

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520121151544

UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

金属有机框架材料的合成及其在锂离子电池中的应用

Preparation of Metal-organic Frameworks and Its  
Application in Lithium-ion Batteries

林雄贵

指导教师姓名: 董全峰 教授

郑明森副教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

近年来，随着新能源汽车市场的快速发展和人们对更长续航能力锂离子电池的需求，开发新一代高功率密度和高能量密度的锂离子电池材料成为当前研究领域的一个热点。金属有机框架材料（MOFs）是一类由金属离子与有机配体通过可逆的配位键形成的具有高度有序网络结构的 2D 或 3D 材料，因其独特的框架结构在储能领域有着潜在的应用前景。

本文围绕金属有机框架材料  $M_3(\text{HCOO})_6$  及其复合材料在锂离子电池中的应用开展研究，主要内容如下：

1、采用液相扩散法合成了  $M_3(\text{HCOO})_6$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 材料，研究了它们作为锂离子电池的负极活性物质的电化学性能。尽管整体框架结构类似，但三种材料表现出不一样的电化学性能。 $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$  材料的循环性能较好，在 0.5 A/g 电流密度下循环 500 圈几乎不衰减，可保持 420 mAh/g 的比容量。

2、将 MOFs 和石墨烯复合制备的材料  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}$  用于锂离子电池的负极，提高了首圈库伦效率，获得了较好的循环和倍率性能。在 0.5 A/g 电流密度下循环 300 圈可维持 880 mAh/g 的比容量，容量保持率在 88 % 以上，在 5.0 A/g 的大电流密度下依旧可得到 526 mAh/g 以上的比容量。

3、ARC 测试表明  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}$  复合材料具有很好的安全性能，在储锂态和脱锂态的条件下，其最大自放热升温速率均低于 1.0 °C/min。

4、从石墨烯的酸处理过程、复合材料的合成方法以及石墨烯含量的改变等方面研究它们对  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}$  复合材料电化学性能的影响。

5、XPS 测试表明  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}$  复合材料中 Co 的价态在充放电过程中保持不变，且 FT-IR 结果显示复合材料在充放电前后有机配体的化学环境也不发生变化，材料的储锂机制有待进一步探究。

**关键词：**MOFs；锂离子电池；负极材料；石墨烯

## Abstract

With the rapid growth of new energy vehicle market and the demand for longer battery life of lithium-ion batteries in recent years, developing a new generation of Li-ion battery materials with high power density and energy density has become a hotspot in current research field. Metal-organic frameworks (MOFs) are one kind of 2D or 3D materials with highly ordered network structure through coordinate bond formation between metal ions and organic ligands. MOFs have potential application in the field of energy storage because of their unique frameworks.

This thesis focuses on the preparation and application of  $M_3(\text{HCOO})_6$  and its composites in lithium-ion batteries, the main contents are as following:

1.  $M_3(\text{HCOO})_6$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) were synthesized via liquid-phase diffusion method, and their electrochemical performances as anode materials for Li-ion batteries were studied. Although having similar frameworks, they showed different electrochemical properties.  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$  exhibited the best cyclic performance among them. It can keep the specific capacity of 420 mAh/g under the current density of 0.5 A/g after 500 cycles and the capacity shows almost not decay.

2.  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}$  composite was prepared by the combination of MOFs and graphene. It exhibited excellent cyclic and rate performances as anode material in Li-ion batteries. The specific capacity can be maintained above 880 mAh/g at the current density of 0.5 A/g after 300 cycles and the capacity retention rate is 88 %. The composite can still exhibit more than 526 mAh/g at 5.0 A/g.

3. ARC results indicate that the composite has a great safety performance, and the maximum of self-heating rate is below 1.0 °C/min at the state of lithiated and delithiated.

4. The influence on the electrochemical performance of  $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}$  was studied from three aspects, including acid treatment process of graphene nanosheets, synthesis methods of the composite and the change of GNs content.

5. XPS tests show that the valence of Co has not change in discharging/charging processes. Meanwhile, FT-IR results manifest that the chemical environment of organic ligands retains stable. The lithium-storage mechanism of the composite needs to be further explored.

**Keywords:** MOFs; lithium-ion batteries; anode materials; graphene

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
目录.....	IV
Table of Contents.....	VII
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 锂离子电池简介</b> .....	2
1.1.1 锂离子电池的发展历程.....	2
1.1.2 锂离子电池的工作原理.....	3
1.1.3 锂离子电池负极材料的研究进展.....	4
<b>1.2 金属有机框架材料简介</b> .....	10
1.2.1 MOFs 材料的发展历史.....	10
1.2.2 MOFs 材料的合成与特点.....	11
1.2.3 MOFs 材料的分类.....	12
1.2.4 MOFs 在锂离子电池材料中的应用.....	18
<b>1.3 本课题的研究目的和主要内容</b> .....	21
<b>参考文献</b> .....	23
<b>第二章 实验原理和方法</b> .....	31
<b>2.1 实验试剂和材料</b> .....	31
<b>2.2 材料的表征方法和技术</b> .....	32
2.2.1 热分析技术 (TG).....	32
2.2.2 X-射线衍射技术 (XRD).....	32
2.2.3 氮气吸脱附测试 (BET).....	34
2.2.4 扫描电子显微镜 (SEM).....	36
2.2.5 透射电子显微镜 (TEM).....	36
2.2.6 X-射线光电子能谱 (XPS).....	37
2.2.7 傅立叶变换红外光谱技术 (FT-IR).....	37

<b>2.3 电化学测试方法和原理</b> .....	38
2.3.1 电极的制备.....	38
2.3.2 扣式电池的组装.....	38
2.3.3 恒流充放电测试.....	39
2.3.4 循环伏安测试 (CV) .....	40
2.3.5 电化学交流阻抗谱 (EIS) .....	40
2.3.6 加速量热仪测试 (ARC) .....	41
<b>参考文献</b> .....	43
<b>第三章 <math>M_3(\text{HCOO})_6</math> 的合成及其电化学性能研究</b> .....	44
<b>3.1 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6</math> 材料的制备</b> .....	45
<b>3.2 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6</math> 材料的理化性质表征</b> .....	47
3.2.1 X-射线衍射分析 .....	47
3.2.2 TG-DTA 分析.....	48
3.2.3 氮气吸脱附曲线测试.....	48
3.2.4 SEM 表征 .....	49
3.2.5 TEM 表征 .....	50
<b>3.3 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6</math> 材料的电化学性能测试</b> .....	50
3.3.1 循环伏安测试.....	50
3.3.2 恒电流充放电测试.....	51
3.3.3 交流阻抗测试.....	53
<b>3.4 其他 <math>M_3(\text{HCOO})_6</math> 材料 (M=Ni, Mn)</b> .....	56
3.4.1 $\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6$ 材料 .....	56
3.4.2 $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6$ 材料.....	59
<b>3.5 本章小结</b> .....	63
<b>参考文献</b> .....	64
<b>第四章 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> 的制备及其电化学性能研究</b> .....	65
<b>4.1 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> 复合材料的制备</b> .....	66
<b>4.2 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> 复合材料的理化性质表征</b> .....	67
4.2.1 X-射线衍射分析 .....	67



4.2.2 FT-IR 分析 .....	68
4.2.3 SEM 表征 .....	69
4.2.4 复合材料中碳含量分析.....	70
<b>4.3 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> 复合材料的电化学性能测试 .....</b>	<b>71</b>
4.3.1 循环伏安测试.....	71
4.3.2 恒电流充放电测试.....	72
4.3.3 交流阻抗测试.....	75
4.3.4 ARC 测试 .....	78
4.3.5 小结.....	79
<b>4.4 石墨烯酸处理前后对复合材料电化学性能的影响 .....</b>	<b>80</b>
4.4.1 X-射线衍射分析 .....	80
4.4.2 SEM 表征 .....	81
4.4.3 GNs 酸处理前后对复合材料电化学性能的影响 .....	82
<b>4.5 固相混合法和原位复合法对复合材料电化学性能的影响 .....</b>	<b>84</b>
4.5.1 SEM 表征 .....	84
4.5.2 两种合成方法对复合材料倍率性能的影响.....	85
<b>4.6 石墨烯含量变化对复合材料电化学性能的影响 .....</b>	<b>86</b>
4.6.1 X-射线衍射分析 .....	87
4.6.2 SEM 表征 .....	87
4.6.3 不同石墨烯含量的复合材料的电化学性能测试.....	88
<b>4.7 <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> 复合材料储锂机制的初步探索 .....</b>	<b>90</b>
4.7.1 X-射线衍射分析 .....	90
4.7.2 X-射线光电子能谱分析 .....	91
4.7.3 傅立叶红外光谱分析.....	92
<b>4.8 本章小结 .....</b>	<b>94</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>95</b>
<b>总结与展望 .....</b>	<b>97</b>
<b>作者攻读硕士学位期间发表的论文及成果 .....</b>	<b>99</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>100</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	II
<b>Table of Contents in Chinese</b> .....	IV
<b>Table of Contents in English</b> .....	VII
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction of Li-ion batteries</b> .....	2
1.1.1 Development of Li-ion batteries .....	2
1.1.2 Working principles of Li-ion batteries .....	3
1.1.3 Research progress of anode materials for Li-ion batteries .....	4
<b>1.2 Introduction of metal-organic frameworks</b> .....	10
1.2.1 Development history of MOFs .....	10
1.2.2 Synthesis and characteristics of MOFs .....	11
1.2.3 Classification of MOFs .....	12
1.2.4 Application of MOFs in Li-ion batteries .....	18
<b>1.3 Research purposes and contents of this thesis</b> .....	21
<b>References</b> .....	23
<b>Chapter 2 Experimental principles and methods</b> .....	31
<b>2.1 List of reagents and materials</b> .....	31
<b>2.2 Material characterization methods and technologies</b> .....	32
2.2.1 Thermal gravimetric analysis (TG) .....	32
2.2.2 Powder X-ray diffraction (XRD) .....	32
2.2.3 Nitrogen sorption isotherm test (BET) .....	34
2.2.4 Scanning electron microscopy (SEM) .....	36
2.2.5 Transmission electron microscopy (TEM) .....	36
2.2.6 X-ray photoelectron energy spectroscopy (XPS) .....	37
2.2.7 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) .....	37
<b>2.3 Electrochemical test methods and principles</b> .....	38
2.3.1 Preparation of electrode .....	38
2.3.2 Assembly of cells .....	38
2.3.3 Galvanostatic discharge-charge test .....	39

2.3.4 Cyclic voltammetry (CV) .....	40
2.3.5 Electrochemical impedance spectrum (EIS) .....	40
2.3.6 Accelerating rate calorimeter (ARC) .....	41
<b>References</b> .....	43
<b>Chapter 3 Synthesis and electrochemical properties of <math>M_3(\text{HCOO})_6</math> materials</b> .....	44
<b>3.1 Preparation of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6</math> material</b> .....	45
<b>3.2 Characterizations of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6</math></b> .....	47
3.2.1 Powder X-ray diffraction analysis .....	47
3.2.2 Thermal gravimetric analysis .....	48
3.2.3 Nitrogen sorption isotherm test .....	48
3.2.4 SEM characterization .....	49
3.2.5 TEM characterization .....	50
<b>3.3 Electrochemical test of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6</math> material</b> .....	50
3.3.1 Cyclic voltammetry test .....	50
3.3.2 Galvanostatic discharge-charge test .....	51
3.3.3 Electrochemical impedance spectrum test .....	53
<b>3.4 Other <math>M_3(\text{HCOO})_6</math> materials (M=Ni, Mn)</b> .....	56
3.4.1 Characterizations of $\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6$ .....	56
3.4.2 Characterizations of $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6$ .....	59
<b>3.5 Summary</b> .....	63
<b>References</b> .....	64
<b>Chapter 4 Synthesis and electrochemical performances of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> composite</b> .....	65
<b>4.1 Preparation of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> composite</b> .....	66
<b>4.2 Characterizations of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> composite</b> .....	67
4.2.1 Powder X-ray diffraction analysis .....	67
4.2.2 FT-IR analysis .....	68
4.2.3 SEM characterization .....	69
4.2.4 Carbon content in the composite .....	70
<b>4.3 Electrochemical test of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> composite</b> .....	71
4.3.1 Cyclic voltammetry test .....	71
4.3.2 Galvanostatic discharge-charge test .....	72

4.3.3 Electrochemical impedance spectrum test .....	75
4.3.4 ARC test.....	78
4.3.5 Conclusions.....	79
<b>4.4 Influence of GNs contents on the electrochemical performances of composite .....</b>	<b>80</b>
4.4.1 Powder X-ray diffraction analysis .....	80
4.4.2 SEM characterization.....	81
4.4.3 Influence of GNs on the performance of composite.....	82
<b>4.5 Effect of solid-phase synthesis and in-situ synthesis on the performance of the composite.....</b>	<b>84</b>
4.5.1 SEM characterization.....	84
4.5.1 Two different synthesis method on the rate performance.....	85
<b>4.6 Influence of different GNs content on the electrochemical performance of the composite.....</b>	<b>86</b>
4.6.1 Powder X-ray diffraction analysis .....	87
4.6.2 SEM characterization.....	87
4.6.3 Electrochemical test of the composites with different contents of GNs .....	88
<b>4.7 Preliminary exploration of reaction mechanism of <math>\text{Co}_3(\text{HCOO})_6/\text{GNs}</math> in lithium-ion batteries.....</b>	<b>90</b>
4.7.1 Powder X-ray diffraction analysis .....	90
4.7.2 XPS analysis .....	91
4.7.3 FT-IR analysis.....	92
<b>4.8 Summary.....</b>	<b>94</b>
<b>References.....</b>	<b>95</b>
<b>Conclusions and perspectives .....</b>	<b>97</b>
<b>Publications.....</b>	<b>99</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>100</b>

## 第一章 绪论

能源是人类社会持续发展的重要物质基础，也是当今国际社会在政治、经济和军事等领域博弈的焦点。能源资源的开发利用促进了世界经济的发展，同时也带来了人类对化石能源的过度依赖与消耗，造成了严重的生态和环境问题。随着中国经济的快速发展，工业化和城镇化进程的加快，社会的能源需求量不断增加，环境污染和资源压力不断加剧，大力开发新能源、提高能源综合利用效率、改善能源结构等措施对于维护国家能源安全、保证社会主义经济持续健康发展具有十分重要的意义<sup>[1]</sup>。在全球化背景下，中国的能源战略不仅要加快技术创新，更应大力发展和推广使用清洁替代能源，促进新型低碳产业的培育和形成，从而减少对传统能源的消耗和依赖，保证国家能源安全<sup>[2]</sup>。虽说我国的能源资源总量丰富，但人均资源占有量少，再加上能源分布不均，开发难度大，我国面临着十分严峻的能源形势，迫切需要找到一种可替代的新型绿色能源，这对于减轻环境污染和缓解能源危机具有重大意义。

锂离子电池是 20 世纪 90 年代成功开发的新型绿色二次电池，是一种清洁高效的储能/供能装置<sup>[3-5]</sup>。相对于目前的铅酸蓄电池、Ni-Cd 电池、Ni-MH 电池等其他二次电池，锂离子电池具有质量和体积比容量密度高、循环寿命长、平均输出电压高、可快速充放电、自放电率低、工作温度范围宽、无记忆效应等优点，已广泛应用于人们生活的各个角落，小到电子表、手机、平板电脑、笔记本等，大到医院、超市、宾馆等场合的应急电源<sup>[6, 7]</sup>，同时在军事通讯、尖端武器装备、空间电源等领域也得到了快速应用和发展。

21 世纪初，新能源汽车研究项目被列入国家“十五”期间的“863”重大科技专项。“十一五”以来，我国提出了“节能与新能源汽车”战略<sup>[8]</sup>，并在 2008 年开始，新能源汽车得到快速发展，在国内以呈全面出击之势<sup>[9, 10]</sup>。其中以动力蓄电池为主要或辅助动力源的混合动力（HEV）或纯电动汽车（EV）是新能源汽车的重要发展方向。动力电池、电机和电控系统是新能源汽车的三大核心部件，而锂离子电池被认为是目前最佳的可应用到电动车上动力系统的电池。然而目前主流的锂离子电池在功率密度和能量密度上还不能完全满足市场

需求，有待进一步开发以提升新能源汽车的动力和续航里程。因此，开发高安全性、高功率密度和能量密度的锂离子电池材料成为当前的一个研究热点。

## 1.1 锂离子电池简介

### 1.1.1 锂离子电池的发展历程

锂离子电池（Lithium-ion Battery）的研究起始于 20 世纪 50、60 年代，它是在锂二次电池的基础上发展而来的，而最初的锂二次电池是采用 Li 作负极材料。金属锂在所有金属元素中是质量最轻、电极电位最低（ $E = -3.04 \text{ V vs. SHE}$ ）的，其理论比容量可达  $3860 \text{ mAh/g}$ ，因此 Li 作为一个理想的负极材料被用在电池中。早在 1949 年法国人 Hajar 就获得锂电池专利，但直到 60 年代才开始出现有关于二次电池的应用。1980 年，Whittingham 提出了以金属锂为负极，六方密堆积的  $\text{TiS}_2$  为正极的锂金属二次电池，充放电过程为“ $x\text{Li} + \text{TiS}_2 \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiS}_2$ ”， $\text{Li}^+$  在  $\text{TiS}_2$  电极上依靠范德华力存在的层间间隙嵌入/脱出<sup>[11]</sup>。但由于金属锂电极表面的不均匀导致表面电位分布不均匀，在充放电过程中会在某些部位造成锂沉积过快，从而产生像树枝一样的锂枝晶。当枝晶发展到一定程度时，一方面会发生折断，产生“死锂”，造成锂的不可逆循环；此外，锂枝晶形成后容易刺穿隔膜，使正负极连接而造成电池内部短路，瞬间产生大电流，放出大量的热，最终导致电池着火甚至发生爆炸，带来严重的安全隐患。

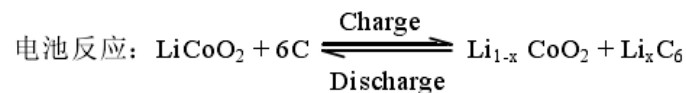
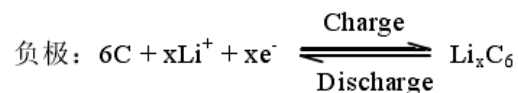
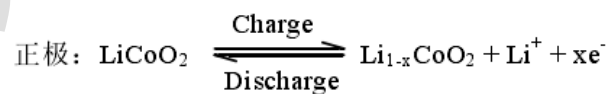
20 世纪八九十年代，Murphy 和 Scrosati 等提出使用“嵌入式化合物”来代替锂离子电池中金属锂这个概念<sup>[12]</sup>，后来被称为“嵌入式化合物”材料的出现对高功率型锂二次电池的发展起到了重要的推动作用。1980 年，M.Armand 提出了锂浓差电池的概念，首次提出“摇椅式电池”（Rocking Chair Battery）这一突破性的思想，同年 Goodenough 研究小组合成并研究了一系列具有良好嵌脱锂性能的层状化合物  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （ $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ），建立了锂离子电池的雏形<sup>[13]</sup>。接着 1981 年贝尔实验室的 B.Samar 发表专利，提出了可以采用可插式石墨碳替代金属锂作为负极，这一发现不但解决了长期困扰锂电池的锂枝晶问题，而且也大大降低了工业成本。至此，采用锂过渡金属氧化物为正极和可插式碳材料为负极的锂离子电池体系概念形成了。

1990年，索尼公司成功推出了世界上第一个商品化的锂离子电池，采用的就是  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  体系，这成为锂离子电池发展历史上的一个重要里程碑，锂离子二次电池成为全球性的研究热点<sup>[14]</sup>。1991年，Toshiba 公司开始投产。1992年，索尼公司制造的圆筒型锂离子电池实现商品化，开始应用在摄录一体型录像机 CCD-TR 上，随后扩展到便携式计算机等领域，锂离子电池得到快速的应用和发展。

除了常见的锂离子电池外，还有锂/聚合物电池、聚合物锂离子电池<sup>[15]</sup>、 $\text{Li}/\text{FeS}_2$ <sup>[16]</sup>等诸多电池体系被人们所研发，并迅速向产业化发展。全球锂离子电池需求量随着应用领域的不断扩展而呈逐年递增之势。以中国为例，从1997年开始锂离子电池的研发至今，在国家政策的大力支持下，我国锂离子电池产业发展迅猛。据中国化学与物理电源行业协会统计，2014年中国锂离子电池市场规模为715亿元，同比增长21.1%。随着锂离子电池在电动工具、轻型电动车、新能源汽车和能源存储系统等领域的应用和发展，同时传统的消费性电子产品用锂电池产业规模也保持平稳增长，锂离子电池将在国家能源战略中发挥越来越重要的作用。

### 1.1.2 锂离子电池的工作原理

锂离子电池的主要由负极材料、正极材料、隔膜和电解液组成。目前商品化的锂离子电池中普遍采用含锂的金属化合物如  $\text{LiCoO}_2$  作为正极、石墨材料为负极，充放电过程的电化学反应方程为：



充电时， $\text{Li}^+$ 从正极材料的晶格中脱出，通过电解液穿过隔膜后嵌入到负极材料石墨的插层中，即锂离子从高浓度的正极迁移到低浓度的负极；同时电子的补偿电荷从外电路供到负极，保证负极的电荷平衡。放电过程则相反，锂离子从负极材料的晶格中脱出，经过电解液嵌入到正极材料的晶格中。锂离子电

池的放电过程示意图如图 1.1 所示<sup>[17]</sup>。可见，锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池。锂离子在迁移过程中本身并没有发生氧化还原变化，改变的是正极材料中的过渡金属离子，它们会在充电时升高价态，放电时降低价态得以保持体系中的电荷平衡在正常充放电情况下，由于  $\text{Li}^+$  是在层状结构的碳负极材料和层状结构的锂氧化物正极材料的层间进行嵌入/脱出，因此这只引起层面间距的变化，而不会破坏晶体结构， $\text{Li}^+$  在充放电过程中的嵌入/脱出可认为是一种理想的可逆反应。

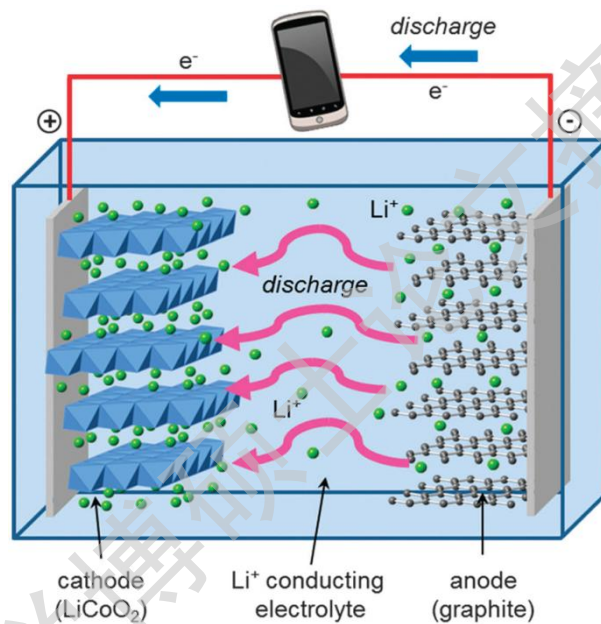


图 1.1 锂离子电池放电过程示意图

Fig.1.1 Schematic description of discharge process of lithium ion battery

### 1.1.3 锂离子电池负极材料的研究进展

由于金属锂具有高的比容量（3860 mAh/g），因此它成为最早研究的锂离子电池的负极材料，但后来发现在充放电过程容易产生锂枝晶，存在较大的安全隐患而逐渐淡出研究人员的视野。随后人们开始采用锂合金代替锂作为锂二次电池的负极材料，但依然无法解决其安全性问题，且合金材料在充放电过程会发生大的体积变化导致循环不佳，因此人们开始了对其它可替代材料的研究。20 世纪 70 年代研究者发现 Li 经过电化学方法可以嵌入到石墨中。80 年代末期，人们发现碳素材料能够可逆地进行锂离子的嵌入和脱出，并且具有相当的电极电位，开始被应用于锂离子电池中，此后掀起碳材料负极研究的热潮。1991 年，



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.