

文章编号: 1000-324X(2003)06-1153-05

锂离子电池炭负极材料结构的研究进展

陈昌国, 陈佳, 唐燕秋, 余丹梅

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘 要: 综述了近年来锂离子电池炭负极材料结构的研究情况, 着重总结了石墨材料、炭材料以及纳米碳材料结构方面的研究进展。

关 键 词: 锂离子电池; 炭负极材料; 结构

中图分类号: TQ 127 **文献标识码:** A

近年来锂离子电池电极材料的研究十分活跃, 文献和综述都比较多, 本文主要从结构方面介绍其中具有良好电化学性能的炭负极材料的研究与发展概况, 以期能指导实际的材料改性工作。

1 石墨材料

石墨为层状结构, 碳层间通过 Van der Waals 键结合, 可形成六方石墨或斜方石墨堆垛。碳层之间的 Van der Waals 间隙容易接受其它外来原子或分子, 形成石墨插层化合物(GIC)^[1]。GIC 的结构主要有以下特征: (1) 插入物质在垂直于碳层平面的方向上以一定周期占据各个 Van der Waals 间隙形成的阶梯(stage)结构, 其差异对材料的性能有重要影响。(2) 插入物质的二维有序-无序相变: 在同层间隙中插入物质原子或分子可以以不同的几率占据各间隙位置, 形成二维有序结构。XPS 研究表明^[2] 锂离子嵌入后 Li 仍带有 δ^+ 电荷, 嵌入锂的位置带有 δ^- 电荷, 因正电荷的相互排斥, 在室温下只能形成 LiC₆ 化合物(如图 1^[3]), 嵌入反应可以在低电位 (<0.5V vs. Li⁺/Li) 下进行。日本学者^[4] 在对石墨材料中锂离子在苯环上方、碳键上方和碳原子上方稳定性进行了研究, 发现锂离子在苯环上方最稳定, 是锂离子嵌入石墨的有利位置。

石墨材料包括天然石墨和人工石墨。天然石墨中有 2H 排列结构(无定形石墨)和 2H+3R 排列结构(鳞片石墨)^[5]。人工石墨是由易石墨化碳经高温石墨化处理得到, 它主要有中间相碳微球石墨、石墨纤维以及其它各种石墨化的碳。中间相碳微球石墨(MCMB)的整体呈球形, 为高度有序的层面堆积结构。通过对 MCMB 粒度及分布的研究发现^[5,6]: 当颗粒度从 11.12 μm 增大到 24.81 μm 时, 电池的第一次充放电效率由 86.2% 增加到 90.5%, 即颗粒度大, 放电容量高; 但颗粒度增大, 锂离子扩散路径增长, 且大颗粒之间是点接触, 电阻大, 循环过程中阳极的膨胀收缩变化导致颗粒接触变化, 对于大颗粒而言影响更显著, 这又使电池循环寿命稍差。同时 MCMB 的性能还受处理温度的影响^[8], 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以下处理虽然容量可

收稿日期: 2002-10-08, 收到修改稿日期: 2002-11-21

作者简介: 陈昌国(1960-), 男, 教授。E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

高达 600mAh/g, 但不可逆容量较高. 随着处理温度升高到 2800°C 以上, 其可逆容量可达到 300mAh/g 左右, 不可逆容量 <10%.

石墨材料对电解液较为敏感, 当在有机电解液中进行充放电时, 石墨层间距变化较大, 并易发生锂与有机溶剂共嵌、石墨层剥落、石墨颗粒崩裂和粉化, 因此要对石墨改性, 如形成具有核-壳结构的复合石墨. 这种材料一般是以高锂离子嵌入量的石墨类碳材料为核材料, 而以具有可生成较致密钝化膜的无定形类碳材料为壳材料. 据有关研究^[9]表明这种经复合后的石墨材料可逆比容量可达 350mAh/g 左右, 不可逆容量 <40mAh/g, 平均粒径为 $20 \pm 5 \mu\text{m}$, 比表面积为 $1 \sim 3 \text{m}^2/\text{g}$. 马树华等^[10]研究发现核-壳结构这种改性方法对电池性能的改善程度与无定形类碳材料壳层的完整性、致密性以及基底石墨颗粒的形状、分布、堆积形式(如杂乱堆积或制成膜电极)紧密相关.

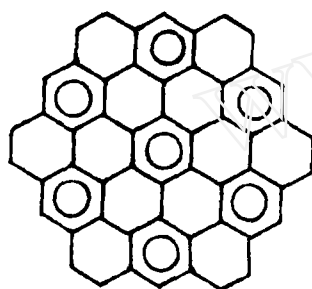


图 1 高贮锂石墨的结构

Fig. 1 Structure of graphite storing lithium

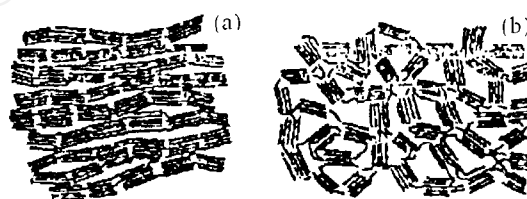


图 2 易石墨化碳 (a) 和难石墨化碳 (b)

Fig. 2 Graphiteable carbon (a) and non-graphiteable carbon (b)

2 炭材

炭材料常为无序结构, 结晶度低, 晶粒尺寸小, 晶面距 (d_{002}) 较大, 这使其具有高的比容量 (200~400mAh/g), 低的电极电位 (<1.0V vs Li^+/Li), 高的循环效率 (>95%), 长的循环寿命等优点. 通过对各种炭材料的有关物理参数, 如 d_{002} 、 L_c 、比表面积、 H/C 原子比、粒度分布、(002) 峰半峰宽及密度等的考察, 将其结构分为两部分, 一部分是规则的层状结构, 另一部分则是各种缺陷. 炭材料第一部分的容量与层状结构有关, 第二部分容量与各种缺陷有关.

根据结构特性炭材料可分为两类: 易石墨化的软炭和难石墨化的硬炭(如图 2)^[9].

软炭主要有石油焦、针状焦、碳纤维、焦炭、碳微球等. 石油焦、碳纤维、碳微球, 这类材料的结构常为无序, 晶粒尺寸小, 碳原子之间的排列是任意旋转或平移的, 即乱层无序结构^[11], 这使其具有较大的层间距和较小的层平面, Li^+ 在其中扩散速度较快, 能使电池进行更高速的充放电, 且无定形炭比表面积大, 表面含较多的极性基团, 能与电解液有较好的相容性. 据报道^[12], 600°C 条件下直接焦化糖的炭材料可逆容量达 764mAh/g. Dahn 等^[11]提出了用来描述无定形碳结构的几个参数: 乱层石墨结构因子 (P)、相邻层间间距波动值 (δ)、石墨化度 (g) 以及样品广角 X 射线散射 (XRD) 中 (002) 峰的半峰宽. Takami 等人^[13]指出碳层的间距取决于碳的石墨化程度(石墨化度在宏观上的含义是指材料中有多少比例达到了完整的石墨晶体结构, 在微观上是指不同过渡状态的碳结构接近理想石墨晶体的程度), 即结构的有序程度. 结构的有序度越大, 则 Li^+ 的扩散活化能越低, 有利于 Li^+ 的

扩散, 并影响电池的最大工作电流.

硬炭中主要是树脂炭、有机聚合物热解炭以及炭黑等. 乙炔黑具有较大的嵌锂量, 可达到 680mAh/g 左右, 但它的不可逆容量也很高 (500mAh/g 左右), 同时密度很小、比表面积很小, 所以一般用做电极导电剂而不作为电极材料. 聚乙烯、酚醛树脂等, 在 1000°C 左右热解可得到不含或含微量氢的无序炭. Xing 小组^[14]认为这类硬炭主要由单石墨层构成, 这些石墨层相互交错形成孔径和开孔都很小的微孔. 锂原子吸在单石墨层两边, 使其具有高的可逆容量, 而开孔的大小则影响不可逆容量, 一般可逆容量都在 500~700mAh/g^[12], 如聚糠醇树脂炭 PFA-C^[15], 它的最大容量达到 400mAh/g^[9]. 汪树军^[16]用 X 射线衍射法测定了树脂炭化产物相关结构参数, 发现糠醇树脂这类易石墨化的材料, 在 620~1000°C 范围内碳化处理, 先碳氧键发生断裂, 使氧脱出, 再引起碳氢键的断裂, 导致整体微观结构的重排, 从而形成碳碳双键六元环体系, 再逐步生成石墨微晶. 此外, 他还对不同金属离子掺杂的聚苯乙烯阳离子交换树脂制备的炭材进行了研究^[17], 发现掺杂金属离子对树脂炭化过程中形成的石墨层片微晶结构在纵向上的有序排列具有积极的引导作用, 从结构化学的角度分析表明, 在碳化处理条件下, 掺杂金属离子还不可能完全在石墨微晶中发生晶格取代反应, 而只能夹杂在微晶层与层之间或边缘附近, 金属离子的电荷效应和离子半径的空间效应在 (100) 晶面方向上同时产生着重要的影响.

有机聚合物裂解的炭在 1000°C 下热处理后得到无定形碳^[13], 其结构是四面键合碳或在涡轮式结构区的碳层是变形的. 锂在其中的脱 / 嵌比容量与聚合物热解炭的结构有关. Sato 等^[18]在对 PPP 基炭材料的研究发现这类炭材料没有明显结晶结构, 只有带缺陷的碳层面, 平均层间距约为 0.4nm, 且波动较大, 如图 3, 晶格点 A 的 Li^+ 占领相间的碳层间晶格点符合 GIC 结构. Li 分子以共价键方式占领晶格点 B, 并在充放电过程中充当锂的存贮器, 使炭材料获得超高比容量 (>700mAh/g)^[2]. 在 800°C 裂解甲醛酚醛树脂得到的多并苯半导体材料 (PAS)^[8], 因呈非晶态, PAS 晶面间距为 0.37~0.40nm, 与 LiC_6 的晶面间距相当, 循环性能良好, 可逆比容量在 550~900mAh/g 之间. 而 Mabuchi 等^[15]研究认为有机聚合物热解炭超高比容量与锂能嵌入这些材料的纳米孔洞中有关. 另外也有人认为与材料中含氢量有关, 锂离子结合到六角碳环的氢端, 并使碳键由 sp^2 变为 sp^3 .

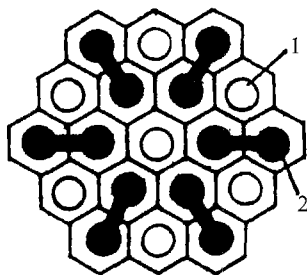


图 3 高储锂炭材料结构

Fig. 3 Structure of high capacity carbon

1. Lattice A Li^+ ; 2. Lattice B Li_2 molecule

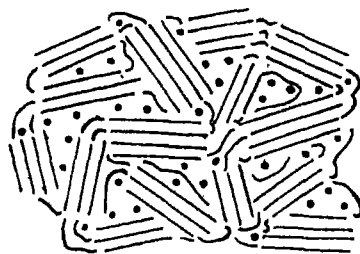


图 4 碳硅纳米复合材料结构

Fig. 4 Structure of carbon-silicon nanocomposite

对于炭材料具有不同储锂容量, 人们通过长期的研究提出了几种解释: (1) 黄碧英^[19]认为炭材料中存在石墨相、纳米级石墨相和其它相. 纳米级石墨相虽然尺寸小, 但它不仅能象石墨一样储锂, 而且也能在表面和边缘部分储锂. (2) Mabuchi 等^[20]则提出了微孔储

锂机理,认为锂插入碳层的同时也渗入微孔。(3)Wang 等^[21]提出“层-边端-表面”储锂机理,认为锂插入过程分为层间插入、边端反应、表面反应三种情况。日本学者^[4]用半经验 MNDO 量子化学计算也证实了这一理论。

3 纳米碳材

纳米级碳负极材料包括纳米碳材料、纳米碳基复合材料、纳米碳管、纳米合金以及在碳材料中形成纳米级孔穴与通道的材料等。

纳米碳基复合物是 Al、Si、Bi、Pb 等能与锂形成高配位络合体系的原子通过溶胶-凝胶法或层间法与碳进行纳米复合而形成的。如 $B_{0.1}C_{0.93}$ (可逆容量 437mAh/g)、苈嵌入含铝的蒙脱土层的复合物 (可逆容量 325mAh/g)。这类材料多是以聚合物作为前驱体,而聚合物本身是由长的 C-C 链组成,较低温度下热缩聚形成大面积孤立的碳层结构,并通过结构的控制,获得分子链的取向支化、交联等,再借助诸如发泡、膨胀等方法扩大聚集体积,提高强度,获得高导电性。如 Wilson 等^[22]经 CVD 法获得了碳硅纳米复合材料,可逆容量可达 500mAh/g,而且在对其结构的研究发现复合体系中硅原子存在于乱层石墨结构的纳米空隙中,无定形碳结构中的层状微晶,充当硅锂合金中的锂原子通道,使锂的脱嵌可逆性增强。Tatsumi 等^[23]用气相生成了碳纤维管 (VGCF),并认为它是石墨晶体沿它的长轴同心取向的结构。

纳米碳管的研究也是高锂储量负极材料的新方向。纳米碳管^[10]直径在几十纳米,长度为几纳米到微米级。这种管是由碳原子组成,可看成是单层石墨六角网面以其上某一方向为轴卷 360° 而成的无缝中空管,几个管子同轴套在一起,相邻管之间径向间距大约为 0.34nm,该纳米级类石墨层状结构的长程有序度较石墨差。这类材料有很好的储锂能力,比容量可达 525mAh/g。Peled 等^[24]将人造石墨改性,经 STM 研究发现,有纳米级通道或孔在临近两个晶体的锯齿型位置 (zigzag) 和椅式位置 (armchair) 形成或是在晶体的缺陷和杂质附近形成,这样有更多的锂离子嵌入纳米通道或孔中,从而提高电极的比容量。

4 结束语

锂离子电池用碳负极材料的发展方向是如何最大限度地嵌入 Li^+ , 因此,对掺杂型的纳米级复合材料^[25]、不同前驱体有机物裂解炭化以及改性修饰后的材料结构的深入探索,对高性能锂离子电池的研制有重要的推动作用。从目前国内的研究来看对于碳材料结构的研究多数还是停留在采用相关仪器对所制备的材料进行结构表征,通过不断尝试性地摸索进行材料的改性工作。近几年国内外已有研究人员开始采用量子化学计算方法研究碳材料结构与性能的关系以及储锂的机理^[26]。我们相信从理论上揭示具有良好电化学性能的碳材料的本质特征,更有利于广大研究者以现代计算机模拟技术为载体进行电极材料的前期设计,以减少工作的盲目性,更有效地指导碳材料的研究工作。

参考文献

- [1] 魏 环, 宋庆功. 河北理工学院学报, 1999, 21 (4): 67.
- [2] 王先友, 张允什, 阎 杰, 等. 电源技术, 1999, 23 (4): 233.

- [3] 张 文, 龚克成. 电池, 1997, **27** (3): 133.
- [4] Hiroki Ago, Koji Nagata, Kazunari Yoshizawa, *et al.* *J. Bull Chem Soc Jpn*, 1997, **70**: 1717.
- [5] Shi H, Barker J. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (11): 3466.
- [6] 张泽波, 王伯良, 刘秀生, 等. 新型炭材料, 1999, **14** (4): 68.
- [7] 杨清欣, 王伯良, 张泽波, 等. 电源技术, 1999, **23** (5): 249.
- [8] 唐致远, 庄新国, 翟玉梅. 电源技术, 2000, **24** (2): 108.
- [9] 吴国良. 电池, 2001, **31** (4): 54.
- [10] 马树华, 国汉举, 李 季, 等. 电化学, 1997, **3** (1): 86.
- [11] Dahn J R, Sleigh A K, Shi Hang, *et al.* *J Electrochimica Acta*, 1995, **38** (9): 1179.
- [12] 刘建睿, 王 猛尹大川, 等. 材料导报, 2001, **15** (7): 32.
- [13] Takami N, Satoh A, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (2): 371.
- [14] Weibing Xing W, Xue J S, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (11): 3482.
- [15] Ozawa K. *J Solid State Ionics*, 1994, **69** (3-4): 212.
- [16] 汪树军, 赵飞明. 新型炭材料, 2000, **15** (3): 47.
- [17] 汪树军. 新型炭材料, 2000, **15** (1): 44.
- [18] Sato K, Noguchi M, *et al.* *Science*, 1994, **264** (22): 556.
- [19] 黄碧英. 中国科学院物理研究所博士论文, 1995.
- [20] Mabuchi Akihiro, Katsuhisa Tokumitsa, Fujimoto Hiroyuki, *et al.* *J. Electrochem Soc.*, 1995, **142** (9): 3049.
- [21] Wang S, Matsumura Y, Maeda T. *Synth Met*, 1995, **71**: 1759.
- [22] Wilson A M, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (2): 326.
- [23] Tskehara K, Zaghib K, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (2): 1090.
- [24] Peled E, Menachem C, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (10): L4.
- [25] 唐致远, 刘春燕, 徐国祥. 新型炭材料, 2001, **16** (1): 72.
- [26] 夏 熙. 电池, 2001, **31** (1): 29.

Recent Progress in the Structure of Carbon Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

CHEN Chang-Guo, CHEN Jia, TANG Yan-Qiu, YU Dan-Mei

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Situation in research on structure of carbon cathode materials was reviewed, especially the progress in structures of graphite material, charmaterial and nano-material was summarized.

Key words lithium ion battery; carbon cathode material; structure