

苏州纳米所大容量长寿命锂离子电池电极材料研究获进展

文章来源：苏州纳米技术与纳米仿生研究所

发布时间：2013-11-15

【字号： 小 中 大 】

锂离子电池因其优异的综合性能受到各国研究工作者和企业的广泛重视。在锂离子电池的发展进程中，电极材料已经成为制约锂离子电池大规模推广应用的瓶颈，随着各种（手机、数码相机、手提电脑等）中小型便携式电子产品以及电动自行车的推广普及，新一代电动汽车及混合动力汽车的商品化开发，对锂离子电池的能量密度及性能提出更高的要求，特别是传统的钴酸锂正极材料与碳系负极材料在比容量、比能量等方面已经不能满足下一代新型锂离子电池负极材料的需要，因此，开发新型高比容量、高稳定性、高安全性、长寿命、低成本的锂离子电池电极显得尤为迫切。

锂离子电池电极一般由导电剂、粘结剂、活性材料组成，自上世纪90年代索尼公司的第一代锂离子电池问世以来，粘结剂基本采用基于氢键与范德华力作用的聚偏氟乙烯。随着大容量电极材料（如锡、硅等）的采用，这种分子间微弱的作用力已经不足以在充放电过程中维持整个电极系统的稳定。由于大容量电极材料在充电过程中面临着极为严重的体积膨胀（ $> 200\%$ ），在体积膨胀的过程中，聚偏氟乙烯的强度不足以维持整个电极体系的稳定，最终，整个电极系统将会面临粘结网络坍塌，进而造成容量锐减、使用寿命降低等问题。所以，近年来，提升大容量锂离子电池活性材料的使用寿命一直是科研界与产业界的研究热点。

中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所国际实验室/纳米仿生研究部靳健研究员课题组区别于传统的通过控制活性材料形貌的方法，从界面化学角度出发，着眼于整个电极系统，对整个电极系统进行了一系列设计以满足大容量、长寿命的需求。首先，在活性材料表面包裹一层纳米级厚度（ ~ 10 nm）的柔性聚多巴胺作为缓冲层来释放锂离子嵌入所造成的形变压力；其次，采用负压（ < 100 pa）固相反应在缓冲层与粘结剂之间形成共价键来进一步提高整个电极系统的机械强度。本研究首次在电极系统中引入共价键，电极的机械强度比传统基于氢键与范德华力作用力的电极提升了近70%左右。

首先，研究团队对缓冲层的最适量进行了深入研究和探索。以锡基负极为例，制备出蛋白质包裹的二氧化锡纳米粒子，随后，在纳米粒子表面进行聚多巴胺的原位包裹，在与炭黑导电剂，聚丙烯酸粘结剂混合后，进行负压原位交联反应，使聚丙烯酸粘结剂与聚多巴胺缓冲层形成酰胺键，提升电极的机械强度。并对循环后的电极进行表征，探明了最适缓冲层的用量，以及共价键在电极充放电过程中所起到的关键作用（图1）。相关工作先后发表在 *RSC Advance* 2013, 3, 1307. ([原文链接](#))，以及 *Small*, 2013, DOI:10.1002/smll.201300843. ([原文链接](#)) 上。

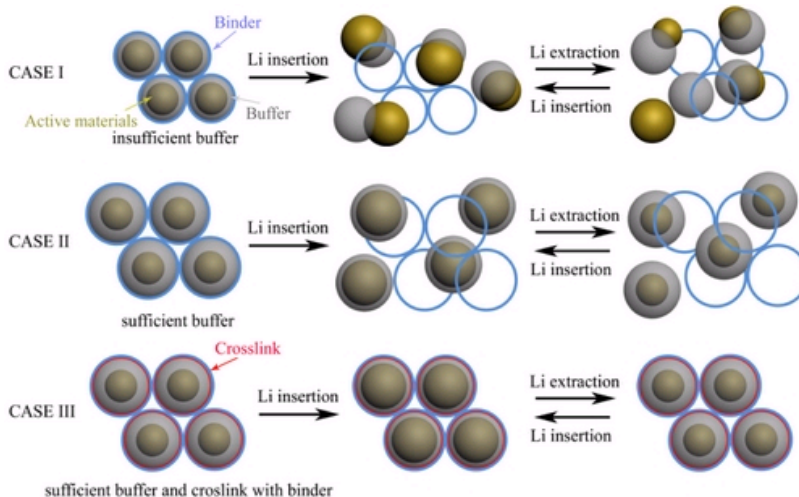


图1. 缓冲层及交联反应在锂离子电池充放电过程中所起到的作用示意图。

随后，研究团队制备了还原氧化石墨烯/二氧化锡片层结构来提升电极导电性，并且在表面上包裹一层聚多巴胺层，与粘结剂进行交联反应（图2），提升电极机械强度，该方法极大的提升了锡基负极材料的使用寿命与容量。在进行200次充放电循环后，仍然可以保持700多毫安时的容量，超过传统碳系负极材料理论值的两倍以上。该工作发表在 *Nano Lett.* 2013, 13, 1711. ([原文链接](#))上。

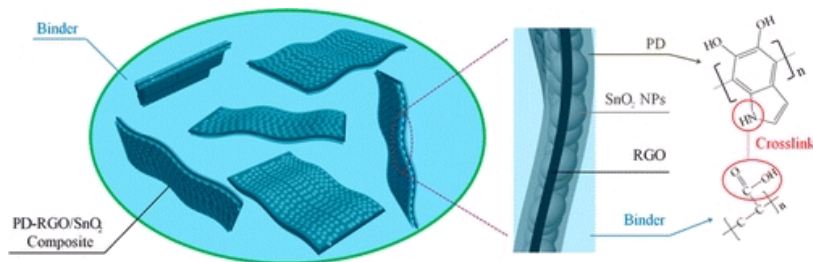


图2. 聚多巴胺包裹还原石墨烯与氧化锡复合物及其交联机理

在对大容量负极进行改进后，研究团队随后对锂硫电池正极材料进行了研究。锂硫电池是一种新型的锂离子电池，以天然硫作为正极材料，金属锂作为负极。由于硫的成本极为低廉，并且容量为传统钴酸锂正极材料的10倍（1675毫安时/克）左右，被认为是最有前景的次世代锂离子电池。但是，硫的导电性极差，而且在充电过程中形成液态的多硫化锂会流动到负极，造成电池容量衰减严重，同时，与其他大容量活性材料一样，硫在充电过程中同样面临的严重的体积膨胀问题。为解决以上问题，本研究团队首先制备出还原氧化石墨烯/硫复合材料，来提升材料整体的导电性；其次对还原氧化石墨烯/硫复合材料进行聚多巴胺的包裹，来抑制充电过程中形成的多硫化锂的溢出；最后，在电极系统中引入共价键，增加电极的机械强度，所制备的锂硫纽扣电池的使用寿命较以往得到大幅度提升，在循环500次以后，仍然保持近700 毫安/时的容量（图3）。该工作发表在 *Nano Lett.* 2013, 13, 4206. ([原文链接](#))上。

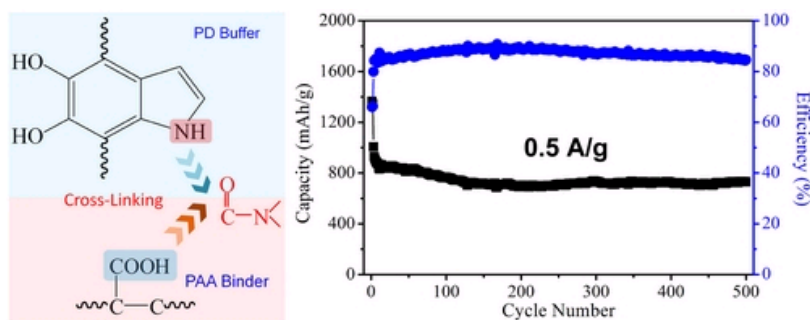


图3. 聚多巴胺缓冲层与聚合物粘结剂交联反应示意图（左）以及循环性能图（右）。

随后，在以上工作基础上，研究团队利用球磨的方法，首次制备了边长在 $2\mu\text{m}$ 左右，厚度在 7nm 左右的硫纳米片（图4），并将导电剂替换成羧基化多壁碳纳米管，分别在活性材料与粘结剂，活性材料与导电剂之间进行原位交联反应，首次制备了全交联锂硫电池正极材料（图5），其中，导电剂与活性材料界面的强度提升了近一倍。在充放电电流为1安/克的条件下，循环500次以后，仍然保持着较高的容量，其中，平均每次循环的容量损失仅为0.021%，展现了极为稳定的电极体系。该工作已经在线发表在 *Nano Lett.* DOI: 10.1021/nl403715h ([原文链接上。](#))

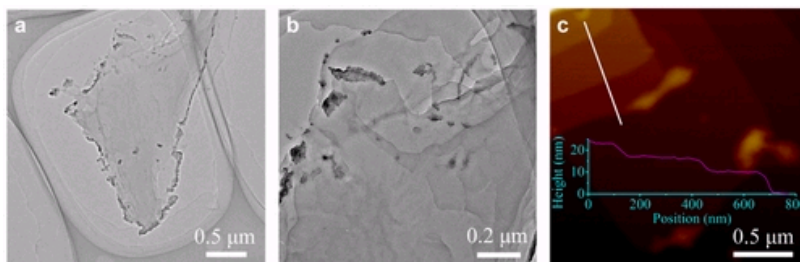


图4. 硫纳米片透射电镜表征（a, and b）与原子力显微镜表征（c）。

