

锂离子电池中的尺寸效应与表界面问题研究*

李泓[†] 王兆翔 黄学杰 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 100190)

摘要 文章介绍了锂离子电池中的尺寸效应与表界面问题的研究. 从热力学与动力学方面讨论了小尺寸材料与体材料性质的区别以及作为储能材料的优缺点. 从实际考虑, 建议发展动力学稳定的纳米结构电极材料.

关键词 锂离子电池, 尺寸效应, 表界面问题, 热力学, 动力学

Size effects and surface/interface issues in lithium ion batteries

LI Hong[†] WANG Zhao-Xiang HUANG Xue-Jie CHEN Li-Quan

(Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Our efforts in developing nanostructured electrode materials and investigating the transport, storage and reaction of lithium on the nanoscale level in lithium ion batteries are summarized briefly. With regard to the thermodynamics, there are many defects in small size materials which leads to instability and modification of various properties of the bulk materials. With regard to the kinetics, nanostructured materials possess large cross section reaction areas and short diffusion lengths, which in principle are beneficial for transport and reactions. However, the kinetic advantages of nanostructured materials cannot be exploited due to side reactions on the surfaces and interfaces. Therefore, the development of kinetically stable nanostructured materials should be pursued for practical applications.

Keywords Li-ion batteries, size effect, surface/interface, thermodynamics, kinetics

1 引言

清洁高效的能源储存与转换技术是可持续发展的关键技术之一. 随着消费电子、电动工具、电动交通工具、分散式电源供给系统、储备电源等领域的飞速发展, 迫切需要具有更高能量密度、更高功率密度、更长寿命的可充放化学电源. 图 1 为目前主要的可充放化学电源能量密度、功率密度的研究现状与各国政府提出的主要技术指标. 可见现有技术仍然不能满足人们的中长期目标的要求.

“锂离子电池”的原始概念是 1980 年首先由 Armand^[1]提出的, 即正负极材料均采用可以储存和交换锂离子的层状化合物, 充电时正极中的锂离子脱离晶格, 经过电解液嵌入负极, 放电时过程相反, 相当于锂的浓差电池. 由于在充放电过程中, 锂离子

在正负极间来回不停地穿梭, 因此形象地称为摇椅式电池(rocking chair battery), 日本科学家后来将其命名为锂离子电池^[2]. 1990 年, 日本 SONY 公司率先将锂离子电池商品化^[3]. 目前小型锂离子电池中的正极材料与负极材料为具有层状晶体结构的 LiCoO_2 与石墨.

除了能量密度与功率密度指标外, 作为可充放化学电源, 循环寿命、储存寿命、电池原材料与工艺成本、工作温度范围、环境污染等因素都会影响锂离子电池的商业化, 同时也导致锂离子电池的多元化发展, 用于满足不同的消费需求. 目前单一的电池材

* 国家自然科学基金(批准号 50730005), 国家重点基础研究发展计划(批准号 2007CB935-6501)资助项目

2008-05-25 收到

[†] 通讯联系人. Email: hli@aphy.iphy.ac.cn

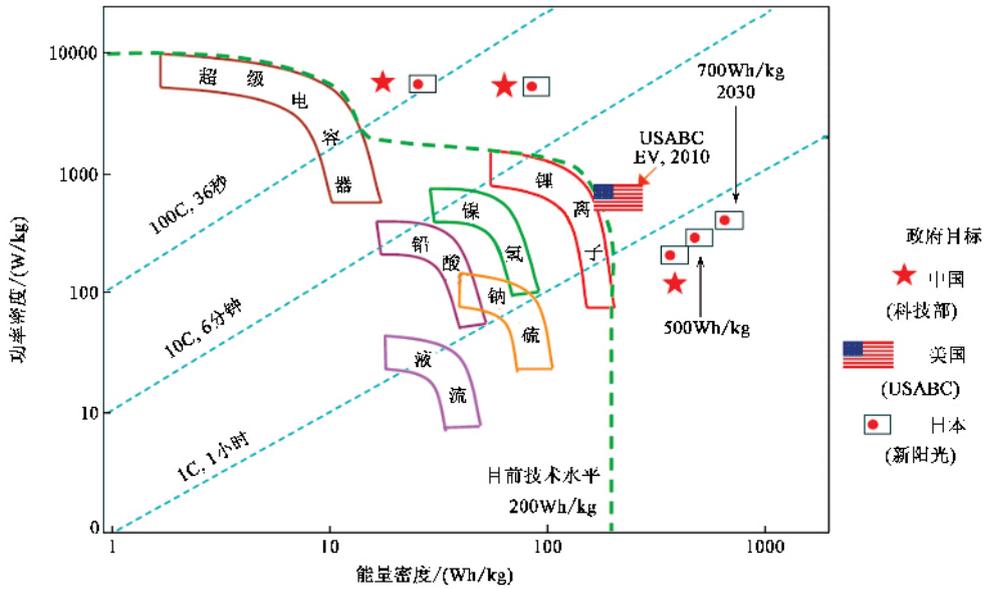


图1 主要二次电池的能量密度、功率密度图以及政府目标. 图中 USABC 指美国先进电池联合会, 2010, 2030 为实现目标的年限

料体系, 还无法同时满足不同需求的所有技术指标, 实际应用往往是各种技术指标平衡的结果.

实现图 1 中提出的技术指标的关键在于电池中电极材料与电解质材料的开发. 从热力学而言, 电池的理论能量密度与正负极材料储存电荷的容量及其电化学势的差(电压)有关. 提高电池的能量密度有赖于高容量与高电压电极材料以及与之兼容的电解质材料的开发. 在许多情况下, 尽管根据体材料的热力学数据计算的电池材料体系具有较高的理论能量密度, 但由于动力学原因而没有电化学活性. 近年来的研究发现, 当材料的尺寸显著降低时, 由于体系动力学性质显著改善, 原来不能储能的体系也显示了高的电学活性. 这使得目前的研究开始关注虽然具有高的理论能量密度, 但过去由于动力学原因而被忽略的材料体系.

功率密度的提高意味着在电池电化学反应过程中, 电子、离子的运输、存储、反应的动力学速率需要提高. 离子在介质中运输的最短时间与扩散距离的平方成正比, 与扩散系数成反比. 离子在电极固相中的扩散一般是电极反应的最慢步骤. 目前锂离子电池中的电极材料, 颗粒直径一般在 $10\mu\text{m}$ 左右. 显然, 如果电极材料的尺寸降低到 100nm , 离子运输最短时间将缩短 4 个数量级. 而且由于单位质量的物质, 其比表面积与尺寸成反比关系, 小尺寸材料具有较大的比表面积, 这使得在同样质量的情况下, 小尺寸材料允许更高的单位面积电流密度.

这些因素, 使得纳米结构材料在储能器件中的研究获得高度重视, 成为锂离子电池研究的热点^[4-9]. 本实验室为国际上最早开展锂离子电池纳米结构材料研究的课题组之一, 本文简要介绍锂离子电池中的典型的尺寸效应与表界面问题.

2 基于尺寸效应的新储锂机制与材料体系

在锂二次电池中发现纳米材料的优势, 是从能与锂发生合金化反应的氧化物材料的研究开始的. 1994 年底, Fuji 公司申请了通式为 $M_1M_p^2M_q^4$ 的负极材料专利^[10] (其中 M^1, M^2 为 Si, Ge, Sn, Pb, P, B, Al, As 和 Sb, M^4 为 O, S, Se 和 Te 等), 并在 1997 年的 Science 杂志上报告了其 ATCO (amorphous tin-based composite oxide) 研究结果^[11], 这种玻璃态的物质具有 SnM_xO_y (其中 M 为 B, P, Al 等玻璃化元素) 的通式, 可逆容量接近碳的两倍, 达到 550mAh/g , 循环性也较好, 可以循环 300 次. 最初, 人们对 ATCO 的储锂机制并不了解. 在比较研究了 SnO , SnO_2 和锡基氧化物玻璃的储锂机制后, 加拿大 Dahn 小组和本课题组的研究人员较早通过 XRD、Raman 光谱和循环伏安等研究方法证明了 ATCO 的储锂反应机理为: 第一步放电时嵌入的锂首先与氧结合形成无定形的 Li_2O , 同时合金元素被还原出来, 随后嵌入的锂接着与合金元素发生合金化反应;

在以后的充放电过程中只涉及到 Li 与合金元素的合金化与去合金化反应^[12,13]。本课题组的研究人员进一步发现,深度嵌锂后的 Li-Sn 合金以纳米尺度均匀弥散在无定形 Li_2O 形成的网络中^[14],这样单个晶粒的体积膨胀收缩幅度由于其处于纳米尺度和具有较高塑性而大大减小,而且循环过程中合金材料的体积变化还可以通过无定形 Li_2O 得到缓冲,因此,相对于单纯的合金材料,ATCO 的循环性能大大提高。

在此研究基础上,我们提出研究具有更高理论储锂容量的硅负极材料。但微米尺寸的硅嵌脱锂过程中由于较大的体积变化,硅颗粒从集流体上粉化脱落,电极循环性极差。将纳米尺寸的硅(80 nm)与碳黑混合后,材料的循环性得到显著改善,可逆容量可以达到 1700 mAh/g ^[15]。该材料现在已经成为高容量储锂材料的研究热点,成为最有希望的下一代高容量负极材料之一。

1993 年,Idota 发现基于钒氧化物的材料在较低电位下能够嵌入 7 个 Li,容量能达到 $800\text{--}900 \text{ mAh/g}$ ^[16]。Tarascon 小组研究了无定形 RVO_4 ($R = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ 和 Y) 的电化学性能,并提出 Li 可能与 O 形成了 Li-O 键^[17]。在此基础上该小组的 Poizot 系统地研究了过渡金属氧化物 $\text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{NiO}, \text{FeO}, \text{Cu}_2\text{O}$ 以及 CuO 的电化学性能,发现这类材料的可逆容量可以达到 $400\text{--}1000 \text{ mAh/g}$,并且循环性较好^[18]。通过 TEM(SAED)及 XANES 手段研究发现,可逆储锂机制为 $\text{Li} + \text{MO} \leftrightarrow \text{M} + \text{Li}_2\text{O}$ 。一般而言,体相 Li_2O 既不是电子导体,也不是离子导体,不能在室温下参与电化学反应。研究发现,锂插入到过渡金属氧化物后,形成了纳米尺度的复合物,过渡金属 M 和 Li_2O 的尺寸在 5nm 以下。这样微小的尺度从动力学考虑是非常有利的,它是导致 Li_2O 室温显示高电化学活性的主要原因。后来发现,这一反应体系也适用于过渡金属氟化物、硫化物、氮化物等,是一个普遍现象^[19-21]。在这些体系中形成了类似的纳米复合物微结构。对于电子电导较高的材料,如 RuO_2 ,第一周充放电效率可以达到 98%,可逆容量为 1100 mAh/g ^[22]。作为负极材料,希望嵌锂脱锂电位接近 0 V vs Li/Li^+ 。但上述报道的材料平均工作电压都超过了 1.8 V。热力学计算可以得到二元金属化合物的热力学反应电位^[23],从中筛选出电位较低的材料 Cr_2O_3 ^[24]。通过形成核壳结构,显著提高了该材料的循环性^[25]。这部分研究还在进行之中。相转变反应储锂机制的发现为锂离子电池高容量正负

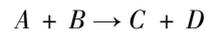
极材料的开发提供了新的思路,使得过去热力学允许但动力学困难的体系也得到人们的关注。而电子离子在 M/LiX 纳米复合体系的存储与输运行为,在基础研究上同样具有重要的意义。

在形成了纳米复合物 M/LiX 后,研究发现,虽然过渡金属不能与锂进一步反应形成合金, LiF 或 Li_2O 也不能再储存锂,但 M/LiX 纳米复合物仍然可以进一步储锂,其储锂机制有可能是界面储锂机制,即插入的锂通过电荷分离,电子与离子分布在晶界处^[19,22,23]。对于体材料而言,内部并没有大量的晶界,因此此前这种机制没有被观察到。当材料的颗粒内部存在大量晶界时,在晶界处的储锂变得显著。界面储锂实际上是一种介于锂离子电池(离子、电子储存在材料晶格内部)与锂离子电容器(离子、电子储存在材料表面)之间的存储机制^[26]。对这种机制的研究还处于起步阶段。

3 小尺寸材料的热力学特征

纳米材料具有较高的缺陷密度。对于纳米尺寸的颗粒而言,具有较高的表面能,因此热力学不稳定。我们的研究发现,对于纳米尺寸的合金负极材料而言,在充放电过程中,纳米颗粒之间由于离子的迁移、扩散会出现显著的团聚、融合,形成较大的团聚体。这一现象我们称之为电化学团聚,是一个普遍现象^[27-30]。

此外,电池的电压可以通过 Nernst 方程来计算,即对于任意反应



$$\Delta_r G = \sum \Delta_f G(\text{产物}) - \sum \Delta_f G(\text{反应物}) = -nEF$$

式中 E 为电池反应的理论电压, n 为电池反应转移的电子数, F 为法拉第常数。而 $\Delta_r G = \Delta_r G(\text{体材料}) + \sum \sigma_i$, 其中 σ_i 为各种缺陷能,最显著的是表面能 $\sigma_s = 2V_m \gamma/r$, V_m, γ, r 分别为分子摩尔体积、表面张力与颗粒半径。材料尺寸越小,表面能也越高。因此,纳米材料由于高的表面能或缺陷能,会显著影响电池反应的理论电压,此点通过过渡金属氧化物嵌锂后充放电的电位曲线明显不同于体材料的现象可以看出^[22]。但定量的热力学分析还需要进一步研究。

对于碳负极材料而言,锂除了能存储在石墨层间,还有可能存储在纳米孔中。我们通过水热法从蔗糖水溶液出发,首次制备了纳米孔硬碳球负极材料^[31]。研究发现,孔尺寸的大小对该材料的开路电压也有显著的影响^[32]。小孔材料具有更高的吸附

能,因此具有更高的开路电压,这就从热力学解释了锂在尺寸更小的微孔中存储容量较高的现象。

因此,小尺寸既可以影响材料的热力学稳定性,也可以影响体系的电位曲线、能量密度。

4 小尺寸材料的动力学性质

在一些材料体系中,小尺寸材料显示了显著的动力学优势,电池可以快速充放电,最突出的动力学性质与尺寸存在显著关系的例子与目前广泛研究的正极材料 LiFePO_4 ^[33,34] 与负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[35,36] 有关。从理论上考虑,任何小尺寸材料都应具有显著的动力学优势,但是由于下节提到的表面副反应,大部分纳米材料的动力学性能、可逆储锂容量并不突出。

我们的研究发现,纳米正极材料 LiCoO_2 在电解液中自发浸泡的过程中就可以形成表面电子绝缘层^[37],这一原因导致微米尺寸的 LiCoO_2 反而显示了更好的动力学性能^[38]。而 LiFePO_4 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 其嵌脱锂电极电位避开了电解质的氧化还原分解电位,且化学性质稳定,因此这些材料由于尺寸效应具有的动力学优势得以显示出来。目前的研究结果表明,发展纳米电极材料,必须同时考虑提高稳定性。

5 表界面问题

电解质相位于电池的正负极间,起电子绝缘离子导电的功能。锂离子电池的电解质相材料一般为锂盐溶解于有机碳酸酯类溶剂中形成的非水有机电解质溶液。锂离子电池电极的工作电位较宽(0—4.5V vs Li/Li^+),因此在充放电过程中,有机溶剂与锂盐发生还原或氧化分解,在电极材料颗粒的表面以及颗粒之间,沉积一层组成复杂的钝化膜。该钝化膜一般含有 Li_2CO_3 , LiF 等无机锂盐,烷基酯锂(ROCO_2Li)、烷氧基锂(ROLi)等有机锂盐,以及含有乙氧基的小分子或高分子聚合物,其性质为电子绝缘、离子导电,这层膜因此被称之为固体电解质膜(solid electrolyte interphase, SEI)^[39]。从理论上讲,电子隧穿的距离一般为 2nm,因此 SEI 的厚度应小于 2nm^[40]。但实际上,越来越多的研究发现,在某些电极材料表面,特别是含过渡金属的体系,SEI 膜的厚度可以达到 100 nm,且在充放电过程中可以分解^[18,22,25]。虽然对 SEI 膜的生长机理还不能够给出清晰的物理与化学图像,但已有的研究表明,SEI 膜的组成、厚度与形貌对电池的充放电效率、倍率(速

率)、循环性、能量密度、安全性、储存寿命(自放电率)都有显著的影响。其形成与电极材料的表面性质、充放电速率、温度、电解质溶液的组成具有密切的联系。对于锂离子电池的开发而言,准确获得 SEI 膜的组成信息、电化学、化学、热稳定性信息,控制 SEI 膜的增长对提高产品性能至关重要。借助于高分辨的表面、原位分析手段,这一复杂的问题会逐渐认识清楚。

为了利用纳米材料的尺寸效应,同时提高其稳定性,设计表面性质稳定的纳微复合材料成为目前的研究热点。例如采用在颗粒表面包覆化学性质、电化学性质更稳定的第二相的设计思路。碳^[25]、 MgO ^[41]、 Al_2O_3 ^[42,43] 等被广泛采用。这种材料设计已在商业电池中得到应用。碳的包覆还有利于提高颗粒之间的电接触,成为 LiFePO_4 等电子电导率低的正极材料的重要改性方法之一^[44]。

6 小结与展望

储能器件中涉及到电子与离子的混合运输、储存与电荷转移、相转变、表面成膜等反应。由于动力学上的优势以及纳米结构的特点,小尺寸材料显示了新的储锂机制与反应特性,为开发新材料提供了新的思路。但热力学不稳定的缺点制约了小尺寸材料的广泛应用。设计研究动力学稳定的纳微复合材料将是未来研究开发高性能器件的热点,同时深入理解储能材料与器件中的尺寸效应同样在基础研究上具有重要的意义。目前锂二次电池的纳米电极材料研究已成为国际研究热点:欧盟 16 个实验室,在欧盟第六框架内,于 2004 年联合启动了 Alistore 计划,专门研究用于锂二次电池的纳米材料;美国克林顿政府的国家科学与技术委员会早在 1999 年即撰写了《未来十年纳米科学与技术发展趋势》,明确指出“认识到纳米材料对于发展高性能储能器件的重要性”DOE、NSF、NASA 等美国政府部门对纳米储锂材料项目均给予了持续支持。美国的阿贡、布洛克-海文、桑迪亚、劳伦斯、洛斯阿拉莫斯等国家实验室和麻省理工学院、加州大学等一流学府均开展了类似的研究工作;德国的马普协会联合 5 个著名的马普研究所,启动了以纳米储能材料和器件为主要研究内容的重大能源研究项目(EnerChem-MPI);日本的索尼、松下、东芝、三洋、日立、夏普、理光、佳能、三菱、富士、三井等二十多家跨国公司也加入了高性能锂二次电池纳米材料及技术的竞争行列。

我国在高容量纳米复合储锂材料、高性能集流体材料和纳米复合结构电极的研究工作中已取得了多项创新性成果,在世界锂二次电池用纳米材料方面占有一定优势地位,但是在锂二次电池用纳米材料的组分与结构设计、纳米结构调控、制备过程与机理及其应用过程中的电化学机理、特别是锂二次电池中的尺寸效应等方面仍然存在许多重大基础理论问题需要进行深入系统的研究,这对我国清洁高效二次电池科学与技术的发展,既是机遇,更是挑战。

参 考 文 献

[1] Murphy D W , Broodhead J , Steele B C H , Armand M. Materials for Advanced Batteries. New York : Plenum Press ,1980
 [2] NISHI Y. The Chemical Record ,2001 ,1 :406
 [3] SONY ,EP391281 ,1989 , Apr. 3
 [4] Schoonman J. Solid State Ionics ,2000 ,135 :5
 [5] Tuller H L. Solid State Ionics ,2000 ,131 :143
 [6] Nazar L F *et al.* Int. J. Inorg. Mater. ,2001 ,3 :191
 [7] Hirshes M. Mater. Sci. Eng. B ,2004 ,108 :1
 [8] Maier J. Nature Materials ,2005 ,4 :805
 [9] Aricò A S *et al.* Nature Materials ,2005 ,4 :366
 [10] Fuji Photo ,JP 66422/94 ,94. 11. 03
 [11] Idota Y , Kubota T , Matsufuji A *et al.* Science ,1997 ,276 :1395
 [12] Courtney I A , Dahn J R. J. Electrochem Soc. ,1997 ,144 :2045
 [13] Liu W F , Huang X J , Wang Z X *et al.* J. Electrochem. Soc. ,1998 ,145 :59
 [14] Li H , Huang X J , Chen L Q. Electrochem. and Solid-State Lett. ,1998 ,1 :241
 [15] Li H , Huang X J , Chen L Q *et al.* Electrochem. and Solid-State Lett. ,1999 ,2 :547
 [16] Idota Y. Eur. Pat. ,1993 ,0 567 149 A1
 [17] Denis S , Baudrin E , Touboul M *et al.* J. Electrochem. Soc. ,1997 ,144 :4099
 [18] Poizot P , Laruelle S , Grugeon S *et al.* Nature ,2000 ,407 :496
 [19] Li H , Richter G , Maier J. Adv. Mater. ,2003 ,15 :736
 [20] Badaway F , Pereira N , Cosandey F *et al.* J. Electrochem. Soc. ,2003 ,150 :A1209
 [21] Grugeon S , Laruelle S , Dupont L. Solid State Sci. ,2003 ,5 :895

[22] Balaya P , Li H , Kienle L *et al.* J. Maier , Adv. Func. Mater. ,2003 ,13 :621
 [23] Li H , Balaya P , Maier J. J. Electrochem. Soc. ,2004 ,151 :A1878
 [24] Hu J , Li H , Huang X J. Electrochem. and Solid-State Lett. ,2005 ,8 :A66
 [25] Hu J , Li H , Huang X J *et al.* Solid State Ionics ,2006 ,177 :2791
 [26] Jammik J , Maier J. Phys. Chem. Chem. Phys. ,2003 ,5 :5215
 [27] Li H , Huang X J , Chen L Q *et al.* Solid State Ionics ,2000 ,135 :181
 [28] Li H , Shi L H , Lu W *et al.* J. Electrochem. Soc. ,2001 ,148 :A915
 [29] Li H , Shi L H , Wang Q *et al.* Solid State Ionics ,2002 ,148 :247
 [30] Wu X D , Li H , Chen L Q *et al.* Solid State Ionics ,2002 ,149 :185
 [31] Wang Q , Li H , Chen L Q *et al.* Carbon ,2001 ,39 :2211
 [32] Hu J , Li H , Huang X J. Solid State Ionics ,2005 ,176 :997
 [33] Yamada A , Chung S C , Hinokuma K. J. Electrochem. Soc. ,2001 ,148 :A224
 [34] Franger S , Benoit C , Bourbon C *et al.* J. Phys. Chem. Solids ,2006 ,67 :1338
 [35] Kavan L , Gratzel M. Electrochem. and Solid-State Lett. ,2002 ,5 :A39
 [36] Singhal A , Skandan G , Amatucci G *et al.* J. Power Sources ,2004 ,129 :38
 [37] Liu N , Li H , Wang Z X *et al.* Electrochem. and Solid-State Lett. ,2006 ,9 :A328
 [38] 柳娜,中国科学院物理研究所博士学位论文,2006
 [39] Xu K. Chem. Rev. ,2004 ,104 :4303
 [40] Fong R , Sacken U V , Dahn J R. J. Electrochem. Soc. ,1990 ,137 :2009
 [41] Wang Z X , Wu C , Liu L J *et al.* J. Electrochem. Soc. ,2002 ,149 :A466
 [42] Wang Z X , Liu L J , Chen L Q *et al.* Solid State Ionics ,2002 ,148 :335
 [43] Liu L J , Chen L Q , Huang X J. J. Electrochem. Soc. ,2004 ,151 :A1344
 [44] Ravet N , Goodenough J B , Besner S *et al.* Electrochem. Soc. Meet. Abstr. ,1999 ,196 :127



· 物理新闻和动态 ·

超绝缘态

由 Argonne - Novosibirsk - Rerensburg - Bochum 4 个研究所共同协作对钛 - 氮薄膜进行实验研究后,观察到它具有与超导态相反的超绝缘态. 通常的超导态是由于超导体中的电子形成库珀对后冻结于单一量子态上,这时通过该材料的电流呈现为零电阻. 相比之下,现在研究的钛 - 氮薄膜,除了低温下具有正常的超导态外,它还可被迫地成为绝缘态. 当样品保持在一定的厚度和存在着外磁场的双重条件下,将温度逐渐地降低时,样品的电性质会发生反转,它将由零电阻材料反转为零电导材料. 换句话说,这时的钛 - 氮薄膜处于完全的超绝缘态.

(云中客 摘自 Nature ,3 April 2008)