

。 综述。

纳米科学技术在化学电源领域的新进展¹⁾

储 炜²⁾ 吴 晖 尤金跨 杨 勇 林祖赓

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 (厦门 361005)

摘 要 90年代纳米科学技术特别是纳米材料的应用已经扩展到化学电源领域。本文举例介绍了用于镍-碱性电池的纳米相氢氧化镍、A_B型纳米晶态贮氢合金以及在锂离子电池中用作阴极材料的锰钒矿型 MnO₂ 纳米纤维、聚吡咯包覆尖晶石型 LiMn₂O₄ 纳米管、聚吡咯/V₂O₅ 纳米复合材料,用作阳极材料的碳纳米管、纳米掺杂碳材料、纳米二氧化锡,用作固态电解质的纳米填料修饰聚氧乙烯基复合材料等几种新型纳米化学电源材料的制备、结构、形貌以及电化学性质,并且简要介绍了厦门大学化学电源研究中心纳米材料的研究进展。

关键词 纳米科学技术, 纳米材料, 锂离子电池, 镍-碱性电池

分类号 TM911

Recent progress of nano-scale science and technology in chemical power sources

Chu Wei, Wu Shenghui, You Jinkua, Yang Yong and Lin Zugeng

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract An increasing interest has been focused on nano-scale science and technology in the field of chemical power sources. Some novel nano-materials as well as synthesis methods have been prepared and designed. The synthesis methods, structure, morphological and electrochemical properties of several nano-materials applied in Ni-alkaline batteries and lithium ion batteries are reviewed in this paper. The recent progress of nano-materials in our chemical power sources research center is also reported.

Keywords nano-scale science & technology, nano-scale material, lithium ion battery, nickel-alkaline battery

40多年以前,著名的诺贝尔物理奖获得者 R. Feynman 曾说:“如果有一天可以按照人的意志安排一个个原子,那将会产生怎样的奇迹呢?”如今,纳米科学技术的诞生,使这个美丽的梦想迈向现实。在人类即将进入新世纪的时候,一场围绕纳米科学技术的世界性竞争已经悄悄地展开了。在美国国家关键技术委员会向总统提交的《美国国家关键技术》报告中,第八项为“纳米技术”,德国联邦研究与技术部提出的 21 世纪初 9 项关键技术中,多项技术与纳米科学技术密切相关,在法国的一个实验室中,一项关于纳米技术的计划已经在秘密地开始运作。

纳米科学技术(nano-scale science & technology)是一门在 0.1~100nm 尺度空间内研究电子、原子和分子运动规律和

特性的学科。它包括纳米物理学、纳米电子学、纳米材料科学、纳米机械学、纳米显微学、纳米计量学、纳米制造技术等等,它是一门基础研究与应用探索紧密结合的新型科学技术^[1]。

进入 90 年代,纳米科学技术已经扩展到化学电源领域。由于纳米材料具有量子尺寸引起的特殊的量子限域效应和界面效应,因此纳米材料具有与其它非纳米材料所不同的许多独特的物理和化学性质。纳米材料、纳米复合材料作为嵌锂材料,由于其特殊的纳米微观结构及形貌,可望更加有效地提高材料的可逆嵌锂容量和循环寿命。纳米活性材料所具有的比表面积大、锂离子嵌入脱出深度小、行程短的特性,使电极在大电流下充放电电极化程度小,可逆容量高,循环寿命长;纳米材料的高空隙率为有机溶剂分子的迁移提供了自由空间,和有机溶剂具有良好的相容性,同时也给锂离子的嵌入脱出提供了大量的空间,进一步提高嵌锂容量及能量密度。

在化学电源领域里,目前已经研究开发出多种纳米新材料。例如,用于镉-镍、金属氢化物-镍、锌-镍电池的纳米相 Ni-(OH)₂, A_B 型贮氢合金 LaNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}^[2,3] 用于锂离子

第一作者简介:储炜,男,1970年生,博士生

Chu Wei, male, born in 1970, graduate student for Ph. D

1) 国家“863”高技术发展计划课题,中国大洋矿产资源研究开发课题,国家自然科学基金,福建省自然科学基金资助项目

2) 通讯联系人

子电池阴极材料的锰钒矿型 MnO_2 纳米纤维,聚吡咯 (PPY) 包覆尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米管, TiS_2 微管, 纳米晶态 $\text{VO}_2(\text{B})$, TiO_2 , 热解聚硅烷、聚硅氧烷、聚沥青硅烷, 以及多种纳米复合材料, 例如, PPY 或聚苯胺 (PAN) 和 V_2O_5 或 $\text{HMWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M 为 Ta 或 Nb) 的复合物, 聚氧乙烯 (PEO) 与 A_xMoO_3 的复合物 (PEO) $_x$ [$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$] $_{b \cdot z}$, 纳米分散锰盐-PEO 复合物, 而将 LiClO_4 或 LiBF_4 以及纳米 Al_2O_3 、沸石或蒙脱石掺入 PEO 或其它导电聚合物可以获得用于锂离子电池的固态电解质^[4-25]。纳米碳材料和纳米二氧化锡材料则主要用作锂离子电池的阳极材料^[26-35]。另外, 锰钒矿型 MnO_2 纳米纤维还可以用作燃料电池的催化组分, 纳米晶态 $\text{VO}_2(\text{B})$ 既可用作 4V 锂离子电池的阴极材料, 又可作为阳极与 LiMn_2O_4 配对组成 1.5V 水溶液锂离子电池。

在电池用纳米材料的研究开发中, 某些制备方法易于进行工业放大和批量生产, 纳米材料将可能成为新一代高性能化学电源的薪新材料。本文对几种新型纳米材料的制备、结构与形貌、电化学性能做简要介绍。

1 在镍-碱性电池中的应用^[2,3]

1.1 纳米相氢氧化镍

US Nanocorp, Inc. 公司的科研人员利用湿法化学合成方法 (wet chemical synthesis method) 制备出一种纳米相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末, 具有 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的结构, 是高度纳米孔隙的纤维和等轴晶粒的混合物, 纤维直径 $2\text{nm} \sim 5\text{nm}$, 长 $15\text{nm} \sim 50\text{nm}$, 晶粒尺寸约 5nm , 作为实用的电池材料, 必须将纳米粉末再烧结成尺寸为 $10^4\text{m} \sim 12^4\text{m}$ 的颗粒。这种纳米材料具有均一的孔隙率和狭窄的孔径分布, 可以明显地提高镍-碱性电池的性能, 并且制备方法易于放大, 成本低廉。表 1 为其物理性质。另外, 该公司研究人员利用相似的方法合成了雀巢状 (bird's nest) MnO_2 纳米纤维, 可用于锂离子电池及燃料电池催化剂。

表 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的物理性质

类型	平均粒径 μm	压实密度 $/\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	比容量 $/\text{mAh} \cdot \text{mL}^{-1}$
常规	50	1.6~1.8	400 ¹⁾
球形	10~20	2.0~2.1	500 ¹⁾
纳米相	0.005~2.2	2.3~2.5	700 ²⁾

注: 1) 含 10% 钴 2) 含 5% 钴

1.2 纳米晶态贮氢合金

多晶 AB_5 型化合物中附加相的形成能够增强氢的晶界扩散过程, 基于这样的观点, 非定形或纳米晶态材料将具有特殊的性能。H. Kronberger 优化了在 Ar 或 He 保护下利用熔融旋出 (Melt spinning) 方法从 AB_5 型金属间化合物制备 AB_5 型纳米晶态贮氢合金材料的条件。冷却速度、气体仓/熔炼室的气压比、旋转速度 ($1000\text{r}/\text{min} \sim 2500\text{r}/\text{min}$) 等条件对纳米晶态 AB_5 型贮氢合金的结构、形貌及电化学性能均有不同程度的影响。利用高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察在更加高的冷却速度下获得的 $\text{La}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 的形貌, 材料的主体为晶粒尺寸小

于 10nm 的纳米晶体, 另外存在部分 $10\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 的孤立晶粒, 镶嵌在材料基体中。越高的冷却速度导致晶粒的取向越随机, 而较低的冷却速度导致晶粒的取向均一, 各向异性增加, 因而不利于氢扩散。等温氢吸附及电化学充放电测试表明, 纳米晶态与多晶 AB_5 型贮氢合金材料的贮氢容量与放电容量差别很小, 但比低速冷却下形成的定向结晶样品具有突出的氢扩散及电化学活性。

2 在锂离子电池中的应用

2.1 纳米阴极材料

2.1.1 锰钒矿型 MnO_2 纳米纤维^[4]

固态无机材料 MnO_2 具有广泛的用途, 可作为分子筛、高级催化剂、可充电电池电极材料等等。优越的离子/电子传导率和相对高的电位使改性 MnO_2 成为可充电电池领域最有希望的候选物质。为了获得高的能量密度和比容量, 必须具有高的离子传导率及稳定性, 而具有大量隧道及孔隙的锰钒矿型 MnO_2 纳米纤维正符合了这样的要求。在选择了一定的 pH 值、温度、陈化时间后, MnO_2 纳米纤维可以通过 KMnO_4 与 MnSO_4 在含有硝酸的水溶液中反应获得。产物为高度孔隙的纳米纤维结构, 纤维之间交错成雀巢状 (bird's nest) 形貌。每个雀巢大小为 $5^2\text{m} \sim 10^4\text{m}$, 由直径从几个纳米到 25nm , 长度从几十纳米到 1^4m 的纳米纤维组成。

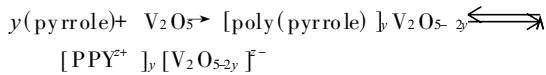
锰钒矿型 MnO_2 纳米纤维属于 $\text{A}_{2-x}\text{Mn}_{0.8y}\text{O}_{16}$ 同构系, 由八面体 MnO_6 在垂直面及边界连接形成单链或双链, 其中 A 为大的阳离子。当阳离子为 K^+ 时, 就是所谓的隐钾锰矿。隧道中的大阳离子起到稳定结构骨架的作用。锰钒矿型 MnO_2 纳米纤维为 2×2 隧道结构, 横截面为 $0.46\text{nm} \times 0.46\text{nm}$, 为尖晶石型隧道的 4 倍。锂离子可以在宽敞的隧道中快速迁移, 因而特别适合作为锂离子电池的阴极材料。初步的实验表明在 $4.0\text{V} \sim 2.0\text{V}$ (vs. Li) 电位区间放电容量可达 $230\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外, 该材料易于通过离子交换法进行锂盐化。

2.1.2 模板法合成的 PPY 包覆尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米管^[8]

利用纳米级模板通过化学蒸汽沉积、反应及加热沉积等方法已经制备出了具有纳米结构的新型材料, 如 TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , Co_3O_4 , ZnO , WO_3 , SiO_2 等等^[8,12,15]。M. Nishizawa 等利用附着在铂基底上的纳米级多孔铝箔为模板, 吸附了 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 混合水溶液后在 500°C 下加热 5h, 然后将铝箔溶解掉, 再在 850°C 加热 24h, 在铂基上获得了尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米管, 最后用含有吡咯的 HClO_4 溶液进行聚吡咯 (PPY) 包覆。扫描电镜 (SEM) 的观察显示, 纳米管的直径约为 200nm , 管壁厚约为 50nm 。作为锂离子电池阴极材料, LiMn_2O_4 纳米管电极的放电容量达到 $133.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($3.9\text{V} \sim 2.2\text{V}$ vs. Li, $0.1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 而相同材料的薄膜电极只有 $52.0\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。循环 10 次以后, 纳米管电极的放电容量降低至 $125\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 薄膜电极降低至 $41\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。纳米管电极具备高放电容量的原因有两个, 一方面, 高的比表面有效地降低了活性物质的实际电流密度, 减小了材料的极化程度; 另一方面, 锂离子从纳米管的内外两侧进行迁移, 而且, 纳米级的管壁缩短了锂离子在 LiMn_2O_4 固相的扩散。

2.1.3 PPY/V₂O₅ 纳米复合材料^[6,14]

研究和开发人员已经对导电聚合物/金属氧化物的纳米复合材料进行了广泛的研究。在聚合物/氧化物的交织结构中,导电聚合物能够提高电子传导率,同时参与电化学氧化还原反应。导电聚合物通过促进锂离子的扩散动力学过程而增强锂离子的电化学嵌入/脱出能力,从而提高高放电容量。PANI/V₂O₅、PPY/V₂O₅ 纳米复合材料即为其中的例子。在形成 PPY/V₂O₅ 纳米复合物的过程中,发生如下反应:



形成的 PPY 插入在 V₂O₅ 的层间。在吡咯单体聚合的同时, V⁵⁺ 还原为 V⁴⁺, V⁴⁺ 中心的形成导致锂离子容量的降低。损失容量的恢复可以通过氧化处理达到。利用溶胶-凝胶法制备的 PPY/V₂O₅ 纳米复合材料经过 (NH₄)₂S₂O₈ 氧化处理以后,作为锂离子电池的阴极材料,在 1.2V~4.0V (vs. Li) 电位区放电容量高达 400mAh^o·g⁻¹。

2.2 纳米复合材料固态电解质^[11]

全固态锂离子电池由于其安全性、可塑性良好等多种原因成为锂离子电池的研究热点之一,而开发出具有高离子传导率的固态电解质成为最主要的难题。在聚合物电解质中加入诸如沸石、富硅高岭土等陶瓷填料,能够和聚合物一起产生协同效应,改变复合材料的微观形貌及电化学特性,提高离子传导率和电极/电解质界面稳定性。改性的机理可解释为陶瓷填料增加了聚合物中链的非晶态程度,阻碍了重结晶的发生,硬修饰的 (hard type modified) 固-固相间增加了稳定性,促进了锂电极的电子转移步骤。陶瓷填料的粒径和掺入量是改性的关键因素。W. Krawiec 等研究者将粒径 13nm 的 Al₂O₃ 颗粒及高度干燥的 LiBF₄ 或 LiClO₄ 掺入分子量 400,000 的 PEO 中,制备出非晶态的 (PEO)₈LiBF₄-Al₂O₃ 及 (PEO)₈LiClO₄-LiAlO₂ 纳米复合材料固态电解质。和掺入粒径 10^om Al₂O₃ 颗粒的微米复合物相比,离子传导性提高了一个数量级,界面稳定性提高了一半。

2.3 纳米阳极材料

纳米材料具有纳米微观结构,由于其量子尺寸引起的特殊的量子限域效应和界面效应,因此纳米材料具有与其它非纳米材料所不同的许多独特的物理和化学性质^[27]。目前对作为锂离子电池阳极的纳米材料的研究主要是纳米碳材料和纳米二氧化锡材料。

2.3.1 碳纳米管

80年代 C₆₀的发现与研究直接导致了数种具有特殊结构的新型纳米碳素材料的发现,其中包括碳纳米管、碳纳米球、巴基葱和碳纳米锥等^[28]。国内外对纳米碳材料的研究在广度和深度方面都取得了显著进展,研究工作涉及诸多方面^[29,30]。但对纳米碳材料在锂离子电池中应用的研究却不多,其中碳纳米管和碳材料纳米掺杂的嵌锂特性已为如何寻求新型锂离子电池碳阳极材料指出一条新的思路。

碳纳米管 (carbon nanotube) 是近年来发现的一种新型碳材料,它是一种直径在几纳米或几十纳米,长度为几十纳米到

约 1^om 的中空管,这种管完全由碳原子构成,并可看成是管壁由单层石墨六角网面以其上某一方向为轴卷曲 360^o 而形成的中空管。一般情况下,几个到几十个管同轴套构在一起,相邻管之径向间距大约为 0.34nm,即石墨的 0.0002 面间距。碳纳米管可分为直管和弯管,直管一般为针状,管直但较短,弯管长且可无规则卷绕。

由于碳纳米管的管径仅为纳米级尺寸,因而,管与管之间相互交错的缝隙也是纳米数量级。碳纳米管这种特殊的微观结构使锂离子的嵌入深度小,过程短,锂离子不仅可嵌入到管内各管径,管芯,而且可嵌入到管间的缝隙之中,从而为锂离子提供大量的嵌入空间位置,有利于提高锂离子电池的充放电容量及电流密度。碳纳米管这种优异结构正是锂离子电池“理想”的电极材料^[31]。

2.3.2 碳材料纳米掺杂

许多的碳材料具有不规则结构和单碳层结构,如果在这些碳材料结构中掺杂其它原子,而且使这些原子在碳结构中呈纳米分散状态,这一新型的碳材料就叫做碳材料的纳米掺杂,其中最典型的是硅原子在碳材料中的纳米掺杂^[33]。

由于硅与碳的化学性质相近,因此它能很好地与周围的碳原子紧密地结合,同时,由于在碳材料中掺杂了硅原子,而且这些硅原子在碳材料结构中呈纳米分散,所以锂离子不仅可以嵌入碳材料本身所具的结构中,而且可以嵌入到呈纳米分散的硅原子的空隙中,而从理论上每个硅原子可以与四个锂离子结合,因此在碳材料中纳米掺杂硅原子,可以大大增加锂离子的嵌入位置,为锂离子提供了大量的纳米通道,因此大大提高了碳材料的嵌锂容量。

通过对纳米掺杂硅的碳材料嵌锂行为的研究,发现纳米掺杂硅后碳材料的容量比未掺杂前的容量,从 200mAh^o·g⁻¹ 提高到 500mAh^o·g⁻¹,并且可逆性良好。可见由于纳米掺杂硅的存在,容量提高了 300mAh^o·g⁻¹,而从充放电曲线来看,这部分增加的容量位于 0.1V~0.6V (vs. Li) 之间,也正是锂离子在硅原子之间的纳米通道间扩散的电位区。

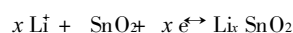
当然,碳材料的纳米掺杂并不只有硅原子,还可掺杂其它的原子,如磷、镍、铅等,其它的纳米掺杂碳材料还有待于进一步地研究。

2.3.3 纳米二氧化锡材料

纳米二氧化锡材料是一种全新的锂离子电池阳极材料,是由日本的 Fuji 公司首先提出的。它不同于以往的碳阳极材料,是一种无定型的,同时又有金属元素存在的无机体系,微观结构是由几十到几百纳米的无定型二氧化锡颗粒组成^[34]。

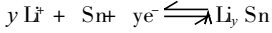
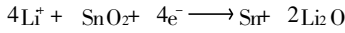
纳米二氧化锡具有其独特的嵌锂特性,它的嵌锂机理与碳材料有着很大的差别。对二氧化锡的嵌锂机理现在有两种解释^[35]。

第一种机理:锂离子嵌入二氧化锡中发生还原反应,将四价锡被还原成二价锡,然后锂离子继续嵌入生成亚锡酸锂。具体反应如下:



第二种机理:在纳米二氧化锡嵌锂过程中,首先是锂离子

嵌入二氧化锡材料中,发生还原反应,使这些无定型的纳米二氧化锡颗粒还原为纳米金属锡颗粒,然后锂离子继续嵌入与金属锡形成合金。反应如下:



就目前的研究来看,第二种机理解释似乎更符合实验结果。

纳米二氧化锡的充放电表明,第一周的循环中在 0.7V 产生一个大的不可逆平台,大约有 $700\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的不可逆容量。这是由于锂离子嵌入纳米二氧化锡材料中发生了不可逆的还原反应。在以后的循环中,充放电循环呈良好的可逆过程,不同制备方法生成的纳米二氧化锡材料具有不同的可逆容量,大约在 $500\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1} \sim 800\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在不同电流密度下测试纳米二氧化锡的嵌锂可逆容量,发现即使在大电流 $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的充放电下,纳米二氧化锡仍具有约 $200\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1} \sim 300\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。

从对纳米二氧化锡的嵌锂过程的研究,表明由于纳米二氧化锡的颗粒为纳米级,并且其颗粒空隙间也为纳米尺寸,为锂离子的嵌入提供了很好的纳米嵌锂通道和嵌锂位置,因此纳米二氧化锡具有大的嵌锂容量和良好的嵌锂性能,尤其是在大电流的充放电情况下,仍具有较大的可逆容量。纳米二氧化锡材料为锂离子阳极材料提出了一个全新的体系,它摆脱了以往停留于碳材料的体系,已引起了越来越多的注意和研究。

3 厦门大学化学电源研究中心纳米材料研究进展

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室化学电源研究中心从 1996年开始研究开发新型纳米电极材料,制备出了纳米锰氧化物及碳纳米管等新型纳米材料,并利用谱学及电化学方法对其结构、形貌、电化学性能做了初步探讨。

3.1 纳米阴材材料

厦门大学化学电源研究中心先后开发合成出多种纳米阴极材料,其中具有代表性的有 Todorokite 型锰氧化物^[36]、Todorokite 与水羟锰矿型层状纳米复合锰氧化物^[25]。Todorokite 型锰氧化物具有 3×3 或更大的隧道结构,隧道孔径为 0.69nm ,水羟锰矿为层状结构,层间距约为 0.5nm 。利用 XRD、TEM、低速 CV 以及恒流充放电等方法研究了第二种纳米材料的结构、形貌以及电化学性能。这种材料主要由大隧道 Todorokite 型结构的 $\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 以及水羟锰矿型氧化锰组成,其微观形貌为层间距小于 10nm 的叠片状结构,单层厚度在 $1\text{nm} \sim 3\text{nm}$ 之间。 Li^+ 在此样品材料中的嵌入脱出过程具有较

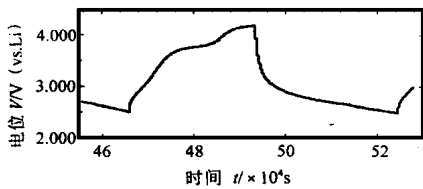


图 1 第 8 次充放电循环的电位-时间曲线
2.5V~4.2V (vs. Li), $0.1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

是一种具有应用前景的优良的 3V 锂离子电池纳米阴极材料。

好可逆性和循环稳定性,放电比容量在前 40 次循环达到 $129\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后为 $96\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,样品的稳定性和掺入的金属阳离子有关,

充放电曲线与循环性能分别见图 1 与图 2^[25]。

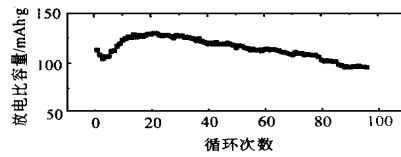


图 2 连续充放电循环的循环寿命性能
2.5V~4.2V (vs. Li), $0.1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

厦门大学化学电源研究中心利用 CH_4 在镍催化剂作用下分解制备出的碳纳米管,在 $1\text{mol/L LiClO}_4 + (1:1)\text{PC} + \text{DME}$ 电解质溶液中进行了嵌锂行为与其它锂离子电池碳阳极材料的研究比较,发现碳纳米管第一周充放电曲线在 0.7V 附近出现较长的平台,这是由于不可逆反应引起的。而从碳纳米管的嵌锂循环伏安曲线来看,在 1V 和 0.5V 下锂离子都能嵌入到碳纳米管中,说明碳纳米管结构中存在多个嵌锂位置。表 2 给

表 2 碳纳米管电极在不同电流密度下的可逆充放电容量

电流密度 / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	充电容量 / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	放电容量 / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$
0.14	206	190
0.4	179	157
1.0	175	146



图 3 由 CH_4 分解获得的碳纳米管 TEM 图 (8.0×10^4)

出碳纳米管在不同电流密度下的可逆充放电容量,通过与其它锂离子电池阳极碳材料在相同条件下嵌锂容量的比较,碳纳米管具有较大的嵌锂容量,并且在较大电流密度下充放电比一般碳材料具有高得多的放电容量^[32]。碳纳米管样品的形貌及充放电曲线分别见图 3 和图 4。

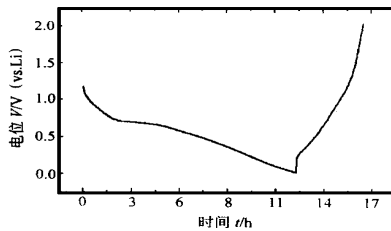


图 4 碳纳米管第一次充放电循环的电位-时间曲线
 $1\text{mol/L LiClO}_4 / \text{PC} + \text{DME} (1:1)$, $1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

4 结束语

纳米科学技术必将成为 21 世纪最重要的学科和技术,在国内外的科学界和工程技术界,它已经成为关注的热点。在本世纪的最后几年中,纳米科学技术已经在材料科学、

微电子技术、信息产业、生物学等领域不断创造出奇迹和新进展。从纳米尺度上重新认识和开发新型电池材料,一定也会成为下个世纪化学电源领域里最激动人心和前景灿烂的事情。

参考文献

- 林鸿溢. 科学, 1996; 209: 71~ 73
- Reisner D E, Salkind A J, Strutt P R, et al. Journal of Power Sources, 1997; 65: (1-2), 231~ 233
- Kronberger H. Journal of Alloys Compounds, 1997; 253: 87~ 89
- Benaissa M, Joseyacaman M, Xiao T D, et al. Applied Physics Letters, 1997; 70: 2120~ 2122
- Nazar L F, Wu H, Power W P. Journal of Materials Chemistry, 1995; 5(11): 1985~ 1993
- Wong H P, Dave B C, Leroux F, et al. Journal of Materials Chemistry, 1998; 8(4): 1019~ 1027
- Striebel K A, Wen S J, Ghantous D I, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144: 1680~ 1685
- Nishizawa M, Mukai K, Kuwabata S, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144: 1923~ 1927
- Koene B E, Nazar L F. Solid State Ionics, 1996; 89(1-2): 147~ 157
- Tsang C, Manthiram A. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144(2): 520~ 524
- Krawiec W, Scanlon L G, Fellner J P, et al. Journal of Power Sources, 1995; 54(2): 310~ 315
- Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. Chemistry of Materials, 1997; 9(11): 2544~ 2550
- Yoneyama H, Kuwabata S. Denki Kagaku, 1997; 65(10): 814~ 819
- Leroux F, Goward, G Power W P, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144(12): 4296~ 4302
- Che G, Jirage K B, Fisher E R, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144(12): 4296~ 4302
- Wilson A M, Zank G Z, Eguchi K, et al. Journal of Power Sources, 1997; 68(2): 195~ 200
- Schonfelder H H, Kitch K, Nemoto H. Journal of Power Sources,

- 1997; 68(2): 258~ 262
- 18 Exnar I, Kavan L, Huang S Y, et al. Journal of Power Sources, 1997; 68(2): 720~ 722
- 19 Huang S Y, Kavan D, Exnar I, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1995; 142(9): L142~ L144
- 20 Peled E, Menachem C, Bartov D, et al. Journal of the Electrochemical Society, 143: L4~ L7
- 21 Yagi Y, Hibino M, Kudo T. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144(12): 4208~ 4212
- 22 Xing W B, Wilson A M, Eguchi K, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1997; 144(7): 2410~ 2416
- 23 Wilson A M, Xing W B, Zank G, et al. Solid State Ionics, 1997; 100(3-4): 259~ 266
- 24 Xing W B, Wilson A M, Zank G, et al. Solid State Ionics, 1997; 93(3-4): 239~ 244
- 25 储伟, 刘德尧, 尤金跨等. 第九届全国固态离子学学术会议暨锂离子电池、燃料电池专题讨论会, 河南新乡, 1998, 8
- 26 吴晖, 尤金跨, 林祖康. 电源技术, 1998; 22(1): 35
- 27 The News and Editorial Staffs. Science, 1997; 278: 2039
- 28 Iijima S. Nature, 1991; 354: 56
- 29 Ajayan P M, Ebbesen T W. Rep Prog Phys, 1997; 60: 1025
- 30 Collins P G, Zettle A, Bando H, et al. Science, 1997; 100: 278
- 31 尤金跨, 吴晖, 杨勇等. 第九届全国电化学会议暨全国锂离子电池研讨会, 山东泰安, 1997: 169
- 32 吴晖. 硕士论文, 厦门大学, 1996-08
- 33 Wilson A M, Dahn. J Electrochem Soc, 1995; 142: 326
- 34 Brouse T, Retoux R, Herterich U, et al. J Electrochem Soc, 1998; 145: 1
- 35 Courtney I A, Dahn. J Electrochem Soc, 1997; 144: 2045
- 36 舒东. 博士论文, 厦门大学, 1997-09

收稿日期: 1998-09-03

(上接第 235 页)

安图表现为两对氧化还原峰, 分别对应锂离子的两步嵌入或脱嵌过程。电极中导电物质越多, 材料结晶度越高, 两步反应越清晰。标准尖晶石结构中掺杂少量镍, 使晶格结构区域无序化, 两步还原氧化过程变得不明显。

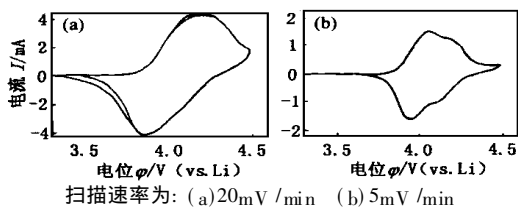


图 4 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电极的循环伏安曲线

参考文献

- 1 Scorsati B. J Electrochem Soc, 1992; 139: 2776
- 2 Ohzuku T, Veda A, Nagayama M. J Electrochem Soc, 1993; 140: 1862
- 3 Dahn J R, Keimera J N. J Electrochem Soc, 1992; 139: 2091
- 4 Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. J Electrochem Soc, 1990; 137: 769
- 5 Guyomard D, Tarascon J M. J Electrochem Soc, 1992; 139: 937
- 6 Barboux P, Tarascon J M, Shohohi F K. J Solid State Chem, 1991; 94: 185
- 7 Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, et al. Mat Res Bull, 1983; 18: 461

收稿日期: 1997-11-03