

锂硫聚合物二次电池关键材料研究进展

何向明, 任建国, 王 莉, 蒲薇华, 李建军, 王久林, 万春荣, 姜长印

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

[摘要] 报告了在复合型纳米硫正极材料、纳米储锂合金负极材料和用原位合成工艺掺入纳米二氧化硅的凝胶型聚合物电解质的研制方面所取得的进展; 所研制的复合型纳米硫正极材料与凝胶电解质及锂金属负极配合制成扣式实验电池进行测试, 容量已达到 700 mAh/g, 发现该材料放电电压是现有锂钴氧材料放电电压的一半, 双电池串联可以与现有锂钴氧材料电池互换; 采用微乳液新工艺合成的 Cu-Sn 纳米合金材料, 以石墨与金属锡复合的材料, 以及以金属氧化物作为原料, 采用乳液法制备碳微球镶嵌金属锡的球形复合材料等高容量负极材料取得了较大的进展, 并尝试了利用锂钴氮化物补偿负极的首次不可逆容量损失; 合成的 Poly (AN-MMA) 共聚物和 Poly (AN-BuA) 共聚物制备的凝胶电解质均取得进展, 可望制作出以纳米锂合金为负极、固态聚合物为电解质和纳米硫复合材料为正极的高比能量电池。

[关键词] 聚合物; 纳米复合硫; 凝胶电解质; 合金负极; 锂二次电池

[中图分类号] TM912 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742 (2007) 02-0068-06

伴随着更小、更轻和更高性能的电子和通信设备的迅速发展, 对这些设备用的电池性能提出了越来越高的要求。尤其是电池的比能量, 从镍氢电池的 80 Wh/kg (120 Wh/L) 到锂离子电池的 150 Wh/kg (250 Wh/L), 到目前锂离子聚合物电池的 180 Wh/kg (300 Wh/L), 科学家不断地把电池的比能量推向新的水平。但是, 目前商品化的锂离子电池比能量已经很难继续提高, 迫切需要开发更高比能量的电池。锂硫电池被认为是最具吸引力的电池体系^[1]。锂硫聚合物二次电池在能量密度方面具有明显的优势。与其他电池体系相比, 硫具有很高的理论比能量, 2 800 Wh/kg (1 675 Ah/kg), 锂硫电池的理论比能量为 1 200 Wh/kg。而且硫是来源丰富且便宜的材料, 并对环境无污染, 电池安全性好。目前, 锂硫电池的能量密度可以达到 300 Wh/kg^[2]。

锂硫聚合物二次电池在原材料成本方面的优势也十分明显。2004年, 国际市场上的金属钴和金属镍的价格大幅度上涨 (表 1)。普遍认为, 与锂

离子电池产量大幅度提高不无关系。可以设想, 如电动汽车真的开始普及, 将出现何种局面。因此, 我们必须研制新的廉价的电池体系。

表 1 金属钴和金属镍的价格变化

Table 1 Prices of nickel and cobalt materials

材料名称	2004-07	2003-07	涨价比例
	10 ⁴ 元/t	10 ⁴ 元/t	/%
金属镍	15	7.1~7.5	100
球镍	12	6.0~6.5	90
金属钴	45.6	17.8	150
钴酸锂	45	17	160

经粗略估算, 纳米硫复合材料的原料成本不到钴酸锂的十分之一 (表 2)。美国 Sion Power 公司也对各种电池的成本进行了比较, 虽然估算是在原材料大幅度涨价前进行的, 其结论基本一致。

目前的锂离子电池均采用复合氧化物为正极材料, 包括 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ 等。当电池处于

充电状态的时候，如温度过高，就会有氧分解出来，不仅使电池的容量下降，严重时还会出现安全问题。动力电池和电脑电池均存在这类隐患。LiFePO₄ 虽较好，但这一新材料的密度仍然偏低，要想走向应用，还有较长的路程。相比之下，纳米硫复合型正极材料不含氧，具有明显的优势。

表 2 不同正极材料的价格比较

Table 2 Cost comparison of cathode materials

材料名称	理论比容量 /mAh g ⁻¹	输出电 压/V	实际容量 /mAh g ⁻¹	相对 价格
LiCoO ₂	275	3.7	130~140	1
LiNiO ₂	274	3.6	170~180	0.86
LiMn ₂ O ₄	148	3.8	100~120	0.17
V ₂ O ₅	400	2.5	120~200	
硫复合物	1 672	1.5~2.1	400~800	0.02

但是，纳米硫复合型正极材料中不含锂，必须和含锂负极配合使用。因此，锂硫聚合物二次电池能否走向应用，很大程度上取决于负极材料的研制。

清华大学核能与新能源技术研究院新型能源与材料化学研究室（下称本实验室）从 1994 年就开始高比能量电池及材料的研发。1999 年开始开展了纳米合金负极、原位合成纳米二氧化硅改性聚合物凝胶电解质和纳米硫正极材料的研发。目前，聚合物电解质和纳米硫正极已经接近实用化的水平，装配成的钮扣电池的电化学测试结果令人感到非常鼓舞。每克纳米硫复合材料的循环容量达到了 700 mAh。

1 国内外现状

锂硫电池是近年发展起来的新一代电池系统^[3~5]，目前已开始生产锂硫电池的公司有美国的 Moltech 公司和 Sion Power 公司，以及南朝鲜的 New Turn Energy 公司，他们声称已经开始向市场销售产品，其产品的比能量大约在 200~250 Wh/kg，高出锂离子（聚合物）电池 50%。研究单位主要集中在美国的 Lawrence Berkeley Lab 及上述两家公司、南朝鲜的多家大学及研究机构、日本的多家大学及研究机构。美国 Moltech 公司致力于锂硫电池的研发，该公司的锂硫电池达到了 250 Wh/kg (350 Wh/L) 的水平。防化研究院军用化学电源研究与发展中心研发的软包装锂硫电池具有较好的安全

性，能量密度达到了 300 Wh/kg^[2]。

虽然硫的理论容量很高，但单质硫是绝缘体，电化学活性很低，实际容量很低；放电产物硫化物容易被电解质溶液所溶解，并与锂金属负极反应，使得循环容量衰减很快。目前国际上通常的解决方法是，在正极材料的制作过程中，大量加入电子导体和锂离子导体，高强度长时间球磨，解决硫不导电的缺点，同时采用固态聚合物（凝胶）电解质来防止硫化物的溶解，提高循环性能。

在正极中加入大量的导电材料和导离子材料的方法，虽然能够一定程度上提高硫电极的性能，但是还是有硫化物在电解质中的溶解，同时非活性物质的加入，大大降低了电池的比能量。同时对电极的制作和电解质的要求均很严格，增加了电池制造的难度。目前的研究发现，电解质的组成对电池的影响很大。由于合金负极的研究还达不到实用的阶段，以上所述锂硫电池均采用锂金属负极，电解质为凝胶型聚合物电解质。

2 实验室的研究进展

本实验室一直致力于将纳米技术应用到电池技术中来。从 1999 年开始了纳米合金负极的研究，同时开展了原位合成纳米二氧化硅聚合物凝胶电解质的研究，2001 年开展了纳米复合硫电极材料的研究。本实验室对相关的课题进行了较全面的研究^[6~11]。

2.1 纳米合金负极

与传统的合金负极相比，纳米合金负极应当具有明显的优势：从化学热力学的角度来分析，纳米合金微粒的表面原子数所占的比例显著提高，而这些表面原子处于严重的缺位状态，化学活性远远高于内部的原子。已有的锂离子电池合金负极的研究成果已经证明，合金颗粒的直径越小，电化学活性越好。也有实验证明，将铅基储氢合金进行长时间的球磨以后，储氢容量显著提高。

储锂合金和储氢合金的化学动力学特性与粒径有直接的依赖关系。其中化学反应速度常数直接取决于微粒的表面原子数，与比表面积成正比。而锂原子和氢原子的扩散阻力则与粒径的平方成正比。因此，纳米合金负极在充放电过程中的内部阻抗将显著下降。

随着颗粒直径的大幅度下降，晶粒尺寸也跟着下降，单位体积内的晶粒数相应增加，晶界密度不

断提高, 位于晶界处的原子数也相应增加。其结果必然使新型负极的电化学活性有所提高, 也使电极的塑性和柔性等机械性能得到明显的提高。

合金负极的容量大, 对于研发高比能量电池具有极大的吸引力。但合金负极是世界性的难题, 目前有美国的 Argonne National Laboratory^[12,13], Army Research Laboratory^[14], 以及日本的 Sony, Sanyo 公司^[15], 韩国的一些大学和研究所在进行研究^[16]。国内有中科院物理所、浙江大学和本实验室在进行研究工作。现在所有的合金研究均停留在实验室研究探索阶段, 至今未见进入实用化阶段的报道。

本实验室采用电沉积及热处理合金化工艺来直接制作负极。其优点为, 活性材料直接电沉积在集流体上, 不需要加导电剂、粘结剂, 不仅简化了电极制备工序, 电极的导电性得到了提高, 而且降低了成本; 活性材料分散均匀, 粒度较小为几百纳米的金属粒子, 与集流体结合紧密, 电极的机械性能提高, 不易掉粉或发生脆片现象。

合金的主要问题是首次不可逆容量大和循环性能差。本实验室制作的纳米合金负极通过表面修饰改性后, 其首次不可逆容量及循环性能均有较大的改善(图 1)^[17]。研究发现, 在低温下合金的容量

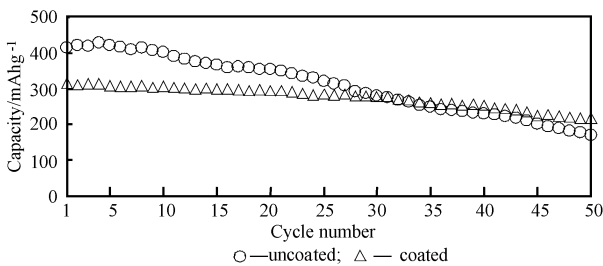


图 1 Cu-Sn 合金负极循环性能

Fig.1 Performance of Cu-Sn alloy anode

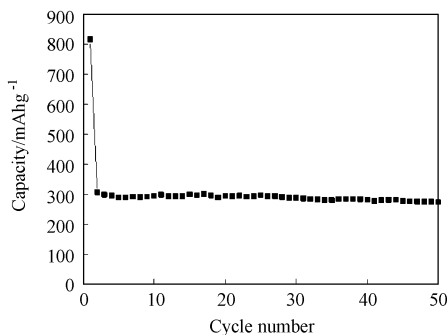


图 2 纳米铜锡合金的循环性能

Fig.2 Cycling performance of nano copper-tin alloy

衰减小于常用的石墨负极^[18]。电沉积及热处理合金化工艺的研究与开发工作正在逐步深入, 同时又提出一种独特的微乳液新工艺, 所合成的 Cu-Sn 纳米合金重量比能量已经突破 300 mAh/g (图 2), 并具有良好的循环性能^[19]。而石墨与金属的复合容量能达 500 mAh/g 以上, 且具有很好的循环性能(图 3)^[20]。

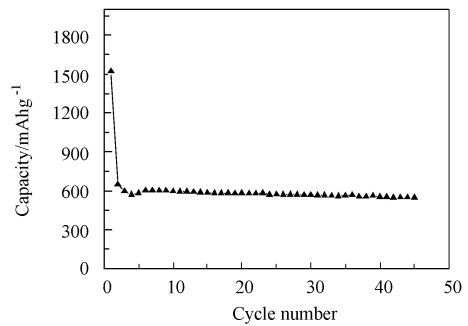


图 3 碳-锡复合物材料的循环性能

Fig.3 Cycling performance of $C_{0.9}Sn_{0.1}$ composite

以金属氧化物作为原料, 煤油作为油相, 水性线性酚醛树脂作为水相, SPAN80 为表面活性剂, 采用乳液法制备碳微球镶嵌金属锡的球形复合物, 如图 4。该工艺是以氧化锡为锡源, 采用炭热还原制备碳-锡球形复合物材料, 特点是在树脂被炭化的同时, 氧化锡被还原成为金属锡, 并同时被碳材料包覆, 从而具有较好的循环性能^[21]。

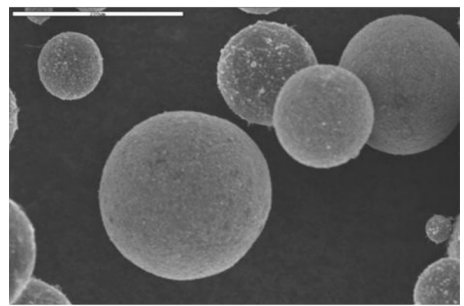


图 4 碳-锡球形复合物材料的电镜照片

Fig.4 SEM images of spherical Sn-C composite

目前高容量合金负极的主要问题是首次不可逆容量太大, 消耗过多的锂, 影响该类材料的实用化。本实验室尝试利用含锂的锂钴氮化物来补偿首次的锂损失, 取得了一定的进展^[22]。但由于合金负极的性能还未完全达到实用要求, 本实验室的锂硫电池研究发现阶段依然采用锂金属负极。

2.2 纳米硫复合正极材料

为了解决单质硫不导电和放电产物硫化物溶于电解质的问题，本实验室开发了一种把硫的颗粒纳米化，并与导电材料复合的工艺，制备纳米硫复合材料^[23]。材料具有较高的循环容量和较好的循环性能。与现有锂离子电池正极材料相比，此纳米复合材料具有成本低，且耐过充安全性好的特点。

以复合材料为正极组装成纽扣电池，测试其电化学性能。测试结果表明，以 1 mA/cm^2 的电流密度充放电，循环容量达到 700 mAh/g 以上，如图 5^[24]。把两个纳米硫复合材料电池串联，其放电容量的 75% 具有与常规 LiCoO_2 正极材料电池相同的放电电压，这一点显示该材料所制备的电池具备与常用电池相互替换的优点^[25]。

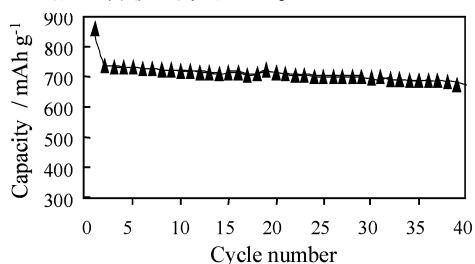


图 5 纳米硫复合材料的循环性能

Fig.5 Cycleability of nano sulfur composite

以上结果说明纳米硫复合材料已经接近实用的水平，并根据这些结果可以期望得到比能量超过 350 Wh/kg 的纳米硫锂聚合物电池。

2.3 聚合物电解质

聚合物电解质的研究包括：聚合物固体电解质和聚合物凝胶电解质。前者尚处于探索阶段；以偏氟乙稀-六氟丙稀共聚物为基础材料的凝胶电解质已经进入商业应用阶段^[27]。针对这种共聚物凝胶电解质开发了一种新的成型工艺，不需要萃取过程，电导率也已达 10^{-3} S/cm 量级。纯固态聚合物电解质和新型凝胶电解质的研制工作也正在进行中。

最近开发的纳米二氧化硅原位复合聚合物凝胶电解质已经达到了实用阶段，下一步的研发主要是优化工艺及设备试验，以满足工业化的生产要求。原位合成纳米二氧化硅聚合物膜的二氧化硅在膜中分布均匀^[28]。

比较研究表明，原位合成纳米二氧化硅聚合物凝胶电解质的性能优于不加二氧化硅和直接添加二氧化硅的聚合物凝胶电解质。其电化学稳定性及电

导率均优于不加或直接添加二氧化硅的情况。尤其是电解质与锂金属电极的界面稳定性，原位合成纳米二氧化硅聚合物电解质的性能大大优于不加或直接添加二氧化硅的电解质。

原位复合法制备的纳米二氧化硅对凝胶电解质的影响则完全不同，界面电阻在初始的小幅增大后开始逐渐下降，550 h 以后已经降到了初始值的一半以下。这一结果充分说明采用原位复合法掺入纳米二氧化硅后的凝胶电解质对锂金属电极具有很好的界面稳定性，与未掺入纳米二氧化硅的凝胶电解质相比，其效果是很明显的。相比之下，直接混入法的效果要差得多。以该聚合物微孔膜制作的凝胶电解质制备的纳米复合硫电池具有很好的循环性能^[28]。

为了进一步降低成本，本实验室合成的 Poly (AN-MMA) 共聚物所制备的凝胶电解质已经显示了较好的电化学性能^[29]。尤其是新近合成的 Poly (AN-BuA) 共聚物具有较好的电化学性能^[30]，是值得进一步研究的凝胶电解质体系。以上共聚物制备的凝胶电解质其电化学窗口均达到锂离子电池工作所需要的安全电压。电化学循环测试也表明 Poly (AN-MMA) 和 Poly (AN-BuA) 聚合物均可以满足锂离子电池凝胶电解质的要求。

3 结语

已经成功合成出了纳米硫复合材料，并以所合成的复合材料为正极，以金属锂为负极组装成纽扣电池，测试结果表明，其循环容量达到 700 mAh/g 以上，并有较好的循环稳定性，表明这种材料已经具备了实际应用的价值。所制成的新型二次电池的比容量可望显著高过现有的聚合物锂离子电池。该材料的放电电压是现有锂钴氧材料的放电电压的一半，双电池串联可以与现有锂钴氧材料电池互换。利用石墨负极外加锂补偿制备的纳米复合硫电池显示了一条制备硫正极材料电池的新路。

由于纳米硫复合材料中不含锂，制备含锂负极自然就成了研制高品质锂硫电池的关键。可以对金属锂进行改性处理，也可以将石墨负极充上锂。但最终还是要研制出高品质的锂合金。采用电沉积及热处理合金化工艺来直接制作负极，已经展现出了一系列的优点，相关的研究与开发工作值得继续进行下去。采用微乳液新工艺，所合成的 Cu-Sn 纳米合金比容量已经超过 300 mAh/g 。利用石墨与锡

金属复合可以得到循环性能优良的负极材料。以金属氧化物作为原料,采用乳液法制备碳微球镶嵌金属锡的球形复合负极材料也取得了较大的进展。利用锂钴氮化物补偿负极的首次不可逆容量损失是值得进一步研究的。

有关聚合物固体电解质的研究,现已开发成功的非萃取成形工艺和原位合成二氧化硅的复合凝胶工艺已经达到了实用化水平。以纳米硫复合材料为正极,以金属锂为负极,已经可以组装出质量相当不错的实验电池。所合成的 Poly (AN—MMA) 共聚物和 Poly (AN—BuA) 共聚物制备的凝胶电解质均取得一定进展,显示了利用低成本聚合物制备凝胶电解质的前景。

参考文献

- [1] Sion Power Corporation. Lithium_sulfur rechargeable batteries: Characteristics, state of development, and applicability to powering portable electronics, 2003. www.sionpower.com
- [2] 余仲宝,王安邦,王维坤,等. 软包装锂—硫电池的性能[A]. 第十三次全国电化学会议论文摘要集(上集)[C]. 广州, 2005. 2A0—038
- [3] Sion Power Corporation. Lithium_sulfur rechargeable battery technology for computer application, June 17, 2004. www.sionpower.com
- [4] Cheon S, Ko K, Cho J, et al. Rechargeable lithium sulfur battery I: Structural change of sulfur cathode during discharge and charge [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150: A796~A799
- [5] Moltech Corporation & Sion Power Corporation. Lithium_sulfur rechargeable battery safety, October 2001. www.sionpower.com
- [6] 任建国,王科,何向明,等. 锂离子电池合金负极材料的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 597~603
- [7] 何向明,蒲薇华,王莉,等. 锂离子电池塑晶固态电解质[J]. 化学进展, 2006, 18(1): 24~29
- [8] 凌志军,何向明,李建军,等. 锂离子聚合物常温固体电解质的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(4): 459~466
- [9] 王莉,何向明,蒲薇华,等. 锂二次电池研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(5): 641~647
- [10] 蒲薇华,何向明,王莉,等. 锂离子电池 LiBOB 电解质盐研究进展[J]. 化学进展(待发表)
- [11] 赵海鹏,何向明,姜长印,等. 锂离子电池锡基金体系负极的研究进展[J]. 化学进展(待发表)
- [12] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: An example of the matrix effect in an intermetallic system [J]. J Power Sources, 1999, (81~82): 383~387
- [13] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_8$ ($0 < x < 13$): An intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, 2(7): 307~309
- [14] Wolfenstine J, Campos S, Foster D, et al. Nano-scale Cu_6Sn_8 anodes [J]. J Power Sources, 2002, 109: 230~233
- [15] Tamura N, Ohshita R, Fujimoto M, et al. Study on the anode behavior of Sn and Sn—Cu alloy thin-film electrodes [J]. J Power Sources, 2002, 107: 48~55
- [16] Kim D G, Kim H, Sohn H J, et al. Nanosized Sn—Cu—B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries [J]. J Power Sources, 2002, 104: 221~225
- [17] Pu Weihua, He Xiangming, Ren Jianguo, et al. Electrodeposition of Sn—Cu alloy anodes for lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(20): 4140~4145
- [18] Ren Jianguo, Pu Weihua, He Xiangming, et al. Performance of Sn—Cu alloy anode at low temperature [J], J Mat Sci Tech, 2005, 21(5): 770~772
- [19] 任建国,何向明,姜长印,等. 锂离子电池中纳米铜锡合金负极材料的制备与性能研究[J]. 金属学报, 2006, 42(7): 727~732
- [20] 王科,何向明,万春荣,等. 球磨制备石墨—锡复合物材料及其电化学性能研究 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(s1): 135~138
- [21] Wang Kuo, He Xiangming, Ren Jianguo, et al. Preparation of Sn/C microsphere composite anode for lithium ion batteries via carbothermal reduction [J]. Electrochem. Solid State Lett, 2006, 9(7): A320~A323
- [22] Sun H, He Xiangming, Ren Jianguo, et al. Hard carbon/ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ composite anode materials for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2006, Revised
- [23] Wang Jiulin, Wang Y W, He Xiangming, et al. Electrochemical characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries [J]. J Power Sources, 2004, (138): 271~273
- [24] He Xiangming, Pu Weihua, Li J J, et al. Nano Sulfur Composite for Li/S Polymer Secondary Batteries [J]. Key Eng Mat, 2006, (326—328): 541~544
- [25] He Xiangming, Pu Weihua, Wang Li, et al. Sulfurization of polyacrylonitrile as cathode material for lithium ion batteries [A]. 209th The Electrochemical Society Meeting [C]. Denver, Colorado, May 7-12, 2006

- [26] He Xiangming, Ren Jianguo, Wang Li, et al. Li-S lithium ion cell using graphite as anode [A]. IMLB 2006, International Meeting on Lithium Batteries [C]. Biarritz, France, June 18~23, 2006
- [27] Pu Weihua, He Xiangming, Wang Li, et al. Preparation of PVDF-HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion [J]. J Membrane Sci, 2006, 272(1-2): 11~14
- [28] He Xiangming, Shi Q, Zhou X, et al. In situ composite of nano SiO₂-P(VDF-HFP) porous polymer electrolytes for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(6): 1069~1075
- [29] Pu Weihua, He Xiangming, Wang Li, et al. Preparation of P(AN-MMA) Microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion [J]. J Membrane Sci, 2006, 280(1-2): 6~9
- [30] Tian Z, Pu Weihua, He Xiangming, et al. Preparation of poly(acrylonitrile-butyl acrylate) gel electrolyte for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(2): 688~693

Recent Progress in the Key Materials for Li/S Polymer Secondary Batteries

He Xiangming, Ren Jianguo, Wang Li, Pu Weihua, Li Jianjun, Wang Jiulin,
Wan Chunrong, Jiang Changyin

(*Institute of Nuclear & New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

[Abstract] A nano-scale sulfur polymer composite cathode material has been developed for Li/S polymer secondary batteries, and its cycle capacity is over 700 mAh/g when the lithium metal is used as the anode. Its discharge voltage is the half of that of LiCoO₂, showing the exchangeability between the nano sulfur battery and LiCoO₂ battery. Graphite/Sulfur cell works well. Nano-scale Cu/Sn alloy powder has been synthesized by a novel micro-emulsion process. Its cycling capacity is over 300 mAh/g. Both Sn/C composite prepared by ball milling and Sn/C microspheric composite prepared by carbothermal reduction show good electrochemical performance. Lithium compensation of anode materials by Li_{2.6}Co_{0.4}N for the initial irreversible capacity paves the way to prepare large capacity anode materials. The successful preparation of Poly(AN-MMA) and Poly(AN-BuA) copolymers shows that the cost of gel electrolyte can be reduced. The advanced Li/S polymer secondary batteries will be developed in the near future.

[Key words] polymer; nano sulfur composite; gel electrolyte; alloy anode; lithium secondary battery