

纳米材料在锂离子电池中的研究进展*

Progress of Nano-scale Material in the Research of Lithium-ion Battery

柴小琴 刘长久

Chai Xiaoqin Liu Changju

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Department of Material and Chemistry Engineering, Guilin Institute of Technology,

12 Jangganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 锂离子电池的核心是选择高能储锂电极材料,纳米材料以其独特的物理化学性能应用作为锂离子电池电极材料,具有减小极化,增大充放电电流密度,提高放电容量和循环稳定性等优点,有利于高性能、高容量和高功率电池的发展。纳米电极材料具有非常广阔的应用前景,但目前已有的研究基本处于实验开发阶段,且主要集中在制备方法上,其微观结构和电化学性能沿需进一步研究探讨。

关键词 锂离子电池 纳米材料 电化学性能

中图分类号 TM911

Abstract The main task in Lithium-ion battery research is how to find out the material with high storage Lithium. Nano-scale material is used to be the positive electrode of Lithium-ion battery for its special physical and chemical performances. In this paper, the applying actuality of Nano-scale anode and cathode materials of Lithium-ion battery are introduced. The performances and the preparation methods of the materials are also recommended.

Key words Lithium-ion battery, nano-scale material, electrochemistry performance

自从 1991年 Sony公司推出可充电锂离子电池以来^[1],由于锂离子电池具有单体电池电压高,能量密度高,使用安全、可靠等特点,被认为是最具有发展潜力之电池之一。

锂离子电池的核心是储锂材料,要改善提高锂离子电池的电化学性能,关键是寻找一种合适的电极材料,使电池具有足够高的锂嵌容量和很好的锂脱嵌可逆性,以保证电池的高电压、大容量和长循环寿命的要求。纳米材料及纳米复合材料具有比表面大,锂离子嵌入/脱出深度小、行程短的特性,因此,用纳米材料作为锂离子电池电极的活性物质,能够使电极在大电流下充放电极化程度小、可逆容量高、循环寿命长等优点。另外,纳米材料的高空隙率为有机溶剂分子的迁移提供了自由空间,其有机溶剂具有良好的相容性,同时也给锂离子的嵌入/脱出提供了大量的空间,进一步提高嵌锂容量及能量密度^[2~4]。

十多年来,许多电池工作者都在致力于锂离子电

池纳米电极材料的研究,并且取得了一定的进展。综合起来,纳米材料在锂离子电池中的应用主要是作为正极和负极的嵌锂活性物质使用,其次,碳纳米管具有很大的发展潜力。

1 纳米正极材料

1.1 金属硫化物

大多数金属硫化物相对于金属 Li^+/Li 的电位在 2V 左右,并具有较高的比容量,另外,将常用的 4V 正极材料如 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 等和金属硫化物匹配,其电池的工作电压也在 2V 左右,伴随着半导体器件工作电压设计减小的趋势,2V 左右的高能电池成为未来的重要发展方向,所以金属硫化物成为首选的锂离子电池正极材料。目前,已有文献报道纳米 FeS_2 和 CuS 以其优良的电化学性能和较为简单的制备方法而应用于锂离子电池正极材料^[5,6]。

李泓等^[7]采用胶束法制成纳米 CuS 粉体。图 1 为纳米 CuS 和常规 CuS 的 XRD 衍射图,纳米 CuS 的粒径约为 7 nm。图 1 中出现明显的 CuS 衍射峰,纳米级 CuS 与常规 CuS 的峰位十分吻合,衍射峰明显变

宽。图 2 显示的是纳米级 CuS 的透射电镜扫描照片, 所得超细 CuS 粉体主要是由 60 nm 左右粒子团聚成粒径约为 500 nm 的大颗粒^[8]。

对金属硫化物作为锂离子电池正极材料使用的研究工作虽然已经取得了一定的成效, 但对其作用机理等问题认识不够深刻, 还需进一步的探讨。

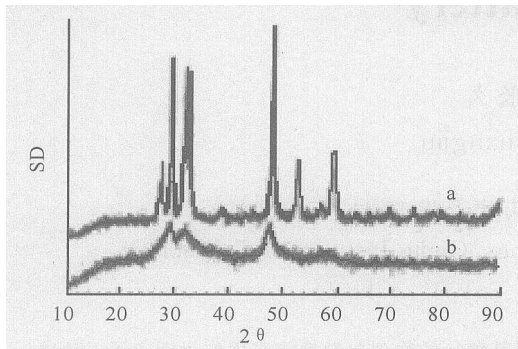


图 1 纳米级 CuS (a) 和常规 CuS (b) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of general CuS (a) and nanoscale CuS (b)

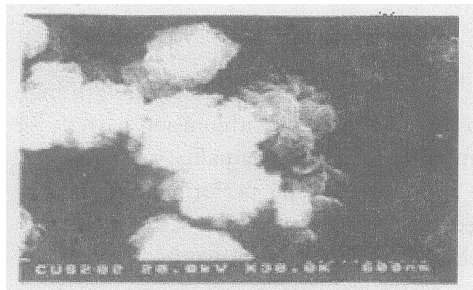


图 2 纳米级 CuS 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of nanoscale CuS

1.2 MnO₂ 纳米纤维

固态无机 MnO₂ 用途广泛, 具有大量隧道及孔隙的锰钡矿型 MnO₂ 具有高的能量密度和高的比容量, 并且具有优越的离子/电子传导率及稳定性和相对高的电位, 成为可充电池领域中最有希望的正极材料候选物质。

选择一定的 pH 值、温度、陈化时间, 通过 KMnO₄ 与 MnSO₄ 在含有硝酸的水溶液中反应获得的 MnO₂ 纳米纤维具有高度孔隙的纤维结构, 纤维之间交替成雀巢状形貌, 每个雀巢大小为 5~10 μm, 由直径从几个纳米到 25 nm 长度从几十纳米到 1 μm 的纳米纤维组成。锰钡矿型 MnO₂ 纳米纤维属于 A_{2-x}M_{18-y}O₁₆ 同构系, 由八面体 MnO₆ 在垂直面及边界连接形成单链或双链, 其中 A 为大的阳离子起稳定结构骨架的作用。锰钡矿型 MnO₂ 纳米纤维为 2 隧道结构, 横截面为 0.46 nm × 0.46 nm, 为尖晶石型隧道的 4 倍^[9, 10]。锂离子在宽敞的隧道中央快速迁移, 而且该材料易于通过离子交换法进行锂盐化, 所

以特别适合作为锂离子电池的正极材料

从图 3 可以看出, 电极在 2.8V 和 3.8V 处有 1 个明显的氧化还原峰, 经多次循环后, 其峰电位基本不变, 这说明 MnO₂ 纳米纤维电极具有良好的嵌锂特性和可逆特性, 并且具有较好的循环性能。电极在不同的电流密度下充放电, 对其放电容量的影响不是很明显。实验表明^[11], MnO₂ 纳米纤维电极以 0.24 mA/cm² 的电流密度放电, 其放电容量可达到 180 mAh/g 左右, 如果以较大的电流密度 0.96 mA/cm² 放电, 其容量衰减不是很大, 仍可达到 150 mAh/g

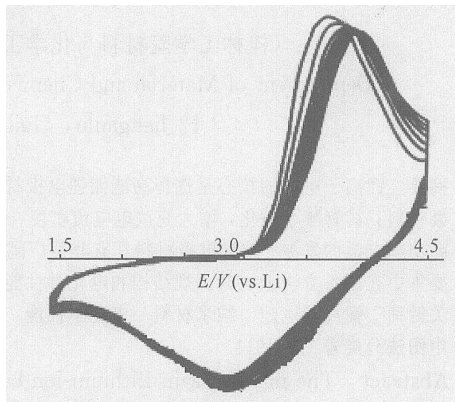


图 3 MnO₂ 纳米纤维电极的循环伏安图

Fig. 3 CV curves of MnO₂ nano fiber electrode

1.3 纳米尖晶石型锂锰氧化物

采用溶胶凝胶法在 550°C 下煅烧可以得到纳米尖晶石型锂锰氧化物样品, 比表面积为 112.6 m²/g, 其晶粒度是最小的。纳米尖晶石型锂锰氧化物作为锂离子电池正极材料放电容量 (2.2~3.9V, vs Li, 0.1 mA/cm²) 可达到 133.8 mAh/g^[11, 12]。由于这些纳米材料具有较高的比表面积, 减小了极化程度, 而且其管径和管间隙都是纳米级的, 所以使 Li⁺ 嵌入深度小, 过程短, 从而为 Li⁺ 提供了大量的嵌入空间位置, 缩短了锂离子的固相扩散, 有利于提高锂离子电池的充放电密度和放电容量。所以, 纳米尖晶石型锂锰氧化物可以作为锂离子电池的正极活性物质使用。图 4 为纳米尖晶石型锂锰氧化物样品的循环伏安图, 样品在 18.7°, 36.2°, 44.0°, 64.0° 处出现明显的 LiMn₂O₄ 衍射峰

1.4 PPY/V₂O₅ 纳米复合材料

由于聚合物/氧化物的交织结构中, 导电聚合物能够提高电子传导率, 同时参与电化学氧化还原反应。导电聚合物通过促进锂离子的扩散动力学过程而增强锂离子的电化学嵌入/脱出能力, 从而能够提高充放电容量, 所以有很多研究工作者对导电聚合物/金属氧化物的纳米复合材料进行广泛的研究, 其中 PANI/V₂O₅、PPY/V₂O₅ 是作为锂离子电池电极活性

物质使用的典型例子,在形成 PPY/V₂O₅ 纳米复合物的过程中,发生如下反应: $y(\text{pyrrole}) + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow [\text{poly}(\text{pyrrole})]_y \text{V}_2\text{O}_5 - 2y = [\text{PPY}^{\text{2+}}]_y [\text{V}_2\text{O}_5 - 2y]^{\text{2-}}$, 形成的 PPY 插入在 V₂O₅ 的中间层,在吡咯单体聚合的同时, V⁵⁺ 还原成 V⁴⁺, V⁴⁺ 中心的形成导致锂离子容量降低,损失的容量需要通过氧化处理使其恢复。虽然有容量的损失,但 PPY/V₂O₅ 纳米复合材料作为锂离子电池正极材料,在 1.2~4.0V (vs. Li) 电位区间放电容量可高达 400 mAh/g^[9],是很有前途的锂离子正极材料

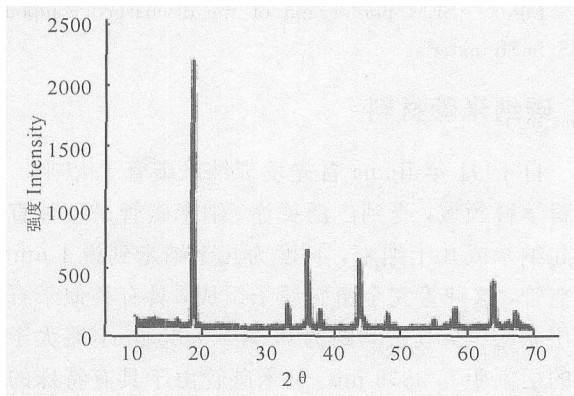


图 4 LiMn₂O₄ 样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of LiMn₂O₄

2 纳米负极材料

2.1 碳材料纳米掺杂

碳是锂离子电池的重要的储锂材料,早在 20 世纪 50 年代就已经合成了锂的石墨嵌入化合物,但石墨和锂最多只能形成 LiC₆,理论容量为 372 mAh/g 为了满足锂离子电池高容量的要求,很多电池工作者将眼光转向碳材料纳米掺杂。碳材料纳米掺杂指的是在具有不规则结构和单碳层结构的碳材料中掺杂其它原子,使这些原子在碳结构中呈纳米分散状态。目前已经有研究的最典型的例子是硅原子在碳材料中的纳米掺杂

由于硅与碳化学性质相似,所以能很好地与周围的碳原子紧密结合,同时,由于掺杂的硅原子在碳材料中呈纳米分布,使得锂离子不仅可以嵌入碳材料本身所具有的结构中,而且可以嵌入到呈纳米分散的硅原子的空隙中,从理论上每个硅原子可以和 4 个锂离子结合,因此,在碳材料中纳米掺杂硅原子可以大大增加锂离子的嵌入位置,为锂离子的嵌入/脱出提供大量的纳米通道,因而提高碳材料的嵌锂容量。硅作为锂离子电池的电极材料,在高温下的电化学合金化反应经历了多相变化,形成 Li₁₂Si₁₃、Li₇Si₈、Li₁₃Si₄、Li₂₂Si₅ 4 个相,因而在充放电曲线上出现 4 个平台,但

由于晶体结构的变化与高温反应不同,使得在室温充放电曲线上看不到多个平台。晶体结构变化可能是随着锂离子的不断嵌入,硅的晶体结构从表及里逐渐破坏,形成无定型结构,结晶区域逐渐收缩,在大量锂离子嵌入后,最终全部形成亚稳态的 Li-Si 合金。随着锂的脱出,硅的有序结构逐渐得以恢复,结晶区域逐渐扩大。实验表明^[13],纳米掺杂硅后碳材料的容量由未掺杂前的 200 mAh/g 提高到 500 mAh/g,并且可逆性良好。

除了硅原子外,碳材料还可以掺杂一些如磷、镍、铅等其它原子。有关于碳材料纳米掺杂行为,还需要更进一步的研究,以获得最高的锂离子嵌入容量。

2.2 纳米氧化锡负极材料

1996 年 Fuji 公司开始以无定形复合锡基氧化物 (TCO) 为锂离子电池的负极材料,使得电池容量比采用传统碳材料的锂离子电池高 50%。复合锡基氧化物负极材料的理论体积容量为 3200 mAh/cm³,是石墨的 4 倍,理论比容量为 837 mAh/g,是石墨的 2 倍。作为负极材料使用的锡基氧化物包括 Sn、SnO、SnO₂、Li₂SnO₃、SnSiO₃ 等。

黄学杰等^[13]人利用高能球磨方法制备纳米级 SnO,并且采用高分辨透射电镜研究 nano-SnO 在放电后的微观结构,发现嵌锂后的 nano-SnO 发生轻微的团聚。图 5 为 nano-SnO 的 TEM 照片,从中发现颗粒为较好的球形,单个颗粒的尺寸为 100 nm,而且在每一个球形颗粒表面有一个完整的壳层无序结构,这可能类似于碳负极或金属锂表面形成的钝化膜



图 5 纳米 SnO 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photograph of nano-SnO

纳米 SnO₂ 材料是一种无定型的,同时又有金属元素存在的无机体系,微观结构是由几十到几百纳米的无定型 SnO₂ 颗粒组成的新型锂离子负极材料,它具有独特的嵌锂特性。纳米 SnO₂ 的嵌锂机理是在纳米 SnO₂ 嵌锂过程中,首先是锂离子嵌入 SnO₂ 材料中,发生还原反应使无定型的纳米 SnO₂ 还原成纳米金属 Sn 颗粒,然后锂离子继续嵌入与金属 Sn 形成合金。由于纳米 SnO₂ 的颗粒为纳米级,并且颗粒空

隙间也为纳米尺寸,为锂离子的嵌入提供了很好的纳米嵌锂通道和嵌锂位置,所以纳米 SnO_2 具有大的嵌锂容量和良好的嵌锂性能。不同制备方法制备的纳米 SnO_2 的容量在 $500\sim 800\text{ mAh/g}$,即使在大电流充放电的情况下,可逆容量仍然能够达到 $200\sim 300\text{ mAh/g}$ 。

纳米氧化锡负极材料为锂离子电池负极材料开拓了一个除碳之外的全新体系,并且具有很大的发展潜力,需要更进一步对其进行研究。

2.3 纳米锡锑合金/HCS复合材料

锡锑合金作为锂离子负极材料具有较高的比容量,其电化学性能优于单纯的金属锡或锑,因此,已经引起了广大电池工作者的关注。但是,由于锡锑合金在充放电过程中体积变化引起的粉化问题而阻碍了其在负极材料的应用。单纯的纳米金属虽然避免了粉化缺点,但是容易发生电化学团聚,这也抑制了发挥纳米材料的优势。将粒径为几个纳米的 Sn 团簇分散在无定形氧化钾网络中的氧化物材料可以克服上述缺点,但高的首次容量损失同样阻碍了它作为负极材料的应用。黄学杰等^[13]对此做了大量的研究工作,他们对锡锑合金和纳米金属材料进行改性,研制出纳米锡锑合金/HCS复合材料,实验结果表明这种复合材料是一种很好的锂离子负极材料。

纳米锡锑合金/HCS复合材料是以球形硬碳材料为骨架,在碳负极材料的表面钉扎纳米金属或合金,这不仅发挥了纳米合金储锂的优势,同时解决了结构稳定性的难题,很好地抑制了合金材料的团聚。以纳米锡锑合金/HCS复合材料为负极的锂离子电池具有良好的嵌锂脱锂能力及良好的循环性能,充放电比容量达到 500 mAh/g 。从图6和图7可以看到,经过充放电以后的纳米锡锑合金颗粒仍钉扎在碳材料的表面,相互之间很少发生融合团聚,这说明电极具有良好的循环性能。

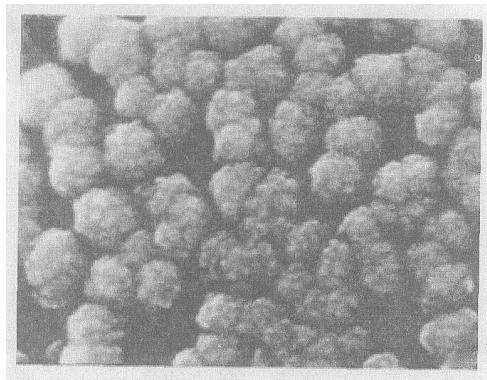


图6 HCS/SnSb材料充电后的SEM照片

Fig. 6 SEM photograph of the charged compound HCS/SnSb material

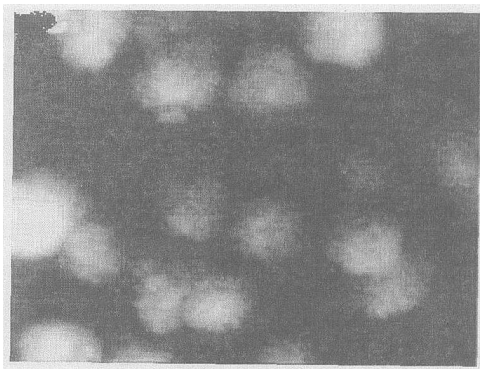


图7 HCS/SnSb材料放电后的SEM照片

Fig. 7 SEM photograph of the discharged compound HCS/SnSb material

3 碳纳米管材料

自1991年Iijima首先发现纳米碳管^[14]以来,在材料学科领域,受到广泛关注。纳米碳管是一种直径在几纳米或几十纳米,长度为几十纳米到说 $1\mu\text{m}$ 的中空管,这种管完全由碳原子组成,具有类似于石墨的层状结构,其层间距为 $0.34\sim 0.35\text{ nm}$,略大于石墨的层间距 0.3358 nm 。纳米碳管由于具有特殊的一维管状分子结构,锂离子不仅可以嵌入中空管内,而且可以嵌入到层间的缝隙、空穴之中,具有嵌入深度小、过程短、嵌入位置多等优点,同时纳米碳电极还具有在大电流下充电的极化程度小、可逆容量高、循环寿命长等特点,从而有利于提高锂离子电池的充放电容量,是锂离子电池较理想的电极材料。

目前纳米碳管的制备方法有石墨电弧法、激光蒸发法、催化裂解法等。对纳米碳管作为锂离子电池的正极材料和负极材料使用的电化学性能以及其嵌锂性能已取得了一些研究进展,但还不够完善,需要更进一步改善提高。Nalimova等^[15]研究高压下多层碳纳米管的嵌锂性能,但没有研究其电化学嵌锂性能;Che等^[16]利用循环伏安法发现模板合成的纳米碳管具有电化学嵌锂行为,但没有进一步研究纳米碳管的电化学储锂容量和充放电性能;Frackowiak等^[17]研究催化热解生长的纳米碳管的电化学储锂性能,并讨论热处理对纳米碳管的结构和电化学储锂性能的影响;陈卫祥等^[4]分别以铁和氧化铁为催化剂,用催化热解碳氢化合物气体的方法制备纳米碳管,并详细讨论不同催化剂对其微观结构、电化学储锂性能以及充放电循环稳定性的影响,同时还讨论温度和电流密度对纳米碳管电化学储锂容量的影响;刘春燕等^[18]研究比较以直流电弧法和催化热解法制得的纳米碳管的嵌锂性能、充放电性能和循环性能;王春生等^[19]用化学气相沉淀法制备的纳米碳管作为锂离子电池的

负极活性物质时,其电池容量超过石墨嵌锂化合物理论容量 1倍以上,并且发现石墨化程度较低的纳米碳管,容量可达到 700 m Ah /g,但存在 1V左右 的电位滞后,而石墨化程度较高的纳米碳管虽容量较低约为 300 m Ah /g,但电位滞后较小且循环稳定性明显得到改善

形态、微观结构、石墨化程度、杂质原子和表面化学组成等都对纳米碳管的嵌锂性能有影响。吴升晖等^[20]通过改变催化剂生长工艺和制备条件,对纳米碳管的直径、壁厚等形态参数进行调控,发现长度短、管壁厚、管腔小且表面不规则的纳米碳管嵌锂容量高,可逆性也好,在相同的电流密度下,可逆容量为 180~ 560 m Ah /g。Lerous 等^[21]对纳米碳管进行高温退火热处理后,发现其 BET 表面积及孔体积均随热处理温度的升高而降低,并且其不可逆容量、可逆容量也相应有所降低。电位滞后与纳米碳管的微观结构及表面的含氧基团有关,只有较好的控制纳米碳管的微观结构,消除间隙碳原子和表面基团的影响,才能完全消除嵌锂过程中的电位滞后现象,制备出真正实用的锂离子电池负极材料。

4 结束语

纳米电极材料以其独特的物理化学性能应用于锂离子电池中,具有减小极化,增大充放电电流密度,提高放电容量和循环稳定性等优点,有利于高性能、高容量和高功率电池的发展。纳米电极材料具有非常广阔的应用前景,但目前的技术不够成熟,已有的研究也基本处于实验室开发阶段,而且主要集中在制备方法上,对其微观结构和电化学性能尚需要更进一步的研究探讨。

参考文献

- 1 Peled E, Menachem C, Bar-Twetal. Improved graphite anode for lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1996, 143 L4.
- 2 Liu W, Kowalk, Farrington G C. Electrochemical characteristic of spinel phase LiMn₂O₄-based cathode materials prepared by the pechiniprocess. *J Electrochem Soc*, 1996, 143 3590.
- 3 Xiang H Q, Fang S B, Jiang Y Y. Carbonaceous anodes for lithium batteries prepared from phenolic resins with different cross-linking densities. *J Electrochem Soc*, 1997, 144 L187.
- 4 夏 熙,刘 玲.二氧化锰在锂离子电池中的应用. *电源技*

- 术, 1997, 21(5): 190.
- 5 Strauss E, Golodnitsky D, Peled E. Cathode modification for improved performance of rechargeable lithium /composite polymer electrolyte-pyrite battery. *Electrochemical and Solid-state Lett*, 1999, 2 115.
- 6 Eichinger G, Besenhard J O. High energy density lithium cells part II cathodes and complete cells. *J Electroanal Chem*, 1976, 72 1.
- 7 李 泓,李晶泽,师丽红,等.锂离子电池纳米材料研究. *电化学*, 2000, 6(2): 131~ 144.
- 8 Sugimoto T, Chen S, Muramatsu A. *Colloids surfaces A physicochem. Eng Aspects*, 1998, 135 207.
- 9 储 炜,吴 晖,尤金垮.纳米科学技术在化学电源领域的新进展. *电源技术*, 1998, 22(6): 256~ 260.
- 10 Benaissa M, Josey acaman M, Xiao T D, et al. Microstructural study of hollandite-type MnO₂ nano-fibers. *Applied Physics Letters*, 1997, 70 2120~ 2122.
- 11 尤金垮,杨 勇,舒 东.锂离子电池纳米电极材料研究. *电化学*, 1998, 4(1): 94~ 100.
- 12 黄 坤,刘 煦.纳米级电池活性材料的研究进展. *电池工业*, 2001, 6(3): 133~ 136.
- 13 黄学杰,李 泓,王 庆,等.纳米储锂材料和锂离子电池. *物理*, 2002, 31(7): 444~ 449.
- 14 Iijima, Sumio, et al. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, 363 603~ 605.
- 15 Nalimova, Vera A. High pressure for synthesis and study of superdense alkali metal-carbon compounds. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid*, 1998, 3105 17.
- 16 Che G L, et al. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature*, 1998, 393 346~ 348.
- 17 Frackowiak E, et al. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 1999, 37 61~ 69.
- 18 刘春燕,唐致远,赵秉英.纳米碳管作为锂离子电池负极材料的研究. *天津大学学报*, 2001, 34(1): 31~ 34.
- 19 Wu G T, Wang C S, Zhang X B, et al. Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes. *J Electrochem Soc*, 1999, 146 1696~ 1699.
- 20 吴升晖,尤金垮,杨 勇,等.第十届全国电化学会议论文集.杭州: 1999. H003.
- 21 Lerous F, et al. Electrochemical insertion of lithium in catalytic multi-walled carbon nanotubes. *J Power Sources*, 1999, 81~ 82 317~ 322.

(责任编辑: 邓大玉)