

· 综述 ·

锂离子电池碳负极材料的研究¹⁾

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,物理化学研究所(厦门 361005) 吴升晖 尤金跨²⁾ 林祖赓

摘要 综述了目前常用的锂离子碳负极材料的研究概况,并且按碳材料的石墨化程度不同对其进行分类,具体阐述了多种锂离子电池碳负极材料的特点及其制备方法。同时还简述了锂离子在碳材料中的几种嵌入机理,综合讨论了这几种嵌入机理的优缺点。通过对碳材料的循环伏安性质、充放电性质、电容量、可逆性及结构特征的比较,介绍了不同结构的锂离子电池碳负极材料的嵌锂特性。

关键词 锂离子电池,碳材料,嵌入

分类号 TM911.15

Study on carbon negative electrode for lithium ion batteries

Wu Shenghui, You Jinkua and Lin Zugeng

State Key Laboratory For Physical Chemistry of Solid Surface, Institute of Physical Chemistry,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract This paper reviews the research status of all kinds of carbon materials for lithium ion batteries in the present. The properties and the producing ways of carbon materials for lithium ion batteries are described in this paper according to their graphitization degrees. By the way, it also outlines several mechanisms for lithium insertion in the carbon materials, and comprehensively discusses the excellence and problems of these mechanisms. Through comparing the variation in performance of cyclic voltammetric and charge-discharge processes, the character for capacity, reversibility and structure of carbon materials with each other, it introduces the lithium intercalation characteristics in carbon anode materials for lithium ion batteries with different structure.

Keywords lithium ion batteries, carbon materials, intercalation

锂离子电池是目前比能量最高的一种便携式化学电源,它具有电压高、比能量大、放电电压平稳、低温性能好、安全性能优以及贮存和工作寿命长等优点^[1,2]。由于当今电子设备小型化和微型化的飞速发展,锂离子电池的研究与应用也越来越得到重视。

锂离子电池体系的特点为“摇椅式(rocking chair)”^[3],即电池正负极均采用具不同电位的嵌入材料,电池充放电过程为锂离子在两极间的嵌入和脱出。锂离子电池比锂电池的最大优点就在于用锂的嵌入化合物取代了金属锂作电池的阳极,从而从根本上克服

了经典锂电池中锂阳极的钝化和锂枝晶,这样不但保持了锂电池的许多优良特点,同时还大大提高了充电效率和循环寿命,电池的安全性也得到了较大的提高^[4,5]。

1 嵌入型碳负极材料的研究

开发锂离子电池的主要任务之一是寻找一种特殊的负极材料来取代金属锂,它应具有尽可能低的工作电压,同时又具有足够高的锂嵌入量和很好的锂脱嵌可逆性,以保证高电压、大容量和循环寿命长的要求。在众多的负极材料中,含锂的碳素材料或石墨插层化合物(GIC)应用最为成功。与其它的嵌入材料相比,碳材料具备高的法拉第容量,高循环效率,低电化学电位和长循环寿命^[6]。

1.1 锂电池碳材料的结构

碳材料依其来源及制备方法不同在结构上会有很

第一作者简介:吴升晖,男,1972年生,博士生

Wu Shenghui, male, born in 1972, candidate for Ph D

1)国家自然科学基金资助项目

2)通讯联系人

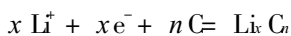
大的差异。如果依照完美石墨的结构来看,众多碳原子会形成层状结构,而层与层之间只是以范德华力结合。但大部分的碳材料并非完全呈现为石墨的层状排列,结构中会出现许多的缺陷,这些包括层与层之间有排列旋转角度差,无规则结构,卷曲环绕结构等等。而随着缺陷比例的增加,碳材料的一些结构参数(如晶格常数等)均会发生变化,且碳材料的石墨化或结晶化的程度也会降低,可用石墨层状堆积在碳材料中所占的体积比 P_1 来描述石墨化程度的高低^[7], P_1 越大,石墨化程度越高^[8]。依照石墨化程度的不同可将锂离子电池所用碳材料以表 1 来进行分类

表 1 锂离子电池碳材料分类表

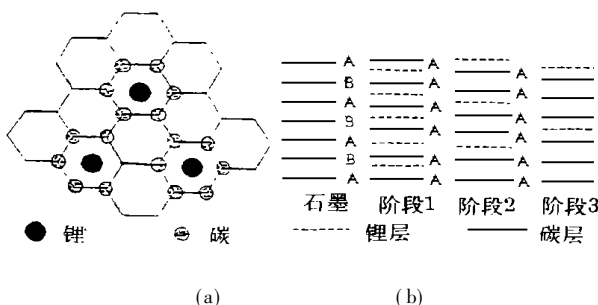
二次锂电池碳材料	石墨	天然石墨及人工石墨	碳纤维
		石墨化碳	
	非石墨	可石墨化碳(软碳)	焦炭
			介稳相球状碳(MCMB)
不可石墨化碳(硬碳)		聚氧茛茛醇(PFA-C)	
掺杂型碳		Polyacene(PAS)	
		对次苯基(paraphenylene)	
		线性石墨混合物(LGH)	

1.2 锂离子嵌入碳的机理

锂在碳材料中的嵌入 (intercalation)过程可以由下列反应式表示^[8]:

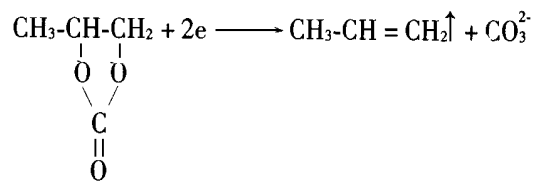


一般认为随着锂进入碳材料会形成嵌锂石墨化合物 GIC(Graphite intercalated compound), GIC的最重要、最有特征的性质是阶段现象 (stage),是由嵌入层时期性地排列在石墨层的母体中表现出来的。GIC可由阶段指数 S来分类, S代表石墨层在嵌入层间的数目,第 S阶段的 GIC是由每 S个石墨层中排列一个嵌入层而组成。一般认为 GIC可以分为三个阶段如图 1(a)(b)所示^[8]。



GIC的化合物表示式为 $Li_x C_n$,第一阶段的 GIC为 $n= 6$,第二阶段为 $n= 12$ 或者 8 ,第三阶段为 $n= 27$,第四阶段为 $n= 36$ 其中第一阶段的 Li/GIC 是每一个石墨层排列一个嵌入层,即石墨结构中完全嵌入锂。然而,以上为完美石墨的情形,对于石墨化程度较低的碳材料而言则不一定观察得到上述的四个阶段。传统上认为 n 的最大值为 6 ,此时每克的碳材料可贮存并放出 $372m Ah/g$ 的电容容量,这也就是一般认为的碳材料电容量的最大值 $n= 6$ 以后,一般认为锂将无法进入碳材料,如有更多的锂存在则会直接在碳材料的表面以锂原子集合的形式沉积出来^[8]。

早期对锂离子在有机电解液中嵌入碳材料的机理研究是在溶剂为碳酸丙烯酯 (propylene carbonate简称 PC)+ $1mol/L LiClO_4$ 的电化学体系中提出了二电子还原机理,认为在充电时发生锂离子嵌入石墨电极的同时也发生 PC溶剂分子的分解反应^[9]:



锂的嵌入与 PC的分解为两个竞争反应,观察到的电压与嵌入量 (x)的关系图中,在第一次充电时,在 $0.8V$ 附近, $V-x$ 曲线有一平台出现,认为是由于 PC的分解而引起的

更进一步的机理是“SEI机理”^[10]和“单电子还原机理”^[11]。SEI即 Solid electrolyte interphase(固体电解质相界面),是指在非水溶剂中,碱金属与有机电解液反应而形成的覆盖在表面的薄层。SEI层具不溶性,使碱金属在有机溶剂中钝化,并且碱金属阳离子可以自由进出 SEI层,溶剂分子却无法穿越 SEI层,而在锂嵌入碳材料的过程也会产生相应的固态型电解质界面。“SEI机理”可描述如下:在 Li/C 电池的第一次充电时,锂离子电化学嵌入碳材料中,同时也发生溶剂分子的嵌入,因此嵌入的 Li 与溶剂分子会发生反应,反应产物即为 SEI层覆盖在碳电极表面上。一旦 SEI层厚到溶剂分子无法穿越,嵌入的锂与电解液的不可逆反应将停止,而锂离子嵌入和脱出碳材料为可逆过程,这主要是由 SEI层的离子导通而分子不导通的特性所决定的。“SEI机理”的要点在于:(1)嵌入的锂与非水电解液的不可逆反应只发生在第一次充电过程。(2)只有当碳电极表面全部覆盖了 SEI层,溶剂的反应才不再发生。(3)一旦 SEI层形成,锂-碳电池可以可逆循环多次。而对 SEI层的具体组成现在仍不很确

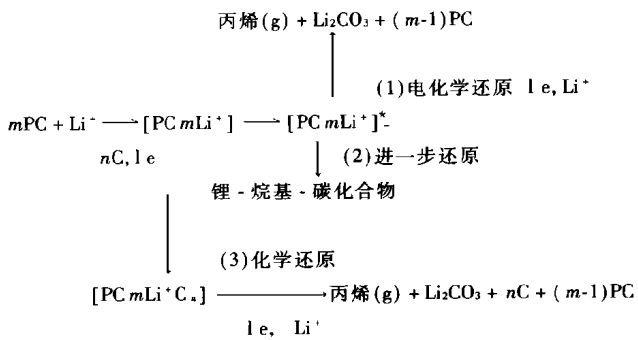
图 1 (a) GIC的平面结构图 (b) GIC的三阶段结构图

定,有许多学者提出某一种可能的主要成分为碳酸锂,并且就不同的非水溶剂而言,形成的 SEI层组成也不尽相同。

“单电子还原机理”是“二电子还原机理”的发展。二电子还原机理认为锂嵌入碳材料过程主要是溶剂分子的分解与锂碳嵌入化合物即 GIC的形成的竞争。但是经实验研究发现,在锂 碳电池中,充电电压 > 0.2V 时,溶剂的分解反应为主要反应,当电压 < 0.2V 时,锂的嵌入碳材料的反应为主要反应,并且第一次充电时的总容量超过 372mAh/g,这是由于部分电荷参加了不可逆反应——溶剂分解而被消耗掉了。因此,在“二电子还原机理”的基础上又进一步提出了“单电子还原机理”,它认为溶剂的分解是由两种反应引起的:化学还原和电化学还原。下面就 PG+ EC(H+ 1)+ 1mol/L LiClO₄的电化学体系来阐述这一机理的主要内容

(1)电化学还原: 锂的溶剂化离子 [PC_mLi⁺] 和 [EC_mLi⁺] 通过一电子还原 [共嵌入碳结构中] 为锂 碳化合物 [PC_mLi⁺] 和 [EC_mLi⁺], 再进一步一电子还原为 乙烯+ 丙烯或形成 Li-烷基-C 化合物。

(2)化学还原: 化合物 [PC_mLi⁺] = 丙烯+ 乙烯
具体反应见下 (以 PC 为例)



其中化学还原与碳材料基体的钝化层的覆盖度、锂嵌入的程度、碳材料的表面积有关,当碳材料被钝化层全覆盖并且足够厚时,不会发生化学反应。

从上可以看到,这两种机理都不能全面反映锂电子嵌入碳的全过程,都还有待于进一步的研究和完善。

1.3 碳材料的嵌锂特性

碳材料的结构与其充放电的特性有紧不可分的关系,不同结构的碳材料在嵌锂的容量及机理上有很大的差异,下面按照碳材料结构的分类对各类碳材料的嵌锂特性进行说明。

1.3.1 石墨类

(1)天然石墨及人工石墨: 理论上石墨材料嵌锂的最高容量为 372mAh/g,但绝大多数的嵌锂容量低于

此理论容量 锂 石墨电池,电压变化比较平稳,锂离子嵌入石墨材料的反应,主要发生在 0.2V 以下。在第一次充放电过程中,均有 15%~20% 的不可逆容量损失,一部分是用于最初的锂离子在碳的表面上与有机溶剂反应形成 SEI 薄膜,另一部分用于剥落石墨结构表面的溶剂的分解。图 2 为锂 石墨电池充放电曲线,图 3 为锂 石墨电池循环伏安曲线

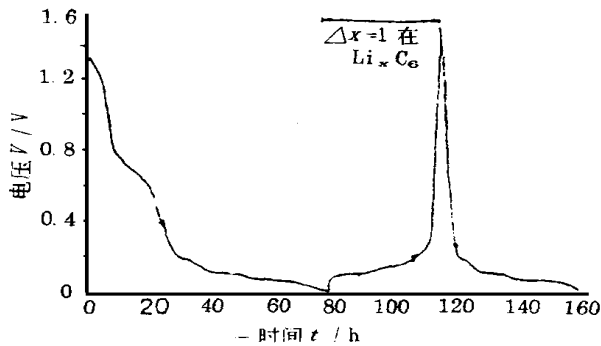


图 2 Li 石墨电池充放电曲线

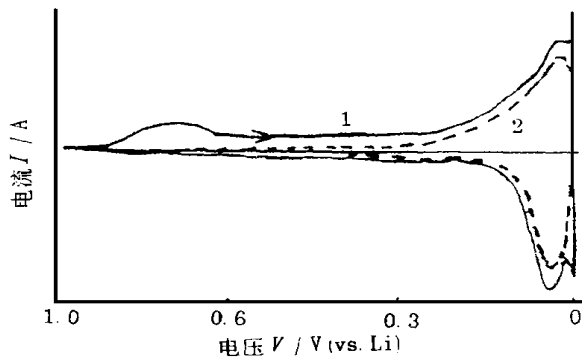


图 3 Li 石墨电池循环伏安图

锂 石墨电池的充放电曲线有以下几个特点: 第一,0.1V 附近出现一平台为锂的可逆嵌入石墨。第二,在第一周循环 0.8V 附近出现一平台为不可逆容量的损失,也称为“剥落平台”,这是石墨结构的一个特殊性质。第三,石墨在接近 0V 有一平稳的电位曲线。

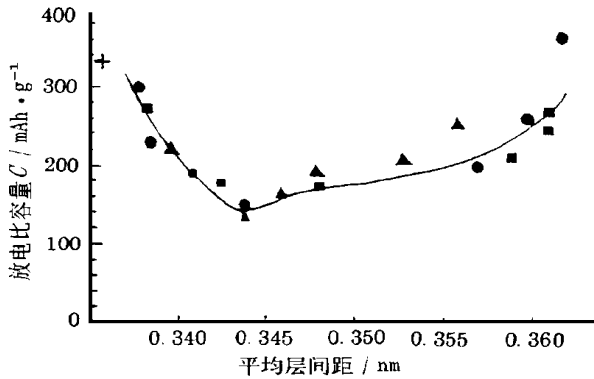
天然石墨和人工石墨的容量都较高,但由于它们在充放电过程中石墨结构会遭到破坏,因此在生产中实用困难

(2)石墨化碳

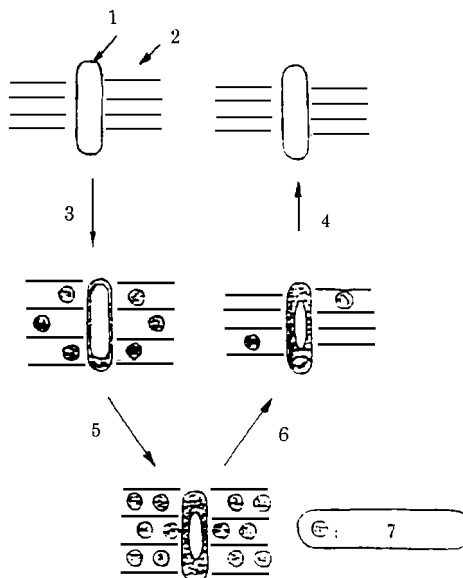
碳纤维: 碳纤维材料的容量都较大,但碳纤维在制造过程中其直径不好控制,一般都是得到直径不一的碳纤维的混合物,并且生产条件要求很高才能得到所需的碳纤维,产物不稳定,因此在实用上存在不少困难。

MCMB 介稳相球状碳是从煤沥青在 100°C~500°C 下加热产生。由于连续的聚合反应发生,其结构

是属于光学各向异性的 (optically anisotropic) 球状碳。但事实上此碳材料再经过不同温度热处理可产生不同石墨化程度的碳材料。不同热处理温度的碳材料, 其结构参数与电容量的关系也已有研究, 当平均碳层间距在 0.344nm 时有一电容量的最小值^[13], 如图 4 所示。从图中可以看出充放电容量并非和石墨化程度呈现相同的变化趋势。当石墨化程度提高 (平均碳层间距小于 0.344nm) 时, 电容量开始随着石墨化程度的提高而增加, 此时是因为石墨结构发展而增加贮存锂离子的位置。当石墨化程度降低 (平均碳层间距大于 0.344nm) 时, 电容量开始随着石墨化程度降低而增加, 此时是因为碳材料出现一定比例的单层碳及非有序性碳结构而增加了储存锂的位置。Masbuchs 等人曾针对 1000°C 以下 MCMB 提出一模式来解释这个现象^[14], 如图 5 所示。



● 介稳相球状碳 □ MCF ▲ 线性石墨混合物 + 石墨
图 4 碳材料平均层间距与电容量的关系图



1. 空穴 2. 碳层 3. 充电 4. 放电
5. 充电 6. 放电 7. 锂离子

图 5 MCMB 嵌锂模式示意图

1.3.2 非石墨类

这类碳材料可以按照石墨化热处理温度 HTT (heat treatment temperature) 分为软碳 (soft carbon) 和硬碳 (hard carbon) 两类^[7], 软碳可以在小于 2800°C 温度下进行石墨化处理, 硬碳即使在大于 2800°C 温度下也难以进行石墨化。这类碳材料在嵌锂容量及机理上有其特殊性, 因此引起了人们的重视。

(1) 可石墨化碳 (软碳)

焦炭 (Coke): 焦炭为非完美石墨结构的碳材料, 而是乱层构造排列, 因此锂离子的嵌入较困难, 其实际输出电容量则远小于理论电容量, 有文献发表了焦炭的最大容量为 LiC_{12} ^[10]。Li 焦炭电池在充放电时, 电压变化较倾斜, 在第一次充放电过程中, 约有 30%~40% 的不可逆电容量损失。锂焦炭电池的充放电曲线如图 6 所示。

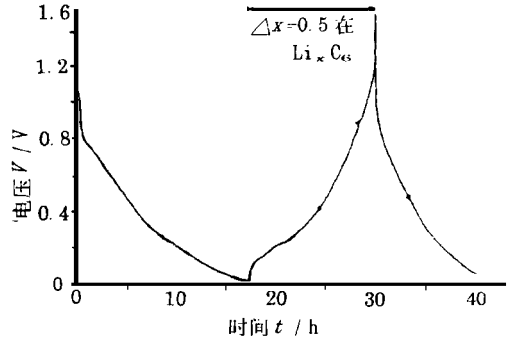


图 6 锂焦炭电池充放电曲线

从图中可以看到, 锂焦炭电池在第一次放电时 0.8V 附近并无“剥落平台”出现, 这是由于焦炭的石墨层堆积散乱并且有晶格缺陷, 将各层紧密聚集在一起, 因此在溶剂分子共嵌入时不会造成晶格膨胀, 也就不会发生石墨层剥落的现象, 同时由于内表面较大, 需形成的 SEI 层多且 SEI 层的形成也较困难。所以, 焦炭的不可逆电容量损失是来自于形成固态电解液界面 (SEI) 薄膜, 这是焦炭与石墨材料在嵌锂机理上的最大差异^[10]。

MCMB MCMB 有一部分种类属于软碳, 它们可以在较高的 HTT 下被石墨化, MCMB 的晶格为沿半径呈辐射状结构, 说明 MCMB 在其表面也具有石墨晶格的结构, 利用在高电流密度下的锂离子的嵌入^[7]。为了描述 MCMB 的石墨化程度, 用石墨化结构在碳材料中的体积比 P_1 来表示。通过研究发现 P_1 与 MCMB 的电容量有很大的关系。一般的理论认为, 锂离子在石墨结构中的嵌入主要发生在 0.2V 以下。研究发现电压在 0V~0.25V 区域内, 充电容量与 P_1 几

乎成正比,与理论上的预期是一致的。而电压在 0.25V ~ 1.3V 之间的充电容量随 $1-P_1$ 的增大而增加 ($1-P_1$ 表示非石墨化结构程度),并且在 0.25V ~ 1.3V 之间的充电容量不比在 0V ~ 0.25V 之间的充电容量来得小。可见,锂离子在 MCMB 材料中的嵌入形式除了嵌入它的石墨化结构,同时也嵌入其非石墨化结构如卷曲结构、晶格缺陷等等。由于 MCMB 具有这些特殊的嵌锂特性,使其具有特别高的嵌锂容量。目前已得到广泛的研究开发。

(2)不可石墨化碳类(硬碳): 目前发现许多硬碳材料如 PFA-C(Polyfurfryl Alcohol), PAS(Polyacene), Poly-puraphenylene, LGH(Linear Graphite Hybrid) 以及 Phenolic Resin, Epoxy Resin 等,大都具有很高的嵌锂容量,远远大于石墨的理论容量,引起了人们的大量研究及开发^[18,19]。通过对这些碳材料研究,发现它与石墨层状结构有很大不同,主要是单层碳原子层无序的彼此紧密连接,锂离子可以嵌入到这些单层碳原子层结合在一起的结构中去,如图 7(a)和(b)所示。

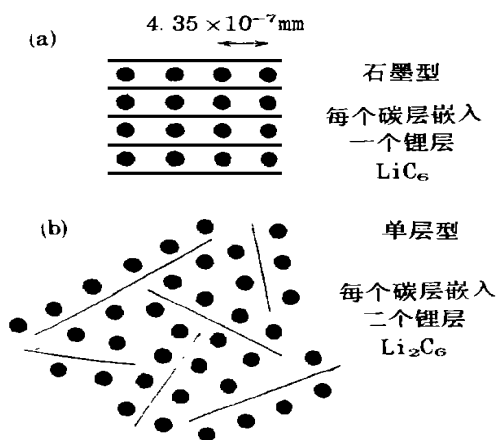


图 7 单层碳原子与石墨碳层的嵌锂模式的比较

与石墨层状结构嵌锂方式不同在于,锂离子在石墨材料中只能嵌入其碳原子层与层之间,而这些硬碳材料的结构为单原子层的无序结构,单原子层的两边都可能有锂的嵌入,就象图 7 所示。因此这种碳材料结构的嵌锂容量至少为完美石墨的 2 倍,其锂碳的化学计量比为 Li_2C_6 ^[19]。

但已有报道由 Epoxy Resin 制备所得的硬碳材料具有特别高的电容量,其容量甚至可达 1000mAh/g 以上^[19],显然单用嵌入的锂与碳的化学计量比为 Li_2C_6 是无法解释这一现象的。有一种可能的解释为:由于这种碳结构中碳层之间连接无序,造成结构中具有较大的空隙。锂离子嵌入后一部分可能形成与碳层相对应的锂原子层(如图 7 所示),而另一部分则可能

是锂原子之间相互作用形成类锂原子簇,这使得其容量可大大提高。

总之,在硬碳材料中,由于其所具有的独特碳结构,如单碳原子层结构,无序不规则结构,晶格缺陷及掺杂一些其它的原子等,使这些碳材料的贮锂位置大大增加,因而嵌锂容量特别高。

1.3.3 掺杂型碳

掺杂型碳在最近也有相当多的研究,如 BC_2N 为类石墨结构之材料,其可贮存锂至 $\text{Li}_x\text{BC}_2\text{N}$, $\Delta x = 0.58$ 相当于 Li_xC_6 的 $\Delta x = 0.87$ 。也有在碳材料中掺杂 S、P 提高其容量。另外,国外也有针对氮、硒等掺杂碳进行的研究^[20,21]。

2 结论

总之,锂离子电池碳负极材料种类繁多,其嵌锂特性也不尽相同,因此碳负极材料的研究是目前锂离子电池研究中最活跃的领域之一。寻找性能优良的新型碳材料应综合考虑,与锂离子电池的发展趋势一致,使之更好地应用于锂离子电池中,以满足锂离子电池商业化的需要。

参考文献

- 1 The Electrochem Soc Extended Abstract, 1979; 79-2(69): 174-175
- 2 任泽民. 电源技术, 1992; (3): 10
- 3 Scrosati Bruno. J Electrochem Soc, 1992; 139: 2776
- 4 Megahed S, Elner W. Lithium-ion battery for electronic applications, 1993; 318
- 5 Linden D ed. Handbook of Batteries, Chap 36. McGraw-Hill Inc, 1995
- 6 电池. 1996; (3): 140
- 7 Tatsumi K, Lwashita N, Sakaebe H, et al. J Electrochem Soc, 1995; 142: 716
- 8 Tsutomu Ohzuku, Yasunobu Lwakoshi, Keijiro Sawai. J Electrochem Soc, 1993; 140: 2490
- 9 Dey A N, Sullivan B P. J Electrochem Soc, 1970; 117: 222
- 10 Rosamania Fong, Ulrich V on Socken, Dahn J R. J Electrochem Soc, 1990; 137: 2009
- 11 Matsumura Y, Wang S, Mondori J. J Electrochem Soc, 1995; 142: 2914
- 12 Norio Takami, Asako Satch, Michikazu Hara, et al. J Electrochem Soc, 1995; 142: 2564
- 13 Osaki T, Satoh A, Hara M, et al. Abstract of 34th Battery Symposium, Japan, 1993; 79
- 14 Mabuchi A, Tokumitsu K, Fujimoto H, et al. J Electrochem Soc, 1995; 142: 1041
- 15 USP 5 093 216, 1992
- 16 Yata S, Naki K, Satoh M, et al. J Electrochem Soc, 1995; 142: 1041
- 17 Scotto K, Coffey B, Madson P V, et al. Science, 1994; 264: 556
- 18 Zheng Tao, Zhong Q, Dahn J R. J Electrochem Soc, 1995; 142: L211
- 19 Xue J S, Dahn J R. J Electrochem Soc, 1995; 142: 3668
- 20 Weydanz W J, Way B M, van Buuren T, et al. J Electrochem Soc, 1994; 141: 900
- 21 Wolson A M, Dahn J R. J Electrochem Soc, 1995; 142: 326

收稿日期: 1997-04-29