



纳米碳材料在锂离子电池中的竞争与协同

孙丹萍¹, 田栩铮², 柯菲², 张锦^{1*}

1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

2. 北京石墨烯研究院, 北京 100095

*通讯作者, E-mail: jinzhang@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-06-29; 接受日期: 2020-08-04

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0200101, 2018YFA0703502)和国家自然科学基金(编号: 21790052, 51720105003)资助项目

摘要 本文基于炭黑(carbon black, CB)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)和石墨烯(graphene, Gr)等纳米碳材料的结构特征, 围绕导电网络的构建、固态电解质膜(solid electrolyte interphase, SEI)的稳定性、分散性等关键科学问题, 综述了纳米碳材料在锂离子电池中的应用. 分析了纳米碳材料的“个体”特性作用在导电添加剂、活性材料的导电性、集流体/电极的接触电阻及SEI膜稳定性等方面的差异, 展现了其竞争性. 讨论了以物理复合、原位生长等方法构建的“复合”纳米碳材料在改善分散性、抑制体积膨胀、优化导电网络等方面的作用, 展现了协同性. 最后, 分析了国内外纳米碳材料在锂离子电池应用中的产业化现状, 展望了纳米碳材料在锂离子电池中应用的发展趋势是由竞争到协同、由对立到统一.

关键词 纳米碳材料, 锂离子电池, 导电网络, SEI膜, 竞争与协同

1 引言

锂离子电池是发展成熟、应用广泛的新型能量转化及储能器件, 具有能量密度高、充放电快、能循环使用、便携可移动的特点. 纳米碳材料由 sp^2 、 sp^3 杂化的碳原子以特定分子构型组成, 且至少有一维小于100 nm的全碳材料. 典型的纳米碳材料有炭黑(carbon black, CB)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)和石墨烯(graphene, Gr)等, 他们具有高比表面积、高电子迁移率、丰富的表面化学及结构特性, 广泛应用于锂离子电池中^[1-4].

纳米碳材料能够在电极内部构建优异的导电网络, 且具有添加量低、导电性好等优势, 推动了高能量

密度锂离子电池的发展. 炭黑价格低廉、内部含有大量孔隙, 有利于吸附电解液, 但“点”接触使其易从活性材料表面脱落. 碳纳米管和石墨烯因高电子迁移率、高长径比等优点, 在低添加量下可构建长程导电网络, 且“线”和“面”接触使结合更加稳定, 显著提升了电池的循环稳定性, 但存在易团聚、难分散的问题. 虽然纳米碳材料具有显著的性能优势, 但同时存在明显的局限性, 将不同维度的纳米碳材料复合, 发挥其协同优势, 成为目前纳米碳材料在锂离子电池应用中新的研究思路. 此外, 纳米碳材料在锂离子电池中应用的产业化现状也是人们关注的另一焦点.

本文基于纳米碳材料的基本结构, 围绕纳米碳材料的分散以及锂离子电池中导电网络的构建、固态电

引用格式: Sun D, Tian X, Ke F, Zhang J. Competition and synergy of carbon nanomaterials in lithium-ion battery. *Sci Sin Chim*, 2020, 50, doi: [10.1360/SSC-2020-0108](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0108)

解质膜(solid electrolyte interphase, SEI)的稳定性等关键科学问题, 综述了纳米碳材料在锂离子电池中的应用. 分析了纳米碳材料的“个体”特性在导电添加剂的“逾渗阈值”、活性材料表面的电子迁移率、集流体/电极的接触电阻以及SEI膜稳定性等方面的调控作用, 展现了其竞争性. 讨论了以物理混合、原位生长两种不同方法构建的复合纳米碳材料在改善自身分散性、抑制活性材料体积膨胀、优化导电网络等方面的作用, 展现了其协同性. 最后, 分析了国内外纳米碳材料在锂离子电池应用中的产业化现状, 展望了纳米碳材料在锂离子电池中应用的发展趋势是由竞争到协同、对立到统一(图1).

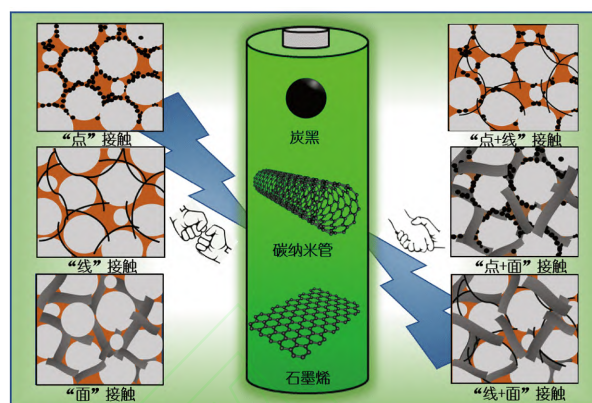


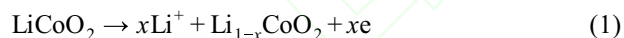
图1 纳米碳材料在锂离子电池中的竞争与协同(网络版彩图)

Figure 1 Competition and synergy of carbon nanomaterials in lithium-ion battery (color online).

2 锂离子电池基本构成及工作原理

锂离子电池的构成如图2(a)所示, 由正极(层状金属氧化物)、负极(石墨)、电解液、隔膜、集流体(正极: Al, 负极: Cu)五个主要部分构成. 工作原理如图2(b)所示, 以钴酸锂(LiCoO₂)为例, 充电时发生如式(1)、(2)所示的化学反应, 电子从正极转移到负极, 同时Li⁺从正极氧化物层间脱出经电解液穿过隔膜达到负极石墨表面, 与电子结合发生电荷转移后, 插入到石墨层间. 放电时, 电子从负极转移到正极, 同时Li⁺从负极转移到正极. Li⁺在正负极之间反复脱嵌, 伴随着电子的来回迁移, 形成充放电电流. 参与该氧化还原反应的材料称之为“活性材料”, 是能量密度的直接贡献者^[5].

正极:



负极:

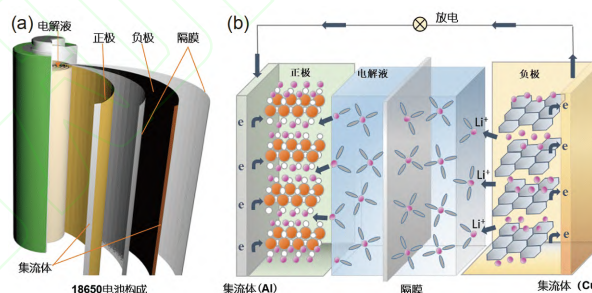


图2 锂离子电池的结构(a)与工作原理(b)示意图(网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of construction (a) and mechanism (b) of lithium-ion battery (color online).

3 纳米碳材料在锂离子电池中的应用

3.1 分散性

纳米材料表面原子占比高, 具有高表面能, 通常以团聚体的形式稳定存在^[6]. 特别是石墨烯、碳纳米管此类以sp²杂化碳原子组装而成的纳米碳材料, 表面存在大量的π离域电子, 分子间作用力强, 极易堆叠缠绕, 极大地限制了其优异性能在实际应用中的发挥. 因此, 通常需要对超支链炭黑、石墨烯、碳纳米管等纳米碳

材料进行表面官能化、分散处理, 以获得均匀、稳定的分散形态^[7,8]. 然而, 该过程耗费大量溶剂, 且引入分散剂、增稠剂等非导电物质, 带来储运及电池安全方面的问题. 如何获得高质量、均匀的碳网络结构是纳米碳材料在锂离子电池应用中所面临的共性问题.

3.2 导电网络的构建

构建优异的电子传输网络对锂离子电池至关重要. 纳米碳材料电子迁移率高, 是电子的良导体, 如何在电极内部、电极与外电路之间构建完善的电子传输网络是纳米碳材料在锂离子电池应用中的核心问题之一. 如图3所示, 依据电子的迁移路径, 构建导电网络包含涂炭集流体、导电添加剂、碳包覆/负载活性材料三种途径. 涂炭集流体, 在金属集流体表面涂覆或直接

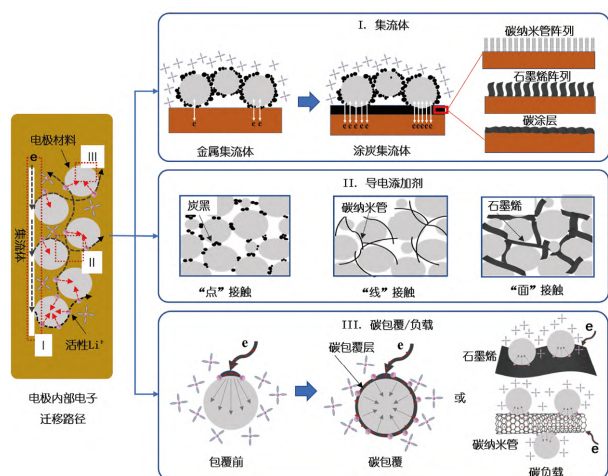


图3 纳米碳材料构建导电网络的途径(网络版彩图)
Figure 3 The strategies to build conductive networks by carbon nanomaterials (color online).

生长碳层, 利用碳材料的导电性及化学惰性, 改善电极和集流体之间的电接触, 降低界面接触电阻, 同时抑制电解液腐蚀集流体^[9,10]. 导电添加剂可在活性材料颗粒之间构建连续的导电网络, 改善电极材料内部的电子传导性能. 基于“逾渗理论”, 不同导电材料填充时, 其“逾渗阈值”具有数量级差异^[11,12]. 针对电子电导差的活性材料, 通过碳包覆或碳材料表面负载提升其表面的电子迁移能力, 增加反应活性位点^[13]. 以上三种途径对降低电池内阻具有积极作用, 任意短板均会导致极化现象.

3.3 SEI膜的稳定性

电解液在电极表面热力学不稳定, 可发生还原反应并沉积一层薄的钝化膜, 称为固态电解质膜, 也叫SEI膜^[14]. Dey等于1970年发现了SEI膜的实际存在^[15], 其组成和形成原理极为复杂^[16]. SEI膜是 Li^+ 的良导体, 电子绝缘体, 能够有效抑制电解液进一步分解^[17], 因而稳定的SEI膜对电池的循环稳定性至关重要. 具有高理论容量的硅负极, 充分嵌锂后, 其体积膨胀高达~300%^[18], 远高于石墨, 体积形变产生的切应力和压应力, 易导致SEI膜破裂, 裸露出新的反应表面(图4). SEI膜的反复破裂、形成, 不仅消耗电解液中大量的活性 Li^+ , 同时不断增厚, 阻碍了 Li^+ 扩散, 使得极化增加, 首效下降、容量衰减^[19,20]. 此外, 体积形变还会导致部分导电添加剂脱落、电极与集流体剥离, 从而破

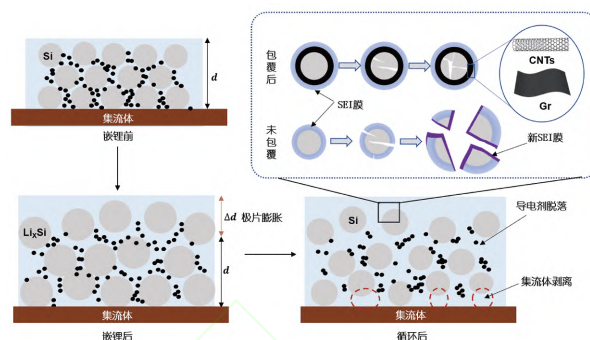


图4 硅体积膨胀及碳包覆稳定SEI膜的原理图(网络版彩图)
Figure 4 Schematic diagram of volume expansion of silicon and stabilization of SEI through carbon coating (color online).

坏导电网络^[21]. 因此, 维持硅负极SEI膜的稳定性是高能量密度锂离子电池产业化亟待解决的技术难题.

纳米碳材料具有比表面积高、表面功能化、形貌可控等优点, 利用其丰富的表面及结构特性, 对硅进行碳包覆是提升硅负极SEI膜稳定性的重要研究思路. Cui等^[22]在微米硅表面原位生长石墨烯, 可得到石墨烯封装微米硅的复合结构. 由于石墨烯具有优异的力学和电学性能, 石墨烯层既能有效隔绝微米硅和电解液的接触, 又能构建优异的电子通路. 包覆后, 首效高达93.2%, 2.1 A/g放电电流下循环350周, 比容量仍保持1350 mAh/g, 未经包覆的微米硅, 循环不到50周, 比容量已衰减至300 mAh/g以下, 石墨烯包覆有效提升了硅负极的循环稳定性.

4 纳米碳材料在锂离子电池中的竞争与协同

如图5所示, 不同纳米碳材料可通过氧化、掺杂等引入含氧基团和杂原子, 通过液相组装、原位生长等构建纤维、薄膜、阵列等三维宏观组装和复合杂化材料^[23-36]. 不同组成及结构的纳米碳材料, 在锂离子电池中呈现“个性化”或“协同化”的调控作用.

表1列举了三种典型的已产业化的纳米碳材料基本理化参数以及用于锂离子电池面临的主要问题.

4.1 纳米碳材料的“个体”特性: 竞争

4.1.1 导电添加剂

纳米碳材料作为导电颗粒填充在电极内部, 可在

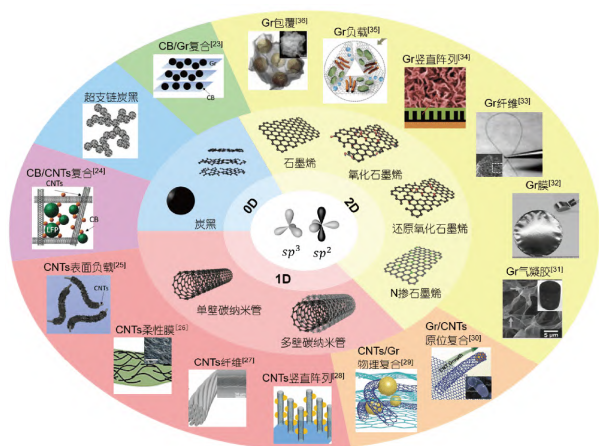


图 5 典型纳米碳材料的结构、组装及复合(网络版彩图)
Figure 5 Structure, assembly and composites of typical carbon nanomaterials (color online).

活性材料之间构建均匀、稳定的电子传输网络。当添加量超过某一数值后, 导电颗粒之间形成了导电网络, 电导率大幅度提高, 该值称为“逾渗阈值”^[37]。导电添加剂的添加量一般高于逾渗阈值, 然而由于导电剂并不提供容量, 形成导电网络的同时应减少其用量, 因此低逾渗阈值是高性能导电添加剂的重要特征。

根据“逾渗理论”, 影响导电添加剂逾渗阈值的主要因素有导电剂的形状^[5,38-41]、尺寸^[11]以及活性材料尺寸等^[12]。对活性材料来说, 粒径大小对导电剂的逾渗阈值有不同程度的影响。活性材料的粒径越小, 颗粒堆积形成的空隙越小, 限制导电剂之间的联结, 适当增大粒径, 更容易形成连续的导电剂网络结构, 从而降低逾渗阈值。Awarke等^[12]研究了CB在LiFePO₄电极体系的逾渗阈值, 发现活性材料粒径从50 nm升高

至200 nm的过程中, CB的逾渗阈值由高于15 wt%逐渐降至10 wt%以内。而对于导电剂, 一般而言, 导电颗粒的长径比越大, 颗粒之间联结的概率越大, 逾渗阈值越低。因此, 具有极高长径比的二维石墨烯和一维碳纳米管相比球形的炭黑来说, 具有明显的优势。2013年, Zhang等^[41]研究发现, 直径为46 μm、厚度为4.5 nm的石墨烯纳米片在钛酸锂电极中的渗流阈值达到1.8 wt%, 相比炭黑降低近一个数量级^[39]。2016年, Liu等^[42]发现在MoS₂/CNTs电极中, 碳纳米管的渗流阈值接近0.7 wt%。单壁碳纳米管在正极中的添加量仅为0.05 wt%~0.1 wt%, 相比于多壁碳纳米管降低约1~2个数量级。将氮(N)或硼(B)原子以原子掺杂的形式进入石墨烯或碳纳米管骨架后, 可使更多的电子在费米能级附近聚集, 改善电子态密度, 增强电导率^[43,44]。Wu等^[43]报道了由不同杂原子掺杂石墨烯对高比容量电极的影响。与未掺杂的石墨烯相比, 在低电流(50 mA/g)充放时, 掺杂石墨烯显示出更高的容量, 如N掺杂的石墨烯为1043 mAh/g, B掺杂的石墨烯为1549 mAh/g, 库仑效率大大提高, 且循环更稳定。

由此可见, 提高纳米碳材料长径比、N/B原子掺杂等可提高其导电性, 从而获得较低的渗流阈值, 添加量比炭黑降低1~2个数量级。此外, 石墨烯和碳纳米管兼具长程导电特性, 在改善电池循环稳定性和倍率性能方面具有优势, 被认为是理想的导电添加剂。然而, 石墨烯和碳纳米管均存在强分子间作用力, 极易堆叠缠绕, 导致导电网络不均匀, 需添加大量的分散剂。相反, 炭黑通过颗粒聚集形成导电网络, 无需添加分散剂, 且成本低廉, 其中超导炭黑(super P, SP)和超支链炭黑科琴黑(Ketjen black, KB)具有接近石墨烯的

表 1 纳米碳材料结构和基本理化参数^{a)}

Table 1 Basic physical and chemical parameters of carbon nanomaterials^{a)}

导电剂名称	产品型号	生产企业	结构形貌	粒径 (D50)	比表面积 (m ² /g)	吸油值 (mL/100 g)	优势	存在问题	价格 (万元/吨)
炭黑	SP-Li	Timical	球形颗粒聚集体, 呈短链状	40 nm	62	290	价格便宜	添加量高	5.0~6.5
	KJ-EC600	Lion	球形颗粒聚集体, 发达支链状	30 nm	1400	440~510	添加少	难分散, 价格较高	9~11
碳纳米管	FT6000	天奈	高长径比, 管状	7~11 nm	250~350	200	添加少, 长程导电	难分散, 含金属杂质, 价格高	45~55
石墨烯	HX-G	昊鑫	片状	≤10 μm	300~800	-	添加少, 长程导电	难分散, 片层厚, 价格高	40~50

a) 数据来源: 企业网站、《天奈科技上市招股说明书》

逾渗阈值, 极具竞争力.

4.1.2 活性材料的导电性

锂离子电池活性材料一般为层状晶体结构的氧化物, 钴酸锂(LiCoO_2)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、锰酸锂(LiMn_2O_4)等, 导电性普遍较差, 如 LiFePO_4 的电子电导率仅为 10^{-9} S/cm ^[45]. 活性材料表面碳包覆或碳材料表面均匀负载活性材料颗粒, 均可利用碳材料优异的导电性提高电子在活性材料颗粒表面的迁移速率, 从而改善电池的倍率性能^[46-48].

石墨烯的二维平面结构, 易包覆在活性材料表面形成少层、均匀的导电层, 其结晶度、尺寸大小及厚度均会影响包覆后的电池性能^[49-51]. Hu等^[52]利用电化学剥离得到的石墨烯包覆 LiFePO_4 , 容量由160 mAh/g以下提升至208 mAh/g, 超过其理论容量(170 mAh/g), 归因于石墨烯提供了可逆嵌锂容量. 石墨烯包覆层的高导电性有助于电子在充放电过程中的迁移, 不同倍率下, 均可保持接近100%的库仑效率. Wang等^[49]利用原位包覆的方法可获得均匀包覆的还原氧化石墨烯负载磷酸锰铁锂($\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$)复合材料, 比容量高达155 mAh/g, 为其理论容量的91%, 20 C的放电容量高达132 mAh/g, 50 C时仍保持107 mAh/g. 推测 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 中的Mn/Fe-O-C键与石墨烯共轭区域以范德华作用有效结合, 从而形成均匀的碳包覆结构和有效的电子传输网络, 呈现优异的倍率性能. 一维管状的碳纳米管作为碳载体, 也具有类似的优异性能. Shen等^[53]利用聚乙烯吡咯烷酮有效结合CNTs和 LiFePO_4 形成纳米复合材料, 显著提高了 LiFePO_4 的电导率以及 Li^+ 和电子的扩散系数, 循环1000次后仍保持123 mAh/g的高比容量, 循环3400次(10 C), 容量保持率为80%.

研究表明, 少层、片径大小适中的石墨烯, 不仅有利于形成薄层、均匀的碳包覆层, 显著改善活性材料的导电性, 且不阻碍 Li^+ 扩散. 碳纳米管则以线形缠绕方式包裹在活性材料颗粒表面, 发挥长程导电的优势, 能够明显改善电池的倍率性能. 纳米碳材料具有稳定的化学惰性, 能够减少活性材料与电解液界面处发生副反应, 有利于提高电池的循环稳定性.

4.1.3 集流体/电极的界面接触电阻

集流体是连接电极与外电路的电子传输桥梁, 并为电极提供力学支撑. 传统金属集流体在电池充放电

过程中, 电极材料嵌锂前后的体积形变会导致电极材料和集流体之间出现缝隙, 甚至脱落, 导致该处界面阻抗急剧增大, 电池倍率性能下降^[54]. 此外, 电解液对集流体的局部腐蚀, 生成绝缘性的氧化层, 造成内阻进一步增加^[55,56].

在金属集流体表面涂敷或直接生长碳层, 不仅可以增加电子传输通道, 也可提高极片附着力^[57-59]. 碳材料的表面化学惰性, 可有效阻碍电解液对金属集流体的电化学腐蚀. Jiang等^[60]通过磁控溅射在Cu箔表面沉积无定形碳, 内阻显著降低. 沉积后的Cu箔作为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 集流体, 容量比纯铜箔提升24.74% (1 C). 循环400周后, 容量保持率高达96.68%, 且适用于批量生产, 具备工业化应用潜力. 通过化学气相沉积(CVD)在金属集流体表面直接生长碳纳米管垂直阵列或石墨烯竖直阵列可对电子进行导流, 展现更加优异的倍率性能: LiFePO_4 的容量为145 mAh/g (10 C), 600 mA/g的放电电流, 循环500周无明显下降, 但批量化制备存在挑战^[61,62].

此外, 金属集流体对能量密度没有直接贡献, 在整体电极中质量占比分别约为15%(Al)和50%(Cu), 不利于电池能量密度的提升. 浮动催化法制备得到的碳纳米管薄膜, 或液相组装的碳纳米管/石墨烯自支撑薄膜, 具有轻质、高导电、柔性、高强度以及稳定的化学耐受性等优点, 有望构筑全碳集流体替代传统金属集流体, 是未来集成电池中极具潜力的研究方向. Guo等^[63]在泡沫镍上生长了一层洋葱状、石墨化的球形碳, 将其用作锂金属负极的三维集流体, 有效抑制了锂枝晶的生长. 在全电池测试中, 金属锂利用率超过95%, 1 C放电循环1000次, 容量保持率高达76%, 改善了金属锂负极的电化学稳定性. 石墨化的碳纤维作为多功能的三维集流体, 可提升锂的存储容量, 在高载量金属锂负极中可获得优异的电化学性能^[64]. Wang等^[58]以CNTs阵列形成的导电膜替代Cu作为负极集流体, 电极/CNTs界面具有更好的润湿性、更强的黏附力、更优异的机械耐久性以及更低的界面阻抗. 比能量提升超过180%, 2 C倍率下, 比容量提升20.3%, 循环性能也更加稳定.

4.1.4 硅负极SEI膜的稳定性

随着对电池能量密度的要求不断提高, 具有更高理论容量的Si负极(理论容量为4200 mAh/g)成为替代

石墨负极的理想材料。3.3节中所述电解液在Si电极生成的SEI膜因体积膨胀不稳定,存在首效低、容量衰减快、粉化等问题。近年来,除了纳米化^[65]、多孔化^[66],将Si颗粒包埋在石墨烯、碳纳米管构建的三维网络中,利用石墨烯和碳纳米管优异的导电性和力学强度,有效地抑制体积膨胀,改善电池循环性能,为解决Si负极体积膨胀的另一有效途径^[67-70]。

崔屹课题组^[26]利用碳纳米管的可编织性能制得了一种碳纳米管/Si复合自支撑膜,比容量高达2000 mAh/g。循环过程中,即使在出现小的破裂或裂纹条件下,Si仍可与碳纳米管保持良好的界面接触,同时利用“波纹”原理释放嵌锂过程中体积膨胀形成的应变,维持复合电极的循环稳定。多层石墨烯笼可包覆粒径为1~3 μm的微米硅,使其在笼中自然膨胀和破裂,并始终保持良好的电连通。此外,化学惰性的石墨烯笼形成稳定的SEI膜,使锂离子的不可逆消耗最小化,库仑效率高达99.9%。在全电池测试中,循环100周,容量保持率仍保持90%^[22]。通过CVD气相法直接在SiO_x颗粒表面生长一层均匀、薄的石墨烯,通过生长参数的控制,调控包覆层的结构、厚度和结晶度等^[71]。除“核壳”结构外,将硅颗粒均匀包埋在石墨烯表面,形成层层堆叠的“三明治”结构,该复合材料既实现了SiO_x在碳层中的均匀分散,同时又获得了高机械强度和高振实密度^[72]。

4.2 纳米碳材料的“复合”机制: 协同

4.2.1 物理复合

物理复合是两种或多种不同结构的导电碳材料,通过分子间作用力相互吸附、穿插,构建不同维度的复合导电网络,发挥其协同作用。杨裕生课题组^[73]通过球磨混合法获得多壁碳纳米管和SP复合导电剂改性LiFePO₄,发现碳纳米管的添加量适中时,碳纳米管可穿插于电极材料颗粒中,同时SP有效抑制了碳纳米管的团聚,形成更均匀的三维导电网络,首次比容量高达130 mAh/g。石墨烯虽具有长程导电优势,Li⁺扩散受其片径大小影响,在LiFePO₄中,石墨烯/SP、石墨烯/碳纳米管的复合使用,使电池性能优于石墨烯^[74,75]。天津大学杨全红课题组^[76,77]系统研究了不同形貌的导电添加剂的性能差异及协同效应。SP颗粒均匀插在石墨烯片层中,石墨烯不易团聚。在LiFePO₄正极中,使用5 wt%的二元导电剂在10 C倍率下比容量为73 mAh/g,比添加10 wt% SP提高了近25%,且在1 C条件

下循环充放电100圈后容量保持率98%以上,表现出良好的循环稳定性^[78]。Lei等^[79]研究了CNTs和石墨烯在LiFePO₄正极中的协同作用,发现交错的CNTs网络可有效抑制石墨烯片的皱褶,改善石墨烯与活性材料的界面接触,两种导电剂互连,构建出更高效的导电网络。在电极测试中,相比单一体系,复合导电体系表现出最佳的电化学性能:0.2 C下可逆容量高达168.9 mAh/g、20 C下的可逆容量仍保持115.8 mAh/g^[79]。

通过液相组装将特定的碳基元组装成微观结构有序,宏观具有特定形貌(如纤维、膜、气凝胶、块体等)的三维聚集体,可获得三维导电网络。如图6(a)所示,成会明课题组^[80]采用兼具平面和曲面结构特点的泡沫金属作为模板,制备出具有三维连通网络结构的泡沫状石墨烯材料,完整地复制了泡沫金属的结构,具有优异的电荷传导能力、大的比表面积、高的孔隙率和极低的密度。杨全红课题组^[81]采用一锅法获得了石墨烯和碳纳米管互连的多孔材料(图6(b)),丰富的孔道结构使其硫载量高达70 wt%,0.3 C时初始容量高达1008 mAh/g,循环100次后容量仍维持704 mAh/g。Kim等^[82]通过湿法纺丝获得了石墨烯/碳纳米管复合纤维,从图6(c, d)的SEM图中,CNTs均匀地分散在石墨烯片层中,两者形成了较好的联结,具有很好的韧性和强度,可直接编织制备柔性可穿戴电子器件。三维聚集体可构建优异的导电网络,在柔性可穿戴、集成电子等新型锂离子电池应用领域中极具发展潜力^[83]。

4.2.2 原位生长

区别于物理复合,原位生长可实现不同碳材料通过共用C原子以C-C共价键连接。如图7(a)所示,通常以Cu、Ni等为基底沉积石墨烯层,利用生成的石墨烯作为继续生长碳纳米管的基底催化生长碳纳米管,得到石墨烯/碳纳米管复合杂化材料,互连的三维网络结构有效降低了界面接触电阻^[84,85]。莱斯大学Tour课题组^[86]通过原位生长实现了石墨烯和单壁碳纳米管的原子级连接,比表面积高达2000 m²/g,并通过扫描透射电子显微镜(STEM)分析了边界原子的构型,提出了该杂化结构原位生长的理论模型。清华大学魏飞课题组^[87]以层状双氢氧化物作为催化基底,实现了石墨烯和单壁碳纳米管的一步生长,有效简化了工艺流程,石墨烯的模板效应有效抑制了单壁碳纳米管的团聚,形成了高分散的导电网络。在原位复合的基础上,对石

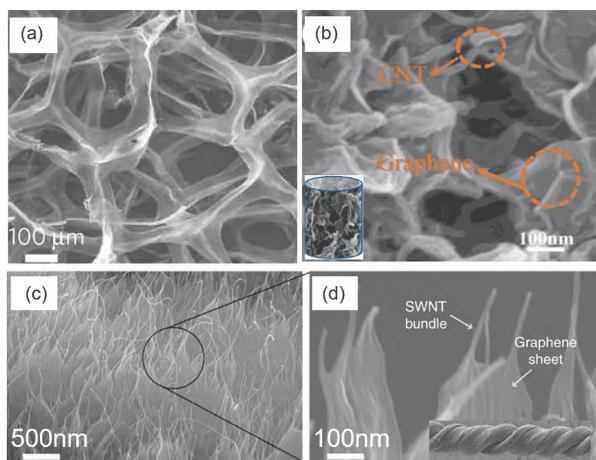


图6 纳米碳材料聚集体中的三维导电网络^[79-81] (网络版彩图)

Figure 6 Three-dimensional conductive networks in different carbon nanomaterial aggregates (color online).

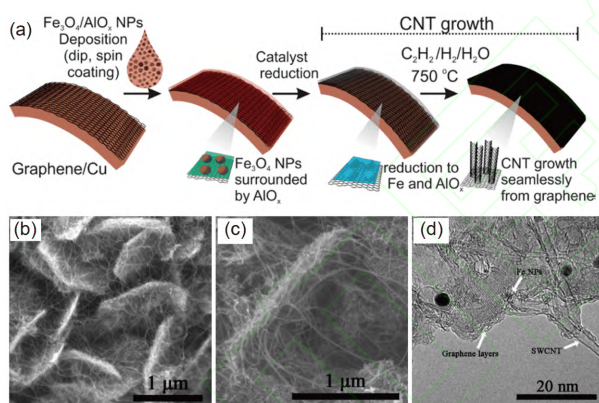


图7 原位生长构建三维导电网络。(a) 合成方法^[84], (b, c) 扫描电子显微镜照片; (d) 透射电子显微镜照片^[86] (网络版彩图)

Figure 7 Three-dimensional conductive networks constructed by *in-situ* growth method. (a) Synthesis method; (b, c) scanning electron microscope, and (d) transmission electron microscope photo (color online).

石墨烯或碳纳米管进行氮掺杂可进一步优化材料的导电性^[30]。原位生长复合充分发挥了自下而上的可控制备优势, C-C共价键的连接有效替代了分子间电荷作用, 有利于降低界面接触电阻, 同时提高导电网络的结构稳定性。

综上所述, 纳米碳材料对锂离子电池的调控作用具有明显的“个性化”特征, 呈现竞争态势。炭黑具有易分散、价格低廉等优势, 在锂离子电池中应用最为

广泛。具有更高长径比的石墨烯和碳纳米管具有更低逾渗阈值, 有利于形成连续导电网络, 但分散极为困难。此外, 具有更高比表面积的石墨烯和碳纳米管有利于实现稳定包覆结构, 改善活性材料的导电性, 抑制Si负极的体积膨胀, 提高SEI膜的稳定性等。基于纳米碳材料的个体特点, 多种不同碳材料复合, 在改善分散性、抑制体积膨胀、优化导电网络等方面展现出较好的协同作用, 但协同机制有待深入研究。

5 纳米碳材料在锂离子电池中应用的产业化进展

5.1 纳米碳材料在锂离子电池中的产业化现状

因能量密度高、便携可移动、循环寿命长等优点, 锂离子电池在各类消费类电子及新能源汽车领域迅速占据主流市场。纳米碳材料用作锂离子电池导电添加剂, 其市场需求及产能也随之迅速攀升, 市场分布随着不同纳米碳材料的产业化进程不断变化。发展成热度最高的炭黑工业始于1872年, 直至1943年世界上第一座工业化规模的油炉炭黑工厂在美国投产。1970年后, 此工艺迅速崛起并占据了炭黑生产的主导地位。随着锂离子电池进入商品化, 炭黑成为其导电添加剂的首选, 并发展了高性能的超导炭黑和超支链炭黑成为目前的主流导电剂。

碳纳米管和石墨烯产业化相对起步较晚, 分别起始于20世纪90年代和2010年左右。此时, 新能源汽车在中国全面推广, 受补贴政策的影响和单位能量密度的电池成本限制, 比亚迪率先在商用车动力电池中批量尝试碳纳米管和石墨烯导电浆料替代传统炭黑, 被列为新型导电添加剂。2015年起, 随着锂离子电池产能迅速扩张, 形成了一批如天奈科技、青岛昊鑫、OCSiAL、三顺纳米、东莞鸿纳、万鑫石墨谷、北方国能等为代表的数十家颇具规模的新型导电剂生产企业。表2列举了目前国内外主要导电添加剂生产企业及产能规模。

动力电池的发展为新型导电剂向锂离子电池中不断渗透提供了契机, 据统计, 2017年中国锂离子电池用石墨烯导电浆料同比增长78%, 呈现渗透趋势。从导电剂整体市场分析, 依据高工锂电(GGII)2018年统计数据整理(图8), 中国锂电池导电剂市场规模约为4.6千吨, 价值14亿元左右, 其中约3/4的导电剂用于动力电

表 2 国内外主要导电添加剂生产企业及产能规模

Table 2 Major conductive additive companies and production capacity

企业	主要产品	产能规模
Cabot	炭黑、碳纳米管粉体及浆料	2021年炭黑生产能力将达到250万 t, 子公司三顺2017年产碳管浆料2500 t左右, 同年规划新增产能10000 t
OCSiAL	单壁碳纳米管粉体及浆料	单壁碳管粉体年产75 t; TUBALL™ BATT导电剂浆料目前年产能7000 t
LG Chem	碳纳米管粉体	2020年投资扩建1200 t, 总年产能达1700 t
天奈科技	碳纳米管粉体及浆料、石墨烯导电浆料	2019年导电浆料产能估计为13400 t
青岛昊鑫	碳纳米管粉体及浆料、石墨烯导电浆料	2019年导电剂浆料产能估计为20000 t
哈尔滨万鑫石墨谷	碳纳米管粉体及浆料、石墨烯(复合)导电浆料	浆料产能10000 t以上
东莞鸿纳	石墨烯(复合)导电浆料	浆料产能10000 t以上

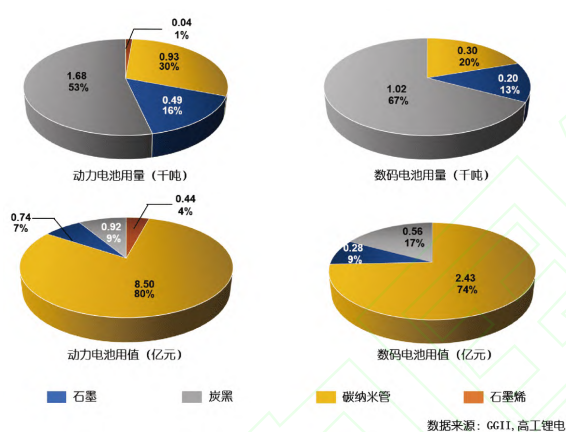


图 8 2018年中国导电添加剂的市场情况(网络版彩图)

Figure 8 Conductive additive market penetration of China in 2018 (color online).

池, 用量约为3.2千吨, 价值10.6亿元左右。从导电剂占比分析, 主流导电剂仍严重依赖进口的传统导电剂(炭黑和石墨, 约占比73%); 其次是新型导电剂(约27%, 包括碳纳米管(约26%)和石墨烯(约1%))。综上, 碳纳米管在锂离子电池导电剂市场已进入快速发展阶段, 将作为主要竞争产品和炭黑竞争导电剂市场份额, 而石墨烯尚处于起步阶段, 还存在巨大的发展空间。

5.2 纳米碳材料在锂离子电池中的机遇与挑战

纳米碳材料在锂离子电池中最成熟的应用是导电添加剂。中国的动力型电池发展呈现比能量密度逐渐提升、成本逐渐降低的趋势(图9), 为新型导电剂的发展提供了契机。在构建更好的电子网络前提下, 要求更低的添加量和更低的成本。炭黑作为传统导电剂是最

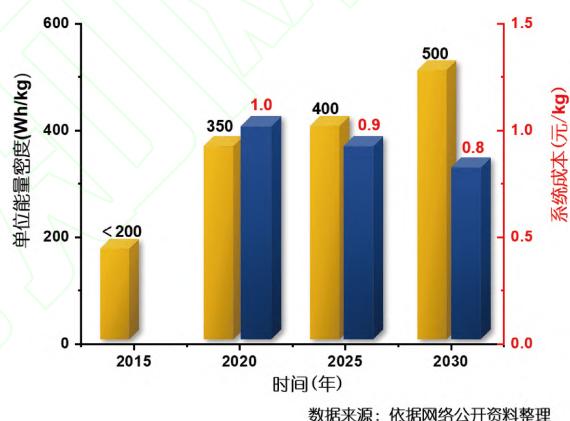


图 9 中国动力型锂离子电池的发展路线图(网络版彩图)

Figure 9 Roadmap for the development of power lithium-ion batteries in China (color online).

早也是目前最常使用的导电剂, 在锂离子电池中的用量一般在2%~3%。近些年来崛起的新导电剂——碳纳米管和石墨烯, 添加量降低至0.05%~1%, 可有效增加活性物质的含量, 有助于比能量密度的提升。因此, 近些年来, 新型导电剂尤其是碳纳米管, 市场渗透率呈较快增长, 呈现较快速度取代炭黑的趋势。碳纳米管代表企业——天奈科技于2019年9月成功在科创板上市, LG Chem于2020年4月宣布投入新建一条1200 t年产能的生产线。

然而, 炭黑、碳纳米管和石墨烯仅作为单一导电添加剂, 尚存在不完善之处, 实现不同材料之间的协同优化依赖于技术的持续改进及深度融合。对此, 炭黑的龙头企业Carbot率先布局, 于2020年1月正式宣布将以8亿元人民币收购碳纳米管企业三顺纳米。由于石

石墨烯采用物理法制备, 片层较厚, 均一性较差, 性价比具有较大的提升空间. 此外, 导电添加剂为锂离子电池中的一种通用辅料, 添加量少, 总市场规模十分受限. 然而, 活性材料包覆、界面调控等大量基础研究技术成熟度不高, 离产业化还存在较大差距. 与主材、集流体、电解液、隔膜等关键材料结合并发展杀手铜应用是发展纳米碳材料在商品化锂离子电池中产业化应用的重要突破方向.

6 总结

本文基于纳米碳材料应用于锂离子电池涉及的关键科学问题, 从“个体”和“复合”两个维度总结了炭

黑、碳纳米管和石墨烯三种不同结构的纳米碳材料对分散、导电网络构建、SEI膜稳定性等问题的调控作用, 讨论了纳米碳材料之间的竞争与协同. 炭黑易分散、性价比高, 是目前锂离子电池中应用最广泛的纳米碳材料. 碳纳米管具有长程导电优势, 在高能量密度和快速充放领域, 逐步替代炭黑. 石墨烯有利于表面包覆同时兼具长程导电的优势, 在维持硅负极SEI膜稳定性方面展现了巨大的应用潜力. 此外, 石墨烯和碳纳米管在柔性集成电子领域具有应用优势. 在锂离子电池的发展推动下, 纳米碳材料已展现出由竞争到协同的发展趋势, 随着对协同机制及方式的研究不断深入, 纳米碳材料将在高比容量活性材料的产业化应用中发挥巨大的推动作用.

致谢 感谢北京大学化学与分子工程学院和北京石墨烯研究院提供科研环境和平台.

参考文献

- 1 Wen L, Li F, Cheng HM. *Adv Mater*, 2016, 28: 4306–4337
- 2 Wu Z, Wang Y, Liu X, Lv C, Li Y, Wei D, Liu Z. *Adv Mater*, 2019, 31: 1800716
- 3 Fang R, Chen K, Yin L, Sun Z, Li F, Cheng HM. *Adv Mater*, 2019, 31: 1800863
- 4 Geng H, Peng Y, Qu L, Zhang H, Wu M. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903030
- 5 Landi BJ, Ganter MJ, Cress CD, DiLeo RA, Raffaele RP. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 638–654
- 6 Korayem AH, Tourani N, Zakertabrizi M, Sabziparvar AM, Duan WH. *Construct Building Mater*, 2017, 153: 346–357
- 7 Ma PC, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. *Compos Part A*, 2010, 41: 1345–1367
- 8 Ma PC, Mo SY, Tang BZ, Kim JK. *Carbon*, 2010, 48: 1824–1834
- 9 Reddy ALM, Srivastava A, Gowda SR, Gullapalli H, Dubey M, Ajayan PM. *ACS Nano*, 2010, 4: 6337–6342
- 10 Kim SY, Song YI, Wee JH, Kim CH, Ahn BW, Lee JW, Shu SJ, Terrones M, Kim YA, Yang CM. *Carbon*, 2019, 153: 495–503
- 11 Shida K, Sahara R, Mizuseki H, Kawazoe Y. *Mater Trans*, 2011, 52: 2216–2219
- 12 Awarke A, Lauer S, Pischinger S, Wittler M. *J Power Sources*, 2011, 196: 405–411
- 13 Su L, Jing Y, Zhou Z. *Nanoscale*, 2011, 3: 3967–3983
- 14 Verma P, Maire P, Novák P. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 6332–6341
- 15 Dey AN. *J Electrochem Soc*, 1970, 117: C248
- 16 Wang A, Kadam S, Li H, Shi S, Qi Y. *npj Comput Mater*, 2018, 4: 15
- 17 Yazami R. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 87–97
- 18 Park CM, Kim JH, Kim H, Sohn HJ. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3115–3141
- 19 Wu H, Zheng G, Liu N, Carney TJ, Yang Y, Cui Y. *Nano Lett*, 2012, 12: 904–909
- 20 Nitta N, Yushin G. *Part Part Syst Charact*, 2014, 31: 317–336
- 21 Wu H, Cui Y. *Nano Today*, 2012, 7: 414–429
- 22 Li Y, Yan K, Lee HW, Lu Z, Liu N, Cui Y. *Nat Energy*, 2016, 1: 15029
- 23 Liu T, Sun S, Zang Z, Li X, Sun X, Cao F, Wu J. *RSC Adv*, 2017, 7: 20882–20887
- 24 Liu XY, Peng HJ, Zhang Q, Huang JQ, Liu XF, Wang L, He X, Zhu W, Wei F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 200–206
- 25 Yi H, Wang H, Jing Y, Peng T, Wang X. *J Power Sources*, 2015, 285: 281–290
- 26 Cui LF, Hu L, Choi JW, Cui Y. *ACS Nano*, 2010, 4: 3671–3678

- 27 Lin H, Weng W, Ren J, Qiu L, Zhang Z, Chen P, Chen X, Deng J, Wang Y, Peng H. *Adv Mater*, 2014, 26: 1217–1222
- 28 Wang W, Kumta PN. *ACS Nano*, 2010, 4: 2233–2241
- 29 Wang X, Li G, Hassan FM, Li M, Feng K, Xiao X, Chen Z. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3962–3967
- 30 Su D, Cortie M, Wang G. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602014
- 31 Hong JY, Bak BM, Wie JJ, Kong J, Park HS. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1053–1062
- 32 Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 101–105
- 33 Xin G, Yao T, Sun H, Scott SM, Shao D, Wang G, Lian J. *Science*, 2015, 349: 1083–1087
- 34 Liu X, Wang D, Zhang B, Luan C, Qin T, Zhang W, Wang D, Shi X, Deng T, Zheng W. *Electrochim Acta*, 2018, 268: 234–240
- 35 Luo B, Zhi L. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 456–477
- 36 Luo J, Zhao X, Wu J, Jang HD, Kung HH, Huang J. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 1824–1829
- 37 Kirkpatrick S. *Rev Mod Phys*, 1973, 45: 574–588
- 38 Brigandi PJ, Cogen JM, Pearson RA. *Polym Eng Sci*, 2014, 54: 1–16
- 39 Zhang B, Yu Y, Liu Y, Huang ZD, He YB, Kim JK. *Nanoscale*, 2013, 5: 2100–2106
- 40 Bauhofer W, Kovacs JZ. *Compos Sci Tech*, 2009, 69: 1486–1498
- 41 Landi BJ, Raffaele RP, Heben MJ, Alleman JL, VanDerveer W, Gennett T. *Nano Lett*, 2002, 2: 1329–1332
- 42 Liu Y, He X, Hanlon D, Harvey A, Khan U, Li Y, Coleman JN. *ACS Nano*, 2016, 10: 5980–5990
- 43 Wu ZS, Ren W, Xu L, Li F, Cheng HM. *ACS Nano*, 2011, 5: 5463–5471
- 44 Zhang YC, You Y, Xin S, Yin YX, Zhang J, Wang P, Zheng X, Cao FF, Guo YG. *Nano Energy*, 2016, 25: 120–127
- 45 Herle PS, Ellis B, Coombs N, Nazar LF. *Nat Mater*, 2004, 3: 147–152
- 46 Wang J, Sun X. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5163–5185
- 47 Eftekhari A. *J Power Sources*, 2017, 343: 395–411
- 48 Gong C, Xue Z, Wen S, Ye Y, Xie X. *J Power Sources*, 2016, 318: 93–112
- 49 Wang H, Yang Y, Liang Y, Cui LF, Sanchez Casalongue H, Li Y, Hong G, Cui Y, Dai H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7364–7368
- 50 Zhou X, Yin YX, Wan LJ, Guo YG. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1086–1090
- 51 Chang J, Huang X, Zhou G, Cui S, Hallac PB, Jiang J, Hurley PT, Chen J. *Adv Mater*, 2014, 26: 758–764
- 52 Hu LH, Wu FY, Lin CT, Khlobystov AN, Li LJ. *Nat Commun*, 2013, 4: 1687
- 53 Qiao YQ, Feng WL, Li J, Shen TD. *Electrochim Acta*, 2017, 232: 323–331
- 54 Myung ST, Hitoshi Y, Sun YK. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9891–9911
- 55 Braithwaite JW, Gonzales A, Nagasubramanian G, Lucero SJ, Peebles DE, Ohlhausen JA, Cieslak WR. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 448–456
- 56 Zhang SS, Jow TR. *J Power Sources*, 2002, 109: 458–464
- 57 Wang R, Li W, Liu L, Qian Y, Liu F, Chen M, Guo Y, Liu L. *J Electroanal Chem*, 2019, 833: 63–69
- 58 Wang K, Luo S, Wu Y, He X, Zhao F, Wang J, Jiang K, Fan S. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 846–853
- 59 Xu H, Jin H, Qi Z, Guo Y, Wang J, Zhu Y, Ji H. *Nanotechnology*, 2020, 31: 205710
- 60 Zhu X, Zhou S, Jiang X, Yao X, Xu X, Peng A, Wang L, Xue Q. *J Alloys Compd*, 2020, 830: 154682
- 61 Ventrapragada LK, Zhu J, Creager SE, Rao AM, Podila R. *ACS Omega*, 2018, 3: 4502–4508
- 62 Wang K, Wang C, Yang H, Wang X, Cao F, Wu Q, Peng H. *Nano Res*, 2020, 12: 1–7
- 63 Ye H, Xin S, Yin YX, Li JY, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5916–5922
- 64 Zuo TT, Wu XW, Yang CP, Yin YX, Ye H, Li NW, Guo YG. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700389
- 65 Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, Cui Y. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 31–35
- 66 Yao Y, McDowell MT, Ryu I, Wu H, Liu N, Hu L, Nix WD, Cui Y. *Nano Lett*, 2011, 11: 2949–2954
- 67 Han M, Li J, Yu J. *Energy Technol*, 2020, 2000351
- 68 Liu N, Lu Z, Zhao J, McDowell MT, Lee HW, Zhao W, Cui Y. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 187–192
- 69 Wang R, Wang J, Chen S, Jiang C, Bao W, Su Y, Tan G, Wu F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 41422–41430
- 70 Xu T, Wang Q, Zhang J, Xie X, Xia B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 19959–19967
- 71 Son IH, Park JH, Kwon S, Park S, Rummeli MH, Bachmatiuik A, Song HJ, Ku J, Choi JW, Choi J, Doo SG, Chang H. *Nat Commun*, 2015, 6: 7393

- 72 Xu Q, Sun J, Yu Z, Yin Y, Xin S, Yu S, Guo Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707430
- 73 Zhou Z, Li M, Qiu J, Yu Z, Yang Y. *Chin J Power Sources*, 2016, 40: 961–963 (in Chinese) [周智勇, 李萌, 邱景义, 余仲宝, 杨裕生. 电源技术, 2016, 40: 961–963]
- 74 Bi H, Huang F, Tang Y, Liu Z, Lin T, Chen J, Zhao W. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 414–420
- 75 Zhang X, Li YL, Lin Y, Yang T, Shi M, Xu W. *Ionics*, 2020, 26: 1537–1546
- 76 Su FY, Tang R, He YB, Zhao Y, Kang FY, Yang QH. *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 3743–3756 (in Chinese) [苏方远, 唐睿, 贺艳兵, 赵严, 康飞宇, 杨全红. 科学通报, 2017, 62: 3743–3756]
- 77 Wang Q, Su F, Tang Z, Ling G, Yang Q. *New Carbon Mater*, 2012, 27: 427–432
- 78 Li Y, Lv XH, Su FY, He YB, Li BH, Yang QH, Kang FY. *New Carbon Mater*, 2015, 30: 128–132 (in Chinese) [李用, 吕小慧, 苏方远, 贺艳兵, 李宝华, 杨全红, 康飞宇. 新型炭材料, 2015, 30: 128–132]
- 79 Lei XL, Zhang HY, Chen YM, Wang WG, Ye YP, Zheng CC, Deng P, Shi ZC. *J Alloys Compd*, 2015, 626: 280–286
- 80 Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng HM. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 81 Niu S, Lv W, Zhang C, Shi Y, Zhao J, Li B, Yang QH, Kang F. *J Power Sources*, 2015, 295: 182–189
- 82 Shin MK, Lee B, Kim SH, Lee JA, Spinks GM, Gambhir S, Wallace GG, Kozlov ME, Baughman RH, Kim SJ. *Nat Commun*, 2012, 3: 650
- 83 Xin G, Zhu W, Deng Y, Cheng J, Zhang LT, Chung AJ, De S, Lian J. *Nat Nanotech*, 2019, 14: 168–175
- 84 Ding YL, Kopold P, Hahn K, van Aken PA, Maier J, Yu Y. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1112–1119
- 85 Salvatierra RV, Zakhidov D, Sha J, Kim ND, Lee SK, Raji ARO, Zhao N, Tour JM. *ACS Nano*, 2017, 11: 2724–2733
- 86 Zhu Y, Li L, Zhang C, Casillas G, Sun Z, Yan Z, Ruan G, Peng Z, Raji ARO, Kittrell C, Hauge RH, Tour JM. *Nat Commun*, 2012, 3: 1225
- 87 Zhao MQ, Liu XF, Zhang Q, Tian GL, Huang JQ, Zhu W, Wei F. *ACS Nano*, 2012, 6: 10759–10769

Competition and synergy of carbon nanomaterials in lithium-ion battery

Danping Sun¹, Xuzheng Tian², Fei Ke², Jin Zhang^{1*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² Beijing Graphene Institute, Beijing 100095, China

*Corresponding author (email: jinzhang@pku.edu.cn)

Abstract: This article reviewed the applications of carbon nanomaterials such as carbon black (CB), carbon nanotubes (CNTs) and graphene (Gr) in lithium-ion batteries based on their structural characteristics, focusing on the key scientific issues, including the conductive network, stability of solid electrolyte interphase (SEI) and dispersibility. We discussed the differences in the regulations of the conductive additives, conductivity of active materials, current collector/electrode contact resistance and stability of SEI through different carbon nanomaterials, proving the competition between “individual” characteristics. We also discussed the synergy of carbon nanomaterial “composites” which were prepared by physical compounding or *in-situ* synthesis in improving dispersibility, inhibiting volume expansion, optimizing conductive networks, *etc.* In addition, we summarized the industrialization of carbon nanomaterials in lithium-ion batteries, and forecasted its development tendency is from competition to synergy, and opposition to unity.

Keywords: carbon nanomaterials, lithium-ion battery, conductive network, SEI film, competition and synergy

doi: [10.1360/SSC-2020-0108](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0108)