限公司，双方合作成立宁波墨西科技有限公司，共同打造集石墨烯生产、销售以及应用技术研发于一体的高新技术企业。公司计划在2013年建成年产300吨的石墨烯生产线，成为石墨烯产业化领域的开拓者和引领者。

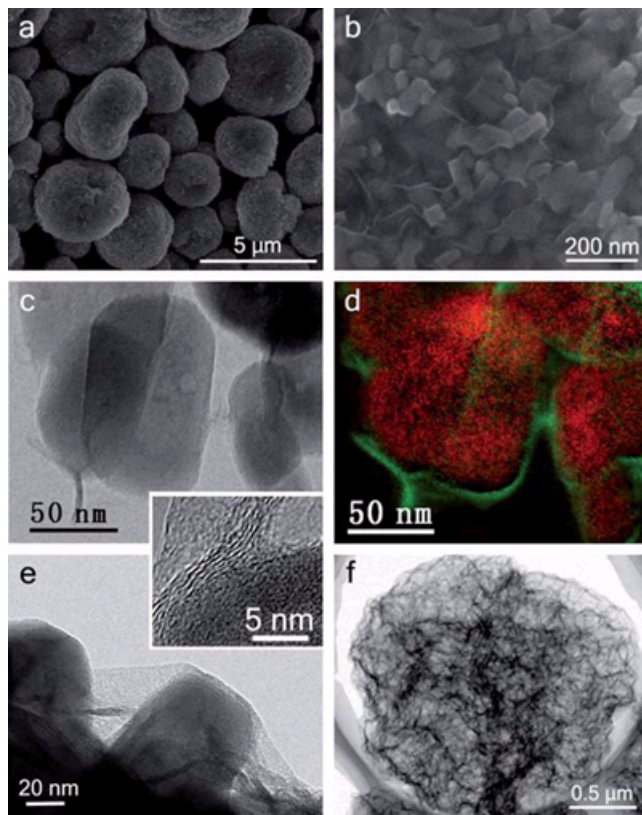
由于采用非氧化还原的制备方法，上述石墨烯产品保持了完整的平面共轭结构，导电和导热性能均极为出色，因此在锂离子电池领域具有无可比拟的应用优势。基于该石墨烯产品的新型锂离子电池导电剂能够大幅降低电池内

阻，提高电池散热性能，因此可显著提升电池倍率性能和循环寿命，同时可有效降低导电剂用量，从而提高电池容量。研究表明，添加1%石墨烯导电剂的磷酸铁锂电池性能已和添加2%碳纳米管导电剂的电池相当。相关电池企业试用石墨烯导电剂后亦给出积极反馈，并表达了在量产电池中应用的强烈意向。另一方面，研发团队还开发出世界首创的石墨烯涂层铝箔技术，通过在作为正极集流体的铝箔表面涂敷厚度小于1微米的石墨烯薄层，可大幅降低活性材料与集流体间的界面电阻，并提高两者间的粘结强度，从而有效提升电池倍率性能和循环稳定性。产品性能已得到电池生产企业的肯定，年产200万平米的石墨烯涂层铝箔生产线也已于2012年12月5日正式投产。

从2004年发现至今的不到十年间，石墨烯作为一个新材料的成长速度是其他材料所难以比拟的，这得益于其优异的物理化学性质以及由此而带来的难以估量的巨大应用前景，而这一高速发展态势预计还将持续相当长的时间。一方面，在全世界科学家的努力下，石墨烯作为多功能的材料平台还将继续向世人展示其神奇的魅力，另一方面，石墨烯产业化技术的飞速发展则有望在不久之后就将使这个新材料出现在普通人的生活中。有理由相信，石墨烯将会创造一个精彩的未来。

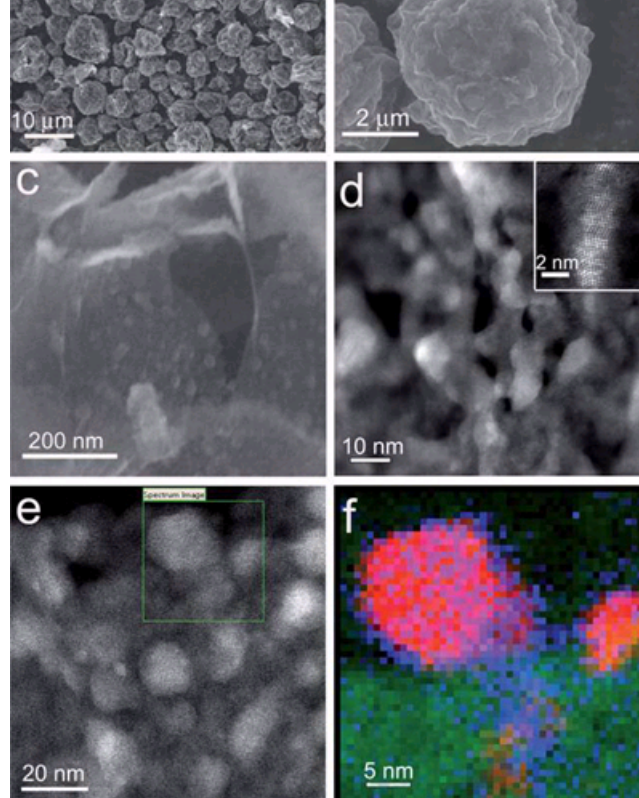


大尺寸单片层的氧化石墨烯和还原石墨烯

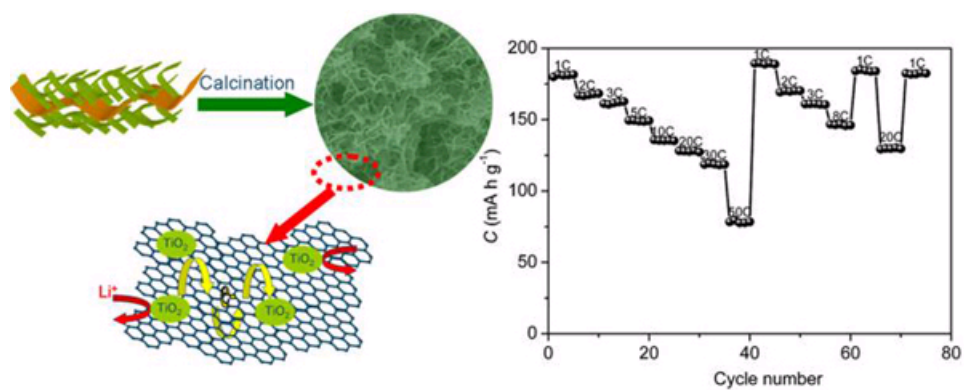


具有三维纳米结构的磷酸铁锂/石墨烯复合正极材料





具有三维纳米结构的硅/石墨烯复合负极材料



二氧化钛/石墨烯复合负极材料及其优异的电化学性能

打印本页

关闭本页