

1998-08-28

Modification of carbon anode materials of lithium ion secondary battery

Yuping Wan Chunrong Wu

Changyin Jiang

Jiangjun Li

Recommended Citation

Yuping Wan Chunrong Wu, Changyin Jiang, Jiangjun Li. Modification of carbon anode materials of lithium ion secondary battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(3): Article 7.

DOI: 10.61558/2993-074X.2701

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss3/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

锂离子二次电池碳负极材料的改性

吴宇平* 万春荣 姜长印 李建军

(清华大学核能技术设计研究院 北京 昌平 102201)

摘要 作为锂离子二次电池的碳负极材料,其改性方面的研究内容主要有:引入非金属元素、引入金属元素、处理表面及其它方法.引入的非金属元素有硼、硅、氮、磷和硫.引入的金属元素有钾、铝、镓、和钒、镍、钴、铜、铁等过渡金属元素.表面处理的方法包括氧化、形成表面层等.这些方法之所以能提高碳材料的性能,主要是由于它们能影响碳材料的电子状态、晶体结构以及表面结构.另外对锂在碳材料中的储存机理也简要地加以了说明.

关键词 锂离子二次电池,碳负极,改性,机理

锂离子二次电池于八十年代末、九十年代初诞生以来,其发展非常迅速,如1991年就实现了商品化,1992年被作为电动汽车的动力源进行开发研究,1996年三菱公司在北京展出了以锂离子二次电池为动力的电动汽车概念车,1996年索尼公司与日产公司合作也进行了以锂离子二次电池为动力的电动汽车的试车实验.其实际应用范围也不断拓宽,初始用于手机、笔记本电脑,现已用于微型摄像机、IC卡等,甚至对航空航天、军事等尖端领域也有所渗透.

正由于锂离子二次电池不仅具有重大的经济价值,而且具有相当重要的战略意义^[1],因此各国争相投入大量资金进行研究开发.其正极材料一般为氧化钴锂(lithium cobalt oxide)、氧化镍锂(lithium nickel oxide)等,负极材料主要是碳材料.而且碳材料的种类比较多,如石油焦、焦炭、人造石墨、聚合物裂解碳、有机裂解碳等.人们在研究这些碳材料的基础上,对碳材料进行各种改性,以期提高碳材料的电化学性能.本文就碳负极材料方面的改性工作进行综述,主要分以下几个方面:非金属的引入、金属的引入、表面处理和其它方法.

1 引入非金属元素

引入非金属元素的研究开展较多,下面按其在周期表中的主族顺序依次说明.

硼为A族中的非金属元素,其引入的方式有原子形式^[2]和化合物形式^[3,4]两种.原子形式的引入主要是指:在用气相化学沉积法(CVD)制备碳材料时,引入含硼的烷烃或别的硼化合物,经过裂解得到硼原子与碳原子一起沉积的碳材料.化合物形式的引入则是直接将硼化合物如 B_2O_3 、 H_3BO_3 等加入到碳材料的前驱体中,然后进行热处理.硼的引入之所以能提高可逆容量是由于硼的缺电子性^[3],它能增加锂与碳材料的结合能,即从 E_0 增加到 $E_0 +$ (E_0 为锂

本文1997-12-04收到,1998-03-13收到修改稿

* 通讯联系人

插入到石墨中形成 Li_xC_6 时的结合能). 它对充电电压的影响主要在 1.1 V ~ 1.6 V 之间(以金属锂为参比电极,以下同). 另外,上述两种方法对所得碳材料的容量影响略有不同,前者硼含量在 9% 以前基本上随硼含量的增加而线性增加,后者则在 1.0% ~ 2.0% 处为最大值,而且会降低其不可逆容量.

将硅^[5]引入到碳材料,既可用 CVD 法,也可以直接裂解含硅聚合物(如聚甲基硅烷). 两种方法所得的碳材料均是在低温下 ($< 1200^\circ\text{C}$) 进行的,因此所得碳材料为无定形碳,硅在其中的分散水平认为是纳米级的,硅的引入量在 0 ~ 6% 的范围内时,可逆容量从没有掺硅的 300 mAh/g 增加到 500 mAh/g,增加幅度约 30 mAh/g/1%Si,即引入的每一个硅原子可以与 1.5 个锂原子发生可逆作用,其影响的电压范围为 0.1 ~ 0.6 V,而且经多次循环后容量没有衰减.

硅与碳的复合物^[6]之所以能提高可逆容量,主要原因在于硅的引入能促进锂在碳材料内部的扩散,有效防止枝晶的产生.

有关碳材料掺杂氮元素后性能变化方面的报道略有不同^[7-9]. 最先认为^[7]氮在碳材料中以两种形式存在,分别称为化学态氮(chemical nitrogen)和晶格氮(lattice nitrogen). 前者容易与锂发生不可逆反应,使不可逆容量增加,因而认为掺有氮原子的碳材料不适合作为锂离子二次电池的负极材料. 可是用同样的化学气相沉积法和同样的原料(吡啶),所得的结果并不一样^[8],其充放电结果表明,随氮含量的增加,可逆容量增加(见表1),并超过了石墨的理论容量 372 mAh/g. 在聚合物裂解碳中,碳材料的可逆容量也是随氮含量的增加而增加^[9](见表1),并且氮原子是以 graphene 氮(位于 graphene 分子中,其 N_{1s} 电子结合能为 398.5 eV)和共轭氮(没有并入到 graphene 分子中的 -C=N- ,其 N_{1s} 电子结合能为 400.2 eV)两种形式存在,这与文献^[7]报道的也有所不同.

表1 锂离子二次电池碳负极材料中氮含量的变化与可逆容量的关系

Tab. 1 Changes of reversible capacity with the nitrogen content in the carbon anode materials of lithium ion battery

前驱体	N/C 原子比	可逆容量/mAh \cdot g ⁻¹	参考文献
苯	0	249	8
吡啶	0.080 0	335	8
吡啶 + 氯气	0.085 5	392	8
吡啶 + 氯气	0.137	507	8
聚苯乙烯	0	345	9
聚-4-乙烯吡啶	0.080 4	386	9
聚丙烯腈	0.195	418	9
密胺树脂	0.217	536	9

磷的引入对碳材料电化学行为的影响随前驱体的不同而有所不同^[10,11]. 磷元素引入到石油焦中主要是影响碳材料的表面结构^[10],表现为磷原子与碳材料的边端面相结合,但由于磷原子半径比碳原子的大,这样的结合使碳材料的层间距增加,有利于锂的插入和脱出. 若在加入 H_3PO_4 以后,不经直接热处理,而是使 H_3PO_4 先与驱体发生反应,再进行热处理^[11],这样,

磷可完全掺入到碳材料的结构中. XPS 结果表明磷在其中以单一形式存在,它一方面与碳材料发生键合,另一方面因热处理温度低(< 1200)而与氧原子键合. 磷的引入不单是影响碳材料的电子状态,还影响碳材料的结构. 这种影响随前驱体的不同而有所不同,但是在较高温度(800)下的引入均能提高碳材料的可逆容量.

硫原子的引入^[11,12]对提高碳材料的电化学性能有一定的作用. XPS 测量结果表明硫原子在碳材料中的存在形式有 C-S、S-S 和硫酸酯等,其对应于硫原子 S_{2p} 的电子结合能分别为 164.1 eV、165.3 eV 和 168.4 eV. 硫的引入对碳材料的结构有明显的影晌. 硫引入以后所得碳材料的充电容量有较大的提高(见表 2),充电曲线同时表明,硫引入以后在 0.5 V 以前的平台性能更为优越.

V A 族的氧和 V A 族的氟的引入主要是起改性作用^[13],将在下文再予以说明.

表 2 硫原子引入以后对锂离子电池碳负极材料的充电容量的影响(以金属锂为参比)

Tab. 2 Effects of introduced sulfur atom on the charge capacity of carbon anode materials of lithium ion battery (lithium metal as reference electrode)

碳材料中硫的含量	充电到 0.1 V 的容量	充电到 0.5 V 的容量	充电到 3.0 V 的容量
0 %	105 mAh/g	245 mAh/g	363 mAh/g
2.41 %	269 mAh/g	412 mAh/g	568 mAh/g

2 引入金属元素

碳材料中引入的金属元素有主族和过渡金属元素. 主族元素有 A 族的钾、A 族的 Al、Ga. 过渡金属元素有钒、镍、钴、铜、铁等.

钾引入到碳材料中首先是通过形成嵌入化合物 KC_8 , 然后将其组装成电池^[14]. 由于钾从碳中脱出以后被可逆嵌入的不再是钾,而是锂. 加之钾脱出以后碳材料的层间距 0.341 nm 比纯石墨的(0.336 nm)要大,有利于锂的快速嵌入,可形成 LiC_6 的嵌入化合物,其可逆容量达 372 mAh/g. 另外,以 KC_8 为负极,正极材料的选择余地也比较宽,可使用一些低成本的、不含锂的化合物材料.

铝^[15]和镓^[16]的引入之所以能提高碳材料的可逆容量,主要是它们与碳原子形成固溶体,为平面结构. 由于铝和镓的 P_z 轨道为空轨道,因而可以储存更多的锂,提高可逆容量.

过渡金属钒^[17]、镍和钴^[18]的引入主要是以氧化物的形式加入到前驱体中,然后进行热处理. 由于它们在热处理过程中起着催化剂的作用,有利于石墨化结构的生成以及层间距的增大,因而提高了碳材料的可逆容量,改善了碳材料的循环性能^[17].

铜和铁的掺杂过程比较复杂^[19],通常是先让它们的氯化物与石墨反应,形成插入化合物,然后用 $LiAlH_4$ 还原. 经过这样的处理,一方面提高了层间距,另一方面改善了石墨的尖端位置,使碳材料的电化学性能提高. 表 3 为所得的部分结果. 在所得的掺杂化合物 C_xM ($M = Cu$,

Fe)中,如 $x < 24$ 时,则 M 过多,石墨中锂的插入位置少而使容量降低;相反, $x > 36$ 时,第一次不可逆容量大,耐过放电性能差。

表3 铜与铁掺杂以后所得锂离子电池碳负极材料的性能

Tab. 3 Properties of carbon anode materials of lithium ion battery doped with copper and iron

碳材料	第一次充电容量/ mAh $\cdot g^{-1}$	各次的放电容量/ mAh $\cdot g^{-1}$			
		1	20	50	100
天然石墨	611	385	343	327	327
C ₂₂ Cu	449	395	392	390	390
C ₂₄ Cu	463	417	410	407	407
C ₃₀ Cu	491	408	406	406	406
C ₂₂ Fe	398	398	396	396	396
C ₂₄ Fe	412	412	408	403	403
C ₃₀ Fe	433	433	430	429	429

另外,其它一些金属与碳形成的化合物如 X-C 或 Li-X-C(X 包括 Zn、Ag、Mg、Cd、In、Pb、Sn 等)作为锂离子二次电池的负极材料时^[20],电池的电化学性能也均有明显的改善.主要原因在于金属元素的引入有利于锂的扩散。

3 表面处理

由于碳材料表面存在着一些不规则结构,而这些不规则结构又容易与锂发生不可逆反应,造成碳材料的电化学性能劣化.因此将表面进行处理,改善表面结构,可提高电化学性能.主要方法有:气相氟化和氧化^[13,21]、液相氧化^[22]、等离子处理^[23]、形成表面层^[24,25]等.这里着重讲述氧化方法.氧化以后,一方面将一些不规则的属于不稳定的结构除去;另一方面形成一些纳米级微孔或通道,这可增加锂的储存容量,并有利于锂的插入和脱出;另外,表面形成-C-O-等结构,在锂的插入过程中形成钝化膜,减少了电解液发生分解的可能性。

另外,将前驱体如 MCMB 的表面进行处理^[26],也可改善所得碳材料的表面结构,提高其电化学性能。

4 其它方法

将碳材料在含氢的气氛下热处理^[27]或用气流粉碎机代替传统的球磨机^[28],均能提高碳材料的充放电效率。

碳材料的粒子大小对碳材料的性能也有影响^[29,30].主要是因为粒子越小,石墨晶体的四周及端面等为锂提供了更多的出入口,这样能明显提高锂的可逆容量.表4为所得的部分实验结果.以前认为 KS 石墨基本上不能可逆储锂,但通过改变粒子的大小,容量不仅有提高,还超过了石墨的理论容量。

表 4 粒子大小对锂离子碳负极材料的可逆容量的影响

Tab. 4 Effects of particle size on reversible capacity of carbon anode materials of lithium ion battery

石墨样品	平均粒径/ μm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	活性比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	晶体大小/Lc/nm	可逆容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$
LONZA KS-6	3.34	22	0.44	65	880
LONZA KS-25	10.5	13	0.09	90	550
LONZA KS-44	20.25	10	0.04	100	250

5 结束语

目前,锂离子电池的负极材料除碳材料以外,还有 Li_3N 与过渡金属形成的氮化物^[31]及以氧化亚锡为基体的复合氧化物(tin-based composite oxide: TCO)^[32]等.虽然它们的可逆容量比石墨的经典容量 372 mAh/g 要高,甚至高许多,但是由于其导电性不如碳材料,在一些尖端领域如电动汽车、航空航天等方面的应用有一定的局限性,因为它们需要快速充放电.从长远看,锂离子二次电池的负极材料可能还是立足于碳基体材料.

至于锂在碳材料中的储存机理,除了公认的石墨与锂形成嵌入化合物(graphite intercalation compound)外,在别的碳材料如无定形碳中的储存则有多种说法,如锂分子机理^[33]、晶格点阵机理^[34]、弹性球—弹性网模型^[35]、层—边端—表面机理^[36]、碳—锂—氢机理^[37].但是它们对无定形碳材料中锂的脱出电压滞后、第一次充放电效率低、循环性能不理想等方面的原因不能进行比较完满的解释.我们在前人的基础上^[38]提出了微孔机理^[39].该机理能对上述现象进行比较合理的阐述.

国内对碳材料的研究也进行得比较多,而且部分已经通过了鉴定.但目前,还未见诸有关进行产业化生产的报道.我们利用国内廉价的天然石墨,将其进行改性,去除其中的一些杂质和不规则结构,使其可逆容量和循环性能明显的提高,完全满足高容量的锂离子电池的要求,目前正在进行中试.

Modification of carbon anode materials of lithium-ion secondary battery

Wu Yuping* Wan Chunrong Jiang Changyin Li Jiangjun
(Inst. of Nuclear Energy Technology, Tsinghua Univ., Beijing 102201)

Abstract In this paper, the latest research work on modification of carbon anode materials of lithium-ion secondary battery is reviewed. Modification methods include: incorporation of nonmetal elements such as boron, silicon, nitrogen, phosphorus and sulfur, metal elements such as potassium, aluminum, gallium and transitional metal elements such as vanadium, nickel,

cobalt, copper and iron and surface treatment such as oxidation and formation of surface layer. Since these methods can affect the carbon materials' electronics state, crystal structure and surface structure, the electrochemical properties of the carbon materials could probably be improved. Besides, mechanisms for lithium storage in carbonaceous materials are briefly introduced.

Key words Lithium-ion secondary battery, Carbon anode, Modification, Mechanism

References

- 1 古贺靖信,片山喜代志,西美绪. 电气自动车用 リチウムイオン二次電池. 電気化学 ずよび工業物理化学, 1997, 65(2):101~105
- 2 Way B M and Dahn J R, The effect of boron substitution in carbon on the intercalation of lithium in $L_x(B_zC_{1-z})_6$. J. Electrochem. Soc., 1994, 141:907~912
- 3 美藤靖彦. 1993年9月28日, 非水电解液二次電池用負極 ずよびその製造方法. 日本公開特許公報, 特開平 5-251080
- 4 美藤靖彦,村井 右之,長谷川正樹ら. 1993年10月15日, 非水电解液二次電池用負極 ずよびその製造方法. 日本公開特許公報, 特開平 5-266880
- 5 Wilson A M and Dahn J R, Lithium insertion in carbons containing nanodispersed silicon. J. Electrochem. Soc., 1995, 142:326~332
- 6 鎌内正治,高田善典,西原敏夫. 1995年11月14日, リチウム二次電池用負極 ずよびその製造方法. 日本公開特許公報, 特開平 7-302558
- 7 Weydanz W J, Way B M, Burren T van et al. Behavior of nitrogen-substituted carbon (N_zC_{1-z}) in Li/Li (N_zC_{1-z})₆. J. Electrochem. Soc., 1994, 141:900~907
- 8 伊藤修二,村田年秀,長谷川正樹ら. リチウム二次電池用黒鉛類縁化合物 C_xN 負極. 電気化学 ずよび工業物理化学, 1996, 64:1180~1184
- 9 Wu Y P, Fang S B and Jiang Y Y, Effects of nitrogen on carbon anode of lithium secondary battery. Solid State Ionics, accepted
- 10 Tran T D, Feikert J H, Song X et al. Commercial carbonaceous materials as lithium intercalation anodes. J. Electrochem. Soc., 1995, 142:3297~3302
- 11 吴宇平. 锂二次電池碳負極材料的研究:[博士論文]北京中国科学院化学研究所, 1997
- 12 高橋让,中村健一,滋田浩彰. 改良された非水溶媒 リチウム二次電池. 日本公開特許公報, 特開平 6-132031
- 13 Nakajima T and Yanagida K. Surface fluorination and oxidation of carbon materials for negative electrode of lithium ion secondary battery. Tanso, 1996, 124:195~200
- 14 Tossici R, Berrettoni M, Rosolen M et al. Electrochemistry of KC_8 in lithium-containing electrolytes and its use in lithium-ion cells. J. Electrochem. Soc., 1997, 144:186~192
- 15 新田芳明. 1996年4月23日, 非水电解液二次電池. 日本公開特許公報, 特開平 8-106898
- 16 新田芳明. 1996年4月23日, 非水电解液二次電池. 日本公開特許公報, 特開平 8-106899
- 17 Wu Y P, Fang S and Jiang Y. Improving of the electrochemical properties of carbon anode of lithium secondary battery. J. Power Sources, 1998, 70:114~117
- 18 Song X, Chu X and Kinoshita K. Structural characterization of carbon materials prepared at low temperature. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995, 393 (Materials for electrochemical energy storage and conversion batteries, capacitors and fuel cells); 321~326
- 19 鈴木贵志,山本浩平,原田吉郎ら. 1995年10月3日, 非水电解液二次電池. 日本公開特許公報, 特開平

7-254404

- 20 镰内正治,高田善典,西原敏夫.1995年11月21日,リチウム二次電池用負極電池用負極 ずよびその日本公開特許公報,特开平 7-307152
- 21 Peled E, Menachem C, Bar-Tov D et al. Improved graphite anode for lithium-ion batteries: chemically bonded solid state electrolyte interface and nanochannel formation. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: L4~L9
- 22 石井义人,山田和夫,西田达也ら.1996年12月17日,リチウム二次電池用炭素材料の製造方法及びリチウム二次電池用炭素材料を用いたリチウム二次電池.日本公開特許公報,特开平 8-335460
- 23 镰内正治,高田善典,西原敏夫.1995年11月10日,炭素系負極及びLi二次電池.日本公開特許公報,特开平 7-296798
- 24 中川洋子,村井 右之,越名秀ら.1996年8月9日,非水电解液二次電池 ずよびその負極の製造方法.日本公開特許公報,特开平 8-203502
- 25 马树华,景遐斌,王佛松.锂离子电池負極碳材料的表面改性与修饰,人工施加的固体电解质膜对锂碳負極電池性能的改善. *电化学*, 1997, 3: 293~296
- 26 松好弘明,藤原裕己,中川喜照ら.1997年6月10日,メソカボンマイクロピズ、リチウム二次電池負極材料 ずよびリチウム二次電池,日本特許公報,特开平 9-151382
- 27 大崎孝,村井剛次.1996年12月24日,黒鉛粒子、黒鉛粒子の製造方法、ずよびリチウムイオン二次電池.日本特許公報,特开平 8-337411
- 28 江间高彦,北原彰.1996年8月20日,二次電池の電極材料.日本公開特許公報,特开平 8-213020
- 29 Norio T, Takahisa O, Toshio T et al. 1995. 03. 31, Negative electrode for use in secondary battery and process for producing the same. *EP Appl.* EP 675555
- 30 Fauteux D G. 1996. 04. 30, Electrolytic cell using small particle graphite. *US Patent U. S.* 512392
- 31 Shodai T, Okada S, Tobishima S et al. Study of $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M: Co, Ni or Cu) system for use as anode materials in lithium rechargeable cells. *Solid State Ionics*, 1996, 86/88: 785~789
- 32 Idota Y, Kubota T, Matsufuji A et al. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, 276: 1395~1397
- 33 Sato K, Noguchi M, Demachi A et al. A mechanism of lithium storage in disordered carbons. *Science*, 1994, 264: 556~558
- 34 Yata S, Hajime K, Komor M et al. Structure and properties of deeply Li-doped polyacenic semiconductor materials beyond C_6Li stage. *Synth. Met.*, 1994, 62: 153~158
- 35 Mordkovich V Z. Model for constitution of graphite intercalation compounds. *Synth. Met.*, 1994, 63: 1~6
- 36 Wang S, Matsumura Y and Maeda T. A model of the interaction between disordered carbons and lithium. *Synth. Met.*, 1995, 71: 1759~1760
- 37 Dhan J R, Zheng T, Liu Y et al. Mechanism for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 1995, 270: 590~593
- 38 Mabuchi A, Katsuhisa T, Fujimoto H et al. Charge-discharge characteristic of the mesocarbon microbeads heat treated at different temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 1041~1046
- 39 吴宇平,方世璧,江英彦. 锂在碳材料中的可逆高储存机理. *化学通报*, 1998, (4): 15~19