

纳米储锂材料和锂离子电池*

黄学杰[†] 李泓 王庆 刘伟峰 师丽红 陈立泉

(中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室 北京 100080)

摘要 简单综述了锂离子电池的基本原理和发展现状,对中国科学院物理研究所固体离子学课题组在纳米储锂材料方面的研究进展做了介绍.用 HRTEM 等手段研究了纳米 SnO₂、纳米 Si 以及纳米 SnSb 合金在 Li 入脱嵌过程中结构的变化.着重介绍了一种具有纳米微孔的球形硬碳材料和纳米 SnSb 合金钉扎的复合负极材料,在高功率密度和高能量密度锂离子电池方面具有广阔应用前景.

关键词 锂离子电池, 纳米材料, 负极

NANO-SCALED MATERIALS FOR LITHIUM STORAGE AND LITHIUM ION BATTERIES

HUANG Xue-Jie[†] LI Hong WANG Qing LIU Wei-Feng SHI Li-Hong CHEN Li-Quan

(Nanoscaled Physics & Device Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The principle and modern aspects of lithium ion batteries are briefly introduced. Then we summarize the research on nano-scaled materials for lithium storage in the Laboratory for Solid State Ionics, where the structural evolution of nano-SnO₂, nano-Si particles and nano-SnSb alloy during lithium insertion/extraction has been studied by high resolution transmission electron microscope. In addition, the electrochemical properties of hard carbon spherules (HCS) and nano-SnSb alloy pinned HCS composites are described. The large lithium storage capacity and cyclic capability of these materials make them promising candidates for the anode of lithium ion batteries.

Key words lithium ion battery, nano-scaled materials, anode

1 锂离子电池简介

在目前这样一个快速发展的信息时代,便携式电子产品的发展日新月异,迫切需要新一代可充式高能电池.石油的有限储量和汽车造成的严重污染是目前人类面临的紧迫性世界难题,以电池为动力源的电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV),是近年来发达国家竞相研究开发的热点之一,电池是电动汽车的关键部件.同时,军事装备对电池也提出了更高的要求.

电池科技的发展缓慢已成为制约相关行业发展的瓶颈.储能能力更高的二次电池是目前研究和开发的热点.锂电池是选用所有金属元素中最轻的锂作电极,因此它的能量密度很高.但从 20 世纪 80 年代以来的工作发现由于锂金属十分活跃,安全问题不能解决,锂离子电池体系则很好地解决了这个问题,它是 1990 年日本索尼公司首先开发的.其核心

技术即是以锂的嵌入化合物代替了金属锂,用适当降低容量的代价解决了安全性和循环寿命方面的问题.储锂材料的实用化是锂离子电池得以产业化的前提.锂离子电池负极是可大量储锂的碳素材料,正极是含锂的过渡金属氧化物、磷酸盐(如 LiCoO₂、LiFePO₄ 等),电解质是锂盐的有机溶液.图 1 为锂离子电池工作原理图.锂离子电池具有工作电压高(3.6V)、能量密度高、完全无记忆效应、自放电小、安全环保等优点.

2 纳米储锂材料

锂离子电池的核心是储锂材料,20 世纪 90 年代,石墨成为常用的一种储锂材料,它是一种典型的

* 国家“八六三”高技术计划(批准号 2001AA320301)资助项目
2002-04-04 收到初稿,2002-04-10 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: xjhuang@aphy.iphy.ac.cn

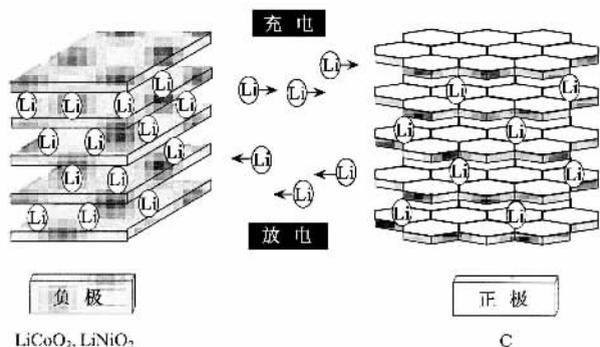


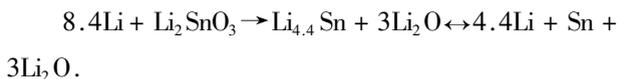
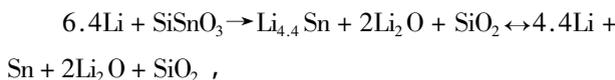
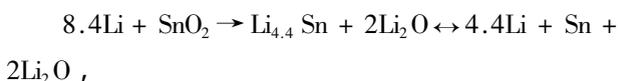
图1 锂离子电池工作原理图

层状化合物,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 LiC_6 ,理论容量为 372mAh/g ,寻求更高容量的储锂材料使人们转向了纳米材料.

2.1 纳米氧化锡储锂材料

1996年,日本 Fuji 公司宣布将开发以无定形复合锡基氧化物(TCO)为负极材料的锂离子电池.用它制造的电池容量比采用传统碳材料的锂离子电池高50%.TCO 负极材料的理论体积容量为 3200mAh/cm^3 是石墨的4倍(837mAh/cm^3),理论比容量为 837mAh/g ,为石墨的2倍(372mAh/g).

Dahn^[1]用现场 X 射线衍射的方法研究了锡基氧化物(Sn , SnO , SnO_2 , Li_2SnO_3 , SnSiO_3)在充放电过程中的结构变化.结果发现,锡基氧化物和锂反应后,氧化物中的锡均首先被锂还原取代,分解生成氧化锂和金属锡,生成的金属锡将进一步与锂发生合金化反应.我们用 Raman 光谱也验证了 SnO_2 与锂具有的上述反应机理^[2].锡基材料与锂的反应方程式如下:



根据以上方程,锡基氧化物和锂反应第一步为不可逆的还原取代反应,是不可逆容量损失的主要来源.第二步为 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金化/去合金化反应,是可逆容量的主要来源.

我们用高能球磨方法制备了纳米级的 SnO ,用高分辨透射电镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)研究了 nano- SnO 在放电至

1551mAh/g 时的微观结构.嵌锂后 nano- SnO 颗粒间发生了轻微团聚.图2为 nano- SnO 在高分辨率下的 TEM 照片.颗粒为较好的球形,单个颗粒的尺寸为 100nm .而且在每个球形颗粒表面,有一个完整的壳层结构,可以立即推测这可能是类似于碳负极或金属锂表面形成的钝化膜.壳层的厚度为 30\AA 左右,为无序结构.Dahn^[3]等曾根据电学测定结果推算其厚度在 $20-45\text{\AA}$ 之间,为阻挡隧道电流的最小厚度.因此我们第一次直接看到了钝化膜,并确定了它的厚度,印证了以前的推测,也直接证明了氧化物负极表面 SEI 膜的存在^[4].在颗粒内部观察到许多晶格条纹间距为 4.25\AA ,尺寸为 30\AA 的纳米微晶(篇幅所限未示出).这些纳米微晶分散在白色或灰白色的无序介质中.分析 SnO 与各种 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金的结构参数 4.25\AA 这一条纹间距与 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金中的 $\text{Sn}-\text{Sn}$ 间距相近,这说明观察到的纳米微晶就是 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金.白色或灰白色的无序介质应该是无定形 Li_2O .

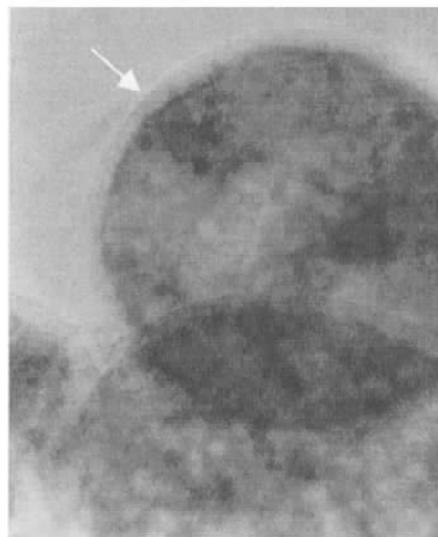


图2 纳米 SnO 颗粒放电至 0.0V 时的高分辨透射电镜照片(标尺为 10\AA)



在其他的 TEM 照片中,我们还发现存在少数尺寸为 $20\text{nm} \times 12\text{nm}$.深色晶格条纹间距为 4.25\AA 的纳米微晶.这说明经过还原取代反应形成的 Sn 原子或 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金分子之间存在很强的亲合力,可以自发长大,形成少量较大的 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金.在 nano- SnO 颗粒的内部,还发现了少量尺寸为 $80\text{\AA} \times 40\text{\AA}$ 、条纹间距为 2.5\AA 的微晶,对比所有可能的晶格参数,这一条纹间距与金属锂的 d_{110} (2.48\AA) 十分接近,说明 nano SnO 在深放电时,在壳层内部,存在少量金属锂的团簇,这将增大 nano- SnO 的可逆容量.

2.2 纳米锡锑合金负极材料

SnSb合金作为锂离子电池的负极材料已经引起了较多关注.图3所示为用两种方法合成的纳米锡锑合金材料^[5],其中一种方法得到的材料呈树叶状枝晶型[图(a)],子颗粒大小大约为60nm.而另一种方法合成的合金材料则呈现出不规则球状和方块晶型[图(b)].

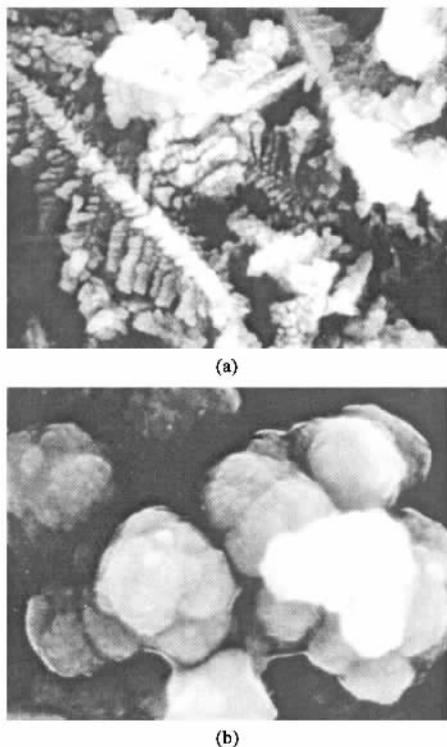
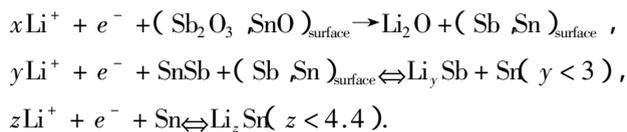


图3 用不同方法得到的纳米SnSb样品扫描电镜照片

研究电极材料晶体结构在充放电过程中的变化,将有助于对其充放电机理及电化学性质的了解.单质Sb的反应较为简单,X射线证明其在放电态形成 Li_3Sb ,在充电态恢复到Sb的晶体结构. $\beta\text{-SnSb}$ 中Sn,Sb均为活性元素,其反应机理较为复杂.利用我们合成的纯相 $\beta\text{-SnSb}$,用非现场的X射线衍射确定其反应机理为:



$\beta\text{-SnSb}$ 具有菱方相结构,Sn和Sb原子沿c轴方向交替排列.随锂的嵌入其晶体结构转变为 Li_3Sb 与Li-Sn合金多相共存.随锂的脱出又重新恢复到 $\beta\text{-SnSb}$ 相,在循环20次之后这种相转变仍然是可逆的.这种电极材料在室温下从单相转变为多相,又可逆地恢复到单相的不寻常现象反映了 $\beta\text{-SnSb}$ 结构

的稳定性,Sn,Sb原子之间较强的原子亲和力,Li,Sn,Sb原子在室温下的快速扩散能力以及Li离子在脱出时对分离的Sn,Sb原子恢复到原始结构的促进作用.精细的结构变化尚须进一步的研究.

我们通过高分辨电镜观察了锡锑合金在锂嵌入态(放电至0.0V,740mAh/g)和脱出态(充电至2.0V)的微观结构.从图4可以看出,大量嵌锂后,合金颗粒内部由不同结构的纳米区域构成,为典型的纳米结构材料.主要由点阵距离为0.359nm的立方相结构,点阵距离为0.296nm×0.329nm的四方相结构,层间距为0.302nm的层状结构以及大量完全无序的结构(箭头所标)组成.其中,立方相结构最可能为 Li_3Sb ,该点阵对应其(111)面.右上角某些区域还存在六方相结构,可能对应着 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 或 Li_2Sb 相.四方相结构对应着 Li_2Sn_5 相的(001)面.李泓^[4]在研究Li嵌入纳米硅线时发现,锂离子的大量嵌入导致有序的硅晶格最终完全无序化.因此,图4中显示的无序结构为嵌入锂后形成的Li-Sn或Li-Sb合金(箭头所示).

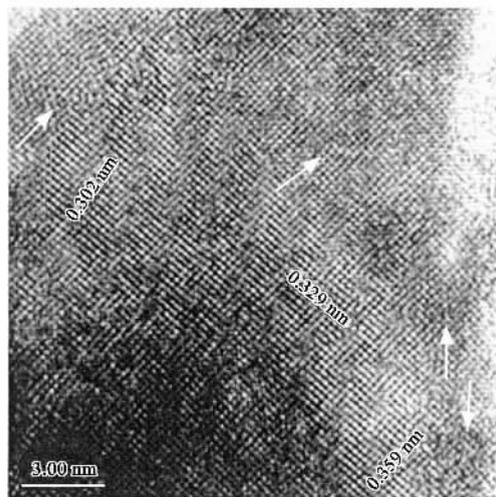


图4 纳米SnSb放电至0.0V时的HRTEM照片
(此时有740mAh/g的Li插入到合金的晶格中,相应于 $\text{Li}_{6.4}\text{SnSb}$)

在充电态,即脱锂的情况下,合金的微观结构更为有序(篇幅所限未示出).大部分区域为0.296nm×0.491nm的四方相结构,但这一结构与 $\beta\text{-SnSb}$ 结构不完全符合.在一些区域还存在着六方相结构,可能是 Li_2Sb 相的(111)面,该面间距为0.252nm.另外结构中还存在无序结构,进一步说明Li尚未脱出.

2.3 纳米硅负极材料

Si作为锂电池的电极,其在高温下的电化合金化反应经历了多相转变,形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_{17}$, Li_7Si_3 ,

$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 四个相,因而在充放电曲线上出现多个电位平台.但我们的研究发现,在室温下其充放电曲线并未看到多个平台.这说明其晶体结构的变化与高温反应不同.我们通过原位 Raman, HRTEM, 选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED), 电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS) 研究发现,其结构变化如下所述^[6]:

随着锂离子的不断嵌入,硅的晶体结构从表及里逐渐破坏,形成无定形结构.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无定形 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,但初始的晶体结构无法全部恢复,在颗粒内部仍存在少量无定形区域(图 5).

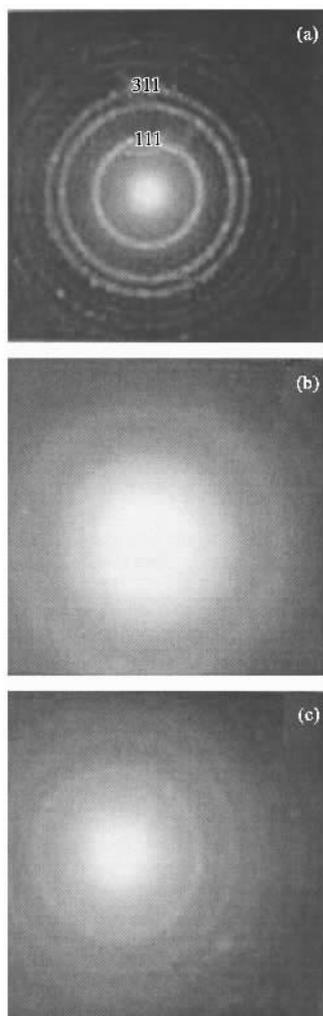


图 5 不同嵌锂态 Nano-Si 颗粒的 SAED 花样
(a)原始样品 (b)深嵌锂态 (c) Li 部分脱出后的 Nano-Si

研究证明,室温下形成的无定形结构是亚稳态,在 450℃退火后无定形 Li-Si 合金出现了部分晶化,因此无定形结构的形成可能是室温下大量锂离子快速进入硅晶格后,破坏了 Si-Si 键,形成 Li-

Si 键,但又没有足够的能量占据有序的晶格位,这与离子注入导致的晶格无序化过程比较类似.

从纳米硅粉电极的充放电曲线看,这种有序-无序的晶体结构变化似乎对循环性影响不大,但至少表明,第一周较大的容量损失可能是插入的锂被硅原子捕获,而非钝化膜.

纳米材料具有较大的表面能,容易发生团聚.在充放电过程中,这种现象更加严重,可以形成较大的聚集体.团聚的原因可能是大量锂离子嵌入后,一方面引起晶格膨胀,使相邻的纳米颗粒增加了接触的几率.由于 Sn, Sb, Li 的重新占位,颗粒表面的原子相互成键而使近邻的纳米颗粒逐渐融合.研究还发现,充电后这些团聚体并未分离.显然,锂离子的脱出不足以使已经成键的原子分离,而且可能会促进相邻的原子成键.在多次循环之后,团聚体的尺寸达到了几十微米.上述现象在所研究的 nano-Sb, SiNPs, SiNWs 负极材料中均被观察到.

纳米活性材料在充放电过程中团聚之后,离子的扩散路径变长,内部颗粒有可能失去电接触,其在动力学、循环性上的优势将大大减弱.为了解决这一问题,我们在制备电极时加入一定数量的碳黑作为弥散剂以抑制纳米颗粒的团聚(图 6).

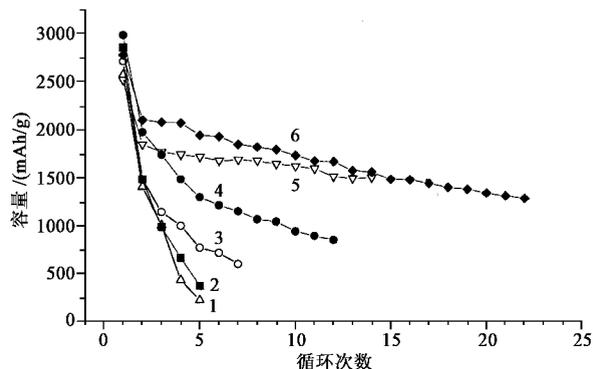


图 6 普通硅粉与纳米硅粉的循环性比较
1:普通硅粉 2:普通硅粉 3:纳米硅粉 $\rho=2.0\text{V}$, $I=0.1\text{mA}/\text{cm}^2$;
4,6:纳米硅粉(电极成分不同) $\rho=0.8\text{V}$, $I=0.1\text{mA}/\text{cm}^2$;
5:纳米硅粉 $\rho=0.8\text{V}$, $I=0.8\text{mA}/\text{cm}^2$

2.4 纳米孔碳微球(Hard Carbon Spherules, HCS) 负极材料

HCS 的外观是直径为 5—20 μm 的光滑小球(图 7 所示).球内是单石墨层组成的无定形结构,其中分布着孔径为 0.5—3nm 的纳米孔.通过改变工艺条件,我们可以在 50nm—20 μm 之间控制碳球的大小.大量研究表明纳米孔结构(< 2nm)也可以储存大量的锂.碳纳米管作为锂离子电池负极进行储锂已有

报道,但目前体积能量密度较低.HCS 则结合了碳纳米管材料的高储锂能力和球形碳材料的优良加工性能,能量密度比目前正在使用的中间相炭微球(mesocarbon microbeads, MCMB)材料高 30%,达到 400mAh/g.从 HCS 的充放电曲线(未示出)可以看出,这种材料在充电的末期不像石墨材料的电位变化较大,它的电位是逐渐上升的,因此适用于电池组的场合,可以避免落后电池的影响.

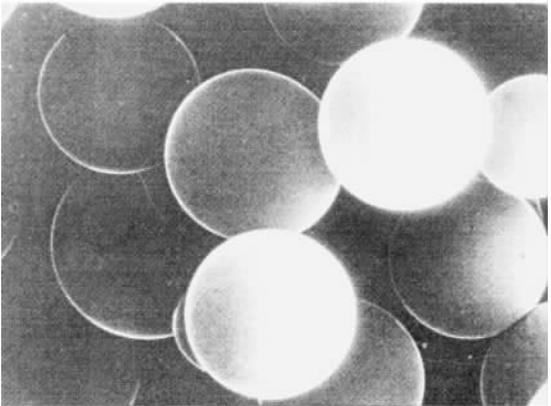


图 7 纳米孔碳微球的典型 SEM 形貌照片

2.5 纳米锡锑合金/HCS 复合材料

在前面我们已经讨论了合金材料的嵌锂性能.以锡锑合金为例,这种材料虽然具有较高的比容量,但充放电过程中体积变化引起的粉化问题阻碍了其作为负极材料的应用.单纯的纳米金属虽然避免了粉化缺点,但容易发生电化学团聚,这不利于发挥纳米材料的优势.将尺度为几个纳米的 Sn 团簇分散在无定形氧化钾网络中的氧化物材料无疑可以解决上述问题,但高的首次容量损失同样阻碍了它的应用.幸运的是,我们近期的一系列工作正在为纳米储锂合金何时走向应用提供了答案^[8,9].

我们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,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.如图 8(a)所示,在 HCS 材料的表面均匀地分布着一层粒径在 100nm 左右的纳米锡锑合金颗粒.图 8(b)(c)分别为充放电前后的 HCS/SnSb 材料的 SEM 照片,可以很清楚地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,这与图 9 中材料良好的循环性是一致的.从 HCS/SnSb 合金复合材料的充放电曲线可以看出 *b* 和 *b'*、*c* 和 *c'* 分别对应于钾在锑和锡中的入脱嵌,而 *d* 和 *d'* 则对应于锂在碳材料中的入脱嵌.复合材料的比容量已超过

500mAh/g,显示出优良的可逆储锂性质.

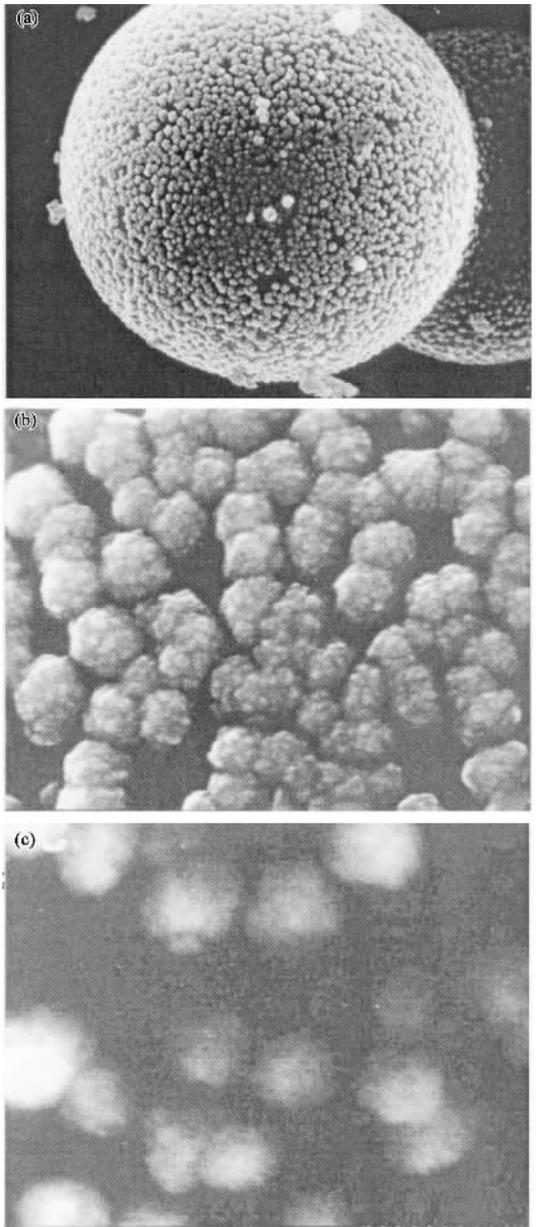


图 8 纳米锡锑合金钉扎的多孔硬碳球

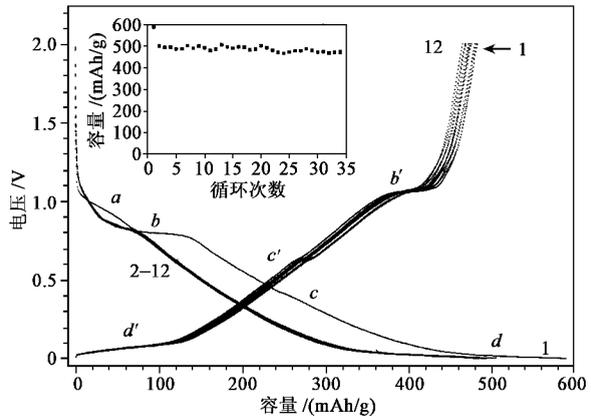


图 9 复合负极材料的充放电曲线

3 结论

纳米储锂材料已在锂离子电池显示出容量高和循环性好的特点,随着材料研究工作的深入和电池设计技术的相应改进,锂离子电池的应用范围不断被拓展,从信息产业(移动电话、PDA、笔记本电脑)到能源交通(电动汽车、电网调峰),从太空(卫星、飞船)到水下(潜艇、水下机器人),锂离子电池在本世纪将作为主要的二次电池服务于人类。

参 考 文 献

- [1] Courtney I A ,Dahn J R. J. Electrochem. Soc. ,1997 ,144 :2943
- [2] Liu W F ,Huang X J ,Wang Z X *et al.* J. Electrochem. Soc. ,1998 ,145 :59
- [3] Fong R ,Sacken U Von ,Dahn J R. J. Electrochem. Soc. ,1990 ,137 :2009

- [4] Li H ,Huang X ,Chen L. Electrochem. and Solid-State Lett. ,1998 ,1 :241
- [5] Li H ,Shi L ,Lu W *et al.* J. Electrochem. Soc. ,2001 ,148 :A915
- [6] Li H ,Huang X ,Chen L *et al.* Electrochem. and Solid-State Lett. ,1999 ,2 :547
- [7] Wang Q ,Li H ,Chen L *et al.* Carbon 2001 ,39 :2211
- [8] Shi L ,Li H ,Wang Z *et al.* J. Mater. Chem. ,2001 ,11 :1502
- [9] Li H ,Wang Q ,Chen L *et al.* Chem. Mater. ,2002 ,14 :103

作者简介:

黄学杰,男,1966年7月生,1993年毕业于荷兰Delft技术大学获博士学位,1994—1995年在德国Kiel大学做博士后,现任中国科学院物理研究所研究员、博士生导师、纳米物理与器件实验室副主任,北京星恒电源有限公司总经理。主持“863”新材料领域“锂离子电池关键材料”项目、“863”电动汽车重大专项“车用动力型锂离子电池”项目和“国家973《致密能源的基础研究》”项目。

·信息服务·

2003年第10届全国电介质物理与功能材料 学术会议通知

继2000年10月在山东大学召开了第9届全国电介质物理学术会议以来,经历了二年多,我国科学工作者在电介质物理、功能材料、测量技术等领域取得了重要的成果。根据2002年3月全国电介质物理专业委员会深圳工作会议的建议,决定委托哈尔滨理工大学筹办第10届全国电介质物理与功能材料学术会议。

本次会议有以下12个专题:电介质物理基础理论(极化、电导、相变、空间电荷及界面现象、第一原理、高电场效应等);单晶电介质与应用;多晶(陶瓷)电介质与应用;有机高聚物电介质与应用;复合及微结构电介质与应用;电介质薄膜与应用;新型绝缘、功能、微电子、光子及光子电介质材料与应用;生物电介质及电磁场生物效应;介电性能测试及新型检测技术;集成铁电学与集成铁电器件;电介质材料与器件的设计;其他。

会议会址在哈尔滨市,会期2003年1月3日—8日。请欲提供论文报告者于2002年9月15日前提交论文摘要(500字),2002年10月15日前提交全文。

联系人:雷清泉教授

联系地址:哈尔滨理工大学(东区)260信箱

邮 编:150040

E-mail: Lei_qingquan@sina.com(若有问题,请直接用e-mail联系)

第10届全国电介质物理与功能材料学术会议筹备组