

锂离子电池核壳结构负极材料的进展

王 静^{1,2}, 赵海雷^{1,3}, 何见超¹, 王春梅^{1,2}

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 河北理工大学材料学院, 河北 唐山 063009;
3. 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 从结构类型(球形、纳米管、蜂窝状等)、制备方法(高能球磨法、水热法等)及壳材料(碳、金属等)等方面综述了锂离子电池负极核壳结构材料的研究进展。

关键词: 核壳结构; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2010)05-0289-04

Progress in core/shell structure anode materials for Li-ion battery

WANG Jing^{1,2}, ZHAO Hai-lei^{1,3}, HE Jian-chao¹, WANG Chun-mei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. College of Material Science, Hebei Polytechnic University, Tangshan, Hebei 063009, China;
3. Beijing Key Laboratory of New Energy Materials and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Research progress in the core/shell structure anode materials for Li-ion battery was summarized from the aspects of the structure types (spheres, nanotube and honeycomb), the preparation methods (high energy mechanical ball-milling and hydrothermal method) and shell materials(carbon and metal).

Key words: core/shell structure; anode material; electrochemical performance

当前,商用锂离子电池使用的负极材料集中在炭材料。比容量低、易发生有机溶剂共嵌入等缺点^[1-2],影响了炭材料在高比能、高功率型电池中的应用。

对于负极材料的研究包括两个方面:①对现有石墨负极材料进行改进;②研究开发新体系的负极材料,包括高储锂能力的合金体系及纳米金属氧化物。金属或金属氧化物负极材料在充放电过程中的体积变化较大,循环稳定性较低,同时,一些氧化物可能与电解液反应,影响充放电效率^[2-3]。可对金属或金属氧化物颗粒进行包覆,制备核壳负极材料。包覆层可缓冲体积变化,减小应力,提高电极的循环稳定性,减少活性物质与电解液的接触,提高电极的首次库仑效率。包覆还有阻止纳米颗粒团聚、提高电极导电性等作用^[4]。

本文作者就近年来国内外针对核壳结构负极材料的研

究成果进行了综述,并对制备方法进行了介绍。

1 几种常见核壳材料的结构

1.1 球形核壳结构

1.1.1 实心球核壳结构

核心材料以实心球存在,在外层包覆其他材料。包覆层使核心材料的首次库仑效率和循环稳定性明显提高。外壳可提供良好的电子和离子传导性,并阻止核心材料与电解液直接接触,减缓钝化膜的形成,提高首次库仑效率^[5],同时缓冲核心材料在充放电过程中的体积变化、防止纳米颗粒的团聚,提高材料结构的稳定性。X. H. Huang等^[6]先通过乳液聚合作用合成核壳材料TiO₂/聚丙烯腈(PAN),再在800℃下煅烧后,形成TiO₂/C核壳材料。与未包覆碳的TiO₂相

作者简介:

王 静(1972—),女,河北人,北京科技大学材料学院博士生,研究方向:电池材料;

赵海雷(1966—),女,山东人,北京科技大学材料学院教授,博士生导师,研究方向:电化学、材料学,本文联系人;

何见超(1981—),女,四川人,北京科技大学材料学院博士生,研究方向:电池材料;

王春梅(1973—),女,河北人,北京科技大学材料学院博士生,研究方向:电池材料。

基金项目:广东省产学研项目(2009A090100020),教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0072)

比,产物的循环稳定性较好, Li^+ 扩散系数较高,主要是因为碳壳良好的导电性能及碳壳对纳米 TiO_2 颗粒团聚的阻止作用。

1.1.2 空心球核壳结构

由包覆层形成空心球,核心材料嵌入空心球中。在这种结构中,使用的壳材料一般为碳材料,如 CoO /石墨化碳空心球(GHCS)核壳材料^[7]。碳壳可改善材料的导电性,空心球内部的空间可缓冲活性物质在脱嵌锂过程中引起的体积变化,提高电极材料的结构稳定性。

以球形 SiO_2 为模板合成 SnO 空心球,再将碳源覆盖在 SnO 上,碳化、碳热还原,得到纳米 Sn 球分布于碳空心球中的锡碳核壳(TNHC)材料。空心球壳内部的空间可缓冲 Sn 在嵌锂时的体积膨胀,保持活性物质结构的稳定。该材料的比容量较高、循环稳定性较好,以 0.2 C 在 $0.005\sim 3.000\text{ V}$ 充放电,第 100 次循环的比容量高于 500 mAh/g ^[8]。

1.2 纳米管核壳结构

纳米管结构以多壁碳纳米管(MWCNT)为基体,管内嵌入高度分散的纳米尺寸核心材料,可控制脱嵌锂过程中体积的剧烈变化。

以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 MWCNT 为原料,将水热法合成的 Co_3O_4 填充到 MWCNT 中,可制得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ 材料。该材料的 0.1 C 首次放电比容量为 $1\ 250\text{ mAh/g}$,首次不可逆比容量为 410 mAh/g ,第 100 次循环的充电比容量约为 560 mAh/g ,电化学性能优于纯 Co_3O_4 和 MWCNT^[9]。以 2-巯基乙醇为催化剂,用一步湿化学法合成,通过控制制备条件,如溶液的 pH 值、水解时间等,可制备核壳厚度可控的 $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ 材料。 $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ 材料具有很高的容量及较好的循环稳定性,以 0.1 C 在 $0.1\sim 3.0\text{ V}$ 充放电,第 20 次循环的充电比容量可达 404 mAh/g ^[10]。

1.3 蜂窝状核壳结构

蜂窝结构是将材料中某成分溶解后形成一定的空洞,由这些空洞提供核心材料膨胀时所需的空间,在宏观上缓解了材料的体积变化,从而提高循环性能。材料整体类似蜂窝状,微观结构依然为不规则的核心材料包裹于外壳材料之中,如碳包覆锡(Sn/C)材料。煅烧聚乙烯醇(PVA)、 SnO_2 和 MgO 混合物,得到 C-Sn-MgO 复合物(MgO 可阻止 Sn 颗粒在制备温度下的团聚),再用化学方法将 MgO 溶蚀掉,可制得 Sn/C 材料。在碳壳中留下的空洞,可缓解 Sn 在充放电过程中的体积变化,以 50 mA/g 在 $0\sim 2.0\text{ V}$ 充放电,第 10 次循环的充电比容量为 500 mAh/g ^[11]。

2 核壳结构材料的制备方法

核壳结构材料常用的制备方法主要有高能球磨法、水热法、化学气相沉积法和喷雾干燥法等。

2.1 高能球磨法

2.1.1 高能球磨法

X. Yuan 等^[12]以无定形 SiO 和碳干凝胶(CX)为原料,通过高能球磨将 SiO 嵌入到 CX 连续的多孔结构中制备 CX-

SiO 材料。 SiO 的加入,可提高 CX 的可逆容量,但也会降低材料的循环稳定性。

2.1.2 高能球磨法与其他方法相结合

首先用高能球磨法合成核心材料,再由其他方法(如化学法^[13])形成包覆层制备核壳材料,包覆层与核心材料构成有效的传导网络,并缓冲合金的体积膨胀,提高材料的循环稳定性及库仑效率,尽量保留核材料的容量^[14]。Y. Zheng 等^[15]以 SiO 、 Al 和石墨为原料,高能球磨后得到 $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ -石墨复合物,酸洗去除 Al_2O_3 后得到有纳米孔(NP)的纯 Si -石墨复合物。将(NP-Si)-石墨加入到聚氯乙烯(PVC)溶液中,溶剂脱水得到固体混合物,以 $\text{Ar}/4\%\text{H}_2$ 为保护气体,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧,得到产物 NP-Si-石墨/C(C 为包覆层)。 Li^+ 嵌入时,硅的纳米孔可承受体积的部分膨胀,使材料的循环性能提高,以 0.2 mA/cm^2 在 $0.01\sim 1.40\text{ V}$ 循环 120 次,几乎没有容量衰减,可逆比容量约为 700 mAh/g 。

也可用机械球磨的方法将原料均化,再用化学方法生成核壳结构材料。使用球磨和糠基醇的聚合,合成 $\text{Si-SiO}_x/\text{C}$ 核壳材料,以 1 mA/cm^2 在 $0.01\sim 1.50\text{ V}$ 循环的可逆比容量约为 700 mAh/g ,循环性能较好^[16]。由于 SiO_2 对硅有很强的粘附能力,在充放电过程中可将纳米硅颗粒固定,从而提高电极材料在充放电过程中的结构稳定性。C. Doh 等^[17]采用碳酸丙烯和丙酮作为浆体配合剂,与等量的 SiO 和石墨置于球磨罐中,高能球磨(氩气保护)得到混合物浆体,热处理后得到 SiO/C 核壳结构材料。相对于未热处理的材料,热处理后的材料容量有所降低但循环性能得到了提高,得益于在首次循环过程中产生的很少量 Li_2O 作为缓冲成分修饰碳颗粒/碳层,起到了加固结构的作用^[18]。用不同形式的碳通过该方法制备的核壳材料,均表现出优异的电化学性能。将硬碳(HC)和煤焦油沥青球磨混合后煅烧,可得到以硬碳为核心、软碳为包覆层的 HC/C 核壳材料^[19]。相对于单纯的 HC 来说,HC/C 材料的首次不可逆容量明显降低,主要是由于软碳包覆层阻止了空气和水的渗入,从而提高了首次库仑效率。以不同的碳源(PVA、PVC 等)与天然石墨机械球磨混合,煅烧后可合成无定形碳包覆石墨核壳材料^[20]。碳层厚度和热处理温度,对材料电化学性能的影响较大。

2.2 水热法

可通过水热法直接制备核壳材料^[21],也可用水热法得到前驱体,再通过高温碳化制备^[22]。水热法制备的产物容量较高,循环性能较好,碳层不仅提高了材料的导电性,还阻止了纳米核心材料的团聚,提高了材料的稳定性^[23]。

以葡萄糖为碳源,在 SnSb 合金表面包覆无定形碳层,可制备 SnSb/C 材料^[24]。该材料与 SnSb 相比,循环稳定性明显提高,外层的碳拥有大量微孔松散结构,可缓冲合金负极在充放电过程中的体积膨胀, SnSb/C 材料以 50 mA/g 在 $0\sim 1.5\text{ V}$ 循环,第 20 次循环的可逆比容量约为 500 mAh/g ,大电流充放电对循环性能的影响较小,可用于高能量密度锂离子电池。Z. Wang 等^[25]用水热法制备了碳包覆的 MoS_2/C 核壳材料。 MoS_2 以 2D 纳米层状晶体存在,碳以无定形的形

式包覆在核心材料 MoS_2 外。 MoS_2/C 材料以 100 mA/g 在 $0.01 \sim 3.00 \text{ V}$ 充放电,首次可逆比容量可达 $1\ 065 \text{ mAh/g}$,第 120 次循环的可逆比容量仍有 $1\ 011 \text{ mAh/g}$ 。无定形碳稳定了电极的结构,并保持了活性物质的电传导。

2.3 其他制备方法

核壳材料还可用化学气相沉积法^[26]、喷雾干燥法^[27]制备,这些方法合成的材料颗粒结构好、比容量高、循环性能稳定,但所需设备昂贵。有研究者用液相化学法^[28]制备核壳结构材料,产物的比容量高、循环性能稳定,且所需设备费用低,但工艺复杂,影响因素较多,过程不易控制。以碳作为包覆材料时,碳源多为有机高分子材料,可采用高温裂解法制备核壳材料^[29],且方法简单易行。也可用反相乳液聚合^[30]制备核壳材料,但工艺较为复杂。

3 核壳结构的包覆层材料

包覆层材料的选择,一般从包覆层的作用机理来考虑,主要因素有^[31-32]:①提高电极材料的导电性;②阻止纳米活性物质团聚;③包覆层可减缓活性物质与电解液的反应,降低电极的首次不可逆容量;④对脱嵌锂过程中体积变化较大的核心材料,包覆材料还要具备缓冲应力的作用;⑤对于脱嵌锂过程中体积变化不大的核心材料,包覆层可以是提高比容量的活性物质层。对于储锂金属或金属氧化物材料,包覆材料多采用碳材料;对于碳负极材料,包覆层可能是金属,也可能是不同形态的碳材料。

3.1 碳为包覆层

Y. Park 等^[33]发现,天然石墨(NG)覆盖碳层后,BET 比表面积减小、不可逆容量降低、库仑效率提高;同时,NG/C 的热稳定性提高,高温阶段碳覆盖层可减少锂的挥发并阻止电解液与 NG 的反应。利用硅烷化作用制备 Si-间苯二酚甲醛(RF)凝胶,高温使 RF 凝胶碳化,可得到 Si/C 纳米核壳结构负极材料。与纯 Si 相比,该材料具有更好的循环性能^[29]。

在氩气气氛下煅烧 PVA 和 CuSn 合金的混合物,可制得 CuSn/C 核壳材料。碳包覆层可进一步稳定合金化/脱合金化的结构,因此,CuSn/C 材料具有优良的循环性能^[34]。

3.2 金属为包覆层

金属具有较好的导电性能和优异的延展性能,因此常被用作包覆材料。以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料、水合肼为还原剂,可以制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 核壳材料^[35]。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 材料的电化学性能明显优于 Cu_2O 材料,容量较高且极化较弱。Cu 壳的作用有:使更多的 Cu_2O 参与嵌脱锂的反应,增加电极的导电能力,减少循环过程中 Li_2O 的分解,稳定电极结构。

C. C. Chang^[36]将 SbCl_3 溶解于含有 30% (体积比) HCl 的异丙醇溶液中,加入中间相石墨粉(MGP)混合 24 h,磁力搅拌并升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,将溶剂蒸发后,所得固体在氩气气氛下热解,得到锑(Sb)包覆碳(MGP/Sb)材料。随着 Sb 含量的增加,MGP/Sb 材料的首次不可逆容量与循环稳定性降低。

4 结论

核壳结构负极材料具有较高的容量和较好的循环寿命,

是改善负极材料电化学性能的有效手段之一。

表面包覆的壳材料可限制纳米核材料在循环过程中的剧烈团聚,保持核材料在循环过程中的纳米效应。壳材料还可缓冲核心材料在嵌脱锂过程中的体积变化,提高电极的循环稳定性。具有优良导电性的壳材料还可减轻电极极化,提高电极的倍率性能。

参考文献:

- [1] Veluchamy A, Doh C, Kim D. Improvement of cycle behaviour of SiO/C anode composite by thermochemically generated Li_4SiO_4 inert phase for lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(2): 574-577.
- [2] WANG Xiao-dong(王小东), LI Xue-peng(李雪鹏), SUN Zan-bo(孙占波), *et al.* 锂离子电池合金负极材料的研究进展[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2007, 37(2): 161-163.
- [3] Li Y N, Zhang P, Guo Z, *et al.* Nickel-cobalt oxides/carbon nanoflakes as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Mater Res Bull*, 2009, 44(1): 140-145.
- [4] Li M, Qu M, He X, *et al.* Electrochemical properties of Li_2ZrO_3 -coated silicon/graphite/carbon composite as anode material for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(2): 546-551.
- [5] Fu L J, Liu H, Zhang H P, *et al.* Novel TiO_2/C nanocomposites for anode materials of lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 219-222.
- [6] Huang X H, Tu J P, Zhang, C Q, *et al.* Spherical NiO-C composite for anode material of lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(12): 4 177-4 181.
- [7] Li F, Zou Q, Xia Y. CoO-loaded graphitizable carbon hollow spheres as anode materials for lithium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(2): 546-552.
- [8] Zhang W, Hu J, Guo Y, *et al.* Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater(Weinheim, Ger)* 2008, 20: 1 160-1 165.
- [9] Wang G, Shen X, Yao J. Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cobalt oxide core-shell one-dimensional nanocomposite and application as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(3): 546-549.
- [10] Wang Z, Chen G, Xia D. Coating of multi-walled carbon nanotube with SnO_2 films of controlled thickness and its application for Li-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2008, 184(2): 432-436.
- [11] Morishita T, Hirabayashi T, Okuni T, *et al.* Preparation of carbon-coated Sn powders and their loading onto graphite flakes for lithium ion secondary battery[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 638-644.
- [12] Yuan X, Chao Y, Ma Z, *et al.* Preparation and characterization of carbon xerogel(CX) and CX-SiO composite as anode material for lithium-ion battery[J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(10): 2 591-2 595.

- [13] Li Y, Tu J P, Huang X H, *et al.* Nanoscale SnS with and without carbon-coatings as an anode material for lithium ion batteries[J] . *Electrochim Acta*, 2006, 52(3): 1 383—1 389.
- [14] Cheng X, Shi P. Electroless Cu-plated Ni₃Sn₄ alloy used as anode material for lithium ion battery[J] . *J Alloys Compd*, 2005, 391(1—2): 241—244.
- [15] Zheng Y, Yang, J, Wang J, *et al.* Nano-porous Si/C composites for anode material of lithium-ion batteries[J] . *Electrochim Acta*, 2007, 52(19): 5 863—5 867.
- [16] Moritaz T, Takami N. Nano Si cluster-SiO_x-C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries [J] . *J Electrochem Soc*, 2006, 153(2): A425—A430.
- [17] Doh C, Shin H, Kim D, *et al.* Improved anode performance of thermally treated SiO/C composite with an organic solution mixture [J] . *Electrochem Commun*, 2008, 10(2): 233—237.
- [18] Doh C, Park C. , Shin H. , *et al.* A new SiO/C anode composition for lithium-ion battery[J] . *J Power Sources*, 2008, 179(1): 367—370.
- [19] Leea J, Lee H, Oh S, *et al.* Effect of carbon coating on electrochemical performance of hard carbons as anode materials for lithium-ion batteries[J] . *J Power Sources*, 2007, 166(1): 250—254.
- [20] Nozakia H, Nagaokab K, Hoshi K, *et al.* Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: carbon coating conditions and precursors[J] . *J Power Sources*, 2009, 194(1): 486—493.
- [21] Liu H, Wang G, Wang J, *et al.* Magnetite/carbon core-shell nanorods as anode materials for lithium-ion batteries[J] . *Electrochem Commun*, 2008, 10(12): 1 879—1 882.
- [22] Guo B, Shu J, Wang Z, *et al.* Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries[J] . *Electrochem Commun*, 2008, 10(12): 1 876—1 878.
- [23] Kim H S, Chung Y H, Kang S H, *et al.* Electrochemical behavior of carbon-coated SnS₂ for use as the anode in lithium-ion batteries [J] . *Electrochim Acta*, 2009, 54(13): 3 606—3 610.
- [24] Li H, Ma L, Chen W, *et al.* Synthesis of MoS₂/C nanocomposites by hydrothermal route used as Li-ion intercalation electrode materials[J] . *Mater Lett*, 2009, 63(15): 1 363—1 365.
- [25] Wang Z, Tian W, Liu X, *et al.* Synthesis and electrochemical performances of amorphous carbon-coated Sn-Sb particles as anode material for lithium-ion batteries[J] . *J Solid State Chem*, 2007, 180(12): 3 360—3 365.
- [26] Arie A A, Song J O, Lee J K. Structural and electrochemical properties of fullerene-coated silicon thin film as anode materials for lithium secondary batteries[J] . *Mater Chem Phys*, 2009, 113(1): 249—254.
- [27] Chen L, Xie X, Wang B, *et al.* Spherical nanostructured Si/C composite prepared by spray drying technique for lithium ion batteries anode[J] . *Materials Science and Engineering B*, 2006, 131(1—3): 186—190.
- [28] Fub L J, Gao J, Zhang T, *et al.* Effect of Cu₂O coating on graphite as anode material of lithium ion battery in PC-based electrolyte [J] . *J Power Sources*, 2007, 171(2): 904—907.
- [29] Lee J, Kim W, Kim J, *et al.* Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries[J] . *J Power Sources*, 2008, 176(1): 353—358.
- [30] Wang K, He X, Wang L, *et al.* Si/Cu core in carbon shell composite as anode material in lithium-ion batteries[J] . *Solid State Ionics*, 2007, 178(1—2): 115—118.
- [31] Jo Y N, Kim Y, Kim J S *et al.* Si-graphite composites as anode materials for lithium secondary batteries[J] . *J Power Sources*, 2010, 195(18): 6 031—6 036
- [32] Liu B, Guo Z P, Du G D *et al.* In situ synthesis of ultra-fine, porous, tin oxide-carbon nanocomposites via a molten salt method for lithium-ion batteries[J] . *J Power Sources*, 2010, 195(18): 5 382—5 386.
- [33] Park Y, Bang H J, Oh S M, *et al.* Effect of carbon coating on thermal stability of natural graphite spheres used as anode materials in lithium-ion batteries[J] . *J Power Sources*, 2009, 190(2): 553—557.
- [34] Liu S, Li Q, Chen Y, *et al.* Carbon-coated copper-tin alloy anode material for lithium ion batteries[J] . *J Alloys Compd*, 2009, 478(1—2): 694—698.
- [35] Xiang J Y, Tu J P, Yuan Y F, *et al.* Improved electrochemical performances of core-shell Cu₂O/Cu composite prepared by a simple one-step method[J] . *Electrochem Commun*, 2009, 11(2): 262—265.
- [36] Chang C C. Sb-coated mesophase graphite powder as anode material for lithium-ion batteries[J] . *J Power Sources*, 2008, 175(2): 874—880.

收稿日期: 2010—03—24

本刊温馨提示

为适应我国信息化建设, 扩大作者知识信息交流渠道, 本刊已被万方数据、《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 系列数据库等收录, 其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意文章被收录, 请在来稿时向本刊声明, 本刊将做适当处理。