

石墨烯在锂离子电池负极材料中的应用

王刚 王惠 白晋涛

(西北大学光子学与光子技术研究所 710069)

1. 引言

化石能源日益短缺的危机使得可再生能源和能量存储技术受到广泛关注。基于在能量存储方面的优异表现,锂离子电池被认为是极具发展前景的电化学储能体系之一,其在民用、国防和航空航天等领域显示出强大的应用潜力。锂离子电池又称摇椅电池,其储放能过程如图1所示。锂离子电池的性能主要受到电极材料、电解质和器件组装技术等因素的制约,而正负极材料是决定电池性能的关键所在。现阶段研究的负极材料,依据电极反应的机理来划分,主要有嵌入型、合金反应型以及转换反应型三大类。然而由于三种类型电极材料的固有缺点如理论

比容量低、导电性差以及体积膨胀严重等问题,制约了这些材料在实际储能器件中电化学性能的发挥。

石墨烯,作为新近发现的碳的同素异形体,是其他碳质材料诸如石墨、碳纳米管和富勒烯的基本构成单元(图2)。石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化由六边形晶格组成的单原子层二维材料,是目前已知的最薄的材料。由于石墨烯具有非常大的理论比表面积,极高的电子迁移率以及良好的力学性能,其在改善锂离子电池三类负极材料的储能特性方面成效显著。

2. 石墨烯在不同类型锂离子电池负极材料中的应用

2.1 石墨烯在嵌入型负极材料中的应用

嵌入型负极材料主要有石墨化碳和非石墨化碳两大类。其中石墨是目前商品化锂离子电池主要的负极材料。石墨在充放电过程中具有稳定的电压平台,然而理论比容量偏低,仅有372 mAh/g,而实际容量发挥更低,一般为300~360 mAh/g。且由于石墨与电解液的相容性较差,容易发生锂和有机溶剂共同插入石墨层间,导致石墨层剥落,影响电极的循环性能。利用带有官能团的石墨烯材料对石墨进行包覆改性得到具有核壳结构的石墨烯改性石墨复合材料。表面层的石墨烯可与电解液共存同时增强石墨的导电性,使石墨发挥出接近于其理论比容量372 mAh/g的储锂性能(图3)。

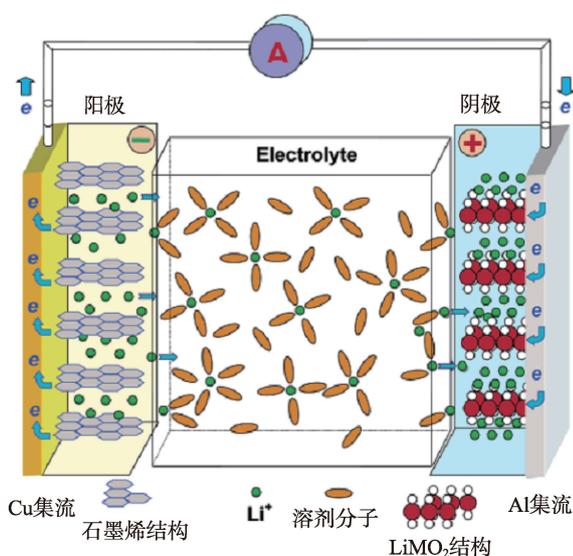


图1 锂离子电池的工作原理示意图

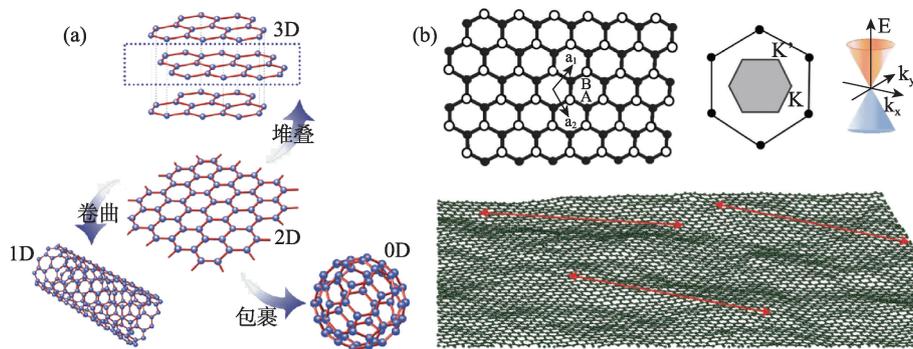


图2 (a) 石墨烯是其他碳质材料的基本构成单元; (b) 石墨烯的结构图

2.2 石墨烯在合金反应型负极材料中的应用

合金反应型负极材料主要有硅基材料、锡基材料和锆基材料。其储锂机理均是和锂形成锂合金。这些材料在储放锂过程中的问题如下:首先,体积效应问题。从单质转化为相应合金,其体积膨胀最高可达400%,如此高的体积形变致使材料发生破裂,该过程在多次循环中重复发生将导致材料的粉化,引起容量衰减过快。其次,不可逆耗锂问题。在电化学反应过程中,电解液会在与之直接接触的活性物质表面分解发生反应形成不可逆的固体电解质(SEI)膜,当发生合金化反应体积膨胀后,都会有新的活性物质暴露在电解液中,产生新的SEI膜。该过程周而复始不断地消耗着活性物质,如此将会加剧电极容量的衰减。最后,导电性偏低问题。由于锡、硅、锆等是半导体材料,其电导率偏低,这就限制

了离子和电子在其上的迁移速率,导致该类复合材料的大电流充放电能力欠佳。因此,目前所开发的该类型负极材料其倍率性能往往不尽如人意。石墨烯与合金反应型材料复合后,通过合理的结构设计,结合石墨烯优异的导电性和柔韧性以及合金反应型材料的高理论比容量特性,两者发生协同作用,致使材料的电化学性能发生显著提升(图4)。

2.3 石墨烯在转换反应型负极材料中的应用

转换反应型负极材料主要包括各种金属化合物如金属氧化物、金属硫化物、金属磷化物和金属碳化物。这些材料的理论比容量较高,一般为商品化锂离子电池石墨材料的1.5至3倍。由于该类材料具备脱锂电压低、资源丰富、价格较低等优势,是极具应用潜力的锂离子电池负极材料。然而,该类

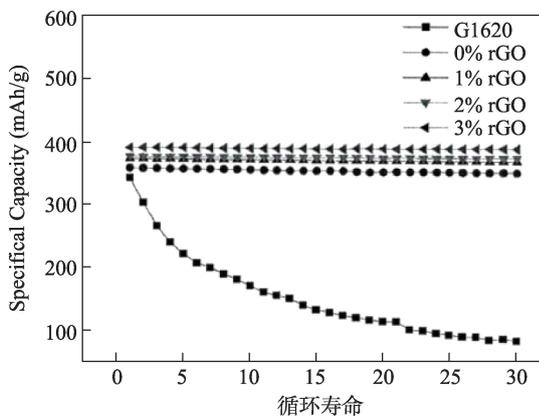
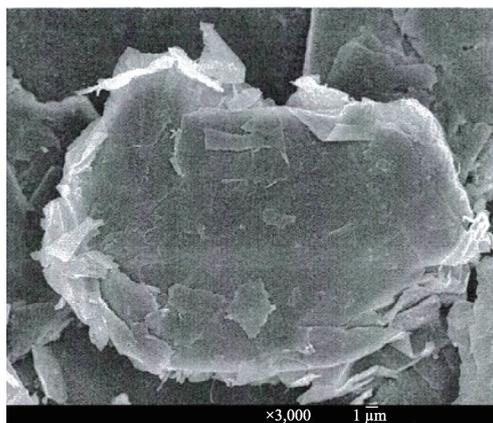


图3 石墨烯改性石墨负极材料的形貌和储锂性能

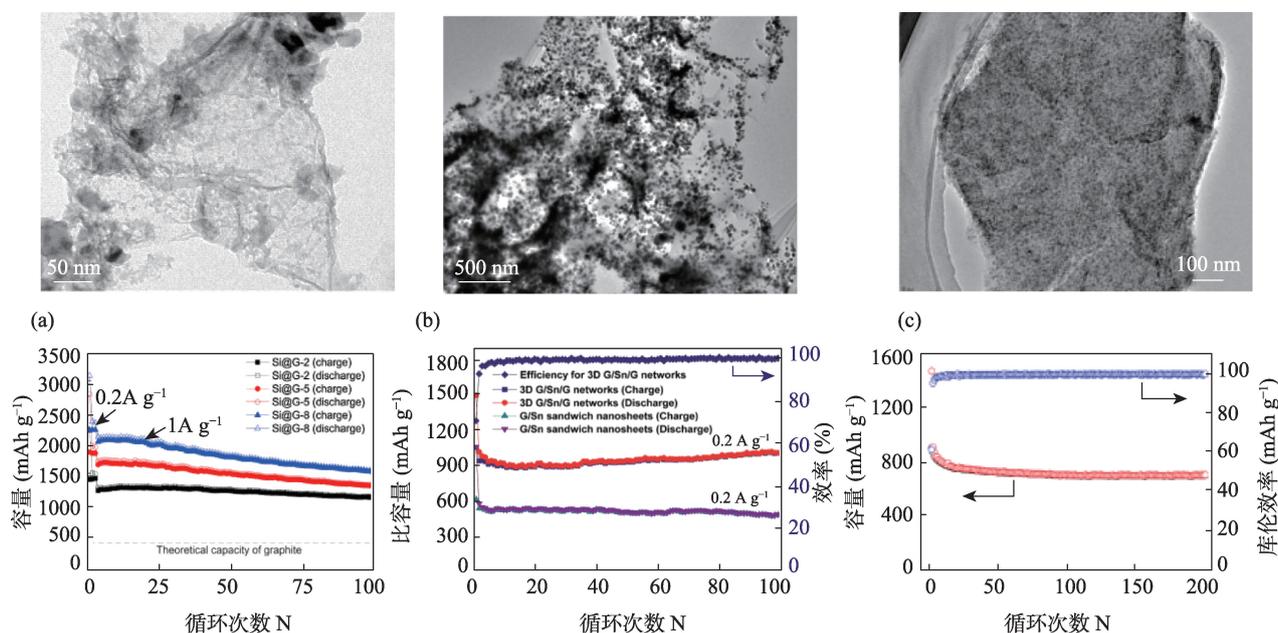


图4 石墨烯复合硅、锡、锗负极材料的形貌和储锂性能

材料在储放锂过程中的问题如下：首先，体积效应问题。金属化合物在锂化反应过程中一般会发生氧化还原反应，该过程伴随有体积的收缩和膨胀，如此多次反复进行极易引起电极材料的粉化，影响电池的储锂能力和循环稳定性。其次，金属化合物在制备过程中容易发生团聚，团聚一旦发生便不可逆转，致使其在用于电池负极时实际储锂活性位点降低，实际表现出的储放锂容量与其理论比容量相差过大。最后，金属化合物一般为禁带较宽的半导体材料，其导电性较差，不利于电子在其中的扩散和迁移，因而大电流充放电能力也即倍率性能较差。将石墨烯引入金属化合物可形成图5所示的三种复合体系：包覆型、掺杂型和担载型(图5)。依据复合方式的不同，其在改善金属化合物储能特性方面发挥的作用略有区别，但均可不同程度地缓解金属化合物储放锂过程存在的问题，将金属化合物高

理论比容量的优势极大发挥(图6)。

3. 总结与展望

石墨烯能显著改善嵌入型、合金反应型和转换反应型材料的储锂性能，其原因可归结为以下3点：(1) 石墨烯良好的力学性能可有效缓释活性物质在充放电过程中的体积效应，提升电极材料储能稳定性；(2) 石墨烯高的比表面积可缓解活性物质易于团聚的特质，提高其分散性以增加储锂活性位点，以高效发挥活性物质的储锂能力；(3) 石墨烯高的导电性可提高电极材料整体电导率，提升电子在材料界面的迁移速率，使得材料的倍率性能得到增强。

随着锂离子电池应用场景和市场规模的不断扩大，负极材料未来将向高容量、长循环和低成本方向发展。研究表明，石墨烯在负极材料性能提升方面成效显著。然而于目前高品质、低成本石墨烯

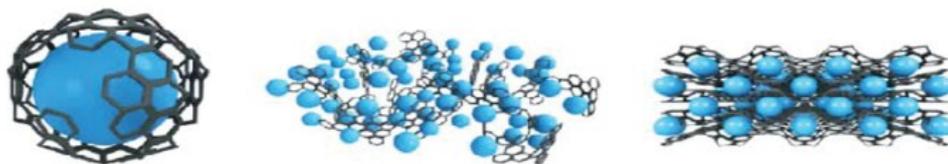


图5 石墨烯引入金属化合物后所形成的三种复合体系：包覆型、掺杂型和担载型

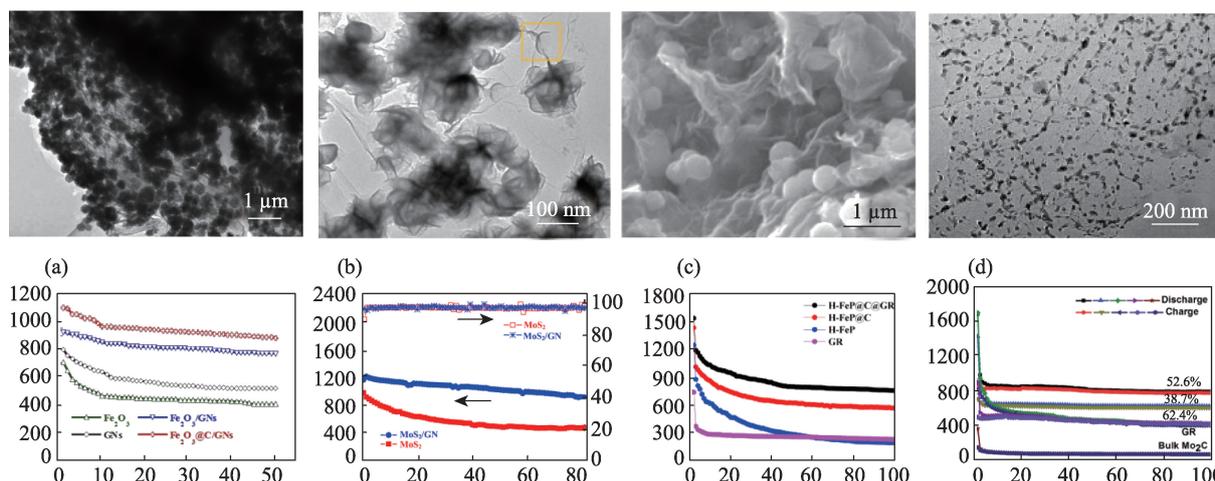


图6 石墨烯复合金属氧化物、硫化物、磷化物、碳化物负极材料的形貌和储锂性能

的宏量可控制备以及有效的石墨烯基负极材料的工业化生产工艺仍有待开发,导致石墨烯在锂离子电池负极材料中的实际应用受限。尽管如此,基于

石墨烯优异的物理化学特性,其在锂离子电池负极材料中的实际应用潜力不容忽视。



科苑快讯

闪电触发核反应产生稀有的原子同位素

稀有原子(如碳13、碳14和氮15)长久以来被用于研究鉴定古老器物的年代和探究史前食物链的细微差别。这些稀有同位素的来源,是外层空间高能宇宙射线在大气层触发的亚原子反应的复杂级联。现在,一个科学家小组在这个名单中增加了一种引发剂——闪电。碳13,这种用于探测各种地球化学过程的示踪剂,通常是在高能宇宙射线进入大气层时,撞击其中最丰富形态的氮(氮14)而形成。这种原子失去一个中子,不稳定的氮13原子留下一个中微子和一个带正电的电子,即正电子。当正电子与带负电的电子碰撞后湮灭,这个反应产生稳定的碳13原子和两个高能γ光子(常用于探测宇宙射线)。

但在今年2月份,科学家在日本西北海岸观察了下午的雷暴,捕捉到同样的信号。另外,研究组还探测到自由中子撞入氮14原子时产生的不稳定

氮15放射出的更广泛的γ射线。这意味着,强烈的闪电与宇宙射线一样会触发同样强度的核反应,研究者在《自然》(Nature)期刊上做了报告。不过他们补充说,这些风暴创造的同位素很可能只是这类所有原子的一小部分,所以新发现不太可能改变其他科学家利用其进行年代鉴定和地理勘探的方式。



(高凌云编译自2017年12月1日 www.sciencemag.org)