或漢理工大学

(申请全日制工学硕士学位论文)

SnO₂/导电聚合物异质结构纳米棒 阵列的构筑及其电化学性能研究

培养单位:材料科学与工程学院

学科专业:材料学

研究生:许旺旺

指导教师:麦立强教授

2014年12月

* 棒 阵 列 的 构 筑 及 其 电)化学性 能 研 究 许 旺 旺 武 汉 理 Т 大

学

Sn0₂/导电聚合物

异

质结构纳

分类号	密 级	
UDC	学校代码10497	_

或漢理ン大学 学 位 论 文

题	目 <u>SnO</u>	<u>2</u> /导电聚·	合物异质结构	纳米棒阵	手列的构 :	筑及其电	化学性能研究
英	文 Con	struction	and Electroche	emical Pe	erforman	ce of SnO	₂ /Conductive
题	目	Poly	mer Heterostru	actures N	anorod A	Arrays	
研究	充生姓名	, 1	许	旺旺			
指导	寻教师	姓名	麦立强	_职称	教授	学位	博士
		单位名利	际 武汉理	工大学		_邮编	430070
申请	青学位级	矧	硕士	学科	专业名	称	材料学
论了	文提交日	期	2014年12月	论了	文答辩日	<u>期_201</u>	4年12月
学信	立授予单	位	汉理工大学	学位	拉授予日	期	
答判	谇委员会	主席		।	范人		

2014年12月

A Dissertation Submitted to Wuhan University of Technology for the Master's Degree in Engineering

Construction and Electrochemical Performance of SnO₂/Conductive Polymer Heterostructure Nanorod Arrays

Master Candidate: Xu Wangwang Supervisor: Prof. Mai Liqiang Major: Materials Science

Wuhan University of Technology Wuhan, 430070, Hubei, P.R.China December 2014

独创性声明

本人声明,所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得 的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中 不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得武汉理工大 学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对 本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名:日期:

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即学校 有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文 被查阅和借阅。本人承诺所提交的学位论文(含电子学位论文)为答辩后 经修改的最终定稿学位论文,并授权武汉理工大学可以将本学位论文的全 部内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或其他复制手段保 存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论 文数据库使用或收录本学位论文,并向社会公众提供信息服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名): 导师(签名): 日期:

中文摘要

随着能源需求量的不断增长,太阳能、风能等可再生能源受到了前所未有 的关注。与此同时,探索具备优良性能的新型储能设备也成为当今世界一个热 点。锂离子电池,由于其比容量大、循环寿命长、充放电速率快等优点,在电 子设备和电动汽车领域显示出巨大的实用价值。在锂离子电池中,电极材料既 是至关重要的一部分同时也是制约锂离子电池发展的关键之一。因此,设计构 筑新型电极材料兼具现实价值与理论意义。二氧化锡,作为一种新型的锂离子 电池负极材料,由于其具有高容量、低成本、环境友好等优点,得到了人们越 来越多的关注。

然而,二氧化锡作为电极材料也存在诸如以下的一些问题:二氧化锡在充 放电过程中会产生较大的体积膨胀,不仅会破坏电极材料的结构,严重影响材 料的循环性能,同时体积变化导致 SEI 膜的反复形成与破裂,消耗大量电解液 中的锂离子导致库伦效率降低。另外,二氧化锡较低的电子电导和离子电导使 得电极材料难以实现高倍率充放电。因此,如何解决二氧化锡在充放电过程的 膨胀破碎等问题,以及提高电子电导率和离子电导率,以提高其循环性能和倍 率性能,是本文的主要任务。

本论文工作采用水热法制备出形貌均一的二氧化锡纳米棒阵列,并采用电 化学沉积的方法,成功的构筑出二氧化锡/导电聚合物纳米棒阵列结构,得到电 化学性能更为优异的纳米棒阵列电极材料。本文采用多种测试手段对所得的二 氧化锡/导电聚合物纳米棒阵列的合成、结构以及性能进行了系统的研究,并解 释其生长机理以及结构性能相关性,主要内容和研究成果如下:

- (1)利用合成出的形貌均一的二氧化锡纳米棒阵列,采用电化学沉积的方法 成功构筑出二氧化锡/聚苯胺异质结构纳米棒阵列,对所得样品进行 XRD、 SEM、FTIR 等结构、物相分析表征,分析所得产物制备参数与形貌结构 之间的关系,并解释其生长机理。
- (2) 对二氧化锡/聚苯胺异质结构纳米棒阵列进行电化学性能测试,结果表明 在所得的两种异质结构的二氧化锡/聚苯胺异质结构纳米棒阵列中,二氧 化锡/聚苯胺异质分支结构显示出相对优异的循环稳定性和倍率特性。在 100圈循环后,依然有 506 mAh/g 的比容量。在 20 圈到 100 圈次容量衰

减率仅有 0.579%,远低于二氧化锡/聚苯胺纳米片分级结构(1.150%)以 及二氧化锡纳米棒阵列结构(1.151%)。这一性能优异得益于二氧化锡/ 聚苯胺异质结构良好的机械完整性以及三维的电子传到特性。

- (3) 采用恒流计时法沉积聚吡咯薄膜,分别成功构筑出二氧化锡/聚吡咯同轴 结构以及二氧化锡/聚吡咯薄膜状结构。利用聚吡咯较高的导电率以及离 子渗透率,提高其倍率性能以及循环性能。对其进行 TEM, FTIR, EDS 等 形貌、物相表征,分析所得产物物相和形貌之间的关系,并解释其改性 机理。
- (4) 采用恒流充放电法,交流阻抗等测试方法对所得产物进行电化学性能表征,发现二氧化锡/聚吡咯薄膜状结构的电化学相性能相比于二氧化锡/聚吡咯同轴结构以及未包覆的二氧化锡在循环性能和倍率性能上都有很大的提高。在200 mA/g的电流密度下,经过300次循环后其比容量为683 mAh/g,其在20圈到第300圈时的次容量衰减率仅为0.097%,远低于二氧化锡/聚吡咯同轴结构 0.627%以及二氧化锡纳米棒阵列结构(3.14%)。其优异的电化学性能的原因在于,二氧化锡/聚吡咯薄膜状结构能够有效地缓解充放电过程中体积膨胀产生的应力。同时,相比于同轴结构离散型三维电子传导,以及阵列结构一维的电子传导,二氧化锡/聚吡咯薄膜状结构连续三维电子传导能够更好的改善其电子导电率。

关键词:二氧化锡,纳米棒阵列,聚苯胺,异质结构,聚吡咯

Abstract

With the growing demand for energy, solar energy, wind energy and other renewable energy sources have received unprecedented attention. At the same time, exploring new energy storage devices with excellent performance has also become a hot topic under today's situation. Lithium batteries, with advantage of high capacity, long cycle life, fast charge and discharge rates, etc., become promising storage devices in the field of electronic devices and electric vehicles. Electrode material, an extremely important part in lithium batteries, is also one of the key factors that may restrain the development of lithium batteries. Therefore, there are both practical value and research significance for the design and construction of new electrode materials. Tin oxide, as a new kind of anode material for lithium batteries, has advantages of high capacity, low cost and environmental friendly et al. which make it a promising candidate for future application.

However, there are also some disadvantages that restrain the development of tin oxide as the anode material for lithium batteries: in the charge and discharge process, there is large volume expansion for tin dioxide. The large volume expansion not only destroys the integrity of the electrode material, but also seriously affects the cycling properties of the material. What's more, solid electrolyte interphase (SEI) film may be formed and destroyed repeatedly due to the volume change of the material in charge and discharge process, consuming a lot of lithium ions in the electrolyte and resulting in low coulombic efficiency. Further, the intrinsic low electronic conductivity and ionic conductivity may seriously affect the rate performance of tin oxide. Therefore, the main task of this paper is to solve the problem of crush and expansion of tin dioxide in charge and discharge process, to improve the electronic conductivity and ionic conductivity, improving the cycle performance and rate capability.

In this dissertation, SnO₂/conductive polymer nanorod arrays have been successfully constructed by hydrothermal method and subsequent electrochemical deposition method, to obtain better-performed electrode nanomaterials which have long cycle life and high rate performance. Modern testing methods were performed to

study the preparation, structure and properties of as-synthesized SnO₂/conductive polymer nanorod arrays. The main results are as follows:

(1)Using as-prepared uniform SnO_2 nanorod arrays, we successfully constructed SnO_2 /PANI heterostructured nanorod arrays by electrochemical deposition method. The resulting samples were characterized by XRD, SEM, FTIR, etc.to analyze the structure, phase analysis and to figure out the relationship between the parameters of preparation and morphology and explain its growth mechanism.

(2)We test the electrochemical performance of SnO₂/PANI heterostructured nanorod arrays, especially cycling performance and rate performance. Among two kinds of heterostructured nanorod arrays, heterogeneous branched core-shell SnO₂-PANI nanorod arrays have exhibited better electrochemical performance. The heterogeneous core-shell SnO₂-PANI nanorod arrays exhibit a high reversible capacity of 506 mAh/g after 100 cycles, resulting in the capacity fading of 0.579% per cycle between 20 to 100 cycles, much lower than that of nanosheet-assembled hierarchal SnO₂-PANI nanorod arrays (1.150%) and bare SnO₂ nanorod arrays (1.151%). The enhanced electrochemical performance can be attributed to the branched conductive PANI shells, which not only release the stress of volume expansion and maintain mechanical integrity during cycling, but also realize three dimensional transports for electrons.

(3)SnO₂/PPy co-axial structure and SnO₂/PPy film were successfully constructed by the time-constant deposition method respectively. Attributed to the high electrical conductivity and ion permeability, rate performance and cycle performance have been improved greatly. SEM, TEM, FTIR, EDS, etc. have been used to characterize the structures, phase analysis, to analyze the relationship between the electrochemical performance and the morphology, and explain its modification mechanism.

(4)We use the electrochemical measurements to test the property of the as-synthesized materials. Compared with SnO_2/PPy film and SnO_2/PPy core-shell structure, SnO_2/PPy film electrode was found to have greatly been improved on cycle performance and rate capability. The SnO_2/PPy film exhibits a high reversible capacity of 683 mAh/g after 300 cycles, resulting in the capacity fading of 0.097% per cycle between 20 to 100 cycles, much lower than that of SnO_2/PPy core-shell structure (0.627%) and bare SnO_2 nanorod arrays (3.14%). T The excellent cycling

performance can be attributed to PPy film layer, which can effectively release the stress of volume expansion. Besides, compared with the isolated electronic transports of SnO_2/PPy co-axial structure and one-dimensional electronic transports of SnO_2 nanorod arrays, SnO_2/PPy co-axial structure is captured by PPy wholly, realizing continuous three dimensional electronic transports, thus improving the electric conductivity effectively.

Keywords: tin dioxide, nanorod arrays, polyaniline, heterostructures, polypyrrole

目录

中文摘要I		
Abstract III		
第1章 绪论1		
1.1 引言		
1.2 锂离子电池及负极材料的研究进展		
1.2.1 锂离子电池简介		
1.2.2 合金化反应负极材料的研究进展4		
1.2.3 碳系负极材料的研究进展 6		
1.3 纳米材料7		
1.3.1 纳米材料概述 7		
1.3.2 纳米材料常规改性方法		
1.3.3 纳米材料阵列结构14		
1.3.3.1 纳米材料阵列结构概述14		
1.3.3.2 纳米材料阵列结构研究进展15		
1.4 纳米材料与导电聚合物复合的研究 19		
1.4.1 导电聚合物简介19		
1.4.2 导电聚合物的分类、结构特征和基本性能 19		
1.4.2.1 聚苯胺(PANI)20		
1.4.2.1 聚吡咯 (PPy)		
1.4.3 导电聚合物和电极材料复合的国内外研究进展。		
1.6 二氧化锡纳米材料研究进展25		
1.6.1 二氧化锡概述		
1.6.1 二氧化锡作为锂离子电池负极材料的最新研究进展		
1.7 本课题研究内容和意义		
第2章 实验原料/仪器、实验步骤以及测试方法		
2.1 实验原料以及实验仪器		
2.1.1 实验原料		
2.1.2 实验仪器		
2.1.3 材料的物相结构测试方法		

	2.1.4 电化学性能测试方法	
第3章	二氧化锡/聚苯胺的制备,结构与性能机理研究	
3.1	背景概述	
3.2	2.二氧化锡/聚苯胺异质结构纳米棒阵列的制备	
	3.2.1 预处理泡沫镍	35
	3.2.2 水热法制备二氧化锡纳米棒阵列	35
	3.2.3 循环伏安法沉积异质分支结构的聚苯胺	35
	3.2.4 恒流计时法沉积纳米片分级结构聚苯胺	
3.3	3 二氧化锡/聚苯胺异质结构实验条件对其影响	
	3.3.1 氟化铵对二氧化锡纳米棒阵列的影响	
	3.3.2 循环伏安法循环次数对聚苯胺包覆的影响	
3.4	1二氧化锡/聚苯胺异质结构纳米棒阵列的表征	39
	3.4.1 XRD 和傅里叶变换红外光谱分析	39
	3.4.2 FESEM、EDS 及 TEM 分析	40
3.5	5二氧化锡/聚苯胺异质结构纳米棒阵列的电化学性能	41
	3.5.1 低电流密度下的电化学性能研究	41
	3.5.2 大电流密度下的电化学性能研究	44
	3.5.3 电化学机理分析	44
3.5	5 小结	47
第4章	:高性能 SnO2/PPy 纳米薄膜材料	49
4.1	SnO ₂ /PPy 纳米薄膜材料的制备	49
4.2	2 采用恒流计时法沉积 PPy 的影响因素	49
	4.2.1 沉积时间对制备 SnO ₂ /PPy 纳米薄膜状结构的影响	49
	4.2.2 电流密度对制备 SnO ₂ /PPy 纳米薄膜状结构的影响	50
4.3	3 SnO ₂ /PPy 纳米薄膜的物相与结构表征	51
4.4	SnO2/PPy 纳米薄膜进行充放电循环之后结构形貌的表征	52
4.5	5 SnO ₂ /PPy 纳米薄膜的电化学性能表征	53
	4.5.1 SnO ₂ /PPy 纳米薄膜在小电流密度下的电化学性能	53
	4.5.2 SnO ₂ /PPy 纳米薄膜在大电流密度下的电化学性能	54
	4.5. 3SnO ₂ /PPv 纳米薄膜交流阻抗分析	

4.6. 机理分析	
4.7 本章小结	
第5章 结论以及展望	58
5.1 结论	
5.2 展望	
致 谢	60
参考文献	61
硕士期间已发表和即将发表的论文	68
专利情况	68
参加科研项目情况	69

第1章绪论

1.1 引言

能源,是人类生活以及社会发展中一个永恒的话题。随着化石燃料的日益枯 竭以及其引发的诸多环境问题,清洁能源,例如风能、太阳能、地热能等等得 到了人类的迅速开发和利用^[1]。然而,无论采取哪种方式获取能源以维持人类生 活以及经济发展的正常运行,能源的获取、储存和转化,以及发展智能电网模 式都需要合理的设计与调控^[2]。太阳能、风能、地热能以及其它非碳基能源的开 发和使用,虽然能够摆脱人类对化石资源的严重依赖,逐步实现能源的绿色化、 清洁化,然而由于这些能源的获取和输出的不稳定,难以直接并入电网,限制 了其在人们生活和生产中的广泛应用^[3]。储能技术在可再生能源中的有效以及合 理的使用上成为了人们迫切需要解决的问题。随着全球经济的发展和科技的进 步,可再生、资源丰富以及环境友好型的新能源受到广泛的关注,伴随而来的 是电化学储能设备的极大需求^[4]。

电化学能量存储方式以及其转化方式由于其绿色以及清洁性,被人们认为是 一种具有广阔应用前景的能源储存和转换方式^[5]。电化学能源储存和能量转化形 式依据其不同的工作原理可以分为锂离子电池、电化学电容器(超级电容器)、 燃料电池三个体系,这三个体系在电化学系统方面有三个共同点:(1)离子和电 子的传输是分开的,同时相关的电化学反应以及能量的供给都发生在电极和电 解液的界面之间;(2)三种转换形式都有阴极,阳极,隔膜以及位于电极之间的 电解液所组成;(3)三种转换形式的电解液都是离子的良好导体、电子的绝缘体, 两种电极(阴极和阳极)都要求具有良好的导电能力^[6]。锂离子电池,依据其用 途主要分为三大类:一次电池、二次电池和特殊用途的电池。一次电池指的是 只能进行一次放电的电池,电池进行完一次放电后不能够回复到放电之前状态。 二次电池指的是能进行多次充放电的电池,在一次放电完成后在电池两端加上 反向电压和电流可以使电池材料回复到原始状态,可以进行重复多次的使用^[7], 同时二次电池也是未来锂离子电池发展的主要方向。依据特殊的用途而专门设 计的电池为特殊用途电池,目前,其主要应用于军事和医学领域^[8]。

1

1.2 锂离子电池及负极材料的研究进展

1.2.1 锂离子电池简介

锂离子电池的组成部分主要分为:正极、负极以及电解质。进一步细分又主要分为正负极导电添加剂、正负极粘结剂、电解质盐、正负极活性物质、电解质添加剂等^[9-10]。1990年,日本索尼公司首次发明了以LiCoO₂为正极,以石墨为负极的锂离子电池。该电池主要工作原理是锂离子在正极与负极之间通过嵌入和脱出实现^[11-13]。充电时,锂离子脱出正极材料并嵌入到石墨的层状结构中,主要形成LixC₆化合物,放电时锂离子从石墨层结构中脱出再回到正极材料,该过程的可逆性很好。锂离子的移动产生了电流,放电容量则由能回到正极的锂离子所决定。在锂离子的充放电过程中,锂离子往返于正极和负极之间嵌入和脱出,就像摇椅一般,电池的两极就是摇椅的两端,锂离子就在摇椅两端来回,同时也是电池的充电和放电过程^[11]。"摇椅式电池"(Rocking-chair Cell)就是人们对其电化学储能过程极具形象的描述。锂离子可充电电池的工作原理,如图1-1所示。



与传统的二次电池如铅酸电池、镍镉电池相比,新型二次电池(锂离子电池)

主要有以下优点[14]:

1. 电压高: 传统的镍氢和镍镉电池的开路电压一般为 1.2 V; 而锂离子电池的开路电压通常为 3.6 V;

容量大:相比于传统的镍镉电池,锂电池最主要的优势在于能量高、储存能量密度大,以相同的输出功率作比较,锂离子电池的重量不仅轻了一半,体积也小了至少20%;

 放电率小:相比于镍镉电池和镍氢电池,锂离子电池不仅充电速度较快 (仅需要1~2小时);同时漏电量也极少,即使放置1~2周后再使用,一样能 正常使用,就自放电而言,相比于镍镉电池(30%)和镍氢电池(40%),锂电 池的自放电率也极低(小于8%/月);

4.无记忆效应: 锂离子电池可以在未完全放电的条件下充电而不会降低其容量,因此它没有记忆效应。

尽管锂离子电池有着诸多优点,并且已在各种消费类电子产品方面得到广泛 使用,但也存在着一些缺点,例如电池成本过高、大电流充放电困难以及必要 的多重保护机制等等^[13],锂离子电池的发展很大程度上因这些问题而受到了严 重制约,克服这些瓶颈不仅需要我们从电池材料的选取以及其改性手段和制备 方法进行深入发掘和研究,同时还需要我们完善电池的装配,以进一步提高锂 离子电池的综合性能同时降低成本以实现其更大规模应用的可行性^[14]。电池整 体的电化学性质不同程度受其各种因素的影响,但是,综观其所有的影响因素, 电池正负极材料的选取和制备工艺起着决定性的影响^[15-16]。目前,常用的商业 化石墨负极材料理论容量能够达到 372 mAh/g,然而,随着动力电池的发展以及 便携式电子产品的普及,高容量长寿命的负极材料亟待开发和利用。

锂离子电池的负极材料的基本要求

众所周知,负极材料的电化学属性对电池的电化学性能有着决定性的影响^[17]。 目前,根据人们生活生产的使用所需,锂离子电池应该满足以下几方面基本性 能要求^[18]:

(1)高容量:相对较高的容量是锂离子电池相比于传统镍铬电池的核心优势,足够数量的锂离子在负极材料中嵌入和脱出是保证其高容量的基本。

(2)低电压:较高的输出电压是锂离子电池的重要优势,较高的氧化还原电位也是对负极材料的基本需求,通常情况下锂离子电池的标称电压要求为 3.7 V。

(3) 平稳平台: 在锂离子的嵌入和脱出过程中,电池应当工作平稳,性能 稳定。因此,要求负极的氧化还原电位变化应当尽可能最小化,使得输出电压 不会发生明显变化。

(4) 长寿命:长寿命特征也是对锂离子电池的重要要求,锂离子电池的负极活性材料必须要求能够在正常的充放电过程中保持结构稳定,从而使电池能够长期使用。

(5)快速充放电:较大的离子扩散系数是对锂离子电池负极材料的重要要求,以保障其在大电流和小电流充放电条件下都能够保持高的扩散速度。

(6)大电流充放电: 倍率性能是锂离子电池的重要性能。具有较好的导电 性能才能够保证锂离子电池在大电流条件下进行充放电。

(7) 安全性:安全性是电池走向产业化的重要保障,要求锂离子在电池正 负极活性材料之间进行嵌入和脱出时不会发生负极材料与其它内部部件的副反 应。

具有层状结构的石墨材料以其价格低廉,在目前的商业化产品中已得到普遍应用^[19]。然而,随着电子产品以及电动汽车的普及以及发展,人们对负极材料 在比容量、倍率性能以及循环寿命上提出了越来越高的要求。负极材料的稀缺 很大程度上限制了锂离子电池的发展。因此,发展新型的高性能的负极材料一 直是科研人员研究的热点^[20]。目前,主要研究的负极材料根据其电化学反应类 型的不同可主要分为以下三类:合金化反应负极材料(如 Si、SnO₂等)、碳系负 极材料(如石墨)以及转换反应负极材料(如 Fe₂O₃)。

1.2.2 合金化反应负极材料的研究进展

很多金属材料能够作为锂离子电池负极材料(例如 Sn)是因为在锂离子电 池充放电过程中,锂离子能够从正极(LiMOx, M= M n, Co等)中脱出,而后 嵌入到金属的晶体结构中,与金属原子形成合金,发生了一个合金化反应^[21]。 充电过程则相反,退合金化反应是指金属-锂合金中的锂失去电子后以离子状态 脱出,锂离子经过电解液后重新回到正极材料的晶格中^[22]。当然,不同的金属 负极材料发生的合金化反应不同,锂与其形成合金的数目也不同。常见的以金 属-锂合金方式储能的负极材料有:Si,SnO₂,Zn、A1、Sb、ZnO及以上材料之 间的共熔体或者氧化物(SnSb 合金、ZnSnO₃等)^[23]。目前,硅基材料与锡基材料 受到科学家们的广泛关注,主要是因为这两种材料不仅相比于传统的碳系材料 有很高的比容量,同时又有很多其它的广泛用途^[24]。以下公式(1-1),(1-2)主 要以Si、Sn 这两种最常见的材料来阐述合金化反应的充放电原理^[25]。锂作为一 种十分活泼的碱金属,单质硅和锡与其发生合金化反应后,即发生放电反应, 锂在负极得到电子以后,会形成无定形态的 Li-Si 或 Li-Sn 合金。在锂离子电池 内部发生的反应是,在放电时,零价的锂失去电子成为锂离子,锂离子通过电 解液到 Sn 或者 Si^[26]。

 $15Li^{+}+4Si+15e^{-}=Li_{15}Si_{4}^{[27]}$ (1-1)

$$22Li^{+}+4Sn+22e^{-}=Li_{22}Sn_{4}^{[28]}$$
(1-2)

经过计算可以得到,如果在反应过程中零价的 Si 全部转化为 Li-Si 合金时, 最大的理论比容量能够达到 4200 mAh/g,同样的,如果零价的金属 Sn 全部转化 为 Li-Sn 合金时,其最大的理论比容量也能够达到 781 mAh/g,它们的理论比容 量都能够超过目前商业化石墨电极(石墨)理论比容量(372 mAh/g)的数倍^[29]。 然而,虽然这些负极材料的理论比容量很高,但它们都存在一个难以克服的致 命缺陷,那就是在其反复充放电过程中,锂离子进入这些材料的晶格中,都会 导致这些合金化反应材料的体积会发生很大的膨胀,体积的反复膨胀与收缩引 起的应力集中使得材料发生剧烈的破碎与粉化,脱落的材料离开了集流体,进 入到电解液中,从而无法再参与电化学反应,电池的宏观表现是经过一定次数 的循环后容量的迅速下降^[39]。这一致命的缺陷会直接导致单纯未修饰过的合金 化反应材料的电化学性能都很差,最主要的缺陷是循环寿命短,有的仅能维持 十几次或者几十次、同时库伦效率很低、循环稳定性差等^[30]。将合金化材料制 作成纳米结构,由于纳米效应能够很好的提高其综合电化学性能^[31]。然而,简 单的纳米材料不能够完全的克服由于体积膨胀和收缩而导致的脱落这一致命缺 陷,需要通过有效合理的方法构筑特殊的结构以及与其它辅助材料复合来改善 其电化学性能^[32]。

对于转换反应材料而言,与合金化反应材料类似,转换反应材料也以其相 对于商业化石墨更高的比容量倍受关注,另外,过渡金属氧化物不仅可以作为 锂离子电池负极材料,同时也可用作超级电容器的赝电容材料。很多用途广泛、 地球上含有丰富的过渡金属氧化物都是典型的转换反应材料。例如 Fe₂O₃、MnO、 MnO₂、CuO、Co₃O₄、NiO 等金属氧化物,不仅价格相对低廉而且还绿色环保, 有利于大规模工业化开发以及商业化发展。

5