

锂离子电池合金负极材料的研究进展*

赵铭姝 汪 飞 宋晓平

(西安交通大学理学院材料物理系, 西安 710049)

摘要 介绍了合金负极的种类、反应类型以及制备方法, 分析了嵌过程对结构和体积变化的影响, 充放电区间对循环性能的影响以及首次循环不可逆容量产生的原因。合计负极材料因其高的理论比容量受到了越来越多的关注, 但必须解决其体积膨胀大、循环性能不好的问题。按照结构相容性选择合适的合金体系和不同的制备方法, 人们已经取得了一定的成果, 但是离实用化还有一定的距离, 必须有更大的创新。

关键词 锂离子电池 负极材料 合金 制备方法

Progress on Tin-based Anode Materials for Lithium-ion Battery

ZHAO Mingshu WANG Fei SONG Xiaoping

(Department of Material Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The preparation methods, kinds and reaction types of alloy anode materials are introduced, and the influence of lithium intercalating process on the structure and volume variation are analyzed. And the effects of charge-discharge range on the recycle property and the reason of the first recycling irreversible capacity are studied. The alloy anode materials have been paid more and more attentions because of its virtues of high theory ratio-capacity, but the issues of alloy material's volume expansion and poor recycling property shall be solved. According to the principle of compatibility of structure, researchers chose appropriate alloy system and the corresponding preparation methods, achieving some success. With more and more study focusing on the anode materials, some preparation methods should be innovated in order to narrow down distance between experiment and practice.

Key words lithium ion batteries, anode materials, alloy, preparations

0 引言

锂离子电池因比能量大、电压高、放电性能稳定、低温性能好、无记忆效应、安全、无污染以及工作寿命长等优点受到越来越多的关注, 现已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、数码摄像机以及数码相机等便携式电子设备中。作为可替换的新型绿色电池, 它还将应用于电动汽车以及航天航空等高端领域。

目前, 锂离子电池负极材料以石墨化碳材料为主, 它导电性好, 具有良好的层状结构, 适合于锂离子的嵌入和脱嵌, 具有良好的电压平台, 充放电效率在 90% 以上。但石墨化碳负极材料最大的不足就是理论容量不高, 目前的实际应用已经接近于其理论极限, 但是仍不能满足人们对锂离子电池比能量逐步增长的需求, 因此, 寻找具有更高理论比容量的锂离子电池负极材料势在必行。

合金负极材料因其高的理论比容量而受到越来越多的关注, 其中最引人注意的是 Sn 基、Sb 基和 Si 基等。Sn 的质量比容量和体积比容量分别为 $994 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2023 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$, 几乎是石墨电极质量比容量和体积比容量 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $800 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的 3 倍, Sb 的质量比容量是 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, Si 的质量比容量更是高达 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。目前研究的合金负极材料种类繁多, 具体的有 Cu-Sn^[1~6]、Sn-Sb^[9~12]、

Mn-Sn(C)^[13]、Fe-Sn(C)^[14~16]、Sn-Si^[17,18]、Sn-Ag^[19]、Sn-Ni^[20]、Sn-Zn^[21]、Sn-Ca^[22]、Cu-Sb^[23]、In-Sb^[24]、Mg-Si^[25]、Ni-Si^[26,27]、Fe-Si^[27]等。

1 合金负极材料与锂的反应类型

J. O. Besenhard 等^[12]将锂与合金负极材料的反应方式归纳为 3 种。

(1) $x\text{Li} + \text{AB}_y \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{AB}_y$, 也称为局部规整反应, 因为主体中可提供的空的间隙位置非常有限, 所以这种反应方式的插锂量非常低, 但另一方面, 因为插锂量低, 且都在间隙位置, 所以对主体材料的结构没有造成明显的变化, 体积变化也很小, 所以循环稳定性非常好。

(2) $x\text{Li} + \text{AB}, \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{A} + \text{yB}$, 也称为置换反应, 活性组分与锂离子反应形成金属间化合物, 非活性组分则从原始晶格中被置换出来, 因此获得了插锂相在非常小的尺寸范围内均匀分散于非活性基体内的结构, 一方面, 非活性相的存在降低了电极材料的理论荷质比 (specific charges) 和电荷密度 (charge densities), 另一方面, 非活性相的存在降低了整个电极材料的体积膨胀, 同时阻止活性颗粒的聚合长大, 从而提高了循环能力。

(3) $(x+y)\text{Li} + \text{AB}_z \longleftrightarrow y\text{Li} + \text{Li}_x\text{A} + z\text{B} \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{A} + z\text{Li}_y/\text{zB}$, 与(2)不同的是, 被置换出来的组分也能与锂形成合金, 当一

* 基金项目: 中国博士后基金资助项目(No. 020036009); 西安交通大学自然基金科学资助项目(No. 0900573031)

赵铭姝: 女, 30岁, 博士后, 副教授 Tel: 029-82668004 E-mail: zhaomshu@mail.xjtu.edu.cn

种组分与锂反应时,另一种未反应的相则起到“缓冲”的作用,因此这种合金的理论储锂容量与纯金属非常接近,但循环性能比纯金属的好。

这3种反应方式之间并没有严格的界限,一种合金电极在不同的嵌锂程度下,可能属于不同的反应方式,如 Cu_6Sn_5 ^[1,2],第1个放电平台(0.4V)对应于 Cu_6Sn_5 和三元 Li_2CuSn 相的共存,属于第(1)种反应类型,放电到0.1V以下时则对应于 Li_2CuSn 、富锂锡相(Li_xSn)以及Cu的共存,并最终形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 和Cu,属于第(2)种反应类型。

M. M. Thackeray等^[28,29]也将锂与合金负极材料的反应方式归纳为3种,其中前2种与上述的一致,第3种他们归纳为: $x\text{Li} + \text{AB}_y \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{A}_{1-x}\text{B}_y + \text{A}_{2-x}$,是(1)和(2)的混合态。

2 合金负极材料的制备方法

不同制备方法得到的合金负极材料的颗粒大小和形态差别很大,这必将影响到材料的性能,人们期望获得细颗粒尺寸且均匀分布的合金负极材料。细颗粒尺寸电极材料降低了充放电过程中离子扩散的距离和绝对体积变化,而粗颗粒尺寸的电极材料则容易碎裂、粉化,相互之间失去电接触并与集流体分离。

2.1 机械合金化法

制备合金粉末最常用的方法就是将欲形成合金的单质粉末进行高能球磨的机械合金化法,它操作简单,制备的粉末在几百纳米范围,性能良好,从研究合金负极材料的早期到现在,研究人员都在广泛应用。M. M. Thackeray等用此方法研究了 Cu_6Sn_5 ^[3]、 Cu_2Sb ^[23]等,J. R. Dahn等用此方法研究了 $\text{Sn}-\text{Fe}-\text{C}$ ^[14-16]、 $\text{Sn}-\text{Mn}-\text{C}$ ^[13]等,Yoshinaga等^[4]用3种不同的方法(机械合金化、气体雾化和熔体纺丝)制备了不同形态的 Cu_6Sn_5 合金,其中用机械合金化方法得到了单相的、厚度<1μm的鳞片状 Cu_6Sn_5 粉末,在3种方法中性能最好,在0.2~1.5V之间循环时,50次循环后的可逆容量仍能达到200 mAh·g⁻¹。

2.2 化学还原法

这种方法一般是以 NaBH_4 作还原剂,选择合适的络合剂,从金属的氯化物盐水溶液或有机溶液中进行还原制得金属或合金粉末。这种方法操作也非常简单,很容易得到超细粉末,通过调整还原条件(如浓度、温度以及合适的络合剂)能得到具有不同尺寸和形态的粉末颗粒。J. O. Besenhard等^[9~12]用化学还原的方法研究了 Sn/SnSb 等合金负极材料,获得了高的容量和好的循环性能,其中 SnSb 合金在0.1~1.2V之间,0.3mA·cm⁻²的条件下循环,30次循环后的可逆容量仍能达到500 mAh·g⁻¹。D. G. Kim等^[6]用化学还原法制备了纳米尺寸 $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{B}$ 合金,与烧结法和机械合金化法相比,其颗粒尺寸小,颗粒内部机械应力低,所以循环性能明显提高。J. Wolfenstine等^[5]用化学还原的方法制备了纳米尺寸 Cu_6Sn_5 合金,体积比容量和循环寿命都有所提高。

2.3 电沉积法

电沉积法是一种比较新的制造纳米合金负极材料的方法,电沉积过程中不需要粘接剂和导电剂,降低了电极的体积和成本,提高了电极的比容量,且沉积膜与Cu箔之间具有非常好的接触,提高了活性材料与集流体之间的界面强度和导电性能,因此能够提高电极循环能力,并降低首次循环的不可逆容量。

Tamura等^[7,30]用电沉积并进行热处理的方法制备了 Cu_6Sn_5 合金,首次循环容量几乎达到了理论值,前10次循环在完全充放电的条件下也能获得好的循环性能,他们将原因分析如下:①热处理形成的 Cu_6Sn_5 合金在充电过程中发生的膨胀低于Sn,粉化程度大大降低;②热处理使得 Cu_6Sn_5 层和集流体Cu箔之间形成了类 Cu_3Sn 相,提高了Cu箔与 Cu_6Sn_5 层之间的粘附力,因此抑制了 Cu_6Sn_5 从Cu箔上的分离脱落;③首次充放电循环过程中,在粗糙Cu箔表面形成了微观柱状结构的活性材料层,降低了活性材料插锂膨胀时产生的内部应力和应变,从而降低了活性材料的粉化,并增强了与Cu箔的粘附力。T. Sonoda等^[21]用电沉积法研究了Sn-Zn合金负极材料,在0~1.0V之间循环时,50次循环后容量仍然保持在450mAh·g⁻¹,充放电效率高达97%。J. R. Dahn等^[8]用脉冲电沉积法研究了不同Cu:Sn比的Cu-Sn合金,发现在制备不同的Cu-Sn合金时,脉冲沉积参数对Cu:Sn比的影响要远大于沉积槽中的Cu:Sn比,因此,通过调整脉冲沉积参数,可以从相同化学成分的沉积槽中制备出任意Cu:Sn比的Cu-Sn合金,体现了电沉积法的独特优点。

2.4 磁控溅射法

磁控溅射法也是一种比较新的制造纳米合金负极材料的方法,与电沉积法的某些特点相似,不需要粘结剂和导电剂,利用这种方法即可制得结晶的材料,也可制得无定形材料。J. R. Dahn等^[17,18]最近研究了用磁控溅射法制备的结晶的和无定形的合金负极材料,并得出一个很重要的结论:结晶的材料与锂反应会形成新的金属间化合物相,这些共存相具有非常大的不均匀体积膨胀,将造成电极颗粒的碎裂和粉化,从而使颗粒之间失去电接触并最终导致容量损失;而无定形材料如 α -Si和 α - $\text{Si}_{0.64}\text{Sn}_{0.36}$ 在循环过程中虽然也遭受非常大的体积变化,但可逆性能非常好,因为无定形负极合金材料的体积膨胀和收缩是均匀的。

此外,还有其它一些制备合金负极材料的方法,如J. R. Dahn等^[2]用高温烧结法制备了 Cu_6Sn_5 合金,将按化学计量比混合的Cu、Sn粉末在氩气保护气氛下,400°C加热10h,加热速率1°C·min⁻¹,为确保好的均匀性和反应物之间的接触性,将烧好的Cu/Sn混合物在研钵中充分研磨。

3 合金负极材料与锂反应时的结构变化

锂与层状 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、尖晶石型 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料以及层状石墨负极材料发生嵌入/脱嵌反应时,体积变化很小,而合金负极材料则不一样,它结构紧密,不能为锂的插入提供合适的间隙空间,因此锂与合金负极材料的反应总是伴随着很大的体积变化,因此,选择合金负极材料的一个重要标准就是母相与嵌锂产物相之间应具有结构相容性,产物相中活性高的物质的亚晶格要么保持不变,要么只能有很小的变化,结构一致性的观念成为材料是否有前途的标志,那些具有嵌锂闪锌矿结构的合金负极材料,有潜力具有优良的电化学性能^[28,29]。从结构相容性考虑,人们将研究重点放在 Cu_6Sn_5 、InSb、 Cu_2Sb 上,其中,InSb是最合适的合金系统,但M. M. Thackeray指出 Cu_2Sb 的性能要优于InSb,因此,结构相容性并不是影响性能的唯一因素,而且,InSb价格比较昂贵,所以研究的人并不是很多^[28]。另外,从结构相容性和理论比容量的综合考虑,人们又重点研究了 SnSb 等所有组分都能与锂反应的合金负极材料。不同合金负极材料与锂反应时的体积变化如表1所示^[28,29]。

Table 1 The volume expansion of reaction of Li with different intermetallic electrode

Intermetallic electrode	Middle product	Volume expansion of lattic	Volume expansion of electrode	Final product	Volume expansion of lattic	Volume expansion of electrode
SnSb	Li ₃ Sb+Sn	40%	93%	Li ₃ Sb+Li _{4.4} Sn		
Cu ₆ Sn ₅	Li ₂ CuSn+Cu	57%	64%	Li _{4.4} Sn+Cu	148%	184%
MnSb	LiMnSb	49%		Li ₃ Sb+Mn		96%
InSb	Li ₃ Sb+In	4.4%	46.5%	Li ₃ Sb+LiIn		62%
Cu ₂ Sb	Li ₂ CuSb+Cu	25%	51%	Li ₃ Sb+Cu	38%	94%

4 充放电区间对合金负极材料循环性能的影响

锂的嵌入量越大,容量也就越高,但从表1可以看出,嵌锂程度越大,电极材料的体积膨胀也越大,这将导致电极材料的碎裂和粉化,使电极颗粒之间失去电接触,从而大大降低可逆性能。因此,选择适当的充放电循环电压区间,对得到比较理想的容量和循环性能至关重要。 Cu_6Sn_5 在0~1.2V之间循环时,容量损失很快,但是,如果将低压范围提高到0.1V或0.2V,循环性能显著提高,因为这将结构的变化限制在第一个反应阶段(局部规整反应过程),使得电极的体积膨胀减小,结构整体性未遭到破坏^[1]。 Sn/SnSb 合金在0.1~1.2V之间循环时,反应式为: $\text{SnSb} + 3\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Sb} + \text{Sn}$,置换出的Sn位于 Li_3Sb 颗粒的表面,脱锂过程中Sb很容易得到Sn重新形成 SnSb 合金,循环性能很好,但如果在更低的电压下循环,被置换出的锂也与锂反应生成 Li_xSn ($0 < x < 4.4$),导致电极进一步膨胀,使 Li_3Sb 和Sn颗粒之间失去电接触,这对于 $\text{Li}_3\text{Sb} \rightarrow \text{SnSb}$ 的反应非常不利,从而大大降低了循环能力^[10]。

5 合金负极材料的首次循环不可逆容量损失

合金负极材料首次循环也存在相当大的不可逆容量损失。J. R. Dahn等^[31,32]最近的研究发现,用电沉积法和磁控溅射法制备的Sn电极充电如果超过1.5V,则会出现异常的高压不可逆容量,对应于大约1.6V的不可逆平台,这可能是纯Sn表面对电解液的催化分解引起,同样的现象在首次放电过程也会发生,因此,他们认为首次放电过程必须快速放电到0.8V以下形成 $\text{Li}-\text{Sn}$ 相(Li_xSn_5),否则纯Sn表面的存在会催化电解液的分解,形成层状膜,这将造成不可逆容量的损失。M. M. Thackeray等^[29]也认为除了电极表面的氧化物会造成一定程度的首次循环不可逆容量损失外,合金电极在首次循环过程中会碎化,暴露的表面会催化电解液的分解,造成了大部分的首次循环不可逆容量损失,首次循环反应钝化了合金颗粒的表面,因此随后的循环中不会再有进一步相同大小的容量损失。

6 结语

合金负极材料因其高的理论比容量受到了越来越多人的关注,但如何解决体积膨胀大、循环性能不好的问题显得至关重要。选择合适的合金体系和不同的制备方法,人们已经取得了一定的成果,但是离实用化还有一定的距离,必须有更大的创新。J. R. Dahn等^[17,18]认为无定性合金材料体积膨胀非常均匀,循环性能好,为合金电极的研究提供了一条新的思路。

参考文献

- Kepler K D, Vaughay J T, Thacheray M M. $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ($0 < x < 13$): an intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochim Solid-State Lett, 1999, 2(7): 307
- Larcher D, Beaulieu L Y, Dahn J R, et al. In situ X-Ray study of the electrochemical reaction of Li with η' - Cu_6Sn_5 [J]. J Electrochim Soc, 2000, 147(5): 1658
- Fransson L, Nordström, Thacheray M M, et al. Structural transformations in lithiated η' - Cu_6Sn_5 electrodes probed by in situ Mössbauer spectroscopy and X-Ray diffraction[J]. J Electrochim Soc, 2002, 149(6): A736
- Xia Y Y, Sakai T, Yoshinaga H, et al. Flake Cu-Sn alloys a negative electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochim Soc, 2001, 148(5): A471
- Wolfenstine J, Campos S, Behl W K, et al. Nano-scale Cu_6Sn_5 anodes[J]. J Power Sources, 2002, 109: 230
- Kim D G, Kim H, Kang T, et al. Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries[J]. J Power Sources, 2002, 104: 221
- Tamura N, Ohshita R, Fujitani S, et al. Advanced structures in electrodeposited tin base negative electrodes for lithium secondary batteries[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(6): A679
- Beattie S D, Dahn J R. Single bath, pulsed electrodeposition of copper-tin alloy negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(7): A894
- Yang J, Wachtler M, Besenhard J O, et al. Sub-microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as lithium storage materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochim Solid-State Lett, 1999, 2(4): 161
- Rom I, Wachtler M, Winter M, et al. Electron microscopical characterization of Sn/SnSb composite electrodes for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2001, 143: 329
- Wachtler M, Besenhard J O, Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells [J]. J Power Sources, 2001, 94: 189
- Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries[J]. J Power Sources, 2002, 105: 151
- Beaulieu L Y, Dahn J R. The reaction of lithium with Sn-Mn-C intermetallics prepared by mechanical alloying[J]. J Electrochim Soc, 2000, 147(9): 3237
- Mao O, Dunlap R A, Dahn J R. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C)powders as anode materials for Li-ion batteries I. The Sn₂Fe-C system[J]. J Electrochim Soc, 1999, 146: 405
- Mao O, Dahn J R. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C)pow-

- ders as anode materials for Li-ion batteries I. The Sn-Fe system[J]. J Electrochim Soc, 1999, 146: 414
- 16 Mao O, Dahn J R. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode materials for Li-ion batteries III. the $\text{Sn}_2\text{Fe} \cdot \text{SnFe}_3\text{C}$ active/inactive composites[J]. J Electrochim Soc, 1999, 146: 423
- 17 Beaulieu L Y, Hewitt K C, Dahn J R, et al. The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(2): A149
- 18 Beaulieu L Y, Hatchard T D, Dahn J R, et al. Reaction of Li with alloy thin film studies by in situ AFM[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(11): A1457
- 19 Yin J T, Wada M, Sakai T, et al. New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(8): A1129
- 20 Lee H Y, Jang S W, Baik H K, et al. Lithium storage properties of nanocrystalline Ni_3Sn_4 alloys prepared by mechanical alloying[J]. J Power Sources, 2002, 112: 8
- 21 Wang L B, Kitamura S, Sakai T, et al. Electroplated Sn-Zn alloy electrode for Li secondary batteries[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(10): A1346
- 22 Fang L, Chowdari B V R. Sn-Ca amorphous alloy as anode for lithium-ion battery[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 181
- 23 Fransson L M L, Vaughey J T, Thacheray M M, et al. Phase transition in lithiumed Cu_2Sb anodes for lithium batteries: an in situ X-Ray diffraction study[J]. Electrochim Commun, 2001, 3: 317
- 24 Vaughey J T, O'Hara J, Thacheray M M. Intermetallic insertion electrodes with a zinc-blende-type structure for Li batteries: a study of Li_xInSb ($0 < x < 3$)[J]. Electrochim Solid-State lett, 2000, 3: 13
- 25 Kim H, Choi J, Kang T, et al. The insertion mechanism of lithium into Mg_2Si anode materials for Li-ion batteries[J]. J Electrochim Soc, 1999, 146: 4401
- 26 Wang G X, Sun L, Liu H K, et al. Nanocrystalline NiSi alloy as an anode materials for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compounds, 2000, 306: 249
- 27 Wang G X, Sun L, Liu H K, et al. Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active center[J]. J Power Sources, 2000, 88(): 278
- 28 Benedek R, Thacheray M M. Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes[J]. J Power Sources, 2002, 110: 406
- 29 Thacheray M M, Vaughey J T, Edstrom K, et al. Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries[J]. J Power Sources, 2003, 113: 124
- 30 Tamura N, Ohshita R, Yonezu I, et al. Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes[J]. J Power Sources, 2002, 107(1): 48
- 31 Beaulieu L Y, Beattie S D, Dahn J R, et al. The electrochemical reaction of lithium with tin studied by in situ AFM[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(4): A419
- 32 Beattie S D, Hatchard T, Dahn J R, et al. Anomalous, high-voltage irreversible capacity in tin electrodes for lithium batteries[J]. J Electrochim Soc, 2003, 150(6): A701

(上接第254页)

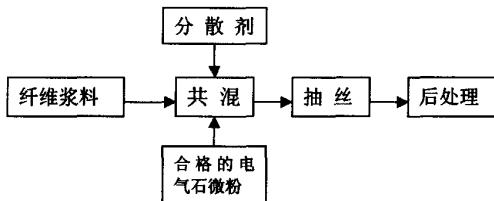


图6 负离子纤维生产流程图

2.2 负离子功能织物检测评价

在改善人体微循环方面, 测试对象选择中青年男女不少于30人, 测试仪器用瑞典PERIMAD公司产激光多普勒血流仪(型号:PE-2型), 测试方法是对受试者体表穴位(反映心、胃、肺、胃肠、肝肾等的穴位)进行血流量测定, 测试结果经医学统计学统计, 有显著性差异($p < 0.001$), 表明负离子织物有明显促进血液循环的效果^[5]。

在负离子方面, 评价用测试仪器为大气离子浓度测量仪; 测试条件为室温20℃, 相对湿度45%, 背景值500个/ cm^{-3} ^[6]。

另外还进行了除臭实验, 采取的是模拟方法。试验用臭气物质为氨气(NH_3), 浓度28%; 试验方法为: ①在2个小口径5L容器内, 分别加入20ml氨水; ②在其中一个容器内放入负离子健康袜(重量57g); ③测量一定时间内臭气自然衰减和负离子袜与臭气作用后衰减的情况, 测试仪器为气相色谱-质谱联用仪环境温度20℃, 相对湿度65%, 实验说明负离子袜, 具有除臭作用。

在安全性方面, 负离子功能织物对皮肤和眼无刺激作用、非致突变、无诱发微核细胞率增高作用; 并证实负离子织物无放射性, 表明负离子织物安全可靠。

2.3 产业化方向

本超微粉体组合工艺在电气石粉体的加工上已形成年产10t的生产规模。通过实验, 本工艺在非金属材料的超微化(亚微米、纳米化)上有推广的价值。

3 结束语

在现有装备的水平上, 根据不同被加工材料和研磨设备的特点, 进行组合配套, 有可能取得意想不到的效果, 并且投资少见效快, 可以快速产业化。利用我国丰富的电气石资源, 凭借高新技术的手段研制和生产健康织物产品, 为提高我国纺织业的国际竞争力作出贡献。

参考文献

- Dietrich R V. The tourmaline group[M], New York; Van Norstrand Reinhold Company, 1985. 41
- 吴瑞华, 汤云晖, 等. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 474
- 张志湘, 冯安生, 郭珍旭. 电气石的自发极化效应在环境与健康领域的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, (1): 47
- 吕方. 电气石加工工艺[J]. 纳米科技, 2004, (4): 41
- 钟正刚. 电气石、电气石纤维及其它[C]. 新型环保、功能纤维在纺织、针织产品上的开发与应用研讨会论文集, 2001, (9): 115
- 钟正刚, 王寅生, 于翠萍, 等. 谈“安泰·托玛”负离子健康织物[J]. 针织工业, 2004, (4): 74

锂离子电池合金负极材料的研究进展

作者: 赵铭姝, 汪飞, 宋晓平
作者单位: 西安交通大学理学院材料物理系, 西安, 710049
刊名: 材料导报 [ISTIC PKU]
英文刊名: MATERIALS REVIEW
年, 卷(期): 2004, 18(z2)

参考文献(32条)

1. XiaYY;Sakai T;Yoshinaga H FlakeCu-Sn alloy as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries 2001(05)
2. KimDG;Kim H;Kang T Nanosized Sn-Cu-Balloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries 2002
3. WolfenstineJ;Campos S;Behl W K Nano-scale Cu₆Sn₅ anodes 2002
4. LeeHY;Jang S W;Baik H K Lithium storage properties of nanocrystalline Ni₃Sn₄ alloys prepared by mechanical alloying [外文期刊] 2002(1)
5. YinJT;Wada M;Sakai T New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries 2003(08)
6. eaulieuLY;Hatchard T D;Dahn J R Reaction of Li with alloy thin film studies by insitu AFM 2003(11)
7. eattieSD;Hatchard T;Dahn J R Anomalous, high-voltage irreversible capacity in tin electrodes for lithium batteries [外文期刊] 2003(06)
8. YangJ;Wachtler M;Besenhard J O Sub-microcrystalline Sn and Sn-Sn₃P₂ powders as lithium storage materials for lithium-ion batteries [外文期刊] 1999(04)
9. eattieSD;Dahn J R Single bath, pulsed electrode deposition of copper-tin alloy negative electrodes for lithium ion batteries 2003(07)
10. TamuraN;Ohshita R;Fujitani S Advanced structures in electrode deposited tin based negative electrodes for lithium secondary batteries 2003(06)
11. FranssonL;Nordstrom;Thacheray M M Structural transformations in lithiated η' -Cu₆Sn₅ electrodes probed by insitu Mossbauerspectroscopy and X-Ray diffraction [外文期刊] 2002(06)
12. LareherD;Beaulieu L Y;Dahn J R Insitu X-Ray study of the electrochemical reaction of Li with η' -Cu₆Sn₅ 2000(05)
13. eaulieuLY;Beattie S D;Dahn J R The electrochemical reaction of lithium with tin studied by insitu AFM 2003(04)
14. TamuraN;Ohshita R;Yonezu I Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes [外文期刊] 2002(01)
15. ThacherayMM;Vaughney J T;Edstrom K Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries [外文期刊] 2003
16. enedekR;Thacheray M M Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes 2002
17. WangGX;Sun L;Liu H K Innovative nano size lithium storage alloys with silica as active center [外文期刊] 2000
18. WangGX;Sun L;Liu H K Nanocrystalline Ni₃Alloy as anode materials for lithium-ion batteries [外文期刊] 2000(1/2)

19. KimH;Choi J;Kang T TheinsertionmechanismoflithiumintoMg₂SianodematerialsforLi-ionbatteries [外文期刊] 1999(12)
20. VaugheyJT;O'Hara J;Thacheray M M Intermetallicinsertionelectrodeswithzinc-blendetypestructureforLibatteries:astudyofLi_xInSb_{0.3} [外文期刊] 2000(1)
21. FranssonLML;Vaughey J T;Thacheray M M PhasetransitioninlithiummodifiedCu₂Snanodesforlithiumbatteries:aninsituX-Raydiffractionstudy 2001
22. FangL;Chowdari B V R Sn-Caamorphousalloyasanodeforlithium-ionbattery 2001
23. WangL;Kitamura S;Sakai T ElectroplatedSnZnalloyelectrodeforLisecondarybatteries [外文期刊] 2003(10)
24. eaulieuLY;Hewitt K C;Dahn J R TheelectrochemicalreactionofLiwithamorphousSi-Snalloys 2003(02)
25. MaoO;Dahn J R MechanicallyalloyedSn-Fe-CpowdersasanodematerialsforLi-ionbatteriesIII theSn₂Fe:SnFe₃Cactive/inactivecomposites [外文期刊] 1999(2)
26. MaoO;Dahn J R MechanicallyalloyedSn-Fe-CpowdersasanodematerialsforLi-ionbatteries II TheSn-Fe system [外文期刊] 1999(2)
27. MaoO;Dunlap R A;Dahn J R MechanicallyalloyedSnFe-CpowdersasanodematerialsforLi-ionbatteriesI TheSn₂Fe-Csysten [外文期刊] 1999(2)
28. eaulieuLY;Dahn J R ThereactionoflithiumwithSnMn-Cintermetallicspreparedbymechanicalalloying 2000(09)
29. WachtlerM;Winter M;Besenhard J O AnodicmaterialsforrechargeableLi-batteries 2002
30. WachtlerM;Besenhard J O;Winter M Tinandtin-basedintermetallicsasnewanodematerialsforlithium-ioncells 2001
31. RomI;Wachtler M;Winter M ElectronmicroscopicalcharacterizationofSn/SnSbcompositeelectrodesforlithium-ionbatteries 2001
32. KeplerKD;Vaughay J T;Thacheray M M LixCu₆Sn₅₀x₁₃:anintermetallicinsertionelectrodeforrechargeablelithiumbatteries 1999(07)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cldb2004z2078.aspx