

锂离子电池炭负极的结构与特性及其电化学性能

张 宝^{1,2}, 郭华军¹, 李新海¹, 王志兴¹, 彭文杰¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 中南大学 校团委, 湖南 长沙, 410083)

摘 要: 通过计算边缘碳原子及表面碳原子含量计算, 研究边缘碳及表面碳原子含量对炭材料的电化学性能的作用机理。导出炭材料的结构与物理特性对炭材料的嵌锂性能的影响。通过对不同形貌、粒径、比表面积及有序程度的人造石墨、中间相炭微球及热解炭的电化学性能的研究, 验证该机理的正确性。应用这一机理分析对人造石墨进行热处理改性, 以及在人造石墨表面包覆无定形炭的改性作用。研究表明: 边缘碳及表面碳原子的含量对固体-电解质中间相(SEI)膜的形成以及 SEI 膜的均匀、稳定性具有重要的作用, 从而影响炭材料的首次不可逆容量及循环性能。

关键词: 锂离子电池; 负极; 炭; 石墨; 机理

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)03-0454-07

Mechanism for effects of structure and properties of carbon on its electrochemical characteristics as anode of lithium ion battery

ZHANG Bao^{1,2}, GUO Hua-jun¹, LI Xin-hai¹, WANG Zhi-xing¹, PENG Wen-jie¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Committee of Communist Youth League, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on calculation of fraction of carbon atoms at surface and edge sites, the mechanism for effects of fraction of carbon atoms at surface and edge sites on the electrochemical characteristics of carbon materials was developed. The effects of structure and physical properties on electrochemical characteristics of carbon anode were studied. The mechanism is proved to be reasonable by investigation on electrochemical characteristics of artificial graphite, meso-carbon microbeads and disordered carbon with different structures, appearances, particle sizes and specific surface areas. The mechanism was also successfully applied to study effects of mild oxidation and coating disordered carbon on the performance of artificial graphite. The result shows that the fraction of carbon atoms at surface and edge sites plays an important role in the formation of solid-electrolyte interface (SEI) and determines its performances such as uniformity and stability, then causes significant influences on the irreversible capacity and cycling capability of the carbon anode.

Key words: lithium ion battery; anode; carbon; graphite; mechanism

炭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, 锂离子电池炭负极材料种类繁多, 各种炭材料的嵌锂特性差别较大^[1-4], 关于锂在炭负极

中的嵌入-脱出机理很多。目前, 文献报道的炭材料嵌锂机理主要有 SEI(固体-电解质中间相)膜成膜机理, 石墨在嵌锂过程中分阶次嵌入的机理, 空穴额外贮锂

收稿日期: 2006-06-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50302016); 中国博士后基金资助项目(2005037698)

作者简介: 张 宝(1971-), 男, 江苏盱眙人, 博士, 从事材料及电化学研究

通讯作者: 张 宝, 博士; 电话: 0731-8836357; E-mail: CSUzb@vip.163.com

机理, 锂以 Li_2 分子的形式进入最紧邻位置的额外嵌锂机理, 微晶边缘侧面额外插锂机理, 含氢炭的贮锂机理等^[5-7]。其中 SEI 膜成膜机理认为, 首次充电时, 电解液在炭电极表面还原分解并形成 SEI 膜, 使得炭颗粒与电解液隔离, 从而电解液的还原反应被阻止。该机理很少涉及关于炭材料的结构与物理特性对 SEI 膜的质量、SEI 膜的质量对炭材料的电化学性能的影响及作用的深入研究。锂分阶次嵌入的机理可以有效地解释高度石墨化炭材料的充放电曲线上出现的一系列电势平台, 但它仅限于石墨类炭材料层间可逆嵌锂过程。其他嵌锂机理主要是解释低温热解炭材料的高嵌锂容量及其嵌锂特性, 而且往往只适合于一类或几类热解炭材料。

炭材料的电化学性能与其结构有很强的相关性^[8-10], 进一步对其结构给出精确的表征, 并揭示这种相关性, 对现有材料的改进和新材料的发现意义重大。但是, 目前尚未见到这方面的文献报道。本研究在前期工作“锂离子电池炭负极中边缘碳及表面碳原子含量的理论计算”^[11]的基础上, 提出边缘碳原子(石墨微晶侧面的碳)及表面碳原子(包括边缘碳及石墨微晶上、下碳层中的碳)含量对炭材料电化学性能的作用机理并进行实验验证和应用, 得到适用于多种炭负极材料及改性炭材料的嵌锂作用机理。

1 锂离子电池炭负极材料的嵌锂模型

1.1 炭材料的微晶形状及堆积方式

炭材料晶粒的形状: 上下底面为两平行平面, 侧面形状不规则, 层与层之间呈阶梯状, 不规则程度与石墨化程度及石墨化工艺有关。

晶粒与晶粒之间的堆积方式: 无定形炭晶粒之间的堆积方式为随机堆积, 石墨化度很高的石墨材料的堆积方式接近为积木块一样, 随着石墨化度的升高, 炭材料的堆积方式由随机堆积向比较规整的积木块方式过渡。

1.2 炭材料的有效电极面积

SEI 膜形成阶段的有效电极面积: SEI 膜形成阶段电极的主要作用是提供电解液分解反应所需的电子, 并作为分解所得不溶物的附着基体, 因而有效电极面积包括炭颗粒的外表面积及溶剂分子可以接近的炭颗粒微孔内壁的表面积。

锂离子穿过 SEI 膜后在炭颗粒及 SEI 膜界面发生电化学反应, 所以有效电极面积为炭颗粒与 SEI 膜的界面面积。由于 SEI 膜的厚度与炭材料的粒径相比可

以忽略, 因此, SEI 膜形成前后的有效电极面积相同。但在嵌锂反应过程中, 炭电极表面除了为电极反应提供电子外, 还为锂的传输提供通道。由于锂在炭材料表面只能由微晶边缘沿着层面方向扩散, 而 SEI 膜只能实现离子的迁移, 因此, 锂离子在穿过 SEI 膜后主要在 SEI 膜与炭颗粒边缘碳原子的界面发生电化学反应。

1.3 锂在炭材料中的嵌入-脱嵌过程

a. 锂离子电池炭负极在首次充电刚开始时发生电解液的分解反应, 产生气体产物和不溶物并生成 SEI 膜;

b. 锂离子穿过 SEI 膜后, 主要在 SEI 膜与炭颗粒界面中的边缘碳原子附近发生电化学反应, 得到电子, 锂离子被还原;

c. 电化学还原后的锂嵌入炭材料的石墨层之间, 并沿着石墨层面方向通过固相扩散向炭材料颗粒内部传输;

d. 锂主要贮存在石墨层之间及晶粒界面之间的孔隙中, 贮存在石墨层之间的锂带部分正电荷, 周围的碳原子则带部分相反的电荷, 贮存在晶粒界面孔隙中的锂以 Li_2 的形式存在, 不带电荷;

e. 在放电过程中, 贮存在石墨层之间的锂先脱出, 晶粒界面孔隙中的锂后脱出, 并通过固相扩散传输到炭颗粒与 SEI 膜的界面发生电化学反应, 变成氧化态后通过 SEI 膜进入电解液中。

其中步骤 a. 主要发生在首次充电时, 在以后的充放电过程中, 一般只重复步骤 b.~步骤 e.。

2 炭材料的结构与物理特性对电化学性能的作用机理

2.1 边缘碳及表面碳原子含量对炭材料电化学性能的作用机理

a. 在首次充电初期, 电解液分解并在炭材料表面形成 SEI 膜, 这是引起炭电极不可逆容量的主要因素, 均匀、稳定的 SEI 膜是炭电极具有良好循环稳定性的必要条件。由于石墨微晶表面的边缘碳原子具有比基平面内碳原子高得多的电化学反应活性, 溶剂分子分解反应易发生在边缘碳原子附近, 并形成比较稳定的 SEI 膜, 但是厚度较大; 在石墨层基平面附近溶剂分子的分解反应很慢, 形成的 SEI 膜较薄, 但稳定性较弱。

b. 炭负极在首次充电过程中的不可逆容量既与电极有效面积中碳原子的含量有关, 又与有效电极面积中边缘碳原子所占的比例有关。在边缘碳原子与表

面碳原子之比不变的情况下,随着表面碳原子在总的碳原子数量中比例的减小,生成 SEI 膜的量减小,并且整体的稳定性增强,炭材料在首次充放电过程中的不可逆容量减小,同时循环性能增强;而在电极面积相同时,随着石墨层边缘碳原子在表面碳原子中的比例增大,炭材料表面生成的 SEI 膜的均匀性和稳定性增强。

c. 电化学反应主要发生在炭材料有效电极表面的边缘碳原子位置,所以炭材料表面的边缘碳原子越多,则电化学反应活性越高。

2.2 边缘碳原子及表面碳原子含量的作用机理的表现形式

本研究在前期工作“锂离子电池炭负极中边缘碳及表面碳原子含量的理论计算”^[11]中建立了正六棱柱石墨颗粒模型,通过理论分析与计算得到炭材料颗粒中边缘碳原子数量 C_e 、表面碳原子数量 C_f 、边缘碳原子在表面碳原子中的含量 P_e 、表面碳原子在颗粒总碳原子中的含量 P_f 分别为

$$C_e = \left(6 \frac{DH}{d_{100}d_{002}} \cdot \alpha + 9 \frac{D^2}{L_a d_{100}} \right) \frac{S}{S_0}; \quad (1)$$

$$C_f = \left(6 \frac{DH}{d_{100}d_{002}} \cdot \alpha + \frac{9D^2}{4d_{100}^2} \right) \frac{S}{S_0}; \quad (2)$$

$$P_e = \frac{8 \frac{H}{d_{002}} \alpha + 12 \frac{D}{L_a}}{8 \frac{H}{d_{002}} \alpha + 3 \frac{D}{d_{100}}}; \quad (3)$$

$$P_f = \left(\frac{16d_{100}}{3D} \alpha + 2 \frac{d_{002}}{H} \right) \frac{S}{(1-\beta)S_0}. \quad (4)$$

式中: H 和 D 分别为对应于紧密堆砌的正六棱柱石墨颗粒模型中的高度及底面对角线长度的有效值; d_{002} 和 d_{100} 分别为石墨微晶(002)和(100)晶面间距; L_a 为垂直(100)晶面方向的石墨微晶尺寸; α 为形状因子,为实际颗粒的侧面积与正六棱柱颗粒模型中的侧面积之比; S 为溶剂分子及溶剂化离子所能接触到的石墨颗粒的表面积, S_0 为石墨颗粒的外表面积; β 为石墨颗粒中的孔隙率($0 \leq \beta < 1$),它随着 S/S_0 的增大而增大,对于理想石墨, β 为 0。

根据边缘碳原子及表面碳原子含量的上述有关表达式,可以进一步推导出炭材料的结构与各项物理性能指标对炭材料中边缘碳原子及表面碳原子含量的影响,从而将边缘碳原子和表面碳原子含量的作用机理

具体表现为炭材料的结构与物理特性对其嵌锂性能的作用机理。

2.2.1 炭材料的颗粒及微孔形貌的作用机理

炭材料的颗粒及微孔的形貌改变可以通过形状因子 α 来描述,式(3)中对 α 求偏导数得:

$$\frac{\partial P_e}{\partial \alpha} = \frac{24 \frac{DH}{d_{002}L_a} \left(\frac{L_a}{d_{100}} - 4 \right)}{\left(8 \frac{H}{d_{002}} \alpha + 3 \frac{D}{d_{100}} \right)^2}. \quad (5)$$

在炭材料(包括一般的无定形炭材料)中, $L_a \square d_{100}$, 因此, $\partial P_e / \partial \alpha > 0$, 即 P_e 随着 α 的增大而增加。由(4)式可知, P_f 的值亦随着 α 的增大而增加。

根据 α 的定义可知,随着石墨颗粒和微孔平行于基平面的截面形状向周长减小(如圆形)的方向改变,即当 α 值减小时,表面碳原子在总碳原子中的比例减小,边缘碳原子在表面碳原子中的比例也减小,所以,炭材料形成 SEI 膜引起的不可逆容量减小;另外,虽然边缘碳原子在表面碳原子中的比例减小,但是由于颗粒和微孔侧面面积的收缩引起的,所以 SEI 膜的整体稳定性增强,炭材料的循环性能提高。

2.2.2 比表面积及粉末粒径的作用机理

炭材料的比表面积增大,相应地颗粒表面积及溶剂分子可以接触的微孔内壁的表面积增大,即有效电极面积 S 增大,同时石墨材料中的孔隙率增加,根据式(1),(2)及(4),边缘碳原子与表面碳原子之间的比例基本不变,而有效电极表面的碳原子在总的碳原子数量中比例增大,从而不可逆容量增加。在材料结构与其它特性不变的情况下,粉末粒径与比表面积密切相关,粉末粒径减小与比表面积增大时表现出相同规律。

2.2.3 炭材料有序化程度的作用机理

炭材料的有序化程度(对于石墨类炭材料可表示为石墨化度)对有效电极面上边缘碳原子含量的影响较为复杂。随着炭材料有序化程度的增加, d_{100} 变化不大,石墨微晶的层间距 d_{002} 减小,垂直于(002)晶面主方向的石墨微晶尺寸 L_c 及 L_a 增大;另一方面, L_c 和 L_a 增大,以及由于有序化程度的增加引起石墨微晶的形状趋于规整、微晶堆积方式趋于紧密的堆砌方式,使得石墨颗粒的 D 和 H 增大。但它们对于 P_e 的影响各有不同。事实上,由于 $L_a \square d_{002}$ 及 $L_a \square d_{100}$, 在(3)式中,分子的第 2 项对 P_e 的影响(与第 1 项相比)很小,因此在 H , D 及 d_{002} 均发生变化时, L_a 变化的影响可

以忽略。根据式(3),考虑 H , D 及 d_{002} 的变化对 P_e 的作用,对 P_e 求微分并变形得:

$$d(P_e) = \frac{24 \frac{1}{L_a} \left(\frac{L_a}{d_{100}} - 4 \right)}{\left(8 \frac{H}{d_{002}} + 3 \frac{D}{d_{100}} \right)^2} \cdot \left[D^2 \cdot d \left(\frac{H}{D} \right) + DH \cdot d \left(\frac{1}{d_{002}} \right) \right]. \quad (6)$$

也就是说,随着 H/D 的增大或 d_{002} 的减小,边缘碳原子在有效电极面积上碳原子中的比例增加。

石墨的有序化程度对表面碳原子在总的碳原子数量中比例的影响则较明确,随着有序化程度的增加, D 和 H 增大, d_{002} 减小,根据式(4),它们均使得表面碳原子在总的碳原子中的比例减小,从而炭材料的不可逆容量降低。

3 边缘碳及表面碳原子含量对炭材料电化学性能的作用机理及应用

3.1 边缘碳及表面碳原子含量的作用机理实验验证

本研究主要通过比较不同粒径、有序化程度及形貌的炭材料的嵌锂性能(其中材料的制备与检测方法同文献[12]),验证前面提出的机理。

将中间相炭微球(MCMB)分级为不同粒径的试样,所得 MCMB 试样的性能如表 1 所示。随着粒径的增大,MCMB 的比表面积减小,可逆容量增大,首次充放电过程中的不可逆容量减小。颗粒粒径增大或比表面积减小均使得表面碳原子在炭材料中的含量降低,从而形成 SEI 膜所引起的不可逆容量减小,同时,表面碳原子含量的降低使得其内部嵌锂位置增加,从而可逆嵌锂容量增大。

表 2 及表 3 所示分别为 MCMB 与蔗糖经不同温度热处理后所得试样的结构与性能,随着热处理温度升高,所得炭材料的 d_{002} 减小, L_c 增大,表明其有序化程度增加,同时试样的比表面积减小,不可逆容量大大降低。从而证实了前面的结论:随着炭材料的有序化程度增加,表面碳原子在总的碳原子中所占比例减小,从而不可逆容量得到抑制。

表 4 比较了人造石墨与中间相炭微球的结构与性能。表中的结果证明了以下的结论:在石墨化度和粒径比较接近的情况下,具有球形表面收缩结构的 MCMB 具有比人造石墨材料小得多的比表面积及不可逆容量。由于中间相炭微球的球形结构,MCMB 对应于颗粒(或微元)的 α 比人造石墨的对应值小很多,炭材料中表面碳原子的含量较小,因此,不可逆容量显著减小;同时,由于 MCMB 为球状结构,表面上的边缘碳原子分布较多且比较均匀,从而中间相炭微球表面性质比较均匀,有利于形成均匀、稳定的 SEI 膜,所以,具有较好的循环性能。

表 1 不同粒径 MCMB 的性能

Table 1 Properties of MCMB with different particle sizes

试样	平均粒径/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	可逆容量/ $(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	不可逆容量/ $(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$
D1	14.20	1.72	311.5	44.2
D2	19.09	0.94	317.3	32.5
D3	33.10	0.60	317.6	29.0
D4	43.52	0.55	319.2	25.7

表 2 MCMB 在不同温度下石墨化所得炭材料的性能

Table 2 Properties of MCMB graphitized at different temperatures

试样	温度/ $^{\circ}\text{C}$	d_{002}/nm	L_c/nm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	可逆容量/ $(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	不可逆容量/ $(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$
MCMB23	2 300	0.338 0	20.4	0.65	256.3	63.9
MCMB30	3 000	0.336 2	31.2	0.60	317.6	29.0

表 3 蔗糖在不同温度下热解所得炭材料的性能

Table 3 Properties of sugar carbon pyrolyzed at different temperatures

试样	温度/°C	d_{002}/nm	L_c/nm	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	不可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$
C600	600	0.382 6	0.695	235.1	616.4	435.6
C900	900	0.370 8	0.903	124.3	474.3	212.4
C1100	1 100	0.370 1	0.945	23.6	410.6	104.6

表 4 人造石墨(AG)与中间相炭微球的性能

Table 4 Properties of artificial graphite (AG) and MCMB

试样	石墨化度/ %	平均粒径/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	不可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	20 次循环后的容 量保持率/%
AG1	88.7	18.98	9.82	255	102	
MCMB1	89.0	18.18	1.43	316	28	91.11
AG2	88.0	26.11	2.74	262	85	64.89
MCMB2	90.7	32.52	0.60	318	29	92.19

3.2 边缘碳及表面碳原子含量对炭材料电化学性能作用机理的应用

3.2.1 在人造石墨热处理改性中的应用

人造石墨在空气中热处理改性前后的结构与性能如表 5 所示。在合适的烧失率范围内,石墨材料经改性后充放电性能和循环稳定性大大提高。

人造石墨在空气中热处理改性的作用包括以下几个方面:

a. 人造石墨在粉碎及加工过程中,在颗粒内部产生的应力及位错等为亚稳结构,在高温下可部分消除,同时石墨的氧化易于发生在微晶位错或点缺陷结构附近,从而使石墨微晶之间的排列更为规整,石墨材料的有序化程度增大,使得表面碳原子在炭材料中的含量减小。

b. 由于石墨的边缘碳原子比基平面内的碳原子具有较高的反应活性,氧化反应主要发生在边缘碳原子附近,从而在一定程度上使得石墨材料 H/D 的增大,据式(6),边缘碳原子在表面碳原子中的比例增大,从而有利于形成较为均匀、稳定的 SEI 膜。

c. 由于石墨材料在表面的氧化,使得颗粒表面及内部孔壁的形貌趋于圆滑, α 减小,据式(5),石墨颗粒中表面碳原子的含量降低,同时,由于首次充电过程中形成的 SEI 膜在面积上的收缩,SEI 膜的整体稳定性增强。

d. 由于石墨材料的表面氧化,石墨材料的微孔直径逐渐扩大,使得溶剂化离子可以到达原来不能接触到的表面,从而溶剂化离子可接触到的表面积增大,

石墨材料中表面碳原子的含量增加,它与前几个方面的作用相互竞争。

表 5 中的实验结果表明,在一定的烧失率范围内对人造石墨进行热处理时,前 3 个方面的作用占主导地位,炭材料中表面碳原子的含量随烧失率的增加而减小,不可逆容量降低;而石墨有序化程度的增大使得炭材料中的嵌锂位置增加,可逆嵌锂容量增加;同时由于 H/D 的增大及颗粒表面和孔壁的圆滑有利于形成均匀稳定的 SEI 膜,所以,石墨材料的循环性能提高。但是,当烧失率达到一定程度后,随着烧失率的进一步增加,上述 **d.** 的影响占主导地位,表面碳原子含量增加,因而,石墨材料的不可容量增大,充放电性能下降。

3.2.2 在复合结构炭材料的改性中的应用

本研究采用在人造石墨表面包覆一薄层高分子有机物(20%的蔗糖或 10%热固性酚醛树脂),经高温热解后在石墨表面形成一薄层致密的无定形炭层,得到的人造石墨-无定形炭复合炭材料具有比人造石墨较好的充放电性能以及非常强的循环稳定性(见表 6)。

由于石墨微晶表面基平面上的碳原子与边缘碳原子的电化学活性相差较大,而一般的石墨材料由于石墨片层结构比较发达, L_c 及 L_a 均很大,因此,其表面不同位置的活性很不均匀。在首次充电过程中,在边缘碳原子位置形成 SEI 膜较快且与炭材料联接较为紧密,而基平面上形成 SEI 膜较慢且基平面的碳原子与 SEI 膜的结合力较弱。若暴露于颗粒表面的石墨微晶的每一个基平面的面积(与 L_a 的平方成正比)太大,则

表5 人造石墨在不同温度下轻度氧化处理的性能

Table 5 Properties of artificial graphite (AG) mild oxidized at different temperatures

试样	温度/%	烧失率/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	不可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	20次循环后的容量保持率/%
AG-S0	Untreated	0	2.74	262.4	85.1	64.89
AG500	500	1.95	3.27	285.0	83.7	
AG550	550	8.66	3.00	298.7	67.8	
AG600	600	23.84	2.23	304.5	66.4	92.43
AG650	650	39.26	2.07	296.6	75.1	

表6 人造石墨与复合炭材料的性能

Table 6 Properties of artificial graphite (AG) and composite carbon

试样	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	不可逆容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	20次循环后的容量保持率/%
AG-S0	2.74	262.4	85.1	64.89
SG/Sugar carbon	9.12	305.2	50.9	94.71
AG/Resin carbon	16.25	309.2	48.0	94.41

形成完整 SEI 膜的速度就比较慢,可能边缘碳附近的 SEI 膜已将电解液与炭材料隔离开来,但基平面位置附近电解液的分解反应仍在进行,而此时电解液分解产生的不溶物(SEI 膜的组分)亦可能有部分沉积到边缘碳表面的 SEI 膜上,因此,边缘碳附近的 SEI 膜增厚。所以,普通的石墨材料不利于形成薄而均匀、稳定的 SEI 膜。

复合炭材料由于在石墨的表面均匀包覆了一薄层无定形炭膜,由于蔗糖或酚醛树脂的热解炭为难石墨化的无定形炭,其石墨片层结构很不发达, L_c 远远小于人造石墨的对应值,而且微晶之间很难形成紧密堆积,与人造石墨材料相比,复合炭材料表面单个基平面的面积很小,炭材料表面的均匀性大大提高,而在微晶边缘碳原子附近形成的 SEI 膜则具有牢固的钉扎作用。所以,复合结构有利于在炭材料表面形成薄而均匀、稳定的 SEI 膜。

另外,在制备复合炭材料时,高温热解高分子有机物的过程同时是对石墨材料进行热处理的过程,因此,在热处理过程中,石墨材料颗粒内部的应力及位错等缺陷部分被消除,碳原子的排列更为规整,石墨材料的有序化程度增大,石墨材料中的嵌锂位置增加;而且高温处理过程中有机物分解产生的 H_2O 及 CO_2 等产物在石墨的表面形成弱氧化气氛,使石墨表面及内部孔壁中活性较高的点被氧化,石墨表面及孔壁变

得圆滑,有机物热解的炭膜收缩,炭材料表面形成 SEI 膜的面积减小。

以上分析表明,复合炭材料由于改善了石墨表面性质的不均匀性,有利于形成薄而均匀、稳定的 SEI 膜,同时,还起到石墨热处理及轻度氧化的作用,使炭材料的有序化程度增大,增加了炭材料的嵌锂位置。所以,复合炭材料的可逆嵌锂容量增大,不可逆容量减小,循环稳定性显著提高。

4 结 论

a. 提出了边缘碳原子及表面碳原子含量对炭材料电化学性能的作用机理,导出边缘碳原子及表面碳原子含量作用机理的具体表现形式,即炭材料的形貌、比表面积、颗粒大小、有序化程度等结构与物理特性对电化学性能的影响。

b. 通过对不同形貌、粒径、比表面积及有序程度的多种炭材料的电化学性能研究,验证了边缘碳原子及表面碳原子含量作用机理的正确性。

c. 应用边缘碳原子及表面碳原子含量作用机理分析说明了对人造石墨进行热处理改性,以及在人造石墨表面包覆无定形炭形成复合结构炭材料对其电化学性能的影响。

参考文献:

- [1] GUO Hua-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Effect of lithium or aluminum substitution on the characteristics[J]. Rare Metals, 2003, 22(4): 280–284.
- [2] Hongyu W, Masaki Y, Takeshi A, et al. Characterization of carbon-coated natural graphite as a lithium ion battery anode material[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(4): A499–A503.
- [3] Wu Y P, Rahm E, Holze R. Carbon anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114: 228–236.
- [4] GUO Hua-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Si-doped composite carbon as anode of lithium ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(5): 1062–1065.
- [5] Zheng T, Goxdz A S, Amatucci G G. Reactivity of the solid electrolyte interface on carbon electrodes at elevated temperatures[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 4014–4018.
- [6] Bindra C, Nalimova V A, Sklovsky D E, et al. Super dense LiC₂ as a high capacity Li intercalation anode[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(7): 2377–2380.
- [7] Dahn J R, Zheng T, Liu Y, et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials[J]. Science, 1995, 270(27): 590–593.
- [8] GUO Hua-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Mild oxidation treatment of graphite anode for Li-ion batteries[J]. J Cent South Univ Technol, 2005, 12(1): 50–54.
- [9] Wang S, Yata S, Nagano J, et al. A new carbonaceous material with large capacity and high efficiency for rechargeable Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(7): 2498–2502.
- [10] Shin R M, Takahiro H, Michiya T, et al. Reduction of irreversible capacities of amorphous carbon materials for lithium ion battery anodes by Li₂CO₃ addition[J]. Carbon, 2004, 42: 837–842.
- [11] 张 宝, 郭华军, 李新海, 等. 锂离子电池炭负极中边缘碳及表面碳原子含量的理论计算[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(2): 251–255.
ZHANG Bao, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, et al. Theoretical calculation on Fraction of Carbon Atoms at Surface and Edge Sites for Carbon Anode of Lithium ion battery[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2007, 38(2): 251–255.
- [12] 郭华军. 锂离子电池炭负极材料的制备与性能及应用研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2001.
GUO Hua-jun. Study on preparation, characteristics and application of carbon anode for lithium ion batteries[D]. Changsha: School of Metallurgy Science and Technology, Central South University, 2001.