

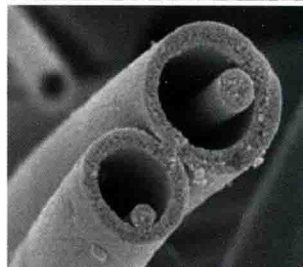
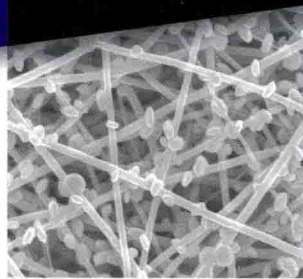
锂离子电池与 无机纳米电极材料

Inorganic Nano-Materials for
Lithium Ion Batteries

王恒国 段 潜 李艳辉 等编著



化学工业出版社



锂离子电池与 无机纳米电极材料

Inorganic Nano-Materials for
Lithium Ion Batteries

王恒国 段 潜 李艳辉 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池与无机纳米电极材料/王恒国等编著. —北京:
化学工业出版社, 2016. 1

ISBN 978-7-122-25730-7

I. ①锂… II. ①王… III. ①锂离子电池-电极-材料-研究
IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 282267 号

责任编辑: 刘兴春 刘 婧
责任校对: 王素芹

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
710mm×1000mm 1/16 印张 17 $\frac{1}{2}$ 字数 266 千字
2016 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

环境污染和能源短缺是当今世界面临的日益严重的两大问题，因此，新型清洁能源的开发和应用成为迫在眉睫的首要问题，并且已经成为世界经济中具有决定性影响力的一项科学技术。锂离子电池由于具有体积小、质量轻、能量密度大、循环稳定性好、自放电小、无记忆效应、安全可靠、无污染等突出的优点，已经吸引了研究者的广泛关注；并且已经成为移动电话、笔记本电脑、平板电脑等个人便携式终端的重要化学电源，未来将成为混合动力汽车、电动汽车等日常交通工具和人造卫星、宇宙飞船、潜艇、鱼雷、导弹、火箭、飞机等现代高科技产品的重要化学电源之一。我国在锂离子电池的研制方面已取得了很大的进展，并开始规模生产。国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）已将高效能源材料技术列为重点发展的前沿技术之一，高效二次电池材料及关键技术是其中重要的组成部分。新型电极材料的制备和研究已经成为锂离子电池研究领域最为活跃的方向之一。因此，为了能给从事锂离子电池领域的同行以更多的借鉴意义，结合作者多年的科研成果及国内外相关领域的最新进展编著了《锂离子电池与无机纳米电极材料》一书。

《锂离子电池与无机纳米电极材料》主要讲述锂离子电池的原理、结构、应用和研究进展；静电纺丝技术的发展历史、原理和应用；石墨烯的性质、结构和应用以及作者从事该领域的研究成果。本书可供从事锂离子电池等新能源专业的技术人员制备新颖纳米电极材料的参考，也可以作为新能源专业的研究生教材以及高等学校专业教师的教学参考书。

本书编著过程中得到了中国科学院长春应用化学研究所张新波研究员的帮助和支持，在此表示由衷的谢意！同时感谢王樱蕙副研究员、马德龙博士、袁双博士等对本书出版给予的帮助和支持！书中引用了参考文献中的部分内容，特向其作者表示深切的谢意！

锂离子电池所涉及的领域广，正处于蓬勃发展阶段，再加上编著者水平有限，疏漏和不足之处在所难免，敬请专家和广大读者不吝赐教。

编著者

2015年12月

目 录

第 1 章 锂离子电池的概述 / 001

1.1 锂离子电池 / 003

- 1.1.1 锂离子电池的发展历史 / 003
- 1.1.2 锂离子电池的组成及工作原理 / 004
- 1.1.3 锂离子电池的结构和特点 / 006
- 1.1.4 锂离子电池常见的正极材料 / 008
- 1.1.5 锂离子电池常见的负极材料 / 010
- 1.1.6 锂离子电池电解液 / 012
- 1.1.7 锂离子电池的应用 / 013

1.2 纳米材料 / 014

- 1.2.1 纳米材料简介 / 014
- 1.2.2 纳米材料的特性 / 015
- 1.2.3 纳米材料在锂离子电池中的应用 / 017

参考文献 / 021

第 2 章 静电纺丝技术原理与应用 / 025

2.1 静电纺丝技术 / 027

- 2.1.1 静电纺丝技术简介 / 027
- 2.1.2 静电纺丝技术原理 / 028

2.2 静电纺丝技术的应用 / 030

- 2.2.1 生物医学领域 / 030
- 2.2.2 光、电、磁学领域 / 031
- 2.2.3 催化领域 / 032
- 2.2.4 传感领域 / 032
- 2.2.5 工业领域 / 035

2.3 静电纺丝技术在锂离子电池领域中的应用 / 035

参考文献 / 039

第3章 一维 V_2O_5 纳米材料的可控制备及锂离子电池正极材料的性能研究 / 043

3.1 引言 / 045

3.2 一维 V_2O_5 正极材料的制备、表征及电化学测试方法 / 045

3.2.1 一维 V_2O_5 正极材料的制备方法 / 045

3.2.2 一维 V_2O_5 正极材料的表征 / 046

3.2.3 一维 V_2O_5 正极材料的电化学性能测试 / 046

3.3 一维 V_2O_5 纳米材料的结构表征和形成机理 / 047

3.3.1 具有不同形貌的 V_2O_5 纳米材料的合成示意 / 047

3.3.2 具有不同形貌的 V_2O_5 纳米材料的晶体结构分析 / 047

3.3.3 具有不同形貌的 V_2O_5 纳米材料的形貌分析 / 049

3.3.4 具有不同形貌的 V_2O_5 纳米材料的热失重分析 / 051

3.3.5 具有不同形貌的 V_2O_5 纳米材料的形成机理 / 052

3.4 一维 V_2O_5 纳米材料的电化学性能表征 / 053

3.5 结论 / 060

参考文献 / 061

第4章 多孔 Fe_2O_3 纳米管的可控制备及锂离子电池负极材料的性能研究 / 065

4.1 引言 / 067

4.2 多孔 Fe_2O_3 纳米管的制备、表征及电化学测试方法 / 068

4.2.1 多孔 Fe_2O_3 纳米管的制备方法 / 068

4.2.2 多孔 Fe_2O_3 纳米管的表征 / 068

4.2.3 多孔 Fe_2O_3 纳米管的电化学性能测试 / 069

- 4.3 多孔 Fe_2O_3 纳米管的结构表征和形成机理 / 069
- 4.3.1 多孔 Fe_2O_3 纳米管的形貌分析 / 069
 - 4.3.2 多孔 Fe_2O_3 纳米管的结构分析 / 071
 - 4.3.3 具有不同形貌的 Fe_2O_3 纳米材料的形成机理 / 074
 - 4.3.4 多孔 Co_3O_4 纳米管的形貌和结构表征 / 075
- 4.4 多孔 Fe_2O_3 纳米管的电化学性能表征 / 076
- 4.5 结论 / 079
- 参考文献 / 080

第5章 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的合成及锂离子 电池负极材料的性能研究 / 083

- 5.1 引言 / 085
- 5.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 异质结构的制备、表征及电化学测试方法 / 085
- 5.2.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的制备 / 085
 - 5.2.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的表征 / 086
 - 5.2.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的电化学性能测试 / 087
- 5.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的表征和形成机理 / 087
- 5.3.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的形貌分析 / 087
 - 5.3.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的结构分析 / 088
 - 5.3.3 金属氧化物/ TiO_2 次级异质结构的形貌和结构分析 / 092
 - 5.3.4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的形成机理 / 095
- 5.4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的电化学性能表征 / 096
- 5.5 结论 / 100
- 参考文献 / 101

第6章 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的合成及锂离子 电池负极材料的性能研究 / 105

- 6.1 引言 / 107

- 6.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 异质结构的制备、表征及电化学测试方法 / 107
 - 6.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的制备 / 107
 - 6.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的表征 / 108
 - 6.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的电化学性能测试 / 108
- 6.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的表征和形成机理 / 109
 - 6.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的合成 / 109
 - 6.3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的形貌分析 / 110
 - 6.3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的结构分析 / 112
- 6.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 次级异质结构的电化学性能表征 / 113
- 6.5 结论 / 124
- 参考文献 / 124

第 7 章 一步电纺技术制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构及锂离子电池负极材料的性能研究 / 127

- 7.1 引言 / 129
- 7.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的制备、表征及电化学测试方法 / 130
 - 7.2.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的制备 / 130
 - 7.2.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的表征 / 131
 - 7.2.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的电化学性能测试 / 131
- 7.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管的结构表征和形成机理 / 131
 - 7.3.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的形貌分析 / 131
 - 7.3.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的结构分析 / 134
 - 7.3.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的形成机理 / 136
- 7.4 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 套管结构的电化学性能表征 / 137
- 7.5 结论 / 141
- 参考文献 / 142

第 8 章 石墨烯的结构与应用 / 145

- 8.1 石墨烯概述 / 147

- 8.1.1 石墨烯的结构与性质 / 147
- 8.1.2 石墨烯的合成方法 / 148
- 8.2 石墨烯的应用 / 155
- 8.3 石墨烯在锂离子电池中的应用 / 164
- 8.4 改性石墨烯的制备及其储锂性能 / 167
- 参考文献 / 170

第9章 氮掺杂多孔石墨烯的制备及锂离子电池负极材料的性能研究 / 175

- 9.1 引言 / 177
- 9.2 氮掺杂多孔石墨烯的制备、表征及电化学测试方法 / 178
 - 9.2.1 氮掺杂多孔石墨烯的制备 / 178
 - 9.2.2 氮掺杂多孔石墨烯的表征 / 179
 - 9.2.3 氮掺杂的多孔碳材料的电化学性能测试 / 179
- 9.3 氮掺杂多孔石墨烯的合成机理 / 179
- 9.4 氮掺杂多孔石墨烯的结构表征 / 181
- 9.5 氮掺杂多孔石墨烯的结构表征 / 187
- 9.6 结论 / 192
- 参考文献 / 192

第10章 氮、硫双掺石墨烯的制备及锂离子电池负极材料的性能研究 / 195

- 10.1 引言 / 197
- 10.2 氮、硫双掺石墨烯的制备、表征及电化学测试 / 198
 - 10.2.1 氮、硫双掺石墨烯的制备 / 198
 - 10.2.2 氮、硫双掺石墨烯的表征 / 198
 - 10.2.3 氮、硫双掺石墨烯的电化学测试 / 199

- 10.3 氮、硫双掺石墨烯的结构表征 / 199
- 10.4 氮、硫双掺石墨烯的电化学性能测试 / 204
- 10.5 结论 / 208
- 参考文献 / 209

第 11 章 氮掺杂多孔碳/锡复合材料的制备及锂离子电池负极材料的性能研究 / 213

- 11.1 引言 / 215
- 11.2 氮掺杂多孔碳/锡材料的制备、表征及电化学测试 / 215
 - 11.2.1 氮掺杂多孔碳/锡材料的制备 / 215
 - 11.2.2 氮掺杂多孔碳/锡材料的表征 / 216
 - 11.2.3 氮掺杂多孔碳/锡的电化学测试方法 / 216
- 11.3 氮掺杂多孔碳/锡的结构表征 / 217
- 11.4 氮掺杂多孔碳/锡的电化学性能表征 / 221
- 11.5 结论 / 224
- 参考文献 / 225

第 12 章 GeO_2 -RGO 超薄片状复合材料的制备及锂离子电池负极性能研究 / 227

- 12.1 引言 / 229
- 12.2 GeO_2 -RGO 片状复合材料的制备、表征及电化学测试 / 230
 - 12.2.1 GeO_2 -RGO 片状复合材料的制备 / 230
 - 12.2.2 GeO_2 -RGO 片状复合材料的表征 / 230
 - 12.2.3 GeO_2 -RGO 片状复合材料的电化学测试方法 / 230
- 12.3 GeO_2 -RGO 超薄片状复合材料的形成机理 / 231
- 12.4 GeO_2 -RGO 超薄片状复合材料的结构表征 / 232
- 12.5 GeO_2 -RGO 超薄片状复合材料的电化学性能 / 236

12.6 结论 / 240

参考文献 / 241

第 13 章 锂离子电池发展趋势和前景展望 / 243

13.1 引言 / 245

13.2 柔性锂离子电池 / 245

13.3 钠离子电池 / 252

13.3.1 钠离子电池简介 / 252

13.3.2 钠离子电池电极材料研究进展 / 253

13.4 开展的钠离子电池相关工作 / 257

参考文献 / 266

第 1 章

锂离子电池的概述

浩瀚几千年人类社会的发展史是科学技术的进步史，却也是资源耗尽、环境污染的血泪史。进入 21 世纪，人类在享受科学发展所带来的高品质生活的同时，却不得不面对日趋严重的资源紧缺、环境污染等问题。因此，新型清洁能源的开发和应用成为迫在眉睫的首要问题，并且已经成为世界经济中具有决定性影响力的一项科学技术，与之相应的储能技术特别是化学电源的使用也亟待进一步提高。而在众多的新型清洁能源中，锂离子电池由于具有体积小、质量轻、能量密度大、循环稳定性好、自放电小、无记忆效应、安全可靠、无污染等突出的优点，已经吸引了研究者广泛的关注。并且已经成为移动电话、笔记本电脑、平板电脑等个人便携式终端的重要化学电源，未来将成为混合动力汽车、电动汽车等日常交通工具和人造卫星、宇宙飞船、潜艇、鱼雷、导弹、火箭、飞机等现代高科技产品的重要化学电源之一。我国在锂离子电池的研制方面已取得了很大的进展，并开始规模生产。国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006～2020 年）已将高效能源材料技术列为重点发展的前沿技术之一，高效二次电池材料及关键技术是其中重要的组成部分。因此，新型电极材料的制备和研究已经成为锂离子电池研究领域最为活跃的方向之一。

1.1 锂离子电池

1.1.1 锂离子电池的发展历史

锂元素为碱金属，相对原子质量为 6.941，熔点为 181.5°C ，密度为 $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ 。由于锂是一种非常轻的元素，同时电极电势非常低（相对于标准氢电极为 -3.04V ），因此锂离子电池体系理论上具有最大的能量密度。

锂原电池的研究始于 20 世纪 50 年代，由于石油危机的爆发迫使人们去寻找新的替代能源。在众多的金属元素中，金属锂最轻、氧化还原电位最低、质量能量密度最大，因此长期以来受到化学电源工作者的极大关注。1958 年，美国加州大学的一位研究生最早提出以锂、钠等活泼金属

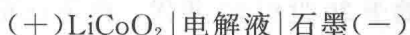
作为负极的设想，此后研究者开始从事这方面的研究工作。1962年美国军方的 Chilton Jr. 和 Cook 提出了“锂非水电解质体系”的设想。1970年埃克森的 Whittingham M. S. 采用硫化钛作为正极材料，金属锂作为负极材料，制成首个锂电池。1980年，Goodenough J. 提出了氧化钴锂作为锂离子电池正极材料，揭开了锂离子电池的雏形。1985年发现碳材料可以作为锂充电电池的负极材料，发明了锂离子电池，1986年完成了锂离子电池的原始设计，并实现了 Li//MoS_2 充电电池的商业化，但是该电池于1989年发生起火事故导致了该充电电池的终结。直到1991年索尼公司发布首个商用锂离子电池。以碳材料为负极，以含锂的化合物作正极，并且提出了“摇椅式电池”的概念。至此，锂离子电池开始了大规模的商用化应用，同时也革新了电子产品的面貌。

1.1.2 锂离子电池的组成及工作原理

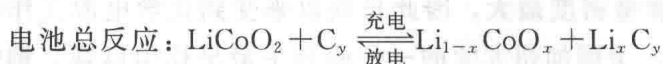
当前商品化的锂离子电池主要由正极、负极、电解质和隔膜四个部分组成。正极，放电时发生还原反应，采用较多的是过渡金属氧化物，如钴酸锂、锰酸锂、磷酸亚铁锂等。负极，放电时发生氧化反应，应用较多的是碳材料，如石墨、焦炭和沥青中间相碳微球等。锂离子电池的电解质作为纯离子导体，通常是溶解了锂盐（如 LiPF_6 ）的有机碳酸酯溶液。多孔聚合物则作为隔膜被置于正负极之间，为正、负极提供电子隔离，防止正负极直接接触而导致电池短路。

锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池，充电时， Li^+ 从正极脱出，经过电解液嵌入到负极，负极处于富锂状态，同时电子的补偿电荷从外电路供给到碳负极，以确保电荷的平衡。放电时则相反， Li^+ 从负极脱出，经过电解液嵌入到正极材料中，正极处于富锂状态。锂离子电池工作原理如图 1-1 所示。

锂离子电池的化学表达式为：



在充放电过程中，有如下电化学反应



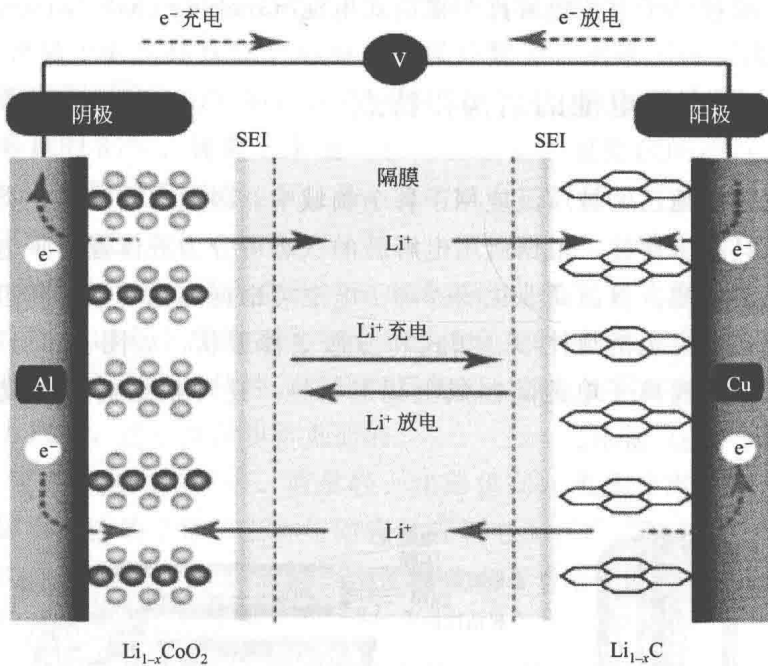


图 1-1 锂离子电池工作原理

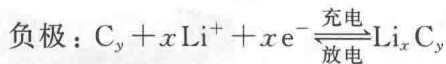
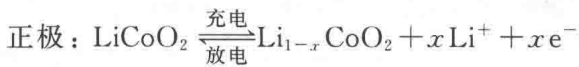


图 1-1 说明了典型的锂离子电池的充放电原理（以石墨为负极，钴酸锂为正极为例）^[1,2]。在充电过程中，钴酸锂失去电子，锂离子从钴酸锂晶格中逸出，其中的离子 Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} ，而从正极中脱嵌出的锂离子，经由电场提供动力，电解液对离子的传输作用，通过隔膜嵌入石墨负极中的层状结构中，此时锂离子得到电子被还原成金属锂原子与石墨形成 LiC_6 化合物^[3,4]。在放电过程中， LiC_6 化合物失去电子，锂离子从石墨层间脱出，经过电场的驱动，电解液对离子的输运，通过隔膜嵌入钴酸锂正极中，此时钴酸锂得到电子，锂离子则嵌入 LiCoO_2 晶格中，其中的离子 Co^{4+} 还原为 Co^{3+} 。在正常充放电情况下，锂离子在层状结构的碳材料和过渡金属氧化物的层间嵌入和脱出，一般只引起层间距的变化，而不会引起晶体结构的破坏，伴随充放电的进行，正、负极材料的化学结构基本保

持不变，故锂离子电池也常称为摇椅式电池（rocking-chair battery）。

1.1.3 锂离子电池的结构和特点

锂离子电池已经被广泛应用于各个领域，因此，其种类、类型和构造也同样具有多样性。根据所用电解质的状态可分为液体锂离子电池和全固态锂离子电池。目前商业化的锂离子电池可根据电池的形状和组成材料进行分类。电池包括圆柱形、扣式和方形 3 种形状，如图 1-2(a) ~ (c) 所示，聚合物锂离子电池除制成上述形状外，还可根据需要制成任意形状，如图 1-2(d) 所示。

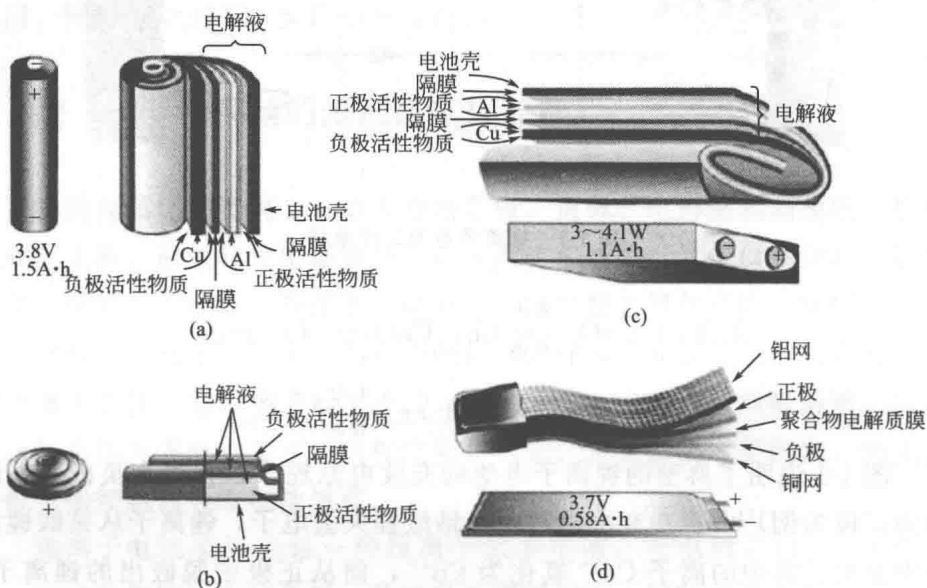


图 1-2 常见的锂离子电池构造

锂离子电池之所以引起了研究者的广泛关注，是因为其具有很多独特的优势，目前锂离子电池有以下优点。

① 锂离子电池的比容量高，工作电压高。锂离子电池的单节电压为 3.6V，因而具有更高的质量比能量。锂离子电池的实际质量比能量已经达到 $140\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，体积比能量约为 $300\text{W}\cdot\text{h}/\text{L}$ ，而常用的 Cd-Ni 电池的质量比能量和体积比能量分别是 $40\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 和 $125\text{W}\cdot\text{h}/\text{L}$ ，MH-Ni 电