



锂离子电池碳负极材料的研究进展

张升水 方世璧

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

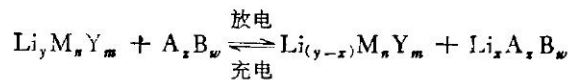
摘要 本文介绍碳负极锂离子电池的研究进展,着重评述碳结构与其电化学性能之间的关系,并提出改进锂离子电池用碳负极材料性能的设计。

关键词 碳负极 锂离子电池 二次锂电池 锂插入化合物

锂离子电池通常指以锂离子插入化合物为正负极的二次电池,在充放电过程中锂离子在两个电极之间来回迁出和插入,因此又形象地称为“摇椅电池”。与传统锂电池比较,锂离子电池避免使用性质活泼的金属锂,显示出优异的充放电可逆性和安全性,在电池市场中具有潜在的竞争力,因而被认为是最终取代锂电池的新一代二次电池。本文将介绍近年内迅速崛起的碳负极锂离子电池的研究进展,并提出改进锂离子电池用碳负极材料性能的设计。

1 锂离子电池的原理和材料的基本要求

锂离子电池实质是一个锂离子浓差电池,其原理如图 1 所示。电池的电极由两种不同的锂离子插入化合物组成。在充电状态负极处于富锂态,正极处于贫锂态,随着放电进行,锂离子从负极迁出,经过电解质插入正极;放电时则以相反过程进行。显然,这种电池的工作电压与构成电极的锂插入化合物性质和锂离子浓度有关。最初用作电极的材料是过渡金属的锂离子插入化合物,电池的充放电过程可表示为^[1,2]



已报道的 $\text{Li}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ 型化合物有 LiWO_2 、 LiFeO_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 ; A_zB_w 型化合物有 TiS_2 、 WO_3 、 NbS_2 、 V_2O_5 等。一般地,理想电极材料应当具备以下条件:

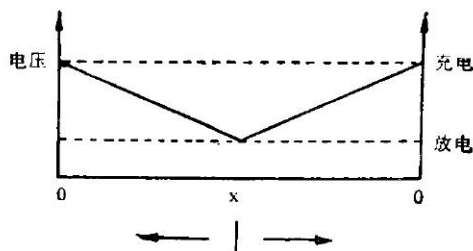
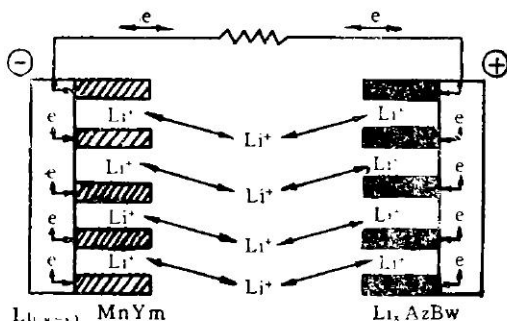


图 1 锂离子电池原理示意图

1.1 $\text{Li}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ 和 A_zB_w 的电化学位差大,以获得高比功率(输出电压)的电池;

1.2 锂离子可逆插入量大,且电极电位对插入量依赖性小,以确保电池工作电压稳定;

1.3 锂离子的扩散系数大,以提高电池的最大工作电流;

1.4 可逆性好和材料结构稳定,以提高电池的库仑效率和使用寿命;

1.5 制备工艺简单,以降低电池生产成本
实际上,很难找到符合以上要求的两种匹配锂离子插入化合物,且层状化合物之间的电位差较小,其标准电位又随锂插入量增加而降

低。也就是说,随着放电过程,负极电位随锂离子迁出而增加,正极电位则随锂离子插入而降低,其结果导致电池输出电压随放电时间迅速降低(充电时刚好相反)。因此,自研究开始,基于层状化合物的“摇椅电池”进展缓慢。直到 1990 年日本的 Nagaura 等人^[3]报道以石油焦为负极,结构为 $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{LiClO}_4 + \text{PC} + \text{EC}/\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 的锂离子电池具有良好的充放电可逆性和较高的比能量,且同年 Moli^[4] 和 Sony^[5] 两大电池公司相继宣称今后推出的民用二次电池将是碳为负极, LiNiO_2 和 LiCoO_2 (或 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$) 为正极的电池,碳负极锂离子电池才引起世界范围内的极大关注^[6]。

2 碳结构和电化学性能之间的关系

2.1 锂在碳结构中的插入反应

通常,锂插入化合物的组成可以表示为 Li_xC_6 ($0 < x \leq 1$)。对于完美晶态的石墨, x 值可达到最大值 ($x = 1$), 对应的库仑容量为 372 mAh/g, 这个值被认为是碳负极的理论容量^[7]。对于多数碳材料, 可逆锂插入量 x 值介于 0~0.5 之间, x 值与碳结构、电解质组成、电极几何结构、插入反应速度等因素有关。

Kanno 等人^[8]用 XPS 和 DTA-TG 技术研究锂在碳纤维内的电化学插入反应, 发现只有在 $0.067 \leq \text{Li}/\text{C} \leq 0.135$ (即 $0.402 \leq x \leq 0.810$, 对应锂的电压为 0~0.8V) 范围内才发生可逆的锂插入反应; 在 $\text{Li}/\text{C} < 0.067$ (对应于 $x < 0.402$, 电压 0.8~3V) 范围时, 锂在碳纤维表面反应生成不可逆的表面层化合物; 在 $\text{Li}/\text{C} > 0.135$ ($x > 0.810$, $< 0\text{V}$) 时, 锂在碳纤维表面发生电沉积。Imanishi 等人^[9] 则用 X-衍射技术研究锂在碳纤维可逆范围的锂插入反应过程, 发现碳纤维(002)峰的衍射角随着锂插入量增加而减小, 锂迁出时衍射角又逐渐增加直到原始值。这个事实证明 Li_xC_6 晶态结构是锂离子分布在“碳-碳”层状结构之间, 其层间距随着锂离子的插入和迁出发生可逆的膨胀和收缩。

锂离子在 Li_xC_6 结构内的化学扩散同样受

碳材料结构的影响。例如, Li^+ 在结晶度较高的石墨中其扩散系数为大约 $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$, 且与 x 值无关^[10]。相反, 在石油焦内锂离子扩散系数在 $10^{-8} \sim 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ 范围内随 x 值增加而线性降低^[11]。

2.2 碳材料种类和 C/Li 电池的充放电特征

以金属锂为负极、碳作正极的 C/Li 电池常常被用作评估碳材料锂离子插入性能的重要方法。性能优良的碳所对应的 C/Li 电池应当表现出电池充放电可逆性好、容量大和放电平台(电压)低等特征。表 1 列出几种碳的结构参数及其库仑容量。按照碳材料种类, 可以把近年来报道的碳材料分为: 石墨^[8]、碳纤维^[8,12]、石油焦^[3,7,11,13]、无序碳^[4]和有机物裂解碳^[15-19]。用作裂解的前体有机物有聚烷基乙炔^[15]、苯^[16]、糠醇树脂^[17]、酚醛树脂^[18]、纤维素树脂和各种碳氢化合物^[19]。

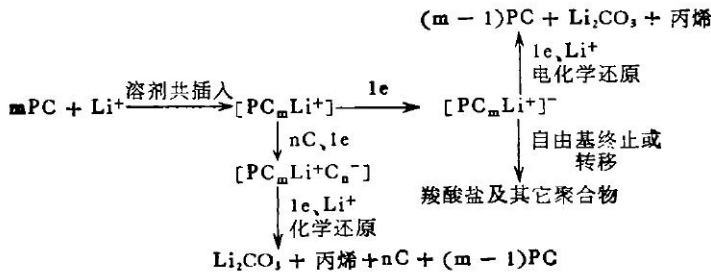
表 1 几种碳材料的结构参数及其库仑容量

碳材料	结构参数 ($d_{002}/\text{Å}$) ($L_c/\text{Å}$)	库仑容量 ($\text{C}/\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献
PPCA ^a	无定形	145	15
苯裂解碳	3.49 100	300	16
M-46 碳纤维 ^b	3.42	80	8,15
石油焦碳纤维 ^c	3.39 237	180	12
糠醇树脂裂解碳	3.80	320	17
石墨 ^d	3.354 >1000	0	8

注: a 聚-2-氯-1-苯乙炔裂解碳; b Toray Industries, Inc. 生产; c Nippon Steel, Co. 生产; d Toshiba Ceramics, Inc. 生产。

研究表明, 几乎所有碳的 C/Li 电池在第一次放电时都在 0.8V 附近出现一个不可逆的放电平台, 以致第一次放电容量都大于充电容量, 只有经几次循环后, 电池的库仑效率才接近 100%。C/Li 电池初次不可逆电化学循环的程度与碳材料结构和电解质组分密切相关。C/Li 电池初次不可逆的原因是电解质溶剂分子和锂离子一起插入碳结构, 并发生了电学分解。分解产物的结构分析已经证实了这个解释。例如, 在 $\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 电解质体系, C/Li 电池循环初期释放出的气体经气相色谱分析证明是丙烯和乙烯, 同时碳表面被部分 Li_2CO_3 及

其它烷基羧酸锂所掩盖。溶剂分解可能包括以下历程:



溶剂的分解包括电化学还原和化学还原两种途径。显然,上述反应消耗了电子,从而导致电池的库仑效率偏低。虽然 C/Li 电池首次循环时溶剂分解很大程度上依赖于电解质溶剂分子本身,但作者认为它还与碳颗粒界面原始结构对溶剂分解的电催化性能有关。这个观点的依据是:(1)不同织态结构的碳纤维显示完全不同的可逆性;(2)有机物裂解碳具有各自的表面结构,但都包含残余的杂原子而呈现较好的可逆性;(3)碳材料的表面改性(如离子注束)可以增进碳的容量。

在众多的碳材料中,以石油焦为正极的 C/Li 电池具有较好的可逆性和库仑容量,所以,以往研究大都集中在石油焦^[11]和石油焦纤维上^[8,9]。近来发现,有机物裂解碳具有较好的可逆性和容量,它给寻找锂离子电池用碳材料开辟了新的研究方向。不久前,作者以酚醛树脂为起始原料进行热分解获得包含痕量残余氢原子的碳^[10]。这种碳的循环伏安分析结果表明,电池具有极好的可逆性和较高的容量,它与本征态聚苯胺组装成开路电压接近 0V 的电池,待电池充电到 4.0V 后可以在 2.0~4.0V 之间进行可逆的充放电,彻底放电到 0V 后经充电又可恢复电池的性能。尽管这一工作是初步的,但它暗示有机物裂解碳的潜在开发价值,有待深入研究。

无序碳结晶化(石墨化)程度对锂离子插入反应的影响也进行了系统的研究。一般地,提高结晶度有利于增加容量,但降低了循环可逆性^[12]。这是一对矛盾,只有在合适的结晶度范围时,碳才具有较好的容量和可逆性。

3 碳负极锂离子电池的特性

图 2 显示几种典型锂离子插入化合物对金属锂的电位分布范围。为了获得输出电压高的

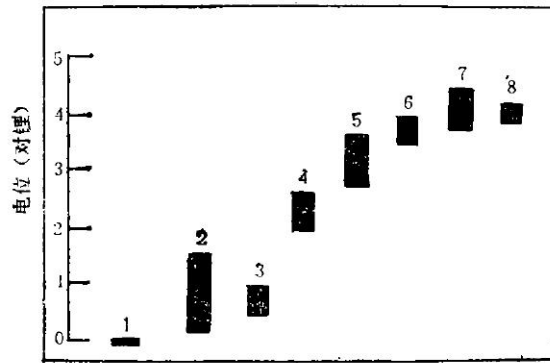


图 2 几种锂离子插入化合物的电位范围

1. Li 2. Li_xC₆ (x = 0.5) 3. Li_{x-1}Fe₂O₃ (x = 1)
4. Li_xTiS₂ (x = 1) 5. Li_xMnO₂ (x = 1)
6. Li_xNiO₂ (x = 1) 7. Li_xCoO₂ (x = 0.5)
8. Li_xMn₂O₄ (x = 0.5)

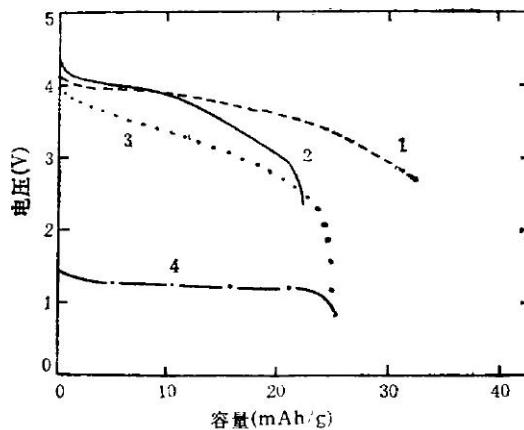


图 3 碳负极锂离子电池的放电性能比较

1. LiCoO₂/石油焦 2. LiMn₂O₄/石油焦 3. LiNiO₂/石油焦
4. Ni-Cd 电池

碳负极锂离子电池,作为正极材料,要求它具有较高的电位。从图 2 看出, Li_2CoO_2 、 LiNiO_2 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 三种化合物比较适合与 Li_2C_6 ($x = 0$ 时为纯碳)配对用作电池的正极材料。据报道,这三种化合物都已与石油焦配对装成锂离子电池,其电池放电特性如图 3 所示。在相同容量下,这三种电池(平均输出电压为 3.7V)的比功率要比传统的 Ni-Cd 电池高两倍。其中 LiCoO_2 显示更稳定的放电电压和较高的容量,因此, LiCoO_2 被认为是碳负极锂离子电池的最佳正极材料。碳负极锂离子电池的一个显著特点是: 组装后电池的开路电压接近 0V, 第一次充电时电压迅速跳跃到 2V, 然后进行正常充电。这个现象与 C/Li 电池首次放电时电压迅速降到 0.8V 结果一致。另外, 电池过度放电到 0V 后, 经充电又可恢复性能, 不存在短路爆炸问题, 因此碳负极锂离子电池是一种安全电池, 具有推广应用前景。

4 展 望

综上所述, 要使碳材料成为商品锂离子电池的负极材料, 需要解决容量偏低和首次循环不可逆问题。它可以通过以下手段来实现:

4.1 现有碳材料的结构修饰。利用物理方法(如离子溅射、高温处理)或化学手段(如表面接枝、氧化等)来改进碳的织态结构和颗粒界面条件, 以获得可逆锂插入容量高、锂离子扩散系数大、对电解质稳定的实用碳材料。

4.2 探索合适的前体有机物及其裂解条件。已经发现, 有机物裂解碳的性质极大地依赖于裂解的前体有机物结构和裂解条件。这将成为改进碳电化学性能的重要方法。与之相应, 还可以合成杂原子碳, 即在 C—C 结构中嵌入其它原子(如硼原子)来改进碳的电化学插入性能。

4.3 选择匹配的电解质。电解质组分极大地影响锂离子插入反应的可逆性。例如, 研究“Li/LiClO₄ + PC + EC/石墨”电池的锂离子电化学插入反应结果表明: 向电解质中加入适量的冠醚可以很好地抑制电解质的分解, 且抑

制效应与冠醚空腔尺寸密切相关。12-冠-4 孔径尺寸与 Li^+ 半径大小相当, 具有最佳的效果; 即使采用相同组分的电解质, C/Li 电池电解质分解机理也随电解质溶剂配比变化^[8]。因此, 寻找离子电导率高、对碳初始结构稳定、分解电压高的有机电解质体系对提高碳负极锂离子电池性能非常重要。如果聚合物阳离子导体的室温下离子电导率能提高到 10^{-4}S/cm 数量级, 则它将成为一种最好的电解质材料^[20]。

参 考 文 献

- [1] Murphy D M, DiSalvo F J et al., *Mat Res Bull.*, **1978**, 13:1395.
- [2] Armand M, in “Materials for Advanced Batteries”, Murphy D W, et al. Eds, New York: Plenum Press, **1990**: 145.
- [3] Nagaura T and Tazawa K, *Prog Batteries Sol Cells*, **1990**, 9:20.
- [4] Dahn J R, Stacken U Von et al., “The Electrochemical Society Extended Abstracts”, Vol 90-2, Seattle, **1990**:66.
- [5] Nagaura T, “4th International Rechargeable Battery Seminar” Florida: 1990.
- [6] Scrosati B, *J Electrochem Soc.*, **1992**, 139: 2776.
- [7] Fong R, Sacken U Von et al., *J Electrochem Soc.*, **1990**, 137: 2009.
- [8] Kanno R, Kawamoto Y et al., *J Electrochem Soc.*, **1992**, 139: 3397.
- [9] Imanishi N, Kashiwagi H et al., *J Electrochem Soc.*, **1993**, 140: 315.
- [10] Uchida T, Morikawa Y et al., *Interface*, **1993**, 2 (1): 138.
- [11] Guyomard D and Tarascon J M, *J Electrochem Soc.*, **1992**, 139: 937.
- [12] Sato M, Iijima T, et al., “Proceedings of the Symposium on Primary and Secondary Lithium Batteries”, Abraham K M and Salomon M, Eds, **1991**: 407.
- [13] Dahn J R, Sacken U Von et al., *J Electrochem Soc.*, **1991**, 138: 2207.
- [14] Sleigh A K and Sacken U Von, *Solid State Ionics*, **1992**, 57:99.
- [15] Kanno R, Takeda Y et al., *J Power Sources*, **1989**, 26:535.
- [16] Mohri M, Yanagisawa N et al., *J Power Sources*, **1989**, 26: 545.
- [17] Azuma H, Omaru A et al., “Proceedings of the 51st Electrochemical Society of Japan, Fall Meeting”, Nagoya: **1991**: 132.
- [18] Zhang S S, Liu Q G et al., *J Electrochem Soc.*, **1993**, 140: L107.
- [19] Motoo M, Hideaki T et al., *Eur Pat.*, 239410: 1986.
- [20] 张升水、刘庆国等, 化学通报, **1992**, 8: 40.

张升水 1964 年生于浙江省东阳市。1990 年获中国科学院成都有机化学研究所硕士学位, 1993 年在北京科技大学取得工学博士学位, 并分配到化学研究所工作, 现在 Arizona State University 做博士后研究。曾获“中国科学院院长奖学金优秀奖”和“宝钢奖学金二等奖”。近年来主要从事聚合物固体电解质、电致显色、锂电池等方面研究。迄今在国内外学术刊物上发表论文近 30 篇。

方世璧 1944 年出生, 1967 年毕业于中国科学技术大学高分子化学专业, 1986 年获日本大阪大学工学博士学位, 1987 年在美国 Northwestern University 进行博士后研究工作, 现任化学所研究员, 功能高分子研究室主任, 主要从事具有能量转换功能、光致变色、酶的固定化等功能的高分子研究工作, 在国内外学术刊物及国际性学术会议上发表论文 60 余篇。

非水溶剂中酶反应研究进展

叶蕴华* 谢海波 田桂玲

(北京大学化学系, 100871)

摘要 本文报道了在非水溶剂系统中进行酶促反应的最新进展。对于酶反应的低水体系与必需水, 酶活性与非水介质性质之间的关系, 疏水参数 $\log P$, 介质工程与酶经配体印迹后, 其活性比未经印迹的酶活性明显提高等进行了介绍, 并举例说明了在非水溶剂中进行酶促反应的应用前景。

关键词 酶活性 必需水 疏水参数 酶印迹 介质工程

作者在前文^[1]中介绍了在有机溶剂中进行酶催化反应的某些性质、特点及必须遵循的原则。本文将在前文报道的基础上, 介绍在非水溶剂系统中进行酶促反应的最新进展。

大量研究结果表明, 酶不仅能在非水体系中与底物反应, 而且具有以下优点: 有机底物在有机溶剂中有较大的溶解度; 有些反应过程的热力学平衡向我们期望的方向移动, 如水解酶用于合成反应; 在有机溶剂中酶的热稳定性与储存稳定性比在水中明显提高; 抑制了水参与的副反应, 如酰卤或酸酐的水解等; 产物的分离与纯化比在水中容易; 抑制微生物的污染; 酶不溶于有机溶剂, 因此易于回收再利用。酶在非水介质中反应还有以下特点: 通过改变溶剂, 能控制底物的特异性, 区域选择性及立体选择性; 并可以催化某些在水中不能进行的反应, 例如脂肪酶在水中只能催化酯的水解反应, 而在有机溶剂中可以催化酯化、转酯、氨解等多种反应^[2], 通过配体印迹的技术可提高酶的活性。

1 必需水与低水体系

水对于酶的催化作用是绝对需要的, 因为在水溶液中, 水分子直接或间接地通过氢键、疏水键及范德华力等非共价键相互作用来维持酶的催化活性所必需的构象, 因此, 如果完全除去水将会导致酶构象的剧烈变化而失活。问题不在于是否需要水, 而在于维持酶的活性究竟需要多少水? 研究表明, 只有与酶分子紧密结合的一层左右的水分子对酶的催化活性是至关重要的。我们把维持酶活性这层水称为必需水 (essential water)。不同酶与必需水结合的紧密程度及所结合的必需水数量是不相同的。但是, 只要这层“必需水”能以某种方式局限并保持在酶的表面, 那么其余部分的水被有机溶剂取代而不损害酶的活性是完全可能的^[3]。

关于低含水量体系, 不同作者有不同的描

* 通讯联系人。