

第六章 纳米材料在锂离子电池负极中的应用

锂离子电池能否成功应用，关键在于能可逆地嵌入脱嵌锂离子的负极材料的制备。其中，负极材料是锂离子电池的主要组成部分，负极材料性能的好坏直接影响到锂离子电池的性能。

1970 年，埃克森的 M.S.Whittingham 采用硫化钛作为正极材料，金属锂作为负极材料，制成首个锂电池。锂电池的正极材料是二氧化锰或亚硫酸氯，负极是锂。电池组装完成后电池即有电压，不需充电。锂离子电池也正是在锂电池的基础上发展而来，这种最初的锂电池也可以充电，但循环性能不好，在充放电循环过程中容易形成锂结晶，造成电池内部短路，所以一般情况下是禁止充电的。1982 年伊利诺伊理工大学(the Illinois Institute of Technology)的 R.R.Agarwal 和 J.R.Selman 发现锂离子具有嵌入石墨的特性，此过程是快速的，并且可逆。与此同时，采用金属锂制成的锂电池，其安全隐患备受关注，因此人们尝试利用锂离子嵌入石墨的特性制作充电电池。首个可用的锂离子石墨电极由贝尔实验室试制成功。1992 年日本索尼公司发明的商业化锂离子电池。也正是以碳材料为负极，以含锂的化合物作正极。在充放电过程中，没有金属锂存在，只有锂离子，这就是锂离子电池。随后，锂离子电池革新了消费电子产品的面貌，是便携电子器件的主要电源。具体的负极材料分类如图

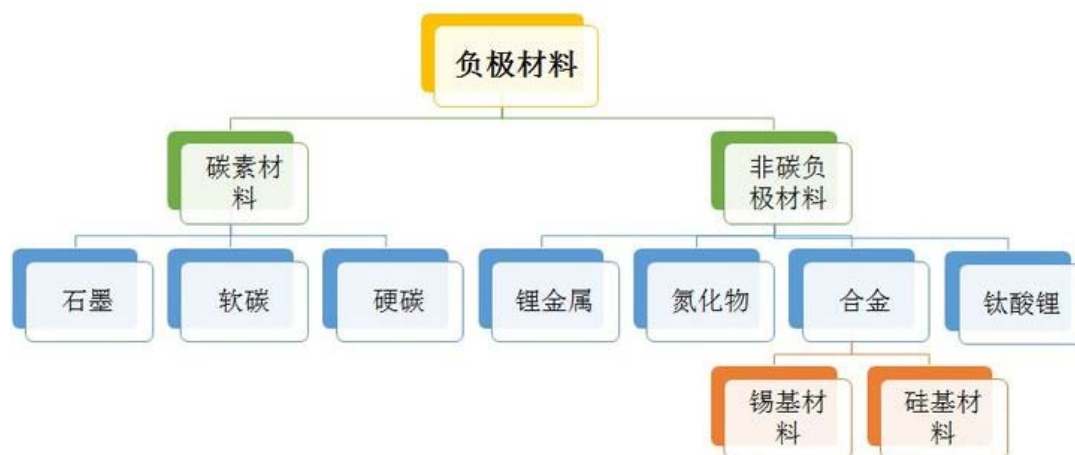


图 6-1 负极材料分类

石墨的晶体参数主要有 L_a 、 L_c 、 D_{002} 和 g ， L_a 为石墨晶体沿 a 轴方向的平均大小， L_c 为 c 轴方向堆积的厚度， D_{002} 为墨片间的距离(理想石墨晶体层间距为 0.3354 nm，无定形碳大于等于 0.344 nm)， g 为石墨化度，即碳原子形成密排六方石墨晶体结构(标准石墨结构)的程度，晶格尺寸愈接近理想石墨的点阵参数， g 值就愈高。理想的石墨具有层状结构，层面由 SP_2 的碳原子形成类似苯环的巨大平面，层平面间的碳原子以 δ 键相互连接，键长 0.142nm，键角 120° ；层面之间还有个连接所有碳原子的大 π 键，层间距为 0.3354nm。根据石墨在石墨烯堆积方向(c 轴)上的排布，可将其分成两种晶型：六方晶系-2H 型(a)和菱角体晶系-3R(b)，这两种晶型可以通过研磨和加热进行相互转换。在碳材料中，两种结构基本共存，所在占比例上存在差异。无定形碳材料石墨纯度低，主要为 2H 晶面排序结构，天然石墨与人造石墨主要为 2H+3R 晶面排序。

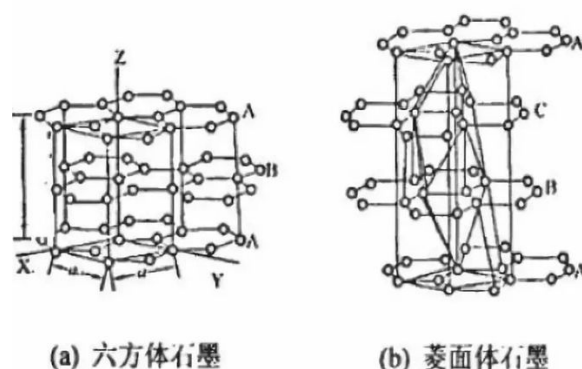


图 6-2 六方体石墨结构 (a)；菱面体石墨结构 (b)

锂离子在碳负极中的储存方式主要有三种：(1)锂离子在石墨层间嵌入，形成石墨嵌入化合物(Graphite Insert Compounds, GICs)，石墨烯面延伸越广，即 L_a 越大，储锂性能越好；(2)锂离子在石墨层端面储存，端面包括垂直于石墨烯面 C-C 键的锯齿端和平行于石墨烯面 C-C 键的椅型端，石墨烯面的缺陷越多，边缘端面越多，储锂性能越好；(3)锂离子在晶体表面储存，该储锂方式与材料表面积有关。石墨和软碳材料的储锂方式以层间嵌入为主，而硬碳材料由于微晶不发达，端面多，表面积大，其储锂方式以端面储存和表面储存为主。

作为负极材料，石墨也有很多不足之处，比如石墨的低电位，与电解质形成界面膜，并且容易造成析锂；离子迁移速度慢，故而充放电倍率较低；层状结构的石墨在锂离子插入和脱嵌的过程中会发生约 10%的形变，影响电池的循环寿命。

由于剧烈的体积效应，硅表面的 SEI 膜处于破坏-重构的动态过程中，会造成持续的锂离子消耗，进一步影响循环性能。这也是限制硅负极材料商业化应用的关键。目前，主要通过材料设计（硅的纳米化、对硅进行碳包覆、加入氧化亚硅等）和电池体系优化（选用电解液添加剂 FEC 和 VC 等、负极材料粘接剂 CMC-SBR 和聚丙烯酸锂等、导电剂的优化）等来应对。材料设计和电池体系优化是解决硅基负极材料商业化的主要方式：1）材料设计，通过硅的纳米化、对硅进行碳包覆、加入氧化亚硅等方式，减小体积变化带来的负面影响。2）电池体系，目前主要是通过电解液添加剂、负极材料粘接剂、导电剂的优化来减少硅基负极的膨胀影响。3）电极结构改进，省去粘接剂或集流体，直接将活性材料复合在导电网络中制得极片，该技术路线处于研发阶段。

金属锂作为密度最小的金属之一，标准电极电位 -3.04V ，理论比容量 3860mAh/g ，仅次于硅的 4200mAh/g 。目前锂离子电池的比能量可达 250Wh/kg ，但是如果将锂离子电池的负极更换为金属锂，那么我们就可以获得 440Wh/kg 的比能量，而像 Li-S 和 Li-空气电池比能量则能够达到 650Wh/kg 和 950Wh/kg 的比能量。要使用金属锂作为锂离子电池的负极材料，目前还需要克服以下几个难题：安全性和循环寿命。困扰金属锂负极的主要问题主要是锂枝晶的问题，如下图所示，在循环过程中，由于局部极化的因素，使得金属锂表面生长锂枝晶，当锂枝晶生长到一定程度的时候就可能穿透隔膜，引发安全问题，此外如果锂枝晶发生断裂，就会形成“死锂”，造成电池容量损失，因此锂枝晶是挡在金属锂负极应用路上最大的障碍。同时，锂金属与电解液较差的匹配性导致以锂金属为负极的电池库伦效率低，进而影响整体的能量密度。针对这些问题，关于锂金属负极的研究也主要集中在对锂金属和对电解液的改性上面。

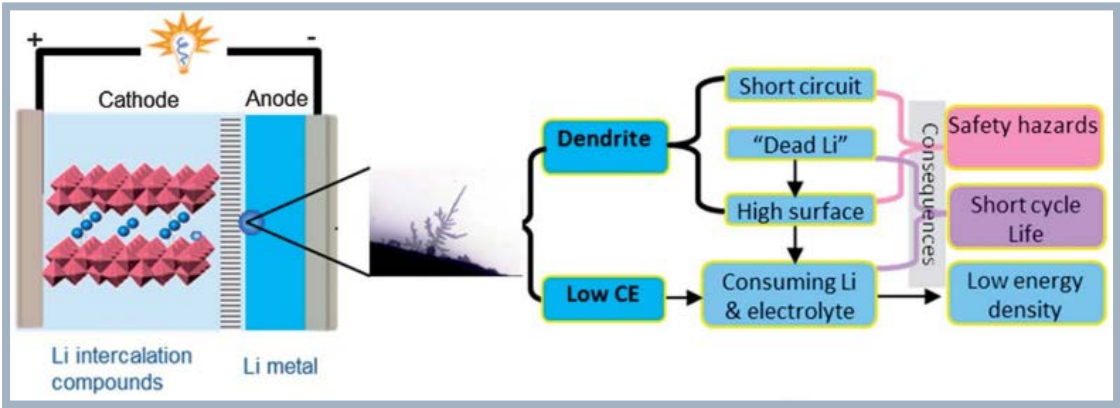


图 6-3 负极存在问题

钛酸锂，具有尖晶石结构，其电位平台为 1.5V，具备三维离子扩散通道，晶格稳定，理论容量 176mAh/g；该材料具有高安全、高倍率、长寿命的特点。由于钛酸锂的电位平台为 1.5V，不会析出锂，因此作为负极材料能够耐过充过放，在高温和低温下都有优异的性能，具有很高的安全性；钛酸锂具有三维的离子扩散通道，室温时锂离子在其中的扩散系数比石墨高出一个数量级，因此钛酸锂具有突出的倍率性能；钛酸锂晶格稳定，结构稳定，零应变，充放电过程中体积变化微乎其微，不形成 SEI 膜，没有 SEI 膜破损造成的负面影响，因此具有很长的循环寿命。虽然钛酸锂具有如此多突出的优点，但是其较差的导电性、较高的电位以及较低的理论容量导致其在商业化应用中面对石墨缺乏足够的竞争力，难以真正应用在实际生活当中。

目前，二维石墨烯材料的制备方法两大类，自上而下的顶层剥离(exfoliation)和自下而上的底层生长(growth)：

一是利用各种物理、化学手段削弱石墨层与层间的范德华力剥离得到单层或少层石墨烯，主要有机械剥离法、液相剥离法、氧化还原剥离法，近几年也提出了诸如电化学剥离和超临界流体剥离的一些新颖方法；

二是通过化学反应合成石墨烯片层，有化学气相沉积法、外延生长法以及有机合成法。

1. 机械剥离法

早在 1999 年，美国华盛顿大学的 Rodney S Ruoff 等人试图从高定向热解石墨(HOPG)出发，用氧等离子体刻蚀其表面得到形成一定形状的小“石墨岛”，再用原子力显微镜(AFM)探针进行精确操控、剥离出单层的石墨烯，这就是机械剥离法的开端，即通过机械外力将石墨逐步剥离成石墨烯片层的方法。后来，科学家沿此思路将刻蚀过的 HOPG 用光刻胶粘到玻璃衬底上，之后再用胶带反复粘贴撕下以得到石墨烯片层，足够次数后把附有片层的玻璃衬底置于丙酮溶液中超声处理使片层脱附，最后将硅片(表层是薄薄的二氧化硅)放入丙酮溶液中，在范德华力作用下，石墨烯片层会自动吸附到硅片上。

机械剥离制得的石墨烯质量相对较高，但产率低、尺寸小且层数难以控制，目前只能用于实验室研究使用。

2. 液相剥离法

液相剥离和机械剥离都是利用物理方法进行剥离，但液相剥离不同于机械剥离的就是其能够处理相对大量的石墨，与之相适应便需要合适的液相体系环境与能施加足够能量的物理手段，常用的手段就是超声。

2008 年，Yenny Hernandez 等人将石墨分散在 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中并通过超声成功实现了石墨的剥离，离心后获得的石墨烯浓度为 0.01 mg/mL，单层石墨烯的产率为 1 %（质量分数），并且 XPS、拉曼等表征结果显示制得的石墨烯几乎没有缺陷。他们在文中还指出，当溶剂的表面能与石墨烯相匹配时，溶剂与石墨烯之间的相互作用可以平衡剥离石墨所需的能量，且当溶剂表面张力为 40-50mJ/m² 时，有利于石墨烯的分散。

液相剥离得到的石墨烯产品缺陷少、质量高但尺寸相对较小且产率不高。

3. 氧化还原剥离法

氧化还原剥离法是目前广泛应用于制备大量石墨烯的主要方法，其基本思路是在强酸性介质中氧化石墨破坏其 π 共轭结构，于石墨层间引入含氧官能团（如羟基、酮基、醚键等）从而削弱层间的范德华力得到氧化石墨（graphite oxide, GO），再通过超声进一步分离加入还原剂还原（也有热还原、微波还原、电化学还原等方法）得到还原氧化石墨烯（reduced graphite oxide, rGO），具体方法如图 6-4 所示。

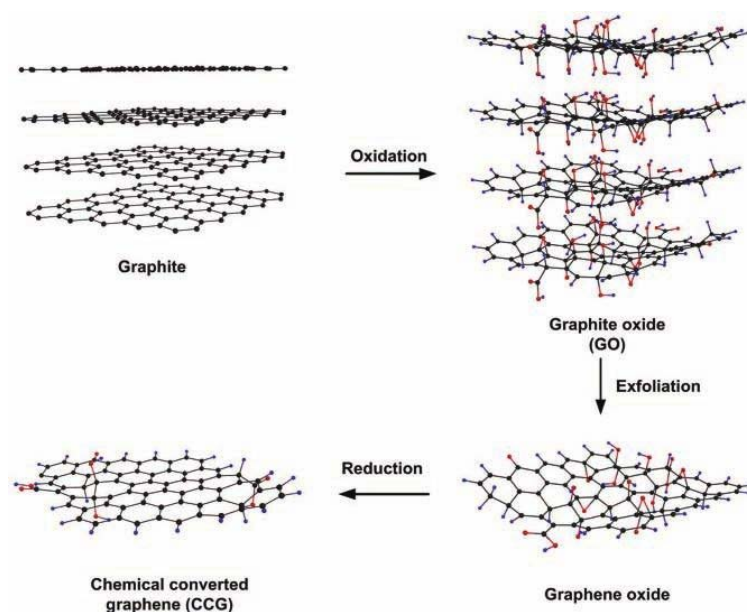


图 6-4 石墨烯的制备过程

目前发展起来的氧化方法主要有三种：Brodie 法、Standenmaier 法以及

Hummers 法，由于前两者的方法比较粗犷（在浓硝酸或混酸体系中用氯酸钾氧化，且不说产生含氮、氯等有毒气体，氯酸钾爆炸就受不了），现阶段常用的是 Hummers 法（也包括在此基础上改进的方法），即在浓硫酸介质中以高锰酸钾和硝酸钠为氧化剂氧化石墨。

氧化还原法成本低廉而且可实现批量化生产，但是在氧化的过程中由于破坏了自身得 π 共轭结构，以及还原不彻底导致得到的石墨烯缺陷较多，不利于应用到器件设备中的高性能发挥。

4. 化学气相沉积法

化学气相沉积法（chemical vapour deposition, CVD）是指用甲烷、乙醇等碳源（含碳前驱体）在高温下分解释放出碳原子，并经退火沉积在基底（多为金属基底）生长石墨烯的方法，是目前最有可能得到大面积、高质量石墨烯的理想方法，具体如图 6-5 所示。

根据金属基底材料的不同，CVD 有两种生长机制：一是渗碳析碳生长，这是由金属基底在高温下溶碳量较高造成的（常见的有镍、钴等金属），前驱体高温分解释放出碳原子，碳沉积并渗入基底内，降温时析出生长形成石墨烯；二是表面吸附生长，铜、铂等金属溶碳量较小，碳原子直接吸附到金属表面生长形成石墨烯。这两种生长机制中后者更易形成大面积单层石墨烯。

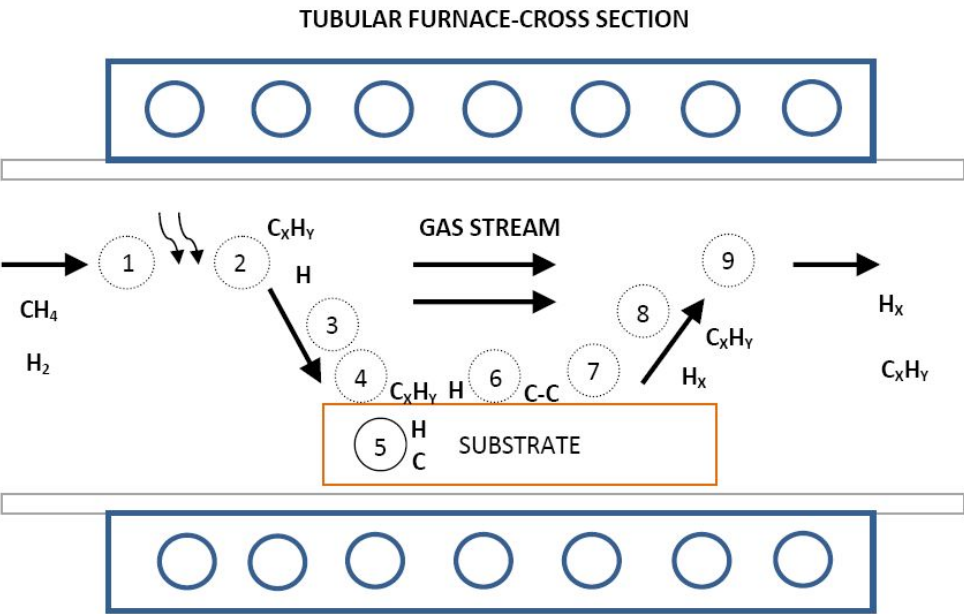


图 6-5 化学气相沉积法过程

5. 外延生长法

1962 年, Badami 在近乎真空的条件下对 SiC 加强热后发现了石墨的存在, 这就是 SiC 外延生长的起源。外延生长一般是以 SiC 为原料, 将其置于高温、低压环境中, 利用 Si 原子的升华速度比 C 原子快得多把 Si 除去而只留下 C 在其表面, 之后表面的 C 原子会发生重构生长形成石墨烯。

外延生长和 CVD 本质上都是利用碳原子在基底表面发生重构形成石墨烯片层, 所以二者都能较好的实现石墨烯的大面积、高均一性的高质量生长, 不过外延生长的条件更为苛刻, 还存在 SiC 成本过高、石墨烯难以与基底分离等 CVD 法没有的困难, 进而极大地限制了工业化应用。

石墨烯的各项物理特性也让人们无限憧憬其在各个领域的应用, 具体如图 6-6 所示。

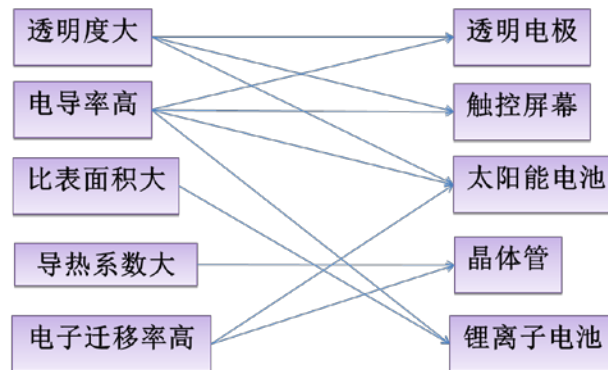


图 6-6 石墨烯性能对应应用

1. 代替硅生产下一代超级计算机

半导体业著名的摩尔定律(由英特尔创始人之一戈登·摩尔提出), 集成度(集成电路上可容纳的晶体管数目) 每 18 个月提高一倍, 即加工线宽缩小一半。但是硅材料的加工极限一般认为是 10 纳米线宽。受物理原理的制约, 采用目前的工艺和硅基半导体材料来延长摩尔定律寿命的发展道路已逐渐接近终点。石墨烯的出现或将令摩尔定律得以延续, 电子能在石墨烯平面上的迁移速率为传统半导体硅材料的数十至上百倍。这一优势使得石墨烯很有可能取代硅成为下一代超高频晶体管的基础材料制造新型超高速计算机芯片, 广泛应用于高性能集成电路和新型纳米电子器件中。

2. 液晶显示材料/透明触摸屏/透明电极

石墨烯良好的电导性能和透光性能, 使它在透明电导电极方面有非常好的应

用前景。触摸屏、液晶显示、有机光伏电池、有机发光二极管等等，都需要良好的透明电导电极材料。石墨烯制备的屏幕具有优异的强度和柔韧性，比普通触摸屏更耐摔。

3. 能源领域

石墨烯在能源领域的应用也是十分的丰富，主要集中在锂离子电池、太阳能电池、超级电容器等领域，本文主要介绍其在锂离子电池中的应用。

首先需要介绍的是石墨类负极在锂离子电池中的嵌锂特性：

1) 导电性好，结晶度较高，具有良好的层状结构，适合锂的嵌入脱嵌。嵌锂容量高。其嵌锂化合物 LiC_6 ，其理论容量为 372 mAh/g 。充放电比容量可达 300 mAh/g 以上，充放电效率在 90% 以上，不可逆容量低于 50 mAh/g 。

2) 嵌锂电位低且平坦。大部分嵌锂容量分布在 $0.0\sim 0.2 \text{ V}$ 之间(vs. Li/Li^+)，这为锂离子电池提供高而平稳的工作电压。

3) 容量受溶剂的影响程度较大，与有机溶剂的相容能力差。除了与 PC 不相溶外，与 THF、DMSO、DME 的相溶能力差。在这些溶剂体系中，不能在炭负极表面形成一层很好的保护层，导致溶剂插入石墨层间并可能在石墨结构层内还原，最终使石墨结构层离。

同时，不同的碳材料，其特性又有一定的区别。石墨随着锂的嵌入量不同，对应于不同的阶，电位曲线呈现不同的台阶。相对而言，石墨材料的电位曲线比较平坦，主要用于高能量密度锂电池。软碳里，石墨微晶嵌锂过程，锂离子插入片层间，形成插入化合物，且嵌入与无定型区有关，在此区域含有较多的边缘碳原子，这些悬键和 H 元素相结合。硬碳则包括在乱层石墨结构中嵌锂的斜坡段与在微孔中嵌锂的低电位平台，主要用于高功率锂离子电池

石墨烯距离真正的商业化应用还有较远的距离，原因在于居高不下的成本以及与当下电池体系不匹配的物理特性。据相关资料显示，目前石墨烯价格在 2000 元/克 以上，初步估计 1.5 吨 规模产量价值 30 亿元以上 ，高昂的成本导致其难以大规模生产。而在物理特性上，掺杂石墨烯电池”在锂电池上的作用是导电剂或电极嵌锂材料，但与传统的导电碳和石墨低廉的成本相比，前者带来的性能提升不足以吸引各厂家；石墨烯材料本身具有的高比表面积等性质，与现在的锂离子电池工业的技术体系无法相容；高难度的制备工艺也制约了石墨烯在锂电池上

的应用。

当然，随着科技的发展，这些问题都能够得到解决。作为前沿材料，石墨烯也成为新时代发展的重点之一。工信部发布的《新材料产业“十二五”发展规划》就将石墨烯作为前沿新材料之一。不仅如此，国家科技重大专项、国家 973 计划也持续围绕石墨烯部署了一批重大项目。业内人士估计，石墨烯未来的市场规模或可达到万亿元以上。相信不久后的将来，石墨烯的商业化应用也能得以实现。