用于锂离子电池的中空无机非金属纳米材料的研究进展

王杰, 何欢, 李龙林, 王得丽*

大型电池关键材料与系统教育部重点实验室, 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

*通讯作者, E-mail: wangdl81125@hust.edu.cn

收稿日期: 2014-03-06; 接受日期: 2014-03-18; 网络版发表日期: 2014-07-17

doi: 10.1360/N032014-00123

摘要 锂离子电池电极材料在充放电过程中由于锂离子嵌入和脱嵌, 电极材料在膨胀和收缩过程中极易粉化而导致电池失效. 无机中空纳米材料具有较高的比表面积, 可调的空腔体积以及壳层厚度, 并且每一个中空颗粒都可以作为一个微反应室, 从而增加了反应界面, 作为锂电池电极材料, 无机中空纳米材料能够适应充放电过程中颗粒的膨胀和收缩, 表现出优异的性能. 面对传统模板法的局限性, 基于 Kirkendall 效应等新的机理或方法以其操作步骤简单、无模板等优点, 有望实现低成本的规模化生产. 本文综述了利用 Kirkendall 效应, Oswald 熟化和溶剂热 3 种机理或方法制备中空无机纳米材料作为锂离子电池电极材料的最新研究进展, 并对其应用前景进行了展望.

关键词

中空纳米材料
非模板法
锂电池
电极材料

1 引言

能源是人类社会赖以生存的物质基础, 然而随着经济持续高速发展, 能源短缺和环境污染等问题逐渐加深, 传统的化石能源已经远远不能满足人类需求. 环境友好的能源储存和转化装置包括锂电池, 燃料电池, 超级电容器以及太阳能电池等成为 21 世纪重要的新型可替代能源, 引起了研究者的广泛兴趣^[1]. 目前, 电极材料的制备和性能是制约这些能源装置发展的关键因素之一. 具有中空结构的无机纳米材料以其纳米级的内部空腔结构和功能化的壳层使其在能量储存和转化、催化剂、气体探测以及生物医学等方面都具有重大的应用价值. 与一维纳米材料相比, 三维中空体系的内外壁能够提高电极材料与电解液的接触面积, 从而提高了整个反应的活性位点, 多孔结构更有利于电解液的扩散^[2]. 中空材料

的传统合成方法为模板法^[3-6], 这种方法能够得到尺寸较小且热稳定性较好的中空材料, 但制备的材料一般以球体为主, 如改变其形貌则会面临多种问题, 如非球形的模板相对较少, 高曲率的表面不易控制以及由于残余应力的存在而导致目标产物的形状不易保持^[7]. 此外, 冗长的壳沉积和模板去除步骤也会导致其他问题的出现进而影响产品的质量和成本, 不利于实现材料的规模化生产. 因此, 探寻新的非模板制备方法是降低中空纳米材料制备成本的一个重要步骤. 根据不同的合成机理, 新的制备方法包括利用 Kirkendall 效应^[8-12]、电替代^[13-15]、化学刻蚀^[16-18]、热分解^[19, 20]以及自构模板^[21, 22]等. 中空纳米材料作为锂电池电极材料, 可以缩短锂离子的迁移距离, 提供更多的空间以便于锂离子的嵌入和脱嵌, 从而降低过电位, 增强电极表面反应动力学速率^[23].

本文重点介绍基于 Kirkendall 效应, Oswald 熟化

以及溶剂热法 3 种机理或方法制备不同形貌的中空纳米材料及其在锂电池电极材料应用中的最新研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

2 Kirkendall 效应

Kirkendall 效应是基于 2 种或多种原子在一定的温度或其他条件下扩散速率不同, 经过一段时间的扩散, 原来为实心的颗粒形成了具有中空结构的纳米材料, 并在各方面的应用中表现出显著的优势。在众多的制备方法或机理中, Kirkendall 效应这一曾经让冶金学家头疼的问题却被化学家们充分利用以制备不同形貌的纳米材料^[24]。首先, 这种方法无需模板, 降低了材料的制备成本和操作步骤, 使整个过程简单易行, 有望规模化生产; 其次, 在合成二元, 三元甚至更复杂材料时, 所需前驱体不必为层状材料, 对原料的要求低^[25]。这一制备方法被认作无需改变前驱体的结构或形貌便能有效制备中空构型的材料^[26]。近年来, 基于 Kirkendall 效应制备纳米中空结构材料已经成为材料科学的热点, 并广泛应用于能量的储存和转化、生物医药、气体捕获和储存等方面。

Zhou 等^[27]合成了中空微球以及微立方体结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 纳米单元, 如图 1(a)。首先通过沉淀法合成了均匀的 MnCO_3 微球和立方体, 并作为前驱体经过 400°C 的热分解, 得到 MnO_2 。在热处理过程中, 其颗粒变小, 整体结构不变。整个煅烧过程中, 由于 CO_2 的释放, 得到的 MnO_2 微球和立方体具有高度的多孔性。随后, 通过浸渍法将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均匀地填充到孔洞中, 再经过 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的脱水, MnO_2 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分解, 以及最终的锂化过程得到具有纳米单元的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中空微球以及微立方体纳米单元。介孔的融合机理遵循 Kirkendall 效应, 由于向外扩散的 Mn 和 Ni 原子与向内扩散的 O 原子扩散速率的差异, 导致空腔的形成^[28]。由图 1(b~g)所示, 所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有均匀的中空结构。如图 1(h)所示为不同放电倍率下的循环特性, 放电容量在 1 C 条件下要比低放电倍率(0.1, 0.2 和 0.5 C)条件下高。在更高的放电倍率下, 其容量变化很小。由图 1(i)可以看出, 作为锂电池负极, 中空 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在 200 次循环后, 仍保持 97.6% 的初始容量。Jiang 等^[29]同样根据向外扩散的 Mn 和 Ni 原子与向内扩散的 O 原子扩散速率的差异, 制备了中空

图 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中空微球以及中空微立方的合成示意图(a), 场发射扫描电镜图(b~g)以及电化学特性(h,i)^[28]

结构的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 并用作锂离子电池负极材料。室温下, 该材料在不同放电电流密度下均都表现出了较高的放电特性。放电电流密度为 200 mA h g^{-1} 时, 中空 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在 100 次循环后, 仍保持 201 mA h g^{-1} 的可逆比容量。

在 55℃ 下, 放电电流密度分别为 50 和 200 mA h g⁻¹ 条件下, 经过 100 次循环中空 0.3Li₂MnO₃·0.7LiNi_{0.5}-Mn_{0.5}O₂ 仍能保持 264 mA h g⁻¹ 和 222 mA h g⁻¹ 的可逆比容量. Zhou 等^[30] 采用热解法热解 MnCO₃ 得到了介孔的 MnO₂, 并与 LiOH 高温下发生固态反应最终得到具有粗糙孔壁, 小孔尺寸的 LiMn₂O₄ 中空球体 (LiMn₂O₄-A), 在锂化过程中介孔的融合以及 Kirkendall 效应决定了其中空内部结构的形成. 与模板法合成的 LiMn₂O₄ 中空结构 (LiMn₂O₄-B) 相比, LiMn₂O₄-A 作为锂电池电极材料表现出了更高的电容量, 优越的充放电速率以及更高的循环稳定性.

CuO 以其较高的比容量成为近年来锂离子电池中最有前途的负极材料之一^[31, 32]. Kong 等^[33] 通过简单的热氧化法, 以 Cu₂O 纳米微球为前驱体合成了颗粒平均直径为 400 nm、壳层平均厚度为 40 nm 的 CuO 中空纳米微球. CuO 中空纳米微球的形成主要依赖于温度对 Kirkendall 效应的影响. 作为锂电池负极材料, CuO 中空纳米微球与实心的 CuO 纳米颗粒相比表现出了更高的初始放电容量以及更高的循环性能. 同样基于 Kirkendall 效应, Hu 等^[34] 合成了三维树枝状 CuO 中空微纳米结构, 并作为高性能锂离子电池负极材料 (如图 2). 众所周知, 电极材料颗粒越小, 比表面积越大, 其电化学性能也就越好, 因此, 外表面为立方体结构, 内部为一层高密度膜的 CuO 中空材料

表现出了较高的电化学活性, 在 0.5 C 放电倍率下循环寿命得到较大的改善, 平均库伦效率为 97%.

MoS₂ 因其层状结构和较高的理论比容量受到了人们的广泛关注, 但是由于其循环稳定性和大功率放电性能较差其应用受到限制, Wang 等^[35] 采用溶剂热反应, 用中间物 K₂NaMoO₃F₃ 作为模板在较低温度下合成了分层中空 MoS₂ 纳米粒子, 整个过程无需表面活性剂, 利用 Kirkendall 效应使得中间体 K₂NaMoO₃F₃ 发生自组装, 从而得到中空立方体的 MoS₂. 因为增大夹层距离, 较小的张力和锂离子嵌入时的阻力使得这种材料表现出了优良的电化学性能, 在电流密度为 100 mA g⁻¹, 循环 80 圈后, 可逆容量仍保持有 902 mA h g⁻¹, 远高于同类电极材料. 在电流密度高达 1000 mA g⁻¹ 时, 其可逆容量仍能达到 780 mA h g⁻¹, 具有较好的倍率充放电性能.

众所周知, 锂离子的嵌入性能与晶体的内部结构有着必然的联系, 锂离子能够嵌入到晶体层间, 通道以及孔洞^[36]. 因此, 从结构性质来看, 正因为黑铁钒矿 VOOH 和次铁钒矿 VO₂ 具备高的能量密度、高离子导电率、方便组装及低成本的优点而有望作为一种安全、高效的材料在液态锂离子电池中得到广泛的应用. 增加电极材料与电解液的接触面积, 改善材料的物理形貌能够提高锂离子的嵌入和脱嵌效率和充放电稳定性^[37]. Xu 等^[38] 采用 L-半胱氨酸作为还原剂, 将 V(IV)O(acac)₂ 还原为 V₁₀O₁₄(OH)₂ 中间体, 而后这一中间体将作为模板与水发生作用进而合成目标产物. 首先, V₁₀O₁₄(OH)₂ 在水中会水解产生黑铁钒矿 VOOH 的片状结构并附着在球状 V₁₀O₁₄(OH)₂ 表面, 这一片状 VOOH 作为水和 V₁₀O₁₄(OH)₂ 两者的界面会阻止内部的 V₁₀O₁₄(OH)₂ 与水直接发生化学反应. 由于 V₁₀O₁₄(OH)₂ 向外扩散的速率比水分子向内扩散的速率快, 因此在 V₁₀O₁₄(OH)₂ 核和黑铁钒矿壳之间会看到空隙的生成. 一方面, V₁₀O₁₄(OH)₂ 核会逐渐消失并伴随着小空隙逐渐在颗粒中间合并为大孔. 另一方面, 由于黑铁钒矿 VOOH 晶体的各向异性而形成中空海胆状结构的材料, 并经过进一步的局部氧化而得到次铁钒矿 VO₂. 作为锂电池正极材料, 次铁钒矿 VO₂ 中空材料表现出更高的首次放电容量以及更长的循环寿命.

Zhou 等^[39] 在金属纳米粒子表面附着一层碳膜作为屏障, 通过 Kirkendall 效应, 过渡金属中空纳米粒子比较容易形成. 这种合成方法是一种普通的合成

图 2 CuO 中空微/纳米材料场发射扫描电镜图(a-e)以及透射电镜图(f-h)^[34]

方法,不仅可以合成过渡金属中空纳米粒子,也可以合成碳封装的过渡金属中空纳米粒子.通过在空气氛围内控制碳封装的过渡金属纳米粒子的氧化, α - Fe_2O_3 , CuO, 以及 NiO 等一系列过渡金属纳米粒子得以合成.作为锂离子电池负极材料,碳封装的 α - Fe_2O_3 中空纳米粒子比 α - Fe_2O_3 实心纳米粒子表现出了更高的循环寿命,在60次循环后仍有 700 mA h g^{-1} 的可逆容量. Chaudhari 等^[40]将 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为前驱体,利用静电纺丝的技术得到了 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -PVP的复合纳米纤维,并经过后续的高温煅烧得到了内部连通的一维 α - Fe_2O_3 中空纳米纤维.在煅烧的过程中,PVP的分解、溶剂的蒸发以及 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 向内表面的扩散并最终得到目标产物.电化学测试表明,作为锂电池负极材料 α - Fe_2O_3 中空纤维在提高电池稳定性和高倍率放电能力方面都起到了重要的作用.

3 Oswald 熟化

Ostwald 熟化(Ostwald Ripening)作为一种非模板合成方法,主要是由于颗粒表面分子能量高于颗粒内部分子,溶质中的较小的结晶或溶胶颗粒会溶解并再次沉积到较大的结晶或溶胶颗粒上.因此,在溶剂中,小型颗粒将不断萎缩,而相对的大颗粒不断增大,同时溶质的整体平均半径也不断增加^[41, 42]. Choi 等^[43]报道了许多一维纳米结构材料如氧化锌,硅以及银纳米线作为锂电池材料时,锂离子电池在循环过程中会产生纳米孔,而通过调节循环次数可以有效的控制纳米孔的大小.利用这一原理来指导材料的合成并应用在锂离子电池中的报道也越来越多^[44].

Liu 等^[45]通过溶剂热以及随后在空气中热处理

的方法合成了双壳层的 V_2O_5 - SnO_2 中空胶囊,如图3(a).在整个水热过程中随着反应的进行实心的球体逐渐转变为实心的核壳结构颗粒,而最终实心的核将会转变为双核层的目标产物.整个过程可以归于向内和向外的Ostwald熟化过程,使得颗粒在不断地熟化过程中产生了空心结构.作为锂离子电池负极材料,这一纳米复合体在放电速率为 250 mA g^{-1} 时放电容量为 947 mA h g^{-1} ,经过50次充放电循环仍保持较高的可逆电容量,如图3(b). Wang 等^[46]结合室温水溶液法和Ostwald熟化效应,先将 Na_2WO_4 溶液与 CaCl_2 溶液反应生成 CaWO_4 纳米球,再根据 CaWO_4 与 CaF_2 的溶解度不同,用NaF置换出 CaF_2 纳米微球,然后在无振动和搅拌的条件下,静置五天,由Ostwald熟化原理形成中空纳米微球结构.中空 CaF_2 微球的直径为 $1.5 \mu\text{m}$,内部中空直径为 $0.5 \mu\text{m}$,外部的壳由很多直径为 20 nm 的单晶纳米粒子组成.这一研究为在室温下合成无机中空材料提供了新的思路. Qiao 等^[47]根据Ostwald熟化原理,通过一步水热法合成了磁性的聚合物-Co混合材料.首先是表面被共聚物PEG-PPG-PEG部分吸附的Co磁性纳米颗粒聚合成3D多孔的空心固体球,随着反应时间的推移,球体里面的小晶体通过Ostwald熟化不断地溶解并在球体最外面的表面结晶,使球体松散的表面和紧密的内核之间形成一层空心层,从而形成双面中空球.随着中心核的逐渐消失,空心球最终形成. SnO_2 因为其极高的锂化-去锂化容量是很有潜力的锂离子电池负极材料^[48, 49],通过金属Li和不可逆的 SnO_2 还原而得到的Sn纳米晶的可逆合金及去合金反应,这一步骤能够提供一个低的工作电位以及高的理论电容量(790 mA h g^{-1}),由于锂离子嵌入和脱嵌过程造成的体积膨胀和收缩,电极材料衰退过程加速.

图3 双壳层 V_2O_5 - SnO_2 中空胶囊的透射电镜图(a)和充放电曲线(b)^[45]

在过去的一些研究中, 以一维 SnO_2 为基础的纳米结构和中空结构的材料被用来作为锂离子电池的负极材料, 并且表现出了优异的电化学性能, 循环稳定性和大电流放电性能得到了极大的提升, 例如 SnO_2 纳米管在电流密度为 100 mA g^{-1} 下循环 30 周后容量仍然保持在 468 mA h g^{-1} ^[50]; 介孔 SnO_2 在电流密度为 400 mA g^{-1} 下循环 50 圈后容量仍能维持在 773 mA h g^{-1} ^[51]. 纳米中空结构的 SnO_2 能够适应充放电过程中大的体积变化, 同时能够缩短锂离子的扩散距离, 因而具有很好的循环稳定性.

Lou 等^[52]通过在水热条件下热解 K_2SnO_3 得到中空的 SnO_2 电极材料, 由内而外的 Oswald 熟化过程形成了这种具有空腔结构的 SnO_2 纳米颗粒. 所得的中空多晶微球具有尺寸的可调控性, 可调范围在 $100\sim 500$

nm 之间, 作为锂离子电池电极材料, 经过 30 次的循环周期, 电容量保持在 700 mA h g^{-1} . Liu 等^[53]采用 NaCl 为模板合成了中空二氧化锡纳米立方体, 首先微小的 SnO_2 晶体在 NaCl 晶体表面吸附, 然后小颗粒的 SnO_2 在 100°C 的有机溶剂中由于 Oswald 熟化原理, 彼此粘接在一起, 导致 NaCl 表面形成 SnO_2 壳层, 最后用水洗去 NaCl 核, 在 70°C 的真空干燥箱中干燥 12 h 得到中空二氧化锡纳米立方体. 其初次放电容量达到 1783 mA h g^{-1} , 电流密度为 0.2 C , 电压范围为 $0.02\sim 2.0 \text{ V}$, 循环 30 周后, 可逆容量为 546 mA h g^{-1} . Zhang 等^[54]以乙二醇和 PVP 作为还原剂和表面稳定剂, 乙酸铵为结构导向剂, 结合 Oswald 熟化过程得到了中空 Fe_3O_4 球, 如图 4(a~d). 作为锂离子电池负极材料, 中空 Fe_3O_4 球表现出了较高的循环稳定性和高倍率

图 4 中空 Fe_3O_4 球的扫描电镜图(a, b), 透射电镜图(c, d), 前三次的充放电曲线(e)以及中空 Fe_3O_4 球分别在 100 mA g^{-1} 和 500 mA g^{-1} 的循环稳定性和商业 Fe_3O_4 在 100 mA g^{-1} 的循环稳定性(f)^[54]

放电性能, 在 100 mA g^{-1} 的放电速率下, 经过 50 次循环容量仍有 870 mA h g^{-1} , 在 500 mA g^{-1} 的放电速率下, 同样经过 50 次循环容量仍保持 836 mA h g^{-1} (图 4(e~f)).

4 溶剂热法

溶剂热法是利用溶剂在高温高压下能够使在常压下不溶或难溶的物质溶解, 或反应生成该物质的溶解产物, 通过控制高压釜内溶液的温差使之产生对流以形成过饱和状态而析出生长晶体的方法^[55].

鉴于 SnO_2 的优异性能, 有些研究者也尝试过将模板法与溶剂热法相结合, 从而找到一个更加简单、环保、温和的方法合成中空核壳结构的结晶 SnO_2 纳米粒子. 糖类在温度高于 160°C 的水热条件下会炭化, 而 SnCl_4 在水热条件下能够形成 SnO_2 晶体. 利用这些特点, Deng 等^[56]先合成了 C- SnO_2 中间纳米复合物, 通过煅烧除去复合物中的炭, 留下空心核壳结构的 SnO_2 晶体. 充放电实验结果: 理论上 SnO_2 储存锂离子的量是传统石墨电极的 3 倍, 因为 Sn 能够与锂离子形成合金 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$. 在电流密度为 50 mA g^{-1} 时, SnO_2 表现出高的初次充放电容量, 分别为 2358 和 1303 mA h g^{-1} . Lin 等^[57]以葡萄糖和 SnCl_2 溶液为原料, 经过水热和煅烧步骤得到了中空 SnO_2 纳米球. 葡萄糖溶液经过水热处理沉积到碳膜并能够起到缓冲作用. 作为锂离子电池负极材料, 中空 SnO_2 纳米球在放电倍率为 5C 时, 可逆容量高达 500 mA h g^{-1} .

Tang 等^[58]以乙醇和水的混合溶液为介质通过水热反应步骤及随后的热处理制备了介孔尖晶石钛酸锂微球($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 并作为锂离子电池负极材料. 在整个水热过程中, 乙醇的存在促进了介孔结构的形成. 整个过程可以通过 Kirkendall 效应解释, 由于向内扩散的 OH^- 和 H_2O 的速率比向外扩散的 HTiO^{3-} 慢, 因此, 中空结构逐渐形成. 作为锂离子电池负极材料, 介孔尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出了较好的电化学特性. 在放电倍率为 30 C 时, 容量为 114 mA h g^{-1} , 在放电倍率为 20 C 时, 经过 200 次循环, 其容量仍有 125 mA h g^{-1} . Yang 等^[59]利用水热法以 Li_3PO_4 作为自牺牲模板 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为 Fe^{2+} 源, 合成了单分散的 LiFePO_4 微中空球, 然后通过葡萄糖溶液的浸渍-干燥-灼烧得到碳层包覆的 LiFePO_4 , 在 0.1, 1, 5, 20, 50 C 的放电倍率下充放电容量分别为 158, 144, 125, 101

和 72 mA h g^{-1} ; 在 20 C 放电倍率下循环 2000 次后放电容量仍然保持在初始放电容量的 80%. 与硬模板法相比自牺牲模板法更加简便快捷, 这将为其他的多晶体 LiMPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 微中空球提供新的合成途径. Chen 等^[60]首先通过一锅水热法合成中空多孔纳米粒子 Fe_3O_4 , 通过氨基群修饰使其带上电荷后, 用经修饰带有电荷的氧化石墨烯与其通过静电相互作用形成石墨烯包覆的中空 Fe_3O_4 复合材料. 这种复合材料表现出了优异的电化学性能, 在电流密度为 100 mA g^{-1} 时, 充放电 90 次后, 可逆容量仍可保持为初始容量的 92%. Wu 等^[61]选用草酸铁钾作为前驱体, 利用草酸盐的 2 种不同移动模式得到了介孔尺寸 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 中空微球. 首先通过在水和乙二醇的混合溶液中的溶剂热反应实现草酸的局部移动, 提供原位气孔模板形成氧化铁中空球先驱体, 第 2 步, 通过煅烧逐步移动残余的草酸, 在中空球上形成介孔结构, 形成介孔结构的 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 中空球. 在电流密度为 60 mA g^{-1} 时截止电压为 0.5 V, 初始放电容量为 1279 mA h g^{-1} , 充放电 15 次后容量仍然保持在 830 mA h g^{-1} . Zeng 等^[62]采用水热反应以及随后的煅烧步骤成功地合成了具有多孔结构花瓣状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料. 在水热法的合成过程中, 反应 1 h 后, 开始有纳米粒子的形成, 而后这些小颗粒会慢慢长成为片状物质, 通过 Oswald 熟化方式使得片状材料慢慢堆叠, 并逐步形成花型的多孔材料, 整个合成过程无需模板及其他基质. 基于材料本身特殊的结构, 作者对其在锂离子电池, 磁性材料以及光催化性能做了一定的探讨. 其中, 作为锂离子电池电极材料, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多孔材料表现出了较高的充放电容量及稳定性. Liu 等^[63]以水和乙醇作为溶剂, 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等前驱体在 220°C 反应得到了均匀的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 中空纳米球体, 如图 5(a~d), 整个合成过程包括碳包裹和 Oswald 熟化 2 个阶段. 碳包裹的多孔结构以及中空结构促进了锂离子从电解液到电极材料的传输, 增强了电极材料的电子导电性, 从而表现出较高的循环性能和电容量 (图 5(e~h)).

Wang 等^[64]利用水热法以强碱性的甘氨酸溶液为溶剂, 制备出了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中空球体, 而后加入 Na_2S 进一步水热得到了 NiS 层状中空微球. 作为锂离子电池电极材料中空 NiS 的首次放电容量为 $587.8 \text{ mA h g}^{-1}$, 与 NiS 的理论容量 (590 mA h g^{-1}) 非常接近. Liu 等^[65]通过水热法以 V_2O_5 粉末为前驱体, 碱性溶液为

图5 (a) Co₃O₄/C的扫描电镜图; (b~d) Co₃O₄/C中空纳米球的透射电镜, 高分辨透射电镜和选区电子衍射图; (e) Co₃O₄作为负极材料的中空微球充放电曲线; (f) 中空纳米离子充放电曲线; (g~h) 中空微球不同倍率下的充放电曲线以及循环性能^[63]

溶剂得到了 3D VO₂(B)中空微球. 作为锂离子电池电极材料, 该材料在 50 mA g⁻¹ 的充放电速率下经过 50 次充放电, 电容量基本维持在 195 mA h g⁻¹, 表现出了较高的充放电稳定性. Pan 等^[66]以异丙醇为溶剂, 以溶剂热的合成方法一步合成了内部结构可调的 VO₂ 中空结构材料并在 350℃ 下转变为核壳结构的 V₂O₅ 微球, 如图 6(a~d). 这一材料具有约 100 nm 的壳层以及直径为 400 nm 的核. 作为锂离子电池材料, VO₂ 中空微球表现出了较好的循环稳定性, 如图 6(e~h). Chen 等^[67]通过相同的方法合成了直径为 3~5 μm 的 α-MnS 中空微球, 整个壳层具有多孔结构, 并由许多纳米晶体组成. 这种具有多孔结构外壳的中空材

料主要是由于化学组成的转化以及 Oswald 熟化作用而产生的. 所得材料与还原石墨烯复合作为锂离子电池电极材料极大地提高了锂离子电池的电容量.

5 总结和展望

目前, 利用非模板法制备无机中空纳米材料作为锂离子电池电极材料得到了迅速的发展, Kirkendall 效应, Oswald 熟化, 溶剂热等新的机理或制备方法已经受到越来越广泛的关注. 为了采用更有效、简单的方法制备中空纳米材料, 一些研究学者将 2 种或者多种制备方法结合起来以取得更好的结果. 例如, 采用

图6 中空 V_2O_5 微球的 XRD 谱图(a), SEM 谱图(b, c), TEM 谱图(d), 循环伏安曲线(e), 充放电曲线(f), 放电曲线和库仑效率曲线(g)以及倍率放电性能(h)^[66]

溶剂热法后加以煅烧处理, 溶剂热与 Oswald 熟化相结合, 模板法与溶剂热法相结合等。这些方法不仅简化了实验操作过程, 同时也提高了材料的产率, 对今后锂离子电池的发展具有重要的指导意义。

非模板法合成无机中空纳米材料作为一类新的合成方法, 具有制备简单、成本低、无需模板等优点, 具有较高的规模化生产空间。无机中空纳米材料由于材料本身具备内部空腔结构, 能够为锂离子的嵌

入和脱嵌提供足够的空间,其本身高的体积/面积比更有利于提高电解质与电极材料的接触几率,缩短锂离子的传输距离进而降低界面电阻,提高活性物质的利用率,从而提高锂离子电池的整体性能.非模

板法合成无机中空纳米材料为中空纳米材料的规模化生产奠定了一定的基础,也为无机非金属中空纳米材料作为锂离子电池电极材料的工业化道路做出了较好的铺垫.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21306060)、新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0237)、博士点新教师基金(20130142120039)以及中央高校基本科研业务费(2013TS136, 2014YQ009)项目资助,特此一并致谢.

参考文献

- Melot BC, Tarascon JM. Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1226–1238
- Cao AM, Hu JS, Liang HP, Wan LJ. Self-assembled vanadium pentoxide V_2O_5 hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4391–4395
- Jia G, You H, Liu K, Zheng Y, Guo N, Zhang H. Highly Uniform Gd_2O_3 Hollow Microspheres: Template-Directed Synthesis and Luminescence Properties. *Langmuir*, 2009, 26: 5122–5128
- Li X, Xiong Y, Li Z, Xie Y. Large-Scale Fabrication of TiO_2 Hierarchical Hollow Spheres. *Inorg Chem*, 2006, 45: 3493–3495
- Wang Y, Su X, Lu S. Shape-controlled synthesis of TiO_2 hollow structures and their application in lithium batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1969–1976
- Kim H, Cho J. Template synthesis of hollow Sb nanoparticles as a high-performance lithium battery anode material. *Chem Mater*, 2008, 20: 1679–1681
- Vu A, Qian Y, Stein A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries—how to prepare them and what makes them special. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1056–1085
- Yin Y, Rioux RM, Erdonmez CK, Hughes S, Somorjai GA, Alivisatos AP. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. *Science*, 2004, 304: 711–714
- Zhang G, Wang W, Yu Q, Li X. Facile one-pot synthesis of $PbSe$ and $NiSe_2$ hollow spheres: kirkendall-effect-induced growth and related properties. *Chem Mater*, 2009, 21: 969–974
- Fan HJ, Knez M, Scholz R, Hesse D, Nielsch K, Zacharias M, Gösele U. Influence of surface diffusion on the formation of hollow nanostructures induced by the kirkendall effect: the basic concept. *Nano Lett*, 2007, 7: 993–997
- Cabot A, Ibáñez M, Guardia P, Alivisatos AP. Reaction regimes on the synthesis of hollow particles by the kirkendall effect. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11326–11328
- Ha DH, Moreau LM, Honrao S, Hennig RG, Robinson RD. The oxidation of cobalt nanoparticles into kirkendall-hollowed CoO and Co_3O_4 : the diffusion mechanisms and atomic structural transformations. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 14303–14312
- Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, 298: 2176–2179
- Sun Y, Mayers BT, Xia Y. Template-engaged replacement reaction: a one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. *Nano Lett*, 2002, 2: 481–485
- Xiong Y, Wiley B, Chen J, Li ZY, Yin Y, Xia Y. Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7913–7917
- Kuo CH, Huang MH. Fabrication of truncated rhombic dodecahedral Cu_2O nanocages and nanoframes by particle aggregation and acidic etching. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12815–12820
- Wang Z, Luan D, Li CM, Su F, Madhavi S, Boey FYC, Lou XW. Engineering nonspherical hollow structures with complex interiors by template-engaged redox etching. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16271–16277
- Jiao S, Xu L, Jiang K, Xu D. Well-defined non-spherical copper sulfide mesocages with single-crystalline shells by shape-controlled Cu_2O crystal templating. *Adv Mater*, 2006, 18: 1174–1177
- Wang L, Tang F, Ozawa K, Chen ZG, Mukherj A, Zhu Y, Zou J, Cheng HM, Lu, GQ. A general single-source route for the preparation of hollow nanoporous metal oxide structures. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7048–7051
- Hung LI, Tsung CK, Huang W, Yang P. Room-temperature formation of hollow Cu_2O nanoparticles. *Adv Mater*, 2010, 22: 1910–1914
- Wang WZ, Poudel B, Wang DZ, Ren ZF. Synthesis of $PbTe$ nanoboxes using a solvothermal technique. *Adv Mater*, 2005, 17: 2110–2114
- Lu C, Qi L, Yang J, Wang X, Zhang D, Xie J, Ma J. One-pot synthesis of octahedral Cu_2O nanocages via a catalytic solution route. *Adv*

- Mater*, 2005, 17: 2562–2567
- 23 Wang J, Xin HL, and Wang D. Recent progress on mesoporous carbon materials for advanced energy conversion and storage. *Part Part Syst Char*, 2014, 31: 515–539
- 24 Jimmy C, WanáLeung C. Fabrication of hierarchical porous iron oxide films utilizing the Kirkendall effect. *Chem Commun*, 2005, 21: 2683–2685
- 25 Fan HJ, Gosele U, Zacharias M. Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on Kirkendall and diffusion processes: a review. *Small*, 2007, 3: 1660–1671
- 26 Xie Y, Wu C. Design of nanoarchitected electrode materials applied in new-generation rechargeable lithium ion batteries. *Dalton Trans*, 2007, 45: 5235–5240
- 27 Zhou L, Zhao D, Lou XW. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ hollow structures as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 239–241
- 28 Lou XW, Archer LA, Yang Z. Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications. *Adv Mater*, 2008, 20: 3987–4019
- 29 Jiang Y, Yang Z, Luo W, Hu X, Huang Y. Hollow $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ microspheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2954–2960
- 30 Zhou L, Zhou X, Huang X, Liu Z, Zhao D, Yao X, Yu C. Designed synthesis of LiMn_2O_4 microspheres with adjustable hollow structures for lithium-ion battery applications. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 837–842
- 31 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon JM. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407: 496–499
- 32 Hu YS, Guo YG, Sigle W, Hore S, Balaya P, Maier J. Electrochemical lithiation synthesis of nanoporous materials with superior catalytic and capacitive activity. *Nat Mater*, 2006, 5: 713–717
- 33 Kong M, Zhang W, Yang Z, Weng S, Chen Z. Facile synthesis of CuO hollow nanospheres assembled by nanoparticles and their electrochemical performance. *Appl Surf Sci*, 2011, 258: 1317–1321
- 34 Hu Y, Huang X, Wang K, Liu J, Jiang J, Ding R, Ji XX, Li X. Kirkendall-effect-based growth of dendrite-shaped CuO hollow micro/nanostructures for lithium-ion battery anodes. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 662–667
- 35 Wang M, Li G, Xu H, Qian Y, Yang J. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS_2 nanoparticles assembled from nanosheets. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5: 1003–1008
- 36 Wang Y, Takahashi K, Shang H, Cao G. Synthesis and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanotube arrays. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 3085–3088
- 37 Jiang C, Zhou Y, Honma I, Kudo T, Zhou H. Preparation and rate capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow-sphere anode material. *J Power Sources*, 2007, 166: 514–518
- 38 Xu Y, Zheng L, Xie Y. From synthetic montroseite VOOH to topochemical paramontroseite VO_2 and their applications in aqueous lithium ion batteries. *Dalton Trans*, 2010, 39: 10729–10738
- 39 Zhou J, Song H, Chen X, Zhi L, Yang S, Huo J, Yang W. Carbon-encapsulated metal oxide hollow nanoparticles and metal oxide hollow nanoparticles: a general synthesis strategy and its application to lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2009, 21: 2935–2940
- 40 Chaudhari S, Srinivasan M. 1D hollow $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrospun nanofibers as high performance anode material for lithium ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 23049–23056
- 41 Zhang L, Wang H. Interior structural tailoring of Cu_2O shell-in-shell nanostructures through multistep ostwald ripening. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 18479–18485
- 42 Kraska T. Direct observation of single ostwald ripening processes by molecular dynamics simulation. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 12408–12413
- 43 Choi JW, McDonough J, Jeong S, Yoo JS, Chan CK, Cui Y. Stepwise nanopore evolution in one-dimensional nanostructures. *Nano Lett*, 2010, 10: 1409–1413
- 44 Ma H, Zhang S, Ji W, Tao Z, Chen J. $\alpha\text{-CuV}_2\text{O}_6$ nanowires: hydrothermal synthesis and primary lithium battery application. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5361–5367
- 45 Liu J, Xia H, Xue D, Lu L. Double-shelled nanocapsules of V_2O_5 -based composites as high-performance anode and cathode materials for li ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12086–12087
- 46 Wang WS, Zhen L, Xu CY, Chen JZ, Shao WZ. Aqueous solution synthesis of CaF_2 hollow microspheres via the ostwald ripening process at room temperature. *ACS Appl Mater Inter*, 2009, 1: 780–788
- 47 Qiao R, Zhang XL, Qiu R, Kim JC, Kang YS. Preparation of magnetic hybrid copolymer–cobalt hierarchical hollow spheres by localized

- ostwald ripening. *Chem Mater*, 2007, 19: 6485–6491
- 48 Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, Zhang X. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2682–2699
- 49 Chen JS, Archer LA, Lou XWD. SnO₂ hollow structures and TiO₂ nanosheets for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9912–9924
- 50 Kim H, Cho J. Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO₂ lithium battery anode materials. *J Mater Chem*, 2008, 18: 771–775
- 51 Ye J, Zhang H, Yang R, Li X, Qi L. Morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanotubes by using 1D silica mesostructures as sacrificial templates and their applications in lithium-ion batteries. *Small*, 2010, 6: 296–306
- 52 Lou XW, Wang Y, Yuan C, Lee JY, Archer LA. Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity. *Adv Mater*, 2006, 18: 2325–2329
- 53 Liu R, Yang S, Wang F, Lu X, Yang Z, Ding B. Sodium chloride template synthesis of cubic tin dioxide hollow particles for lithium ion battery applications. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, 4: 1537–1542
- 54 Zhang J, Yao Y, Huang T, Yu A. Uniform hollow Fe₃O₄ spheres prepared by template-free solvothermal method as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 502–507
- 55 Pan A, Zhu T, Wu HB, Lou XWD. Template-free synthesis of hierarchical vanadium-glycolate hollow microspheres and their conversion to V₂O₅ with improved lithium storage capability. *Chem Eur J*, 2013, 19: 494–500
- 56 Deng D, Lee JY. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO₂ nanoparticle aggregates for high capacity Li⁺ ion storage. *Chem Mater*, 2008, 20: 1841–1846
- 57 Lin YS, Duh JG, Hung MH. Shell-by-shell synthesis and applications of carbon-coated SnO₂ hollow nanospheres in lithium-ion battery. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 13136–13141
- 58 Tang Y, Yang L, Qiu Z, Huang J. Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium ion batteries. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5980–5984
- 59 Yang S, Hu M, Xi L, Ma R, Dong Y, Chung CY. Solvothermal synthesis of monodisperse LiFePO₄ micro hollow spheres as high performance cathode material for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5: 8961–8967
- 60 Chen D, Ji G, Ma Y, Lee JY, Lu J. Graphene-encapsulated hollow Fe₃O₄ nanoparticle aggregates as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Inter*, 2011, 3: 3078–3083
- 61 Wu Z, Yu K, Zhang S, Xie Y. Hematite hollow spheres with a mesoporous shell: controlled synthesis and applications in gas sensor and lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 11307–11313
- 62 Zeng S, Tang K, Li T, Liang Z, Wang D, Wang Y, Qi YX, Zhou W. Facile route for the fabrication of porous hematite nanoflowers: its synthesis, growth mechanism, application in the lithium ion battery, and magnetic and photocatalytic properties. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4836–4843
- 63 Liu J, Wan Y, Liu C, Liu W, Ji S, Zhou Y, Wang J. Solvothermal synthesis of uniform Co₃O₄/C hollow quasi-nanospheres for enhanced lithium ion intercalation applications. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 24: 3825–3829
- 64 Wang Y, Zhu Q, Tao L, Su X. Controlled-synthesis of NiS hierarchical hollow microspheres with different building blocks and their application in lithium batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9248–9254
- 65 Liu H, Wang Y, Wang K, Hosono E, Zhou H. Design and synthesis of a novel nanothorn VO₂ (B) hollow microsphere and their application in lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2835–2840
- 66 Pan A, Wu HB, Yu L, Lou XWD. Template-free synthesis of VO₂ hollow microspheres with various interiors and their conversion into V₂O₅ for lithium-ion batteries. *Angew Chem*, 2013, 125: 2282–2286
- 67 Chen D, Quan H, Wang GS, Guo L. Hollow α -MnS spheres and their hybrids with reduced graphene oxide: synthesis, microwave absorption, and lithium storage properties. *Chem Plus Chem*, 2013, 78: 843–851

Template-free method for hollow structured nanomaterials and their application for lithium batteries

WANG Jie, HE Huan, LI LongLin, WANG DeLi*

Key Laboratory for Large-Format Battery Materials and System, Ministry of Education; School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China

*Corresponding author (email: wangdl81125@hust.edu.cn)

Abstract: In the charging and discharging process, intercalation and deintercalation of Li^+ bring about the expansion and extraction of the electrode material, resulting in the electrode materials pulverizing and eventually causing cell performance decay. The relative high surface area, tunable void volume and shell thickness, and every hollow particle of inorganic hollow structured nanomaterials serve as a tiny reaction chamber which increased the reaction interfaces. Inorganic hollow nanomaterials are able to adapt to the volume expansion and contraction during charging and discharging process, exhibiting excellent electrochemical performance for lithium ion battery. Compared to the traditional method, new mechanisms and methods based on Kirkendall effect etc., possess simple preparation approach and template-free merits which are expected to achieve low-cost mass production. This paper reviews the latest research progress of lithium ion battery electrode materials that are based on the Kirkendall effect, Oswald ripening and solvothermal for the preparation of inorganic hollow nanomaterials. In addition, we introduce briefly application prospects.

Key words: hollow structured nanomaterials, template-free, lithium battery, electrode