

关于锂电池负极材料的探究

彭梦飞

中化蓝天氟材料有限公司 浙江 绍兴 312300

摘要:随着新材料技术的发展,锂电池负极材料的种类越来越多,为相关运用带来突破性进展。当前锂电池负极材料研究中还存在不够系统不够深入,蜻蜓点水,浮于表面等问题,影响了相关领域的发展。系统研究锂电池负极材料,具有重要的理论和实践意义。以“关于锂电池负极材料”为主题,按照理论联系实际和“是什么”“为什么”“怎么办”思路,层层递进论述了锂电池负极材料的概况、需要满足的条件、钛酸锂负极材料及未来发展趋势等。

关键词:锂电池;负极材料;晶体硅;高分子材料

中图分类号:A715 文献标识码:A

Exploration of Negative Electrode Materials for Lithium Batteries

Peng Mengfei

Sinochem Lantian Fluoro Materials Co.,Ltd., Shaoxing Zhejiang 312300

Abstract: With the development of new material technology, there are more and more types of negative electrode materials for lithium batteries, bringing breakthrough progress to related applications. At present, there are still problems in the research of negative electrode materials for lithium batteries, such as not being systematic and in-depth enough, skimming on water and floating on the surface, which have affected the development of related fields. The systematic study of negative electrode materials for lithium batteries has important theoretical and practical significance. With the theme of "About Negative Electrode Materials for Lithium Batteries", following the ideas of combining theory with practice and "what is", "why", and "how to do", this article discusses the overview of negative electrode materials for lithium batteries, the conditions to be met, lithium titanate negative electrode materials, and future development trends layer by layer.

Keywords: Lithium batteries; Negative electrode material; Crystal silicon; Polymer materials

前言:锂电池负极材料的研究涉及物理学、化学、材料科学、计算机技术、信息技术等传统与前沿科学^[1]。因此在研究的过程中需要坚持辩证唯物主义观点,坚持践行“万事万物是相互联系”的观点,杜绝机械孤立地看待问题。本文综合进行不同锂电池负极材料之间的横向对比及当前与未来的纵向对比,希望能够起到抛砖引玉的作用。

1 锂电池负极材料概述

研究锂电池负极材料,首先从负极材料的分类,锂电池负极材料的定义及物理化学性质开始。

1.1 负极材料的分类

负极材料分为炭素负极材料和非炭素负极材料两种,其中炭素负极材料包括石墨、软碳和硬碳三种,非炭素负极材料包括氮化物、锂金属、钛酸锂和合金四种,合金主要有锡基材料和硅基材料两种。由此可见,锂电池负极材料在全部负极材料中占据重要的位置。

1.2 锂电池负极材料的定义

顾名思义,负极材料是指电池负极所使用的材料,这是与电池正极对应的,当前常用的负极材料主要有碳基材料和锡基材料,锂电池负极材料是一种新兴的但已经获得蓬勃发展的材料。

1.3 锂电池负极材料的物理化学性质

金属锂,是密度最小的金属之一了,标准电极电位-3.04V,理论比容量3860mAh/g,从这个数据看,仅次于硅的4200mAh/g。应用领域锂硫电池(2600wh/kg)、锂空气电池(11680wh/kg)等。

锂金属电池有着很高的容量表现,但是使用中,由于存在锂枝晶、负极沉淀、负极副反应现象,严重影响电池的安全,故而现阶段处于概念性阶段。

锂硫电池,硫也是自然界存在非常广泛的元素,锂硫电池较高的能量密度(2600wh/kg)有可能作为下一代锂电池研



发的重心。

锂空气电池，锂空气电池具有很高的能量密度（11680wh/kg），接近燃油的能量密度，环境友好，反应生成物为水。

1.4 高分子粘结剂材料

高分子粘结剂是通过现代化学工业制造的。PVDF是锂离子电池使用最广泛的合成粘合剂，其他聚合物粘结剂还包括聚(丙烯酸)(PAA)、丁苯橡胶(SBR)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚(乙烯醇)(PVA)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚酰亚胺粘结剂(PI)和聚(丙烯酸叔丁酯-三乙氧基乙烷基硅烷)(TBATEVS)。这些合成到结剂在不同的储能系统中使用时可表现出不同的性能。例如，PVDF和PAN只溶于有机溶剂，而PAA和PVA是水的。合成粘结剂较天然粘结剂有一个明显的优点，即能严格控制固定粘结剂的组成，有利于保证产品性能一致和实现规模化生产[20-24]。此外，还可以匹配电极不同的设计需要，如阴极、阳极、锂-硫和钠离子电池等，来设计粘结剂材料的特殊结构。

2 钛酸锂负极材料

在全部锂电池负极材料中，钛酸锂是一种占据重要位置的负极材料，与其他负极材料相比，其性能具备许多优点。

2.1 钛酸锂负极材料的理化性能

钛酸锂，尖晶石结构，电位平台1.5V，三维离子扩散通道，晶格稳定，理论容量176mAh/g^[4]。该材料具有高安全、高倍率、长寿命的特点。相对石墨，它具有更高的离子扩散率，高安全，长寿命，可是他的导电能力差，需要碳包覆和掺杂改性；电位高，与高电位正极材料只能形成2.4-2.6V电压，需降低钛酸锂电位（金属取代部分Ti）；理论容量偏低，176mAh/g相对于石墨的372mAh/g，容量上就没有优势可言了。

2.2 钛酸锂负极材料与其他负极材料的对比

在其他负极材料中，晶体硅和氧化亚硅在实际中应用较多，因此主要比较钛酸锂负极材料与这两种负极材料的区别。

2.2.1 晶体硅负极材料

优势：容量高，（4200mAh/g（Li4.4Si）），劣势：体积膨胀可达300%，这不仅仅会导致Si负极的颗粒破碎，还会破坏电极的导电网络和粘接剂网络，导致活性物质损失，从而严重影响硅负极材料的循环性能^[2]。

解决晶体Si材料体积膨胀大的问题的思路主要有三个：

（1）纳米化：纳米颗粒可以很好的减少体积膨胀对材料颗粒和电极造成的破坏，但比表面积影响首效发挥；而且该方法成本较高，工艺制程复杂，制备难度较大。

（2）特殊形状的Si晶体材料，例如蜂窝状材料，树枝状的Si材料，利用Si材料自身的形变吸收充放电过程中的体积变化，改善Si材料的循环性能；但压实密度较小，工艺流程复杂，制备困难。

（3）Si/C复合材料，通过Si与石墨材料复合，利用石墨材料缓冲Si材料在循环过程中的体积变化，以改善Si材料的

循环性能。虽然预留了膨胀空间，改善了循环性能，但是压实密度小，且工业化难度大。目前中南大学的学者利用喷雾干燥法制备了硅、石墨、碳纳米管和沥青的复合Si负极材料。

2.2.2 氧化亚硅材料

体积膨胀小，但首效过低。SiO_x材料体积膨胀要远小于晶体硅材料，但是其膨胀水平仍然要远高于石墨类材料，因此SiO_x材料的研制工作仍然要着重考虑体积膨胀问题，减少在循环过程中材料的颗粒破碎和粉化，提高材料的循环寿命^[3]。因此纳米化也是SiO_x材料常用的方法；还有利用高能球磨法对SiO_x材料进行了处理，减小了SiO_x材料的粒径，从而提升了材料的循环和倍率性能，但该材料的首次效率仅为63%。为了从本质上提高SiO_x材料的首次效率，韩国科学技术院KAIST开发了一种Si-SiO_x-C复合结构的硅负极材料，纳米Si颗粒分散在SiO_x颗粒中，颗粒表面包覆了一层多孔碳材料。电化学测试表明该材料具有优良的电化学性能，在0.06C下可逆容量达到1561.9mAh/g，首次效率达到80.2%，1C循环100次，容量保持率可达87.9%。

2.3 钛酸锂负极材料与其他负极材料的对比

主要从首次效率、安全性、循环寿命、快充特性及比容量五个方面进行数据对比，最后进行综合情况对比。

2.3.1 首次效率的对比

首次效率即电池在充满电的情况下，第一次使用时统计出来的数据。在首次效率的对比上，钛酸锂最高，首次效率达到了99%，而天然石墨90%，人造石墨93%，石墨烯30%，中间相炭微球94%，硅合金60%，锡合金60%。应该看到的是，以上数据是科学家经过长期的跟踪调查和统计分析，计算出来的平均值，并非某次的数据对比情况。

2.3.2 安全性对比

将安全性分为最高、一般、较差三个等级。根据一定时间内跟踪不同材料制作的电池负极的表现情况，以及人们使用的主官情况来进行评分，结果如下。钛酸锂安全等级层次达到最高，而天然石墨一般，人造石墨一般，石墨烯一般，中间相炭微球一般，硅合金较差，锡合金较差。

2.4 锂电池负极材料发展趋势探析

2.4.1 锂电池负极材料发展的整体趋势

锂电池负极材料现在已经取得了突飞猛进的发展，根据相关部门在多地的调研数据来看，在市场层面依然有较大发展潜力，未来占据市场核心位置的可能性较大。同时，锂电池负极材料在科技研发层面将向更加高容量，更快充放电速度，更加具有经济价值等方向发展和改进，从而获得更加优秀的综合性能。

钛酸锂是一种离子传导率较低，密度较低金属离子，锂本身在元素周期表中排行第三，位于氦之后，位于铍之前。钛酸锂整体上呈现酸性，pH值小于7，遇到碱性物质会发生中和反应。硬碳、软碳、合金等负极材料，虽然由较高

的容量,但是循环稳定性问题还在困扰着我们,对其的改性研究仍在探索改善中,由于市场对高能量密度电芯的需求加速,可能会催促该类材料的研发和应用^[3]。

锂金属负极,虽然具有很高的能量密度,但是其存在的固有的锂枝晶等安全问题尚无行之有效的解决办法,其大规模的实际应用尚需时日。

2.4.2 嵌入型负极材料

该种材料具备结构更加紧凑、联系更加紧密、材料本身成本更低等优点,且因为实施了嵌入,使得材料做成的负极与电池本身浑然一体,不可分割。当前,市面上较为常见的嵌入式负极材料主要是碳基材料。

2.4.3 合金化型负极材料

考虑到常温下锂能与许多金属反应(如Sn, Al, Ge, Mg, Ca, Ag, Au, Hg等),而百分之百纯度的锂金属获取难度较大,因此实践中对于精度要求不是特别高的场合往往使用合金化型负极材料,即将金属锂与其他金属做成的合金作为负极材料。这种形式一方面融合了金属锂与其他金属的优点,另外一个方面大大降低了经济成本。但考虑电池在长久使用后会产生不可逆的物流老化等现象及实际使用过程中电池包有受到挤压等风险、目前未大规模量产使用。

2.4.4 转化型负极材料

转化型负极材料其空间结构中没有供锂离子嵌入和脱出的位置,不符合传统的锂离子嵌脱机制,且在室温下与锂的反应曾被认为是不可逆的。直至业界几种过渡金属氧化物被发现具有很高的可逆放电容量,此材料才逐渐引起研究者的关注。目前仅停留在实验室状态、还处于测试对比与分析论证阶段^[4]。

2.4.5 高分子负极材料

高分子-纳米锂盐颗粒结构使SEI非常致密,可防止电解质接触锂金属表面而被消耗;SEI由RPC与金属锂接触后分解产生(该过程涉及磺酰氟及环醚基团的锂化),纳米结构均一,可抑制锂枝晶生长;氧化石墨烯片增强SEI的弹性和强度,使得RPC衍生出的SEI不易破裂^[5]。

结论

本文对锂电池负极材料的概况、应用需要满足的条件、钛酸锂负极材料及锂电池负极材料未来发展趋势等方面进行了明确。应该看到的是,本文所列情况一般是从普遍性的角度出发,实际应用过程中可能会碰到一些新情况新问题,需要举一反三对症实测。综合来看,本文立意新颖,紧贴实际,研究方法正确,对于在实践中提升运用锂电池负极材料的科学性,具有一定的理论和实际意义。

参考文献

- [1]芦靖宇,锂电池负极材料(石墨化)生产线全自动上下料系统.湖南省,湖南烁科热工智能装备有限公司,2022-12-04.
- [2]专利名称:硫化钴/二硫化钨核壳结构的锂电池负极材料的制备方法[J].中国铝业,2022,46(03):14.
- [3]易星雨.补锂法制备高首次库仑效率C/SiO_x锂电池复合负极材料[D].内蒙古科技大学,2022.
- [4]田爽.SiSn/C锂电池负极材料的制备及性能研究[D].武汉工程大学,2022.
- [5]Zhenhua S,Shaopeng L,Huiquan L, et al. Corrosion Behavior of Cobalt Oxide and Lithium Carbonate on Mullite - Cordierite Saggars Used for Lithium Battery Cathode Material Sintering[J]. Materials,2023,16(2).

