

· 综 述 ·

碳材料嵌锂行为的研究方法

Method for Research on Performance of Intercalation of Li-ion in Carbon Materials

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,化学系(福建 361005)

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

吴升晖 尤金跨 林祖贻¹⁾
Wu Shenghui You Jinkua Lin Zugeng¹⁾

摘 要

本文阐述了研究锂离子电池碳负极材料嵌锂行为的电化学、谱学的一般方法及所得到的一些结论,并且介绍了目前研究碳材料嵌锂行为的技术方法的进展。

关键词:锂离子电池 碳材料 嵌入

Abstract

The electrochemistry and spectroscopy method for research on intercalation of Li-ion in carbon negative electrode for Li-ion batteries and a series of conclusions from these methods were outlined. It also introduces recent development of the techniques in this field.

Keywords: Li-ion Battery Carbon Materials Intercalation

1 前言

锂离子电池作为新型高能电池在未来性能上的提高仍有很大的空间,碳材料性能的提高是其中的主要关键。而要得到高性能的碳材料,就要对其结构和嵌锂特性进行深入的研究。而研究的方法除了传统的电化学测量方法外,一些现场、非现场的谱学方法也已得到了广泛的应用。下面就目前研究锂离子电池碳负极材料常用的一些方法及其所得到的结论进行阐述。

2 碳材料嵌锂行为的研究方法

2.1 电化学研究方法

2.1.1 循环伏安法

碳电极的嵌锂机理的研究体系为三电极体系:研究电极为碳材料,辅助电极为锂片,参比电极为锂盐,电解液为非水溶剂如 PC, EC, DEC, DMC 等或这些溶剂的混合,电解质为锂盐如 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 等。

由于碳材料的嵌锂和脱锂过程一般是一个缓慢的反应过程,近似于准可逆过程,当扫描速率较快时,电流无法跟踪响应,在循环伏安图上无法显示出碳材料

作者简介:

吴升晖,男,1972年4月生,博士生

尤金跨,男,1940年12月生,副教授,

林祖贻¹⁾,男,1934年11月生,教授,博士生导师,本文联系人

的嵌锂信息。当扫描速度慢时,在循环伏安图上就能很好地反应出碳材料在整个电位区间内的不同电位下的不同反应。

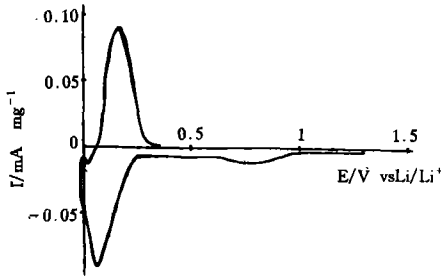


图1 人造石墨的循环伏安曲线

碳材料电极相对于锂参比电极的开路电位一般在3.0~4.0V之间,图1为人造石墨碳材料从开路电位起扫描到0V的第一周循环伏安图,扫描速率为0.01mV/s。

由图1可以得到人造石墨的一些嵌锂特性。在第一周循环在1V到0.5V之间有一宽的不可逆还原峰,一般认为是溶剂的还原峰及在碳电极表面形成钝化膜(SEI膜)。在0.5V到0V之间有一对可逆的氧化还原峰,这一对峰即为碳电极的嵌锂和脱锂反应。文献上甚至报道了在500~0mV电位区间内,用非常慢的扫描速率 $5\mu\text{V/s}$ 可以得到不同锂嵌入时期而形成的不同阶段的Li-GIC化合物 LiC_n 的嵌入、脱出峰^[1]。第二周循环与第一周循环不同的是,1V到0.5V之间的不可逆峰消失,说明由于碳电极表面形成了SEI膜,阻止了溶剂的还原。

循环伏安法可以很好地将锂在碳材料的嵌入机理体现于循环伏安曲线上。但是循环伏安法也存在不足。首先,由于锂的嵌入和脱出碳材料的过程是一个准可逆过程,循环伏安法扫描速率慢,所用的时间长。其次,由于有机电解质溶液的溶液电阻一般较大,所以一旦参比电极与研究电极没有紧靠,可造成大的IR降而引起电位的滞后。

为了克服循环伏安法的局限性,可以采用微电极电化学技术^[2]。在该技术中,除了工作电极是面积很小的微电极,其余实验与常规的循环伏安法相同。这种小面积的电极用于循环安法有两个关键的优越性:(1)通过电极的实际电流非常小,甚至几个nA,所以极大地减少了IR降的问题。(2)双电层充电电流比法拉第电流减少大得多,从而导致法拉第/非法拉第电流的比例的显著改善。因此,对于常规电极,要得到高质量的循环伏安图,其扫描速率必须要慢。但是在微电极上扫描速率即使较快,仍有可能获得好的数据。

2.1.2 恒电流充放电法

恒电流充放电法是研究电池的 electrochemical parameters、电池的使用寿命及电池的 electrochemical performance 的最常用的方法。在该方法中,采用的电化学研究体系为双电极体系,工作电极为碳电极,辅助电极为锂电极。碳电极的充放电曲线一般如图2所示。

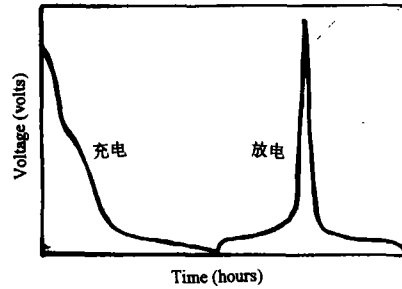


图2 碳电极的充放电曲线

不同碳材料具有不同的充放电性能。从充放电曲线上可以很容易地得到碳电极的第一周充放电容量、不可逆容量及以后的充放电容量、充电效率、循环寿命等,还可以换算得到锂的嵌入量 $X(\text{Li}_x\text{C}_6)$ 。并且可进一步测量其自放电速率、负荷能力等等。恒电流充放电法在碳材料嵌锂机理研究上也可得到和循环伏安法一样的结果,只是不同的是在恒电流法中的电位平台等价于循环伏安中的电流峰。文献中甚至用很小的充电电流($2.02\mu\text{A/mg}$)可以得到不同锂嵌入时期而形成的不同阶段(stage)的Li-GIC化合物的平台^[3]。

2.1.3 电化学阻抗法

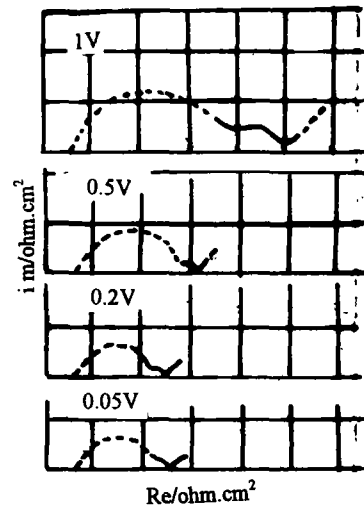


图3 碳电极从1.0V充电到0.05V阻抗图
锂离子电池研究体系的法拉第阻抗包括锂离子透

过碳电极表面膜的阻抗以及在碳电极内部的传输的阻抗,并且随着电极反应的界面迁移速度的大小而变化。因此通过界面的阻抗测定,可以知道电极反应的方式及一些动力学的参数。图3为碳电极在从1.0V充电到0.05V时所测得阻抗图的变化^[4]。

从图中可以观察到,直线即代表锂在碳电极中的扩散过程,在0.5~1.0V时所测得的阻抗图可清晰地看到两个半圆,第一个较大的半圆位于高频区,代表电荷的传输过程,但在0.5V以下位于低频区的第二个半圆变得很小以至于甚至无法从第一个半圆中分离出来,它被认为可能是由于碳电极表面形成钝化膜而引起的。因此电化学阻抗法在探讨锂嵌入碳材料的机理及其一些动力学因素是一个很好的辅助手段。

2.2 谱学研究方法

传统的电化学方法依靠电流或电位的测量来说明反应机理和测定动力学参数。这种方法的主要缺点是缺少分子特征,不能在分子水平上得到信息,并且在电化学的研究中,固液界面为异相体系,固体的表面起着很大的作用,因此研究固体表面的组成、构造、电子状态等是很有意义的。电化学的光谱学方法正可达到这些目的。其基本原理是将电化学体系与光谱学的分析手段相结合以组成测定体系,再从解析电化学信息与光谱法的信息中得知电极表面或界面的状态,从而推知其反应的机理及反应的影响因素。

以下介绍的测定方法有X射线衍射法(XRD),傅里叶变换红外吸收光谱法(FTIR),光电子能谱法(XPS)及激光拉曼光谱法(RAMAN)。

2.2.1 XRD法

X射线衍射法得到的是晶体中原子的排列和结构有关的信息,每种晶体都具有不同的XRD谱图。石墨碳材料有典型的XRD特性,其特征的XRD峰在晶面002,并且 d_{002} 峰的形状、峰位、峰宽对称性等不仅反应了碳材料的结构,而且与碳材料的嵌锂性能有很大的关联,因此可以用XRD的手段来研究碳材料的嵌锂机理。

未经反应的石墨碳材料具有高而尖的 d_{002} 峰,嵌入锂石墨碳材料的XRD谱峰的 d_{002} 峰峰高变低,峰形变宽, 2θ 变小。这说明由于锂的嵌入引起碳材料的石墨层间的距离扩张,因而散射角变低。同时,由于发生溶剂分子的共嵌入,对石墨结构的破坏,造成石墨的特征 d_{002} 峰变低变宽。另外锂嵌入石墨碳材料中形成的Li-GIC化合物的阶段现象也可在XRD谱图中表现出来,这是由于锂嵌入碳材料的内部后,形成嵌入层,引起石墨结构的变化^[6]。但是在对第一次循环时0.7V附近所出现的不可逆峰XRD谱图无法观察到变化,

可能是由于溶剂分子的共嵌入为非晶型的^[7]。

2.2.2 FTIR方法

红外光谱法是检测电极表面的吸附物或表面膜的一个重要的谱学方法,因此在研究碳电极的嵌锂过程中电极表面的变化有很大的作用,它与拉曼光谱不同在于可直接分辨出电极表面所产生的物种。

研究碳电极表面在嵌锂前后FTIR谱图的变化,一般采用非现场红外光谱法中的压片法。由于水的红外吸收很强,所以要进行FTIR测试的样品都得干燥除水。

通过对反应前后的碳电极的FTIR谱进行比较可以知道,反应后的碳电极表面有新产物,而且谱峰较强,可见在嵌锂反应后的碳电极表面形成表面膜即SEI膜,并且SEI膜的组成与所用的电解液有很大的关系,大多为锂的有机化合物盐,其中一种最常见的组成为碳酸锂^[8]。FTIR不仅可以研究碳电极的表面膜,而且可研究碳电极的表面基团在锂的嵌入反应过程的变化及对嵌锂的影响。

2.2.3 XPS法(又称ESCA)

XPS不仅在涉及碳电极表面性质的研究特别有价值,而且可研究锂嵌入在碳材料内部的存在形式,在研究材料的嵌锂机理上是一种很有意义的方法。

对嵌锂反应后的碳电极作其XPS测定试验,在电极表面状态所得的结果与FTIR的类似,可检测到表面膜的存在,从表面的元素分析可知为锂盐,并且非单一的锂盐,而是锂的有机物盐与无机物盐的混体。用XPS进行深度分析,考察锂在碳材料的表面与内部的结合状态,可以得知锂有两种不同的结合能,即锂在碳材料中存在两种不同的结合状态,一种为锂的+1价态,即以锂盐的形式存在于碳电极的表面膜。另一种价态介于0与+1价之间,即为锂嵌入碳材料中而形成的以锂碳化合物的形式存在^[9]。

2.2.4 激光RAMAN光谱法

固体表面的激光拉曼光谱可给出电极表面微观结构的重要信息,并且拉曼光谱的峰通常很窄,比较不受溶液中它物种的干扰。

电极表面的分子所产生的拉曼光谱能反应出它的表面微观构造。碳电极表面结构对锂的嵌入影响比内部的大,因而研究碳材料表面结构在嵌锂过程中的变化尤为重要。现场拉曼光谱法就是当碳电极反应到一定的电位下,恒定在此电位测试其表面拉曼光谱,从而给出表面结构的重要信息。

碳材料中一般都含有石墨结构和不规则结构,因此在碳材料的拉曼光谱中一般可观察到 1581cm^{-1} 的石墨峰和 1360cm^{-1} 的不规则结构峰。但是在碳电极

嵌锂的现场拉曼实验中,碳材料的不规则结构峰一般被碳电极表面吸附的有机溶剂峰所掩盖。以HOPG(高取向石墨)的现场拉曼实验为例,不仅锂嵌入石墨碳材料中形成的Li-GIC化合物的阶段现象可在现场拉曼光谱实验中表现出来,而且可以看出电解液对碳电极的表面结构的作用^[10]。

以上所述的只是部分谱学方法在研究锂电池碳负极材料中的应用,当然目前在碳电极的研究中也应用了越来越多的谱学方法及表面技术,如电化学电子自旋共振(ESR)光谱,核磁共振光谱(NMR)。另外,一些表面测定技术如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等光学仪器可对碳电极的表面进行观察^[11]。还有一些仪器方法如电化学石英晶体微天平(EQCM)在这方面的研究得到一些结果^[12]。

3 结论

锂离子二次电池由于具有优越的性能,前景十分诱人,被称为下一代的高性能二次电池,也被认为是未来最具潜力的电池之一。碳材料作为锂离子二次电池的负极材料,已显示出其特殊的作用,因此应用各种电化学及谱学方法开展对碳材料的嵌锂行为的基础研究也越来越重要,可以使我们的更好、更快地开发新型的高性能碳材料,使锂离子电池的性能得到进一步的提高。

参考文献

- 1 Norio Takami, Asako Satch, Michikazu, Takahisa Ohsaki. J. Electrochem. Soc., 1995, (142): 2 564
- 2 田昭武等. 电化学实验方法进展. 厦门大学出版社, 1986: 233
- 3 D. Billaud, F. X. Henry, P. Willmann. J. Power Sources., 1995, (54): 383
- 4 Proceeding of the Symposium of Lithium Batteries. 1993: 44
- 5 Doron Aurbach, Yair Ein - Eli. J. Electrochem. Soc., 1995, (142): 1 746
- 6 Minoru Inaba et al. J. Electrochem. Soc., 1995, (142): 20
- 7 Rosamaria Fong, Ulrich von Socken, J. R. Dahn. J. Electrochem. Soc., 1990, (137): 2 009
- 8 Y. Matsumura, S. Wang, J. Mondori. J. Electrochem. Soc., 1995, (142): 2 914
- 9 杨汉西等. 电源技术, 1992, (5): 2
- 10 Minoru Inaba et al. J. Electrochem. Soc., 1995, (142): 20
- 11 M. H. Whangbo, W. Liang, J. Ren. J. Phy. Chem., 1994, (98): 7 602~7 607
- 12 Heai-Ku Park et al. J. Electrochem. Soc., 1991, (138): 627

收稿日期: 1997-05-08

求 购

我公司是全国最大的锂电池生产基地之一, 年产多种锂电池, 由于生产规模的日益扩大, 现急需下列物资:

- 各种锂亚硫酰氟电池壳 (需求量100万套)
- 锂锰扣式电池壳盖 (需求量4000万套)
- 锂离子电池壳及相关配件 (需求量50万套)
- 相应的化工原料 (如DME, PC, 氟化亚砷等)

以上物资如有意洽谈者请与我公司供应部联系。联系人: 刘海伟
电话: 027-7413010 传真: 027-7414024 邮编: 430074
地址: 武汉市东湖高新技术开发区关东科技工业园



武汉力兴 [火炬] 电源有限公司

WUHAN LIXING TORCH POWER SOURCES CO. LTD