

合肥研究院高性能锂离子电池负极材料研究获进展

近期，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员孟国文和韩方明团队，在高性能锂离子电池负极材料研究中取得了新进展。此前，该团队创制了纵-横互连三维碳管网格膜，并以该网格膜作为对称型双电层电化学电容器的电极，构筑了小型化高性能滤波电容器。以此为基础，该团队以这种三维互连碳管网格膜为骨架，构建了结构稳定、导电性好和锂离子迁移畅通的一体化自支撑锂离子电池负极，并剖析了其机理。相关研究成果相继发表在Energy & Environmental Materials和Science China Materials上。

锂离子电池具有转换效率高、循环寿命长、能量密度高等优点。而以石墨为负极的锂离子电池难以满足移动设备、电动汽车和储能电网等对更高能量密度和功率密度的需求，故亟待研发新型高性能锂离子电池体系。负极材料是锂离子电池体系中的关键组成部分，直接关系到电池的能量和功率性能。因此，研发比石墨负极具有更高能量和功率密度的负极材料具有重要意义。

成本低廉的二氧化锡 (SnO_2) 和四氧化三锰 (Mn_3O_4) 等过渡金属氧化物具有较高的理论比容量，是锂离子电池的理想负极材料之一。然而，这类材料的导电性差、在充放电过程中体积变化大，制约了在锂离子电池中的应用。此前，有研究通过纳米化以及与各种碳材料导电框架形成复合结构等措施，提高了过渡金属氧化物活性材料的导电性，并有效缓释了其体积膨胀。而此过程使用了大量的导电剂、粘结剂、集流体等非活性组分，导致电极材料出现比能量密度低、离子传输通道受阻和功率密度低等问题。因此，设计构筑“一体化”集成的碳框架活性材料载体，对提升电极容量、倍率性能和稳定性等具有重要的理论意义和实际应用价值。

该研究以团队创制的三维互连碳管网格膜 (3D-CT) 为骨架，巧妙地将湿化学法与化学气相沉积法结合，在三维互连碳管网格膜的碳管内壁/腔内负载了存储锂离子的活性材料 Mn_3O_4 纳米颗粒和直径更小的碳纳米管CNTs (图1、2)。这种一体化电极具有如下优势：三维互连碳管网格膜可作为活性物质的良好导电基体，可缓释嵌锂过程中 Mn_3O_4 纳米颗粒的体积膨胀，且一体化结构和笔直孔道可促进锂离子和电子的快速输运；腔内填充的小直径碳纳米管CNTs可缓释 Mn_3O_4 纳米颗粒的体积膨胀、阻止其团聚，并可提升电极的导电性和结构稳定性。研究表明：新型锂离子电池负极具有优异的循环和倍率性能，在 1 A/g 的电流密度下经过300次充-放电循环，可逆比容量达到 865 mAh/g (图3)；即使在 4 A/g 的高电流密度下，这一电池仍具有 418 mAh/g 的高可逆比容量。

同时，科研人员在三维碳管网格膜的碳管内壁同时负载了过渡金属氧化物 NiO 和 SnO_2 纳米颗粒 (图4)。这种新型负极具有如下优势：一体化碳管框架之间的化学键连接，提高了电极的稳定性，减小了电极内部的接触电阻，并提高了电极的导电性；有序直立的碳管阵列缩短了锂离子输运距离，加速了锂离子的快速输运，从而提升了电极的倍率性能；碳管内壁的 NiO 纳米颗粒能够作为活性材料提升容量，并能够与 SnO_2 协同促进 Sn 向 SnO_2 的可逆转化，提升了电极的容量和倍率性能。结果表明，该复合电极在 1 A g^{-1} 的电流密度下充-放电循环200次后，比容量达到 928.5 mAh g^{-1} ，且在 4 A g^{-1} 的高电流密度下仍具有 633.5 mAh g^{-1} 的高比容量，展现了优异的容量和倍率性能 (图5)。

该工作为高性能锂离子电池负极的制备开辟了新途径，具有重要的理论意义和实际应用价值。研究工作得到国家自然科学基金和合肥研究院院长基金的支持。



图1. Energy & Environmental Materials封面文章。基于三维互连碳管网格膜的高性能锂离子电池负极。其中，该工作在大直径的碳管内壁/腔内充填 Mn_3O_4 纳米颗粒/小直径碳纳米管CNTs。

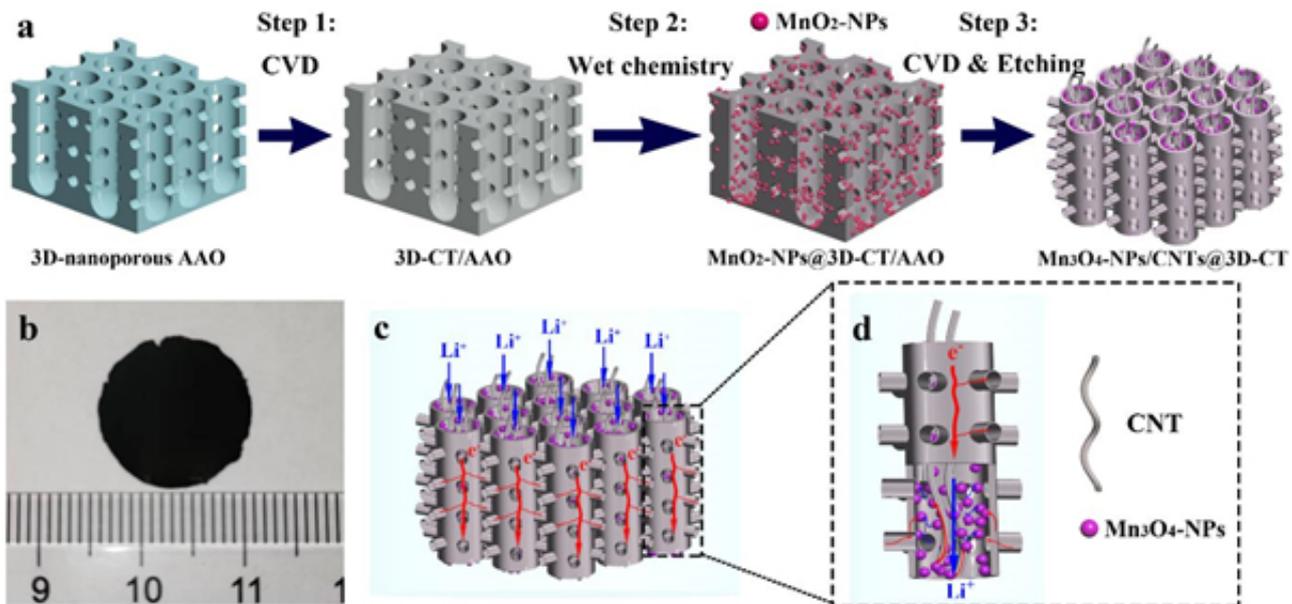


图2.

$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-NPs/CNTs@3D-CT}$ 网格膜电极的制备流程及其示意图：(a) 制备流程；(b) 光学照片；(c) Li^+ 离子与电子在电极上的运输路径；(d) Li^+ 离子和电子在每个垂直碳管中的运输路径。

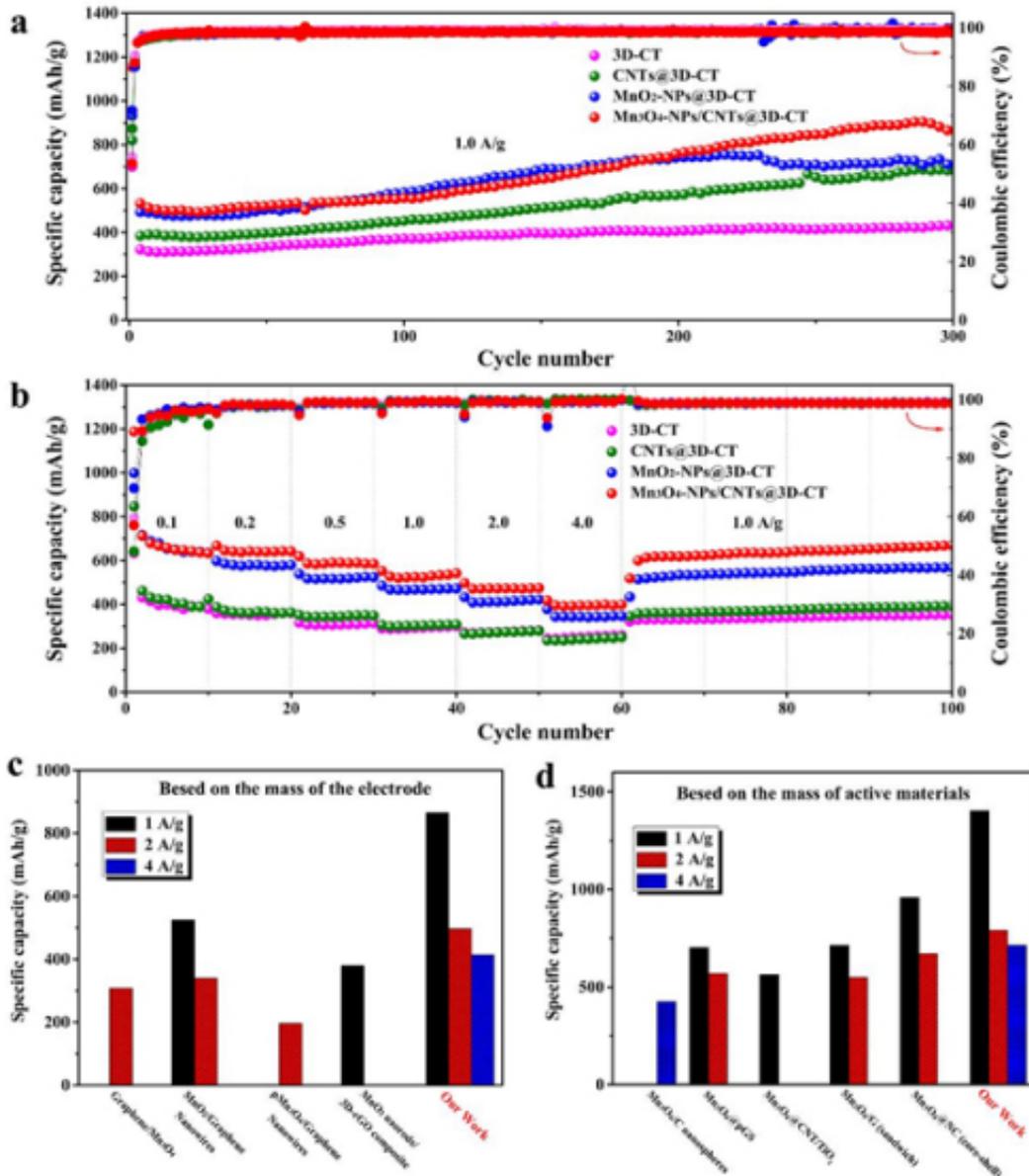


图3.

电化学性能：(a) 3D-CT、CNTs@3D-CT、MnO₂-NPs@3D-CT和Mn₃O₄-NPs/CNTs@3D-CT四种电极

在相同电流下的循环性能

对比；(b) 四种电极在不同电流下的倍率性能对比；

(c、d) Mn₃O₄-NPs/CNTs@3D-CT电极与迄今报道的其他的Mn₃O₄基复合电极在1.0、2.0和4.0 A/g时的性能对比。

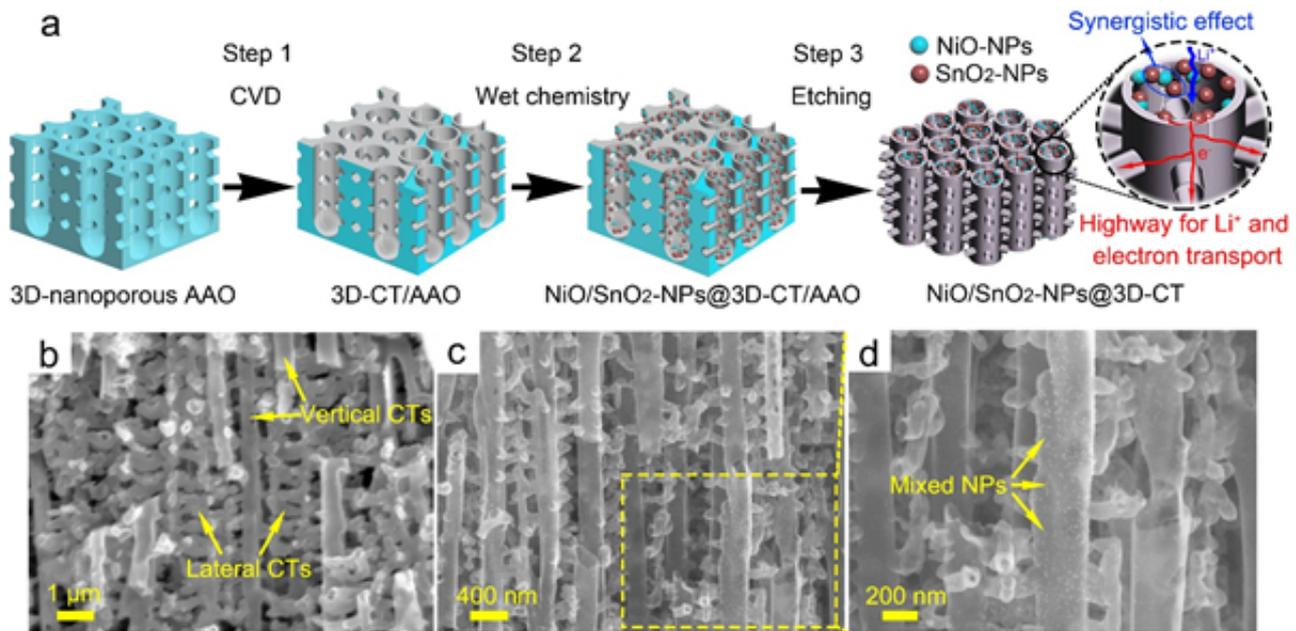


图4. NiO/SnO₂-NPs@3D-CT网络膜电极的示意图及形貌表征：(a) 制备流程；(b) 3D-CT的SEM照片；(c、d) NiO/SnO₂-NPs@3D-CT的SEM照片。

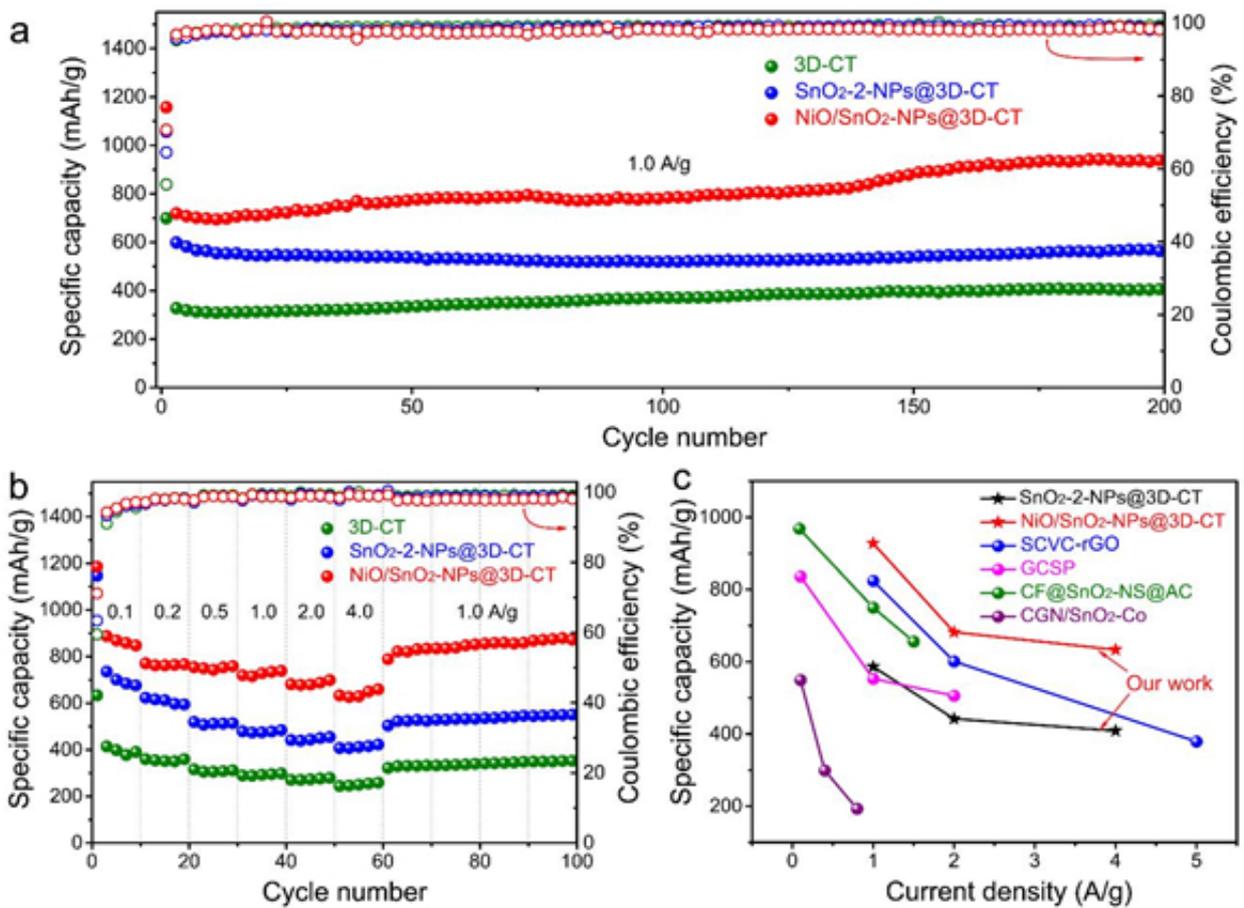


图5. 3D-CT、SnO₂-NPs@3D-CT和NiO/SnO₂-NPs@3D-CT电极的电化学性能对比：(a) 循环性能对比；(b) 倍率性能对比；(c) NiO/SnO₂-NPs@3D-

CT网格膜电极和 SnO_2 -NPs@3D-CT电极以及此前报道的 SnO_2 复合电极在1、2和4 A/g下的性能对比。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/204096.html>