

锂离子电池具有核/壳结构纳米复合负极材料

付丽君, 杨黎春, 吴宇平*, 吴浩青

(上海复旦大学化学系 上海 200433)

锂离子电池自身具备明显的优点, 如能量密度高, 没有记忆效应, 没有环境污染, 使用寿命长等, 因此自其诞生以来, 发展非常迅速。与此同时, 电子器件的小型化、轻便化则要求电源的能量密度更高、重量更轻, 推动了锂离子电池容量的不断提高^[1]。其中的关键技术之一是电极材料。锂离子电池商品化以来, 研究的负极材料主要有碳基材料(石墨化碳材料和无定形碳材料)、非碳基材料(氮化物、硅基化合物、锡基材料和金属合金等)。

随着纳米技术的发展, 纳米粒子被应用为锂离子电池负极材料, 为深入研究锂离子电池负极材料提供了一种新型的方法^[2], 大大提高了负极材料的可逆容量, 但是循环性能不是很好。这主要是因为纳米粒子容易团聚, 导致容量随着循环而衰减^[3]。现已有的载体分散法, 尽管在某种程度上使这种现象有所改善, 但未从根本上解决问题, 而形成表面包覆的核/壳结构却是目前根本解决纳米粒子团聚的有效方法之一。

制备核/壳结构即在一种粒子表面包覆或反应形成另一种物质的壳。通过在壳上引入功能物质, 可以改变复合粒子的表面电荷、表面反应特性以及增强粒子的稳定性、电荷分散性, 还可以赋予复合粒子特定的功能性^[4]。本文对具有电化学活性的纳米粒子 TiO_2 进行聚合物包覆, 再通过热处理, 得到碳包覆的 TiO_2 , 这样不仅可以改善纳米粒子的团聚现象, 还形成了具有 2 种储锂位置的新型电化学活性物质。

我们在碱性条件下, 用 AIBN (上海试剂四赫维化工有限公司) 作为引发剂, 丙烯腈 (分析纯, 使用前进行蒸馏, 中国医药集团上海化学试剂公司) 作为单体, OP_{10} 作为乳化剂, 在 60°C 惰性气氛下进行乳液聚合, 得到 TiO_2 /聚丙烯腈复合纳米粒子。将制备好的纳米粒子进行干燥, 在惰性气氛下烧结, 得到 TiO_2 /C 复合纳米粒子。将干燥后的 TiO_2 /聚丙烯腈复合纳米粒子和 TiO_2 /C 复合纳米粒子, 用 Nicolet 360 FT-IR 红外光谱仪进行红外测量, 用 Bruker D8 型 X 衍射仪进行 XRD 分析, 粒子形态和颗粒大小用 Japan JEOL JEM 2011 型透射电镜表征。 TiO_2 /C 复合纳米粒子的电化学性能用 LAND 电池测试系统进行测试。

图 2 是 TiO_2 /聚丙烯腈复合纳米粒子 XRD 图谱, 25.2° 、 37.7° 、 47.7° 、 54.9° 、 62.4° 、 74.9° 、 82.4° 是 TiO_2 锐钛矿衍射峰, 除此外, 还有无定形物质衍射峰存在, 证明该复合粒子中有聚丙烯腈。此外, 对 TiO_2 和 TiO_2 /聚丙烯腈进行红外分析, 可以发现 TiO_2 /聚丙烯腈的红外图谱较 TiO_2 在 2248cm^{-1} 处多了一个峰, 该峰为腈基特征峰, 证明有聚丙烯腈存在。

图 3 是 TiO_2 /C 复合纳米粒子 TEM 图, 经过惰性气氛下灼烧后, 形成的复合纳米粒子粒径较图 1 大, TiO_2 表面存在石墨化程度较低的无定形碳。图 4 为 TiO_2 /C 复合纳米粒子的 X 射线衍射图谱, 图中 38.1° 、 44.3° 和 64.3° 为无定形碳的特征峰, 由于石墨化程度低, 衍射峰的强度较弱; 其余为金红石 TiO_2 的特征峰, 25° 处峰较宽, 是无定形碳与金红石衍射峰重叠引起。对所制备的 TiO_2 /C 纳米粒子进行电化学测试, 发现该纳米粒子有 2 种储锂位置。对于放电过程, 1.7V 左右为 TiO_2 中放电位置, 其它为无定形碳放电位置。对于充电过程, 电压为 2.0V 左右为 TiO_2 充电位置, 其它为无定形碳充电位置。

* 通讯联系人, email: wuyup@fudan.edu.cn; 自然科学基金委(编号: 20333040)和上海市科委(编号: 0352nm079)资助。

综上所述,采用乳液聚合方法合成了 TiO_2 /聚丙烯腈复合纳米粒子,并通过惰性气体下的烧结,得到了具有电化学活性的 TiO_2 /C 复合纳米粒子,通过电化学性能检测,该纳米粒子的放电过程中 1.7V 处出现了平台,充电过程中在 2.0V 处出现了平台,说明有 2 种储锂位置:无定形碳储锂和 TiO_2 储锂,为一种新型的具有电化学性能的负极材料。

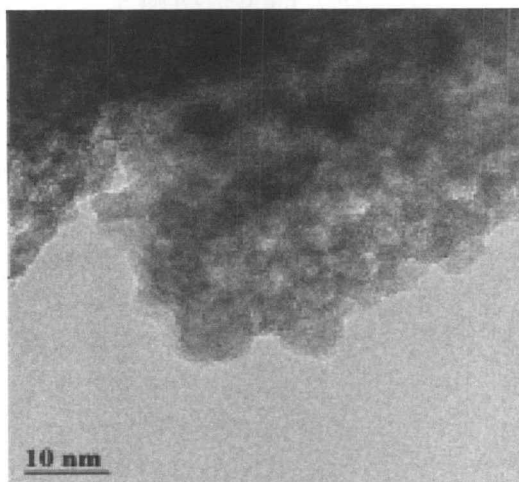


图 1 TiO_2 /聚丙烯腈复合纳米粒子的 TEM 图

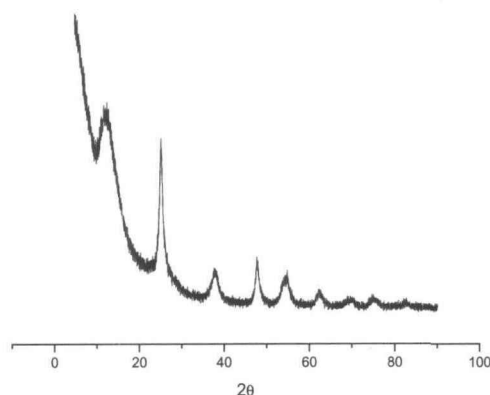


图 2 TiO_2 /聚丙烯腈复合纳米粒子 XRD 图

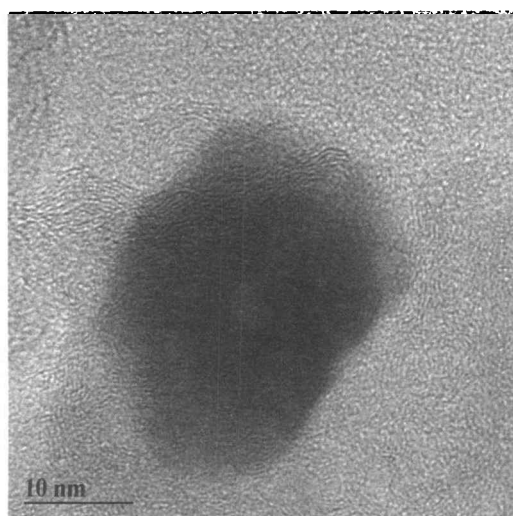


图 3 TiO_2 /C 复合纳米粒子的 TEM 图

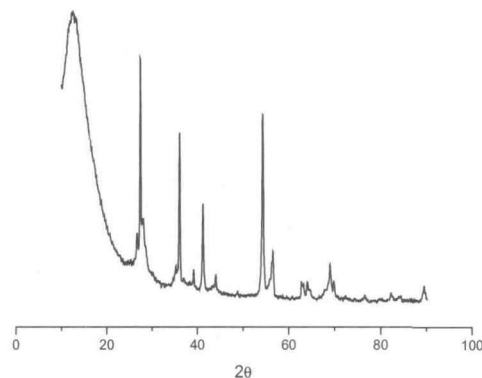


图 4 TiO_2 /C 复合纳米粒子 XRD 图

参考文献:

- [1] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 方世璧等, 锂离子二次电池, 化学工业出版社, 2002
- [2] 付丽君, 杨黎春, 刘浩, 曹千, 吴宇平, 2004 年上海纳米科技发展研讨会论文集, 上海, 2004.
- [3] H.Li, X.Huang, L.Chen. Solid State Ionics, 2000, **135**: 181-191.
- [4] F.Caruso. Adv. Mate.2001,**13**:11.