

锂离子电池负极材料的制备及应用进展

严旭明 冯光炷 黄雪*

(仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘要 锂离子电池作为最具开发应用前景的新型储能材料,不仅具有安全、高效、对环境无污染的优点,而且具备相对质量轻、工作电压高、能量密度大、循环寿命长等一系列优势,已成为新型能源领域的研究热点。综述了锂离子电池负极材料中碳基负极材料、硅基负极材料、锡基负极材料和金属锂负极材料的合成、性质,以及在材料的结构设计、制备工艺等方面的研究进展。

关键词 锂离子电池, 负极材料, 储能材料, 比容量, 循环稳定性

Research progress of preparation and application of cathode material for lithium ion battery

Yan Xuming Feng Guangzhu Huang Xue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract As the new energy storage material with the best developing and applying prospect, lithium-ion battery not only has the advantages of safety, high efficiency and environmental friendliness, but also has the advantages of light weight, high working voltage, large energy density and long cycle life. Lithium-ion battery has become the focus in the research field of the new energy. The research progress in carbon-based cathode materials for lithium-ion batteries was reviewed. The synthesis and properties of carbon-based materials, silicon-based materials, tin-based materials and lithium metal were summarized. The recent research in the structural design and synthesis was put forward.

Key words lithium ion battery, cathode material, energy storage material, specific capacity, cyclic stability

随着社会的高速发展,能源危机和化石原料燃烧所带来的环境问题日益严峻,研发高效、可重复利用的储能材料,提高对现有可再生能源的利用率迫在眉睫。锂离子电池作为最有前途的储能材料之一,因具有循环寿命长、能量密度大、自放电率低、热稳定性好、记忆效应不明显等优势,已成为新型能源领域的研究热点^[1]。锂离子负极材料通常包括碳基负极材料、硅基负极材料、锡基负极材料、金属锂负极材料等,不同的材料基底赋予材料不同的性能特点,而相同的材料基底也会因为合成工艺、制备方式、掺杂形式的差异而使材料呈现不同的形态结构。例如锡基负极材料,已发现的形貌结构有纳米片、纳米棒、纳米线、纳米管、微球状和中空结构。研究表明,负极材料中不同的微观结构会对锂离子电池的性能造成不同的影响。笔者介绍了锂离子负极材料

的合成、性质以及现阶段该材料在结构设计、合成工艺等方面的研究进展。

1 碳基负极材料研究进展

自 Humphrey Davy 首次将石墨电极应用于碱金属的电化学分析以来,碳基负极材料已被广泛应用于电化学分析及商业电池元件中。一方面是因为碳基负极材料具有价格低廉、电化学惰性以及充放电平台较低等优势;另一方面是其在锂离子嵌入脱出过程中提供了沉积位点,降低了枝晶锂的形成^[2]。由于碳基负极材料的理论比容量较低(372mAh/g)、层间距离较窄(0.34nm),因此其在高能量密度电池领域的应用受到限制。近年来,越来越多的学者通过掺杂其他元素、添加碱金属、改善制备工艺等一系列方法来提高碳基负极材料的电化学性能。

基金项目:国家自然科学基金(A1132706);广东省普通高校创新团队项目(2016KCXTD003);广东省普通高校特色创新项目(2016KTSCX059)

作者简介:严旭明(1994-),男,硕士研究生,主要从事生物质功能材料研究。

联系人:黄雪(1982-),女,博士,副教授,主要从事生物质和功能高分子材料研究。

Billaud 等^[3]将微量的超顺磁 Fe_3O_4 纳米颗粒涂覆在石墨片上,在电极制备过程中加以低磁场,实现磁性的定向控制,使得功能化石墨片层垂直于集流体定向排列,再通过真空干燥处理得到高取向的负极材料。通过数学模型模拟锂离子的迁移过程并计算其有效扩散系数,发现锂离子扩散路径缩短了近 1/4,而 1C 高倍率充放电测试结果表明,高取向的石墨电极比非定向的石墨电极可逆比容量增加了 3 倍。Welna 等^[4]采用垂直排列的多壁碳纳米管(VA-MWNTs)作为活性电极材料,在电流密度为 57mA/g 的充放电条件下,电极材料的可逆比容量达到 782mAh/g。Cui 等^[5]通过喷雾沉积法用硫酸锂(Li_2SO_4)预处理石墨负极,引入含硫化合物形成更多的导电固体电解质界面膜(SEI),使得锂离子能更有效地嵌入脱出,在 0.2C 条件下循环充放电 60 次后,用 Li_2SO_4 处理的石墨电极可逆比容量超过 253mAh/g。

引入其他元素是提高碳基负极材料能量密度的另一种有效方法。Dong 等^[6]以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为原料,通过气相沉积法设计了一种新型的管状多分支氮掺杂石墨泡沫,并探讨其相关储能机理。结果表明:多分支氮掺杂石墨泡沫具有独特的曲面效应和均相氮掺杂效应,石墨层间距较大;在管状分支部分发现更多结构缺陷,有利于锂离子的传输及储存。管状多分支氮掺杂石墨泡沫在 0.42C 条件下经过 60 次循环,仍然保持高达 1049mAh/g 的可逆比容量,第一、第二周期的库伦效率分别为 92.1%和 99.4%。Zhang 等^[7]研究了优化金属有机框架衍生碳纳米管杂化材料(MOF-CNT)混合结构对开发高性能储能系统的影响,制备出一种覆盖 ZnO 的氮掺杂碳纳米管。在电流密度为 100mA/g 条件下,所制材料表现出 850mAh/g 的高可逆比容量以及优异的循环稳定性。

2 硅基负极材料研究进展

随着便携式电子产品和电动汽车行业的高速发展,市场对锂离子电池在价格成本、能量密度、功率密度以及循环寿命方面提出了更高的要求,硅基负极材料由于具有极高的理论容量(4200mAh/g)和适宜的工作电压,被认为是最有前途的新型锂离子电池负极材料之一。然而,硅基负极材料在锂化/脱锂过程中剧烈的体积变化造成电极的破碎粉化,产生过厚的 SEI 膜,导致循环稳定性较差,这个问题成为阻碍硅基负极材料实际应用的关键因素^[8]。近

年来,越来越多的学者致力于通过碳包埋、合金复合、多孔结构设计等一系列方法对硅基负极材料循环稳定性进行改善^[9-18]。

Chan 等^[10]采用气-液-固法(VLS)工艺在不锈钢基材上自由生长出硅晶须,制备出硅纳米线,并将其作为高性能锂电池的电极材料。纳米线结构能够有效地防止在嵌锂/脱锂过程中电极材料的破碎,而且一维纳米线的导电通路能保证电荷的高效传输。结果表明,硅纳米线电极材料在 0.05C 条件下第一次充电容量达到 4277mAh/g,库伦效率达到 90%,在随后的循环中,充电和放电容量几乎保持恒定。

Liu 等^[11]采用 SiO_2 作为牺牲层保护纳米硅颗粒(SiNPs),再经聚多巴胺涂布碳化及氢氟酸处理,制备出具有蛋黄壳结构的 Si/C 复合电极材料。蛋黄壳结构将 SiNPs 完全密封在薄碳壳内,从而保护 SiNPs 在嵌锂/脱锂过程中自由膨胀。结果表明:Si/C 复合电极材料具有良好的循环寿命,经过 1000 次循环后,容量保持率为 74%,库伦效率高达 99.84%;在 0.1C 条件下复合电极材料的可逆比容量达 2800mAh/g 左右。Yoo 等^[15]将静电纺丝工艺与镁还原反应相结合合成多孔硅纳米线,并覆盖多层碳涂层制备出 Si@C 复合负极材料,该负极材料初始比容量达到 3600mAh/g,经过 50 次充放电循环后,可逆比容量约为 1500mAh/g。Li 等^[16]利用电化学腐蚀方法合成了大尺寸(420mm)介孔硅海绵,并探究其相关储能机理。研究发现,介孔硅海绵可以容纳完全锂化时体积膨胀的粒子,在充放电循环 1000 次之后材料形貌变化不大,其可逆比容量约为 750mAh/g。

此外,制备具有缓解硅基体积膨胀的新型粘合剂也是改善硅基负极材料循环性能的有效途径。Choi 等^[18]在常规的聚丙烯酸粘合剂中加入质量分数 5%的环-滑动聚轮烷,制备出具有超高可拉伸性和弹性的“分子滑轮组”粘合剂,从而极大地改善了 Si 微粒的循环稳定性。结果表明,在电流密度为 100mA/g 条件下,粘合剂可逆比容量为 2971mAh/g,第一次库伦效率达到 91.22%,具备优良的循环稳定性(经过 370 次循环后,容量保持率达 85%)。Liu 等^[19]合成了一种富含羧基的聚苄类粘结剂,用于制备纳米硅负极材料。结果表明,在电流密度 420mA/g 条件下,纳米硅负极材料经过 100 次循环后,可逆比容量仍高达 2806mAh/g,容量保持率为 85.2%,表现出良好的循环稳定性。

3 锡基负极材料研究进展

锡基负极材料由于具有成本低廉、理论比容量高(994mAh/g)、能量密度高以及低嵌锂电位等优点而备受关注,被认为是目前最有潜力替代石墨电极的新一代负极材料之一。但是,在锂充放电循环期间,锡基负极材料会发生巨大的体积变化而引起材料粉化,导致电极的循环效率较差^[20]。为了解决这个问题,各国学者致力于开发锡基复合材料和研究金属间化合物结构与性能的关系。

Huang 等^[21]以羟基氧化锡[$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$]/ CaCO_3 为前驱体、乙炔为碳源,采用化学气相沉积法制备了分层 Sn/C 复合材料。结果表明:Sn 纳米粒子被封装在空隙丰富的坚固空心碳立方体中,减轻了 Sn 在嵌锂/脱锂中造成的裂纹和粉化,并具备良好的循环性能;在电流密度 3000mA/g 条件下,复合材料经 1000 次循环后可逆比容量仍保持 537mAh/g 且没有明显的衰减。Fan 等^[22]采用水热法合成了 SnO_2 /石墨烯气凝胶复合材料。结果表明:在电流密度 100mA/g 条件下,经过 100 次循环后复合材料可逆比容量仍保持 662mAh/g;在电流密度 500mA/g 条件下,循环 723 次后复合材料可逆比容量仍保持 619.7mAh/g。An 等^[23]采用多巴胺包埋聚合和退火重复处理制备出 Sn/C 中空球形纳米复合材料,复合材料的可逆容量达 831mAh/g,在电流密度为 10A/g 条件下,复合材料的可逆比容量仍保持在 325mAh/g。

Luo 等^[24]以锐钛矿相 TiO_2 为原料,天然纤维素物质作为结构模板,通过溶剂热法沉积氧化铜锡制备出含分层结构的纳米管锐钛矿-氧化钛/氧化铜锡复合材料。结果表明,在 1C 条件下循环 120 次后,复合材料的初始容量为 1773.4mAh/g、可逆比容量为 298.6mAh/g。Wang 等^[25]通过激光诱导热解处理,设计和制备出具有氮掺杂的 SnO_2 纳米颗粒,并考察其电化学性能。结果表明:在电流密度 1.4A/g 条件下,循环 500 次后氮掺杂 SnO_2 纳米颗粒的可逆比容量仍保持在 1192mAh/g;在电流密度 10A/g 条件下可逆比容量仍高达 522mAh/g。

4 金属锂负极材料研究进展

20 世纪 70 年代由 Stanley Whittingham 和 Exxon 研制的锂离子二次电池便是采用金属锂作为电池负极,由于金属锂在充放电期间倾向于以树枝状形式沉积,形成枝晶锂,造成电池容量不可逆的损

失以及内部短路的隐患,因此 20 世纪 80 年代被嵌入式锂电池所取代^[26]。但金属锂负极材料具有高理论容量(3860mAh/g 或 2061mAh/cm³)和较低的电化学电位(相对于标准氢电极为 -3.04V),是理想的锂离子电池负极材料。近来,越来越多的学者致力于研究锂金属沉积特性,以便开发出更好的金属锂负极材料。

如今商用锂离子电池使用的主流电解质为有机碳酸盐,但在金属锂电池中有机碳酸盐与金属锂生成的 SEI 膜较脆,易在循环充放电时出现破碎。Zhang 等^[27]将碳酸亚丙酯和六氟磷酸铯(CsPF_6)作为添加剂制备新型离子液体电解质,研究了金属锂负极沉积薄膜表面和横截面形貌的变化。结果表明:在金属锂沉积过程中, Cs^+ 将吸附在锂表面而不被还原;若发生不均匀的锂沉积,突起处的界面上反应活性点多,在尖端附近将吸引更多的 Cs^+ 形成静电屏蔽,排斥进入的锂离子,从而抑制了枝晶锂的形成。

此外,制备稳定的 SEI 层也是抑制枝晶锂形成的有效方法。Zhang 等^[28]通过异位氮化方法在锂箔上涂覆多晶氮化锂(Li_3N)薄膜,并对 Li_3N 修饰的锂电极的电化学性能进行了研究。研究发现,锂表面的 Li_3N 薄膜可有效防止锂与电解质之间的接触,减少副反应,从而有效抑制树枝状锂的形成。Kozen 等^[29]采用原子层沉积法在锂金属表面直接形成 Al_2O_3 保护层,保护锂表面免受硫和电解质的腐蚀,从而改善电池的循环稳定性。Zhu 等^[30]通过旋涂和酸处理工艺在金属锂负极表面制备出具有纳米孔隙的聚二甲基硅氧烷保护层,探究改性电极的电化学性能。结果发现,聚二甲基硅氧烷保护层具有良好的化学惰性和机械性能,可抑制枝晶锂的形成,在电流密度为 0.5mA/cm³ 条件下循环 200 次,电极库仑效率仍稳定在 95% 左右。

5 结语与展望

近年来国内外在锂离子电池负极材料的研究方面取得了显著的成就。随着便携式电子产品和电动汽车行业的高速发展,锂离子电池负极材料的研究将朝着价格低廉、高能量密度、高功率密度、高充放电效率以及良好的循环寿命方向发展。其中,碳基负极材料在掺杂元素及负载金属的研究开发方面,硅基负极材料和锡基负极材料在循环稳定性的改善方面都取得了较大的进展,尤其是金属锂负极材料,随着其安全问题得到有效解决,金属锂负极材料有

望再次作为电池负极进入市场。但在提高负极材料比容量的同时保持良好的循环稳定性(或改善材料的循环稳定性使其保持较高的比容量)仍是亟需解决的难题。

参考文献

- [1] Xi W, Weng Q, Yang Y, et al. Cheminform abstract: hybrid two-dimensional materials in rechargeable battery applications and their microscopic mechanisms[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(15): 4042-4073.
- [2] Mccreery R L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry[J]. Chemical Reviews, 2008, 39(41): 2646-2687.
- [3] Billaud J, Bouville F, Magrini T, et al. Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries[J]. Nature Energy, 2016, 1(8): 16097-16102.
- [4] Welna D T, Qu L, Taylor B E, et al. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(3): 1455-1460.
- [5] Cui X, Tang F, Li C, et al. Pretreatment of graphite anodes with lithium sulfate to improve the cycle performance of lithium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2017, 5(4): 549-556.
- [6] Dong J, Xue Y, Zhang C, et al. Improved Li⁺ storage through homogeneous N-doping within highly branched tubular graphitic foam[J]. Advanced Materials, 2017, 29(6): 1-8.
- [7] Zhang H, Wang Y, Zhao W, et al. MOF-derived ZnO nanoparticles covered by N-doped carbon layers and hybridized on carbon nanotubes for lithium-ion battery anodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(43): 37813-37822.
- [8] Zuo X, Zhu J, Müller-Buschbaum P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes; a chronicle perspective review[J]. Nano Energy, 2017, 31: 113-143.
- [9] Higgins T M, Park S H, King P J, et al. A commercial conducting polymer as both binder and conductive additive for silicon nanoparticle-based lithium-ion battery negative electrodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3702-3713.
- [10] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(1): 187-191.
- [11] Liu N, Wu H, McDowell M T, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [12] Bogart T D, Oka D, Lu X, et al. Lithium ion battery performance of silicon nanowires with carbon skin[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 915-922.
- [13] Gan L, Guo H, Wang Z, et al. A facile synthesis of graphite/silicon/graphene spherical composite anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 104(8): 117-123.
- [14] Chen Y, Hu Y, Shen Z, et al. Sandwich structure of graphene-protected silicon/carbon nanofibers for lithium-ion battery anodes[J]. Electrochimica Acta, 2016, 210: 53-60.
- [15] Yoo J K, Kim J, Lee H, et al. Porous silicon nanowires for lithium rechargeable batteries[J]. Nanotechnology, 2013, 24(42): 424008-424014.
- [16] Li X, Gu M, Hu S, et al. Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Nature Communications, 2014, 5(5): 1-7.
- [17] Ge M, Lu Y, Ercius P, et al. Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon[J]. Nano Letters, 2014, 14(1): 261-268.
- [18] Choi S, Kwon T W, Coskun A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. Science, 2017, 357(6348): 279-283.
- [19] Liu D, Zhao Y, Tan R, et al. Novel conductive binder for high-performance silicon anodes in lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 36: 206-212.
- [20] Deng D, Min G K, Lee J Y, et al. Green energy storage materials: nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(8): 818-837.
- [21] Huang X, Cui S, Chang J, et al. A hierarchical tin/carbon composite as an anode for lithium-ion batteries with a long cycle life[J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(5): 1490-1493.
- [22] Fan L, Li X, Cui Y, et al. Tin oxide/graphene aerogel nanocomposites building superior rate capability for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176(11): 610-619.
- [23] An W, Fu J, Mei S, et al. Dual carbon layers hybridized mesoporous tin hollow spheres for fast-rechargeable and high-stable lithium-ion battery anode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27): 14422-14429.
- [24] Luo Y, Zhang Y, Huang J. A hierarchically structured anatase-titanium/indium-tin-oxide nanocomposite as an anodic material for lithium-ion batteries[J]. Crystengcomm, 2017, 19(46): 6972-6978.
- [25] Wang L P, Leconte Y, Feng Z, et al. Novel preparation of N-doped SnO₂ nanoparticles via laser-assisted pyrolysis: demonstration of exceptional lithium storage properties[J]. Advanced Materials, 2017, 29(6): 1603286-1603297.
- [26] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(3): 194-206.
- [27] Zhang Y, Qian J, Xu W, et al. Dendrite-free lithium deposition with self-aligned nanorod structure[J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 6889-6896.
- [28] Zhang Y J, Wang W, Tang H, et al. An exsitu nitridation route to synthesize Li₃N-modified Li anodes for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 277: 304-311.
- [29] Kozen A C, Lin C F, Pearce A J, et al. Next-generation lithium metal anode engineering via atomic layer deposition[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 5884-5892.
- [30] Zhu B, Jin Y, Hu X, et al. Poly(dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal battery anodes[J]. Advanced Materials, 2017, 29(2): 1603755-1603760.

收稿日期: 2018-03-07

修稿日期: 2019-03-10