

**编者按** 随着全球化石能源的日渐短缺及由此带来的环境问题日益突出,发展新型清洁能源技术得到科学界的高度关注,而能源材料又是发展新型清洁能源技术的重要基础和关键.近年来,我国科学家在清洁能源材料领域的基础研究方面取得了一系列重要进展,在国际学术界产生了广泛影响.本专题组织国内部分科学家就清洁能源材料若干方面的最新进展撰写了6篇综述性文章,分二期发表,以期反映当前这一领域的研究状况.

## 锂离子电池用具有分级三维离子电子混合导电网络结构的纳微复合电极材料\*

索凌敏<sup>1</sup> 吴兴隆<sup>2</sup> 胡勇胜<sup>1,†</sup> 郭玉国<sup>2,††</sup> 陈立泉<sup>1</sup>

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 中国科学院化学研究所 北京 100190)

**摘要** 文章评述了分级三维离子电子混合导电网络结构和具有该结构的纳微复合电极材料在锂离子电池中的应用等方面的最新研究工作进展.首先介绍了纳微复合电极结构相关概念及其优缺点,然后列举了一些运用此概念设计并构筑出的电极材料实例.研究证明,此新型电极结构能够大幅提高锂离子电池电极材料的储锂性能,并且该结构设计还可推广到其他电化学储能器件中.

**关键词** 三维混合导电网络,纳微复合材料,锂离子电池

## Nano-/micro- composite electrodes with hierarchical three-dimensional mixed conducting networks for lithium-ion batteries

SUO Liu-Min<sup>1</sup> WU Xing-Long<sup>2</sup> HU Yong-Sheng<sup>1,†</sup> GUO Yu-Guo<sup>2,††</sup> CHEN Li-Quan<sup>1</sup>

(1 *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(2 *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

**Abstract** This article reviews recent progress in nano-/micro- composite electrodes with hierarchical three-dimensional mixed conducting networks for lithium-ion batteries. First, we describe the concept and advantages of the nano-/micro-composite structure with three-dimensional mixed conducting networks. Secondly, we present some examples in which this concept was successfully realized in the electrode design for Li batteries. It has been demonstrated that the storage performance can be significantly improved in such new nanostructure designs. This concept can also be extended to the electrode structure design in other electrochemical devices.

**Keywords** three-dimensional mixed conducting networks, nano-/micro-composite, lithium-ion batteries

### 1 引言

随着我们全面步入21世纪,人类社会正以前所未有的速度迅猛发展,人类在享受先进文明诸多好处的同时也不得不面对诸如化石燃料资源日益枯竭,全球温室效应日趋明显所产生的能源环境危机,

\* 国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA033101)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CB935700)、国家自然科学基金(批准号:50972164;50730005)资助项目;中国科学院重要方向性项目(批准号:KJ CX2-YW-W26)、中国科学院“百人计划”资助项目

2011-03-02 收到

† 通讯联系人. Email: yshu@aphy. iphy. ac. cn

†† 通讯联系人. Email: ygguo@iccas. ac. cn

这也迫使人类必须彻底改变能源消耗模式,大力发展可再生清洁能源。

与此同时,作为清洁能源重要一环的高效储能器件——锂离子电池也日益引起关注,从最初只用于诸如手机、数码相机、笔记本等可移动电子设备,到现在小批量应用于混合动力汽车(HEV)和纯电动汽车(EV),再到未来可能作为风能、太阳能等可再生能源的储能装置服务于智能电网<sup>[1-4]</sup>,其应用领域将不断扩大。这也对锂离子电池本身提出了更高要求,因此,如何进一步提高其性能成为解决问题的关键。

近年来,纳米科学与技术锂离子电池材料中的应用得到广泛研究,纳米科技的不断发展为锂离子电池性能提高提供了新途径<sup>[5,6]</sup>。与微米级材料相比,当电极材料趋于纳米尺度时,电化学性能会发生显著变化。首先,随着颗粒尺寸的减小,微米级无电化学活性的材料可能产生新的电化学活性<sup>[7-8]</sup>;此外,随着颗粒尺寸的减小,锂离子在体相中的扩散路径大大缩短,从而使材料倍率性能得到大幅度提高;高比面积的纳米材料大大提高了电极材料与电解液的接触面积,使得液固两相的离子传输面积变大,从而有效地改善了界面传输性能<sup>[9,10]</sup>。但是在电极材料纳米化的同时,也不可避免地产生了一些负面影响,例如,高比面积使得材料稳定性变差,电极与电解液副反应增加;电极材料振实密度(在规定条件下,容器中的粉未经振实时所测得的密度)下降,易团聚,使得电池体积能量密度降低;此外,在采用纳米电极材料作为活性材料制备电极时,由于其高比表面积和颗粒尺寸小,使其很难与导电添加剂实现均匀混合,并且涂覆质量较差,因而易脱落,电极加工困难<sup>[11-13]</sup>。基于以上原因,纳微复合结构可能会成为电极材料的一种优选结构模式。如图1所示,通过一种纳米微米有效复合的结构有望在尽量规避纳米和微米各自缺点的同时,取两者之长,从而达到提高电极材料综合性能的目的。

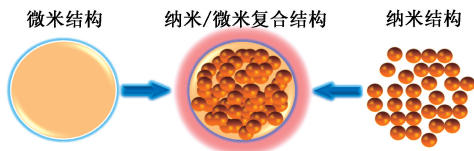


图1 纳微复合结构示意图

## 2 概念介绍

在自然界存在的生命体系中,高效液体运输结构体系比比皆是。例如,人体的血液循环系统可以将

血液快速地运输到人体的各个部分,其高效性在于,人体的血液循环系统不但具有较粗的血管,而且还具有遍布全身的较细的毛细血管。这种分级结构是保证其高效快速运输特性的关键所在。基于结构仿生原理,在充分利用电极材料的纳米尺寸效应基础上,我们提出分级三维离子和电子混合导电网络结构的电极材料设计思想<sup>[13-16]</sup>。

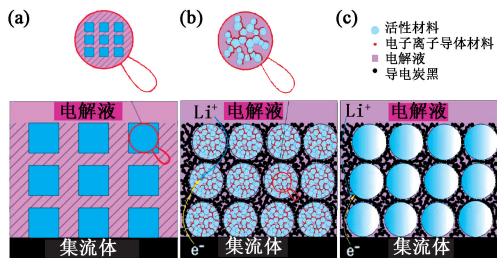


图2 电极示意图<sup>[13]</sup>(a)概念图;(b)新型电极;(c)传统电极

传统电极结构由集流体及附着于其上的电极材料层组成(见图2(c))。集流体主要是由铝或铜箔等在一定电化学窗口下稳定且导电性良好的金属构成;电极材料层主要是由活性物质、导电添加剂和粘合剂构成,导电添加剂通常为乙炔黑,通过其与活性物质在颗粒尺度上有效接触,实现集流体和活性物质之间有效的电接触,从而实现较好的导电性。在充放电过程中,电解液中锂离子通过液相运输到达活性物质表面,电子通过外部电路→集流体→乙炔黑到达活性物质表面,从而实现在界面处的电荷转移,但是活性物质颗粒内部的电荷输运只能由其自身性质决定,一旦活性物质种类确定后,材料的电导率将无法改变。对于微米级活性物质而言,颗粒尺寸较大,离子传输路径相对较长,材料的倍率性能在一定程度上受到限制。

如果采用图2(b)所示的新型纳米微米两级三维混合导电网络结构电极,不但可以实现活性物质与电解液及导电添加剂在微米尺度的有效接触,而且还可以在二次微米颗粒内部调控离子和电子电导,在纳米尺度上形成高效混合导电网络,从而可以实现离子和电子快速运输与存储。

与传统电极材料结构最大的不同在于,二次微米颗粒的内部结构是由大量一次纳米颗粒构成,内部留有大量孔道,且孔道之间相互连通,形成了一种具有多孔结构的微米颗粒。大量连通孔道为电解液的传输提供了通道,从而使得离子在微米级的颗粒内部实现高效传输;此外,如果电极材料的导电性不好,在保持孔道畅通的前提下,在孔道壁上包覆一层很薄的导电物质,这样微米多孔颗粒的内部就引入

了电子传输网络;至此可以同时实现纳米尺度上离子和电子的高效传输,从而构筑出纳米级的三维离子和电子混合导电网络(可比喻为较细的毛细血管);再以该纳米网络作为结构基元,并与导电添加剂复合,形成微米级的三维混合导电网络(可比喻为较粗的血管),从而实现离子和电子的高速输运.这种结构的优点显而易见,对于离子在体相扩散到表面所需的平均时间,我们通常可以用  $t_{<eq>} = L^2/2D$  简单关系来推断,如图 3 所示.对于某种材料而言,扩散系数  $D$  是固定值,例如  $D = 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,由于扩散时间  $t$  与扩散距离  $L$  的平方成线性关系,因此随着颗粒尺寸减小,如从  $2 \mu\text{m}$  减小到  $20\text{nm}$ ,离子的扩散所需要的时间从  $5000\text{s}$  缩短到  $0.5\text{s}$ (注:当然实际情况要复杂得多),动力学性能将得到极大地改善;其次,这种三维纳微介孔结构的电子电导不再单一取决于材料本身,而是通过孔道修饰可以得到有效提高;此外,这种结构还可以有效地解决纳米结构的团聚和“热力学不稳定”等问题,因而是一种人造混合导电储锂电极材料的理想结构,现已成功地应用于多种锂离子电池正、负极材料中<sup>[12-30]</sup>.

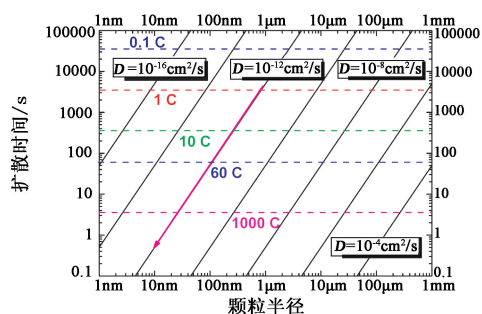


图 3 离子体相扩散时间与材料颗粒尺寸的关系图

### 3 实例介绍

#### 3.1 负极 $\text{TiO}_2$

以锐钛矿  $\text{TiO}_2$  为例,如图 4 所示,我们<sup>[12,13]</sup>通过液相法利用  $\text{TiO}_2 - \text{CdSO}_4$  复合亚微米球为中间体,制备出具有介孔结构的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  亚微米颗粒,并采用  $\text{RuO}_2$  对其孔道壁进行修饰,成功地实现了具有离子和电子混合导电网络的纳微复合结构.该材料具有优异的电化学倍率性能,低倍率  $C/5$  ( $C$  为倍率单位)下,比容量可达  $214\text{mAh/g}$ ,  $1C$ ,  $5C$ ,  $10C$  分别为  $190\text{mAh/g}$ ,  $147\text{mAh/g}$ ,  $125\text{mAh/g}$ ,即便是在  $30C$  下,比容量仍可以保持在  $91\text{mAh/g}$ . 与此相比,未经过  $\text{RuO}_2$  孔道修饰的介孔结构的  $\text{TiO}_2$  容量却仅有  $10\text{mAh/g}$  ( $30C$ ),纳米级的锐钛矿型

$\text{TiO}_2$  ( $5\text{nm}$ ) 也只有  $48\text{mAh/g}$  ( $30C$ ). 由此说明,在电极材料的倍率性能方面,具有混合导电网络结构的纳微复合电极要比单一的介孔结构微米材料或者纳米尺度材料具有显著优势.

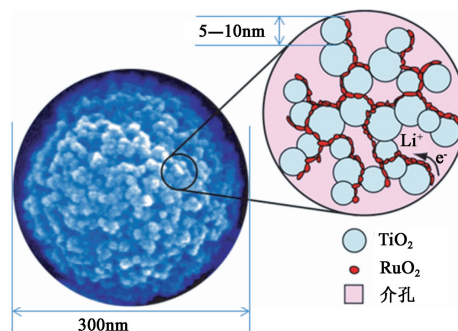


图 4  $\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$  纳微复合结构示意图<sup>[13]</sup>

为了取代昂贵的  $\text{RuO}_2$  修饰材料,也可用其他多种材料(包括热解碳<sup>[19,20]</sup>、碳纳米管(CNT)<sup>[16,18,21]</sup>、石墨烯<sup>[22,23]</sup>和铜<sup>[17,24]</sup>等),来构筑纳米导电网络.例如,利用多糖热解实现纳米碳导电网络包覆,也是一种构筑三维混合导电网络结构电极材料的技术途径.研究发现,采用葡萄糖水热-热解的方法,可在介孔  $\text{TiO}_2$  的表面包覆上均匀的纳米碳层,得到与介孔  $\text{TiO}_2 : \text{RuO}_2$  类似的  $\text{TiO}_2 - \text{碳}$  三维混合导电网络<sup>[20]</sup>. 电化学测试结果表明,与空白的介孔  $\text{TiO}_2$  球相比,具有“三维混合导电网络”的  $\text{TiO}_2 - \text{碳}$  复合纳微球表现出优异的倍率性能.当充放电倍率由  $0.2C$  增加到  $100C$  时,空白  $\text{TiO}_2$  球的比容量下降非常快,但是  $\text{TiO}_2 - \text{碳}$  纳微球的比容量只是缓慢下降.在极高的倍率  $100C$  时(充放电时间为  $36\text{s}$ ), $\text{TiO}_2 - \text{碳}$  纳微球仍然具有  $96\text{mAh/g}$  的比容量,而此时空白  $\text{TiO}_2$  球的比容量接近于零.除了优异的倍率性能,该  $\text{TiO}_2 - \text{碳}$  纳微球也显示了良好的循环性能.在  $100C$  循环  $100$  周后,容量几乎没有衰减.

在利用 CNT 构筑三维导电网络结构电极材料时,还可设计成皮-芯型同轴电缆结构<sup>[21]</sup>. CNT@ $\text{TiO}_2$  纳米电缆结构研究表明,CNT 核和纳米多孔  $\text{TiO}_2$  外鞘两者之间具有新奇的“协同储锂效应”.在高倍率下,无论是 CNT 核还是  $\text{TiO}_2$  外鞘的比容量都比纯的 CNT 或者  $\text{TiO}_2$  的比容量高很多.其根本原因在于,同轴纳米电缆结构提供了一个解决锂离子电池电极中离子-电子传输问题的解决方案.一方面,CNT 核为  $\text{Li}^+$  在  $\text{TiO}_2$  鞘壳中的存储提供了电子通道;另一方面,由于在 CNT 上包覆的介孔  $\text{TiO}_2$  层具有相对稳定的表/界面可以减少 SEI 膜的生成,从而为  $\text{Li}^+$  在 CNT 中的存储提供了快速离子



传输通道, CNT 本身的循环性能也因此而大大提高. 该“协同储锂效应”为开发高容量、高倍率和稳定的电极材料提供了新思路.

### 3.2 负极 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

我们最近通过采用含有 C、N 元素的离子液体作为氮掺杂碳的碳源<sup>[25]</sup>, 对具有多孔结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  进行包覆, 从而达到对孔道壁修饰的目的. 与一般碳相比, 氮掺杂的碳可能具有更高的电子电导和在界面处有较高的离子扩散速率, 且在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  与包覆层接触的两相界面处, 会形成导电性很好的 Ti-N-C 类化合物, 从而使得孔道壁形成了一层很薄的电子导电的均匀包覆层. 这种在纳米尺度上具有离子和电子混合导电网络的纳微复合结构材料, 不但倍率性能得到了很大提高(从 60mAh/g (5C)、15mAh/g (10C), 大幅度提高到 145mAh/g (5C)、129mAh/g (10C)), 而且循环性能也得到了较大改善, 采用此纳微复合材料装成的模拟电池, 经过倍率为 C/2 的充放电 10 周后, 在倍率为 2C 条件下, 循环 2200 周后, 容量从 150mAh/g 仅衰减到 124mAh/g, 容量保持率可达 83%.

### 3.3 正极 $\text{LiFePO}_4$

纳米多孔碳材料自身具有纳米三维导电网络结构, 可实现离子和电子的高速输运, 利用这一特点, 也可设计出一类基于纳米多孔碳材料的三维混合导电网络结构电极材料. 例如, 可以将  $\text{LiFePO}_4$  纳米颗粒均匀地镶嵌在纳米多孔碳中, 开发出倍率性能优异的复合正极材料<sup>[26]</sup>. 电化学测试结果表明, 该纳微复合材料不但可以实现像电容器一样在 30s 内快速完成全充全放过程, 并且还具有远高于电容器的能量密度. 这种纳微复合材料之所以具有如此高的功率密度, 原因在于作为主要活性物质的  $\text{LiFePO}_4$  颗粒的尺寸处于纳米尺度范围, 大大减小了锂离子的传输距离, 从而提高了活性物质利用率和倍率性能; 此外,  $\text{LiFePO}_4$  纳米粒子均匀地分散于碳导电网络之中, 避免了纳米级  $\text{LiFePO}_4$  颗粒的团聚, 增强了电极材料的成膜性能, 改善了整个体系的电子传输性能. 该纳微复合材料如果作为锂离子电池正极材料将极大地提高电池的功率密度; 此外, 如果该材料作为电化学超级电容器正极材料使用, 将比两个电极都为活性炭的电化学电容器具有更高的能量密度.

### 3.4 碳硫复合正极

锂硫电池以其较高能量密度开始越来越受到人们关注, 以单质硫为例, 如果其放电产物全部为硫化

锂计算, 理论容量为 1675mAh/g, 是目前锂离子电池正极材料理论容量的 10 倍左右, 可望成为下一代二次锂电池. 但是由于受其材料自身性质以及其特有的充放电机理所限, 目前为止, 锂硫电池还主要处于实验室研发阶段, 相关技术难点仍有待解决. 其中难点之一就是锂硫电池中正极活性物质采用接近绝缘体的单质硫, 导电性极差, 如果以单质硫作为正极材料, 电池将无法工作. 通常的解决办法是将一种导电性较好的物质与其复合来提高正极材料电子电导, 目前采用最多的是碳硫复合材料, 如何将二者有效地复合, 已成为当前锂硫电池的研究热点<sup>[27-30]</sup>.

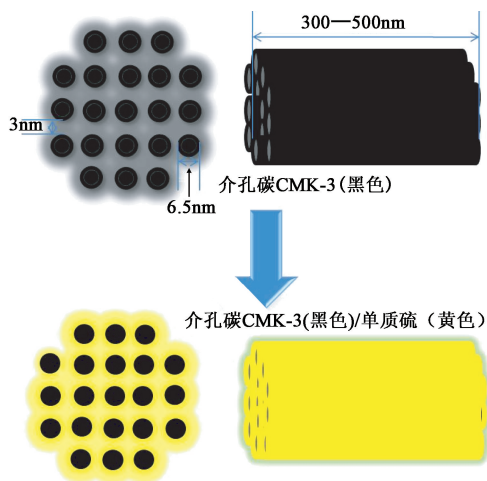


图5 介孔碳与单质硫复合示意图

如图5所示, Nazar<sup>[27,28]</sup>等人通过采用高度有序的介孔碳材料 CMK-3 与单质硫复合, 并且采用聚合物 PEG 包覆, 形成了一种三维有序的纳米结构复合材料, 该材料以介孔碳作为导电网络骨架, 实现了具有离子和电子混合的导电网络的纳微复合结构. 与其他研究小组所报道的结果相比, 该碳硫复合材料的电池充放电极化更小, 容量和循环性能明显提高, 室温下 C/10 恒电流充放电, 第一周放电容量达到 1320mAh/g (质量按活性相硫计算), 经过 10 周循环容量仍可以保持在 1100mAh/g.

可以预期, 如果将该结构运用于锂空气电池电极材料设计中, 可望提高电极动力学性能, 使得电极反应可逆性提高, 从而达到减小电池极化, 提高倍率性能和循环寿命的目的.

## 4 结束语

综上所述, 与传统结构电极相比, 具有混合导电网络结构的新型纳微复合电极在提高材料电化学性能方面具有显著优势, 该结构不但充分利用了纳米

材料优良的动力学性能和微米材料的易加工性,而且还在一定程度上克服了纳米材料稳定性差和振实密度低的缺点,使得电极材料电化学性能得到最大限度的发挥,真正实现了取长补短.此外,该结构应用范围很广,可以用于各种锂电池和其他电化学器件的电极材料设计,不但适用于目前已商业化的一次锂电池或二次锂离子电池正负极电极材料设计,而且还可以用于新型二次锂电池,如锂硫电池和锂空气电池的电极结构设计,具有一定的普适性.

### 参考文献

- [1] Whittingham S M. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 4271
- [2] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon M J *et al.* *Nat. Mater.*, 2005, 4: 366
- [3] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon M J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 2930
- [4] Armand M, Tarascon M J. *Nature*, 2008, 451: 652
- [5] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 2878
- [6] Li H, Wang Z X, Chen L Q *et al.* *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4593
- [7] Hu Y S, Kienle L, Guo Y G *et al.* *Adv. Mater.*, 2006, 18: 1421
- [8] Jiao F, Bruce P G. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 657
- [9] Maier J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 17: 3011
- [10] Balaya P. *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1: 645
- [11] Wang Y G, Li Q H, He P *et al.* *Nanoscale*, 2010, 8: 1294
- [12] Guo Y G, Hu Y S, Maier J. *Chem. Comm.*, 2006, 26: 2783
- [13] Guo Y G, Hu Y S, Sigle W *et al.* *Adv. Mater.*, 2007, 19: 2087
- [14] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R *et al.* *Adv. Mater.*, 2007, 19: 1963
- [15] Hu Y S, Adelhelm P, Smarsly M B *et al.* *Adv. Func. Mater.*, 2007, 17: 1873
- [16] Hu Y S, Liu X, Muller O J *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 210
- [17] Taberna P L, Mitra S, Poizot P *et al.* *Nat. Mater.*, 2006, 5: 567
- [18] Zheng S F, Hu J S, Zhong L S *et al.* *Chem. Mat.*, 2008, 20: 3617
- [19] Jiang L Y, Xin S, Wu X L *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 7565
- [20] Cao F F, Wu X L, Xin S *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 10308
- [21] Cao F F, Guo Y G, Zheng S F *et al.* *Chem. Mat.*, 2010, 22: 1908
- [22] Wang B, Wu X L, Shu C Y *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 10661
- [23] Zhang L S, Jiang L Y, Yan H J *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 5462
- [24] Cao F F, Xin S, Guo Y G *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 2014
- [25] Zhao L, Hu Y S, Li H *et al.* *Adv. Mater.*, 2011, 23: 1385
- [26] Wu X L, Jiang L Y, Cao F F *et al.* *Adv. Mater.*, 2009, 21: 2710
- [27] Ji X L, Lee T K, Nazar L F. *Nat. Mater.*, 2009, 8: 500
- [28] Ji X L, Nazar L F. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 9821
- [29] Zhang B, Qin X, Li G R *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3: 1531
- [30] Gao X P, Yang H X. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3: 174