

石墨电极嵌锂过程的电化学行为

摘要

金属锂电极安全性能差和循环寿命短是制约以其为阳极的二次锂电池商品化的主要原因。为解决以上问题，出现了锂离子电池（或摇椅式电池），使用锂嵌入组分代替金属锂作为阳极。电池的阴阳极都是锂的嵌合物，其电压是两电极中锂的电化学位差。目前，摇椅式锂电池是国际上研究的热点。

寻找有效容量高、循环性能好的碳材料已成为锂离子电池阳极材料领域的热门课题。锂化石墨由于其低且平的电压平台、价格便宜等独特的优点是一种较好的锂离子电池碳阳极材料。但众多的研究表明：石墨作为锂离子电池的阳极存在着有效容量有限（理论容量为 372mAh/g）、循环性能较差及首次充放电不可逆容量损失大（约 30%）的问题。另外，扩散系数是嵌锂反应的一个重要参数，目前文献报导锂在石墨中扩散系数的数值一致性相当差。

本文重点研究了锂在几种石墨中的嵌入反应。使用 HOPG 作为研究电极，运用交流阻抗方法及电位阶跃方法测试了锂在平板 HOPG 电极中的扩散系数，提出了测定粉末电极活性反应面积的方法，进而测定了多孔性石墨粉末电极中锂的扩散系数。使用在 H_2SO_4 溶液中阳极电解氧化和液相、气相化学氧化的方法对几种石墨进行了修饰和处理，以改善石墨电极的电化学性能。从电化学嵌脱锂特性、动力学、热力学、修饰方法、结构表征等方面对它们进行了详细地研究。得到的主要结论如下：

- 1) 石墨为高各向异性的材料，有两个不同的特征表面：分别与 C 轴垂直和平行的基层面和边界层面。高有序热解石墨（Highly Oriented Pyrolytic Graphite, 简称 HOPG）是高取向层状结构的晶体，碳原子位于与基层面平行的面上。论文第三章中测试了 1M LiPF_6 的 1:1 EC/DMC 电解液中 HOPG 基层面和边界层面的电化学特性。结果表明两个面有完全不同的电化学嵌锂行为，锂离子只能在边界面发生嵌入反应，而基层面由于极化反应电阻太大不能发生。应用阻抗方法研究了石墨/钝化膜界面及钝化膜的形成和电荷迁移过程，使用等效电路，讨论了动力学参数与锂浓度的关系，测得了嵌锂反应的 SEI 膜的性质。在第一

次充（锂嵌入）电循环中，随电位的下降 R_t 值逐渐下降，可能是由于 SEI 膜中 Li^+ 浓度的增加。在第二次充放电循环中，表面层基本上稳定下来，随电极电位变化不大。测得了嵌锂反应过程的电化学反应阻抗的变化。随电位的下降 R_{ct} 逐渐下降，在不同循环下测试的 R_{ct} 值都在变化，在第二次循环时的值较小于第一次循环时的结果，表明第一次嵌入循环过程中发生在电极表面的变化（表面层的形成及稳定等）减少了电荷迁移电阻，锂离子嵌入反应越来越容易。

2) 扩散系数是碳电极嵌锂反应的一个重要参数，它与碳电极可承受充放电电流的能力有关。测试锂在碳材料中扩散系数常用的方法有电化学交流阻抗图谱法 (EIS)、电位阶跃时间电流法 (PSCA)、电位间歇滴定法 (PITT)、电流脉冲弛豫法 (CPR) 和 Warburg 阻抗法等。目前锂在多孔性石墨中扩散系数的测定存在数据一致性较差的问题，各种方法测得的扩散系数偏差较大，甚至在同一篇报导中，用不同方法对同一材料的测定也有一个数量级的偏差。在论文第三章中先利用平板电极测定锂在 HOPG 中的扩散系数，结果表明在交流阻抗方法中选择由 Huggins 提出的对嵌入反应扩散系数的计算方法 ([3.3] 式)，所得到的结果与电位阶跃法所得的扩散系数值一致性较好，反映了材料的嵌锂反应特性。为了检验从多孔性电极测定锂在不同量中扩散系数方法的正确，在论文第四章中对多孔性 HOPG 电极进行了测试，提出了测量有效边界面积的方法。用电化学交流阻抗和电位阶跃时间电流法测定了锂在多孔性 HOPG 中的扩散系数。结果表明对由 HOPG 块磨碎后制得的多孔性电极，在交流阻抗方法中用 [3.3] 式，在电位阶跃方法中根据石墨结构的特点确定扩散系数的计算方法 ([4.7] 式)，所得到扩散系数值一致性较好，反映了材料的嵌锂反应特性。进一步对人造石墨 (1#) 粉末电极中锂的扩散系数进行了测试，发现用上述两种方法得到数值的一致性也较好。结果表明，锂在石墨粉末电极中的扩散系数值随嵌入程度的提高而下降，对于不同的嵌锂阶段变化范围为 10^{-11} - $10^{-12}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 。证明了利用电化学交流阻抗谱法和电位阶跃法以及用边界面积计算扩散系数的可行性。

3) 第五章中，在 H_2SO_4 溶液中用阳极电解石墨块的方法得到了电解石墨粉。运用 TG 和 DTA、FTIR、XRD、SEM、BET 方法分析了电解过程和电解对石墨表面产生的影响。结果表明在电解过程中， SO_4^{2-} 嵌入了石墨层间结构中，扩大了层间距。电解后石墨的 BET 比表面积减小了，产生了无序结构，表面存在中

孔，可作为锂嵌入的另一个场所。经过电解及加热处理后，石墨材料的可逆容量由 318mAh/g 增加到 406mAh/g，而在第一次嵌入过程中的不可逆容量由 97mAh/g 降低到了 25mAh/g，循环稳定性也增加了：第十次的放电容量由 254mAh/g 增加到了 358mAh/g。用循环伏安和电化学交流阻抗测试进一步分析了电解石墨不可逆容量低及可逆容量大（在 Li_xC_6 中 $x>1$ ）的原因。电解石墨锂离子脱出的阳极电流峰增大显著，第一次充电过程中形成钝化膜所需的电量减小，锂离子嵌入的电量增大。SEI 膜电阻与电荷迁移反应电阻都变小了，这表明在第一次充电过程中生成固体电解质膜的反应容易进行，所消耗的电量小，不可逆容量较小，而锂离子嵌入反应容易进行。

应用库仑滴定方法研究了电解石墨电极的热力学性质，计算了嵌入过程中锂/石墨电池的热力学性质如偏摩尔熵及偏摩尔焓随嵌入深度的变化。热力学性质随锂的嵌入深度 x 的变化分为两个过程。当 $0<x<0.5$ 时，偏摩尔熵及偏摩尔焓先在 $x=0.2$ 处达到最大，在 $x=0.3\sim 0.5$ ，开始减小；当 $x>0.5$ 偏摩尔熵基本不变，偏摩尔焓减小缓慢，这种变化是嵌入的锂之间相互排斥的结果，与锂嵌入到石墨中不同的位置是对应的。

4) 石墨作为锂离子电池的阳极材料，目前遇到的最主要问题之一是第一次充放电过程中较低的充放电效率（70%）。电解液在石墨表面分解形成固体电解质膜（SEI）是造成不可逆容量的主要原因。在第六章中，使用球磨、气相和液相中化学处理和氧化的方法来提高石墨材料的首次充放电效率及循环性能，系统化地研究了修饰石墨的制备条件、电化学嵌脱锂行为和结构表征。结果表明经过最佳条件地球磨、酸洗、碱洗、 CO_2 气氛中煅烧处理后，人工石墨的首次充放电效率从 70% 提高到了 96%，鳞片石墨从 77% 提高到了 90%，循环稳定性也提高了。在循环伏安测试中，修饰处理后样品第一周 0.5V 处的阴极峰电流面积减少，锂离子脱出的阳极峰电流面积增加，十次扫描曲线的重复性较好。表明修饰后样品首次充电过程用于形成钝化膜所消耗的电量降低，锂离子脱出的放电容量增加了，且循环性能有所提高。在电化学交流阻抗测试中，修饰处理后的样品，用于形成 SEI 膜的电量减小，电荷迁移反应电阻减小了，表明经过修饰缩小了石墨的不可逆容量。运用 XRD、SEM、BET 方法来表征修饰前后的石墨样品。结果表明，修饰处理后石墨的微晶尺寸和 $d(002)$ 值略有增长，表

面出现了不规则结构， BET 比表面积减小。表明修饰处理后的样品，有更大的嵌锂量。表面出现的缺陷结构，在充电过程中防止碳层的剥离，减小用于碳层剥落而消耗的电量，降低了不可逆容量。另外，较小的表面积也是不可逆容量减小的原因。证实了本文中所用的修饰处理过程对提高石墨的电化学性能是有效的。

The Electrochemical Behavior of Intercalation Reaction of Lithium Ions into Graphite Electrode

Abstract

The safety problem and the poor cyclability of lithium metal anode are the main reason why lithium secondary battery can't be commercialized in large scale. It is caused by the dendrite growth on the lithium surface during cycling, the lithium dendrite can cause short circuit. To solve the above problems, the term "Lithium-ion Battery" (or "Rocking Chair Battery") was proposed by using lithium intercalation compounds as anode instead of lithium metal. In fact, both the cathode and anode of a Lithium-ion Battery are intercalation compounds. The voltage of the cell is the difference of electrode potentials between the two electrodes. Now, Lithium-ion Battery raises interests in the world.

Much attention has been paid to exploit appropriate carbon materials with large specific capacity and good cyclability. Lithiated graphite is a good candidate as anode material for lithium-ion battery because it has low and flat potential profile verse lithium metal and reasonable cost. Meanwhile, graphite suffers shortcomings such as the limited specific capacity (theoretical capacity is 372mAh/g) and poor cycle performance, larger irreversible capacity loss suffers during first cycle, in addition, the diffusion coefficient of lithium intercalation in graphite has not been well measured. All of these should be improved for the use in lithium-ion battery.

With the above problems in mind, the intercalation reaction of lithium into different kinds of graphite was studied in this paper. Detailed study on the electrochemical intercalation properties, thermodynamic and kinetic characteristics of graphite electrode were investigated and the structural characterizations, electrochemical intercalation properties of modified graphite samples were carried out. The main results are as the follows:

1) Graphite is a material of anisotropy, and has two different characteristic planes:

basal and edge plane perpendicular and parallel the c axle respectively. The importance of the planes in electrochemical intercalation reaction has been suggested. A highly oriented layer structure crystal HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) was used as an ideal material to simplify the situation. In chapter 3, the electrochemical properties of HOPG electrode with basal or edge planes in 1M LiPF₆ 1:1 EC/DMC solution were tested. The results from HOPG edge plane electrode and HOPG basal plane electrode showed that two planes had different electrochemical performances. A high reaction resistance measured by electrochemical impedance spectra method indicated the lithium ion can't intercalate at the basal plane. The intercalation reaction of lithium ion into HOPG happens only at the edge plane.

The passivation film formation, charge transfer across the graphite/passivation film interface are investigated by ac impedance. The kinetic parameters as a function of lithium concentration were obtained and discussed. When the potentials reduced, the film resistance R_f decreased during the first cycle, as the result of increase of Li⁺ concentration, and became stable gradually. Charge transfer resistance R_{ct} also decreased following the potentials, and the values reduced during the second cycle, the lithium intercalation became easier.

2) The diffusion coefficient of lithium in graphite is an important parameter for the use of graphite because it relates to the ability of charge and discharge rate of lithium ion battery. There are many electrochemical methods for measuring the diffusion coefficient of lithium in carbon such as Electrochemical Impedance Spectra method (EIS), Potential Step Chronoamperometer [PSCA], Potential Intermittent Titration Technique [PITT], Current Pulse Relaxation (CPR) and Warburg impedance methods. It remains a problem that there are often obvious differences among the diffusion coefficients obtained using different methods, even in one paper. In order to measure the diffusion coefficient of lithium in carbon more precisely, HOPG was used as the material of working electrode in this study. In chapter 3, The diffusion coefficient of lithium in HOPG edge electrode was measured using EIS and PSCA methods. A good agreement was obtained between the dates measured by two methods when equation [3.3] was used in EIS method. In order to judge the correction

of methods for determining the diffusion coefficient from a porous electrode, the porous HOPG electrode was tested in Chapter 4. A method to calculate the total active surface area was suggested. The EIS method with equation [3.3] and PSCA method with equation [4.7] were available to measure the diffusion coefficient correctly for the porous electrode. It was found that the diffusion coefficients of lithium in HOPG were in the range of $10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ to $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ for the lithium-carbon intercalation compounds at different intercalated stages. It apparently decreased with the increase of lithium intercalation degree. Moreover, the diffusion coefficients of lithium in an artificial graphite were also measured using the methods of EIS and PSCA, and a good agreements were also obtained between the dates measured by these two methods.

3) In chapter 5, electrolytic graphite powder was obtained by anodic electrolyzing artificial graphite block in H_2SO_4 solution, as a way to improve the performance of graphite electrode in Li-ion batteries. Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA), FTIR, XRD, SEM and BET measurements were used to investigate the electrolysis process and the effect of electrolysis on the crystal structure, surface morphology of graphite. The results show that SO_4^{2-} had been intercalated into the graphite layer structure during the electrolysis process. The C-SO_4^{2-} compound decomposed after calcination, and the layer distance was enlarged. Electrolysis graphite has a disordered structure, the sizes of the crystallites and the $d(002)$ values increase, but the BET surface area decrease. Some mesopores exist on the surface of electrolysis graphite, as the additional entrances for lithium ions into graphite. The reversible capacity of electrolytic graphite increased from 318mAh/g to 406mAh/g, whereas the irreversible capacity accompanying the first intercalation cycle was reduced from 97 mAh/g to 25 mAh/g. The cycle stability also increased: the tenth discharge capacity increased from 254 mAh/g to 358 mAh/g. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectra (EIS) measurements were applied to analysis the reason of less irreversible capacity and extra capacity (where $x > 1$ in Li_xC_6) for electrolytic graphite. The anodic current peak of lithium de-

intercalation increased and R_f , R_{ct} decreased during the first cycle, as the result of less irreversible capacity and higher specific capacity.

The thermodynamics of electrolytic graphite electrode were examined with coulombic titration methods, the partial molar enthalpy and partial entropy as a function of intercalated lithium concentration were calculated. A theoretical analysis on the coulombic titration curve of graphite can reveal the mechanism of lithium intercalation course. The properties of the thermodynamics of electrolytic graphite electrode were divided into two courses at different x regions. For $0 < x < 0.5$, the partial molar entropy and partial molar enthalpy reached the highest values at $x=0.2$, then decreased for $x=0.3 \sim 0.5$; The values of the partial molar entropy remained constant, and those of the partial molar enthalpy decreased slowly when $x > 0.5$. The results correspond to the lithium ions intercalated into the different places of electrolysis graphite.

4) One of the most remarkable problems using the graphite as the anode materials in Lithium-ion battery is the lower charge / discharge efficiency (about 70%) at first cycle, resulted from the formation of a solid electrolyte interface (SEI) film on the surface of graphite during the first lithiumion process. In order to improve the efficiency, several chemical treatments and heat treatments under different atmospheres were used in chapter 6. The preparation conditions , structural characterizations as well as electrochemical intercalation-deintercalation behaviors of the modified graphite have been systematically examined. It was found that ball milling, acid washing, alkali washing and calcination under CO_2 are benefit to improve the electrochemical properties for graphite samples. The results show that after series treatments the charge / discharge efficiency in first cycle for artificial graphite can be improved from 70% to 96%, and for scale graphite from 77% to 90% respectively. The cyclic voltammetry and EIS tests showed that after treatments the cathodic current peak for forming SEI decreased and anodic current peak for lithium de-intercalation increased, the cycling stability was also improved. The values of R_f , R_{ct} decreased. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET specific surface area measurements were employed to determine the

• structure change of the graphite samples. The results show that the modified graphite samples presented disordered structures, bigger crystallite sizes with expanded d(002) values. The lower irreversible capacity the modified graphite may be attributed to the exist of irregular structure at the surface and the decrease of BET surface area.

•

•

•

•

•

•

•

•

第一章 绪论

一 概述

1 锂电池

近年来，由于对环境问题及能源危机的关注，人们一直在寻找理想的二级能源，及能量贮存系统。化学能源是其中最重要的一个方向。而锂电池由于其独特的优点，而被视为终极能源。从七十年代以来，锂电池的研究受到了广泛的关注。目前，一次锂电池已成功地商品化，二次电池的研究也在迅速的发展中。

2 嵌入反应

1841年 Schaufaut 首次报道了硫酸根离子在石墨中的嵌入反应^[1]。嵌入反应最初被定义为客体在具有层状结构主体中的插入过程。目前根据 Webster 的定义^[2]，嵌入反应为“在原已存在的物质中引入或插入其它物体的过程”。这一定义扩展了嵌入反应的研究范围。一般来说，嵌入反应 (Intercalation Reaction) 是客体粒子 (guest species) 在主体晶格 (host lattice) 中可逆插入而晶体结构基本不变的化学过程，其反应方程式可表达为：



其中 G 代表客体粒子 (嵌质)，[H]代表主体晶格分子 (嵌基)， $G_x[H]$ 为所生成的非计量化合物，简称嵌合物。嵌入反应的突出特点是一般具有可逆性，且生成的嵌合物在化学、电子、光学、磁学等方面与原嵌基可以有很大不同^[3]。所以嵌入反应在化学电源材料及新型功能材料等领域具有广阔的应用前景。

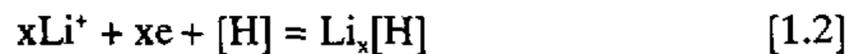
二 嵌入反应的发展与研究现状

1 研究体系

1926年，Fredenbagen 发现了石墨的碱金属嵌合物^[4]，其后人们又相继发现了石墨的多种无机及有机嵌合物以及 WO_3 的氢嵌合物^[5-6]。1956年 Rocloff 制得了层状二硫属化合物的嵌合物^[7]，嵌入化学的研究领域因此大大扩展。七十年代以来，Whittingban、Steel、Murphy、Dines 等^[8-15]对以过渡金属二硫属化合物

的嵌合物进行了深入系统的研究，发展和制得了层状化合物的碱金属、一般金属、无机和有机金属的嵌合物。与此同时，人们还研究了层状过渡金属氧化物（如 MoO_3 、 V_6O_{13} 等^[16-20]）、三价金属磷酸盐^[21-22]、过渡金属二硫属化合物^[23]、过渡金属三硫属化合物（如 TiS_3 ）^[24]、具有隧道结构化合物（如 TiO_2 、 V_2O_3 ）等的嵌入反应^[25-27]。以及一般的框架化合物和有机高聚物，如： Li/MnO_2 、 $\text{Li}/\text{Li}_y\text{FeS}_2$ 、 Li/PbS ^[28-30]。

生成嵌合物的方法主要有化学嵌入和电化学嵌入两种。前者是通过化学反应制备。如金属钠在液氨中与 MoS_2 反应生成非计量化合物 Na_xMoS_2 ^[8]； TiS_2 和正丁基 Li 反应生成非计量化合物 Li_xTiS_2 ^[10]等均属于化学反应制备。后者是以嵌基物质为电极，通过电化学反应制备嵌合物。以锂在嵌基中的电化学嵌入为列，电化学嵌入反应可以表达为：



其中 Li^+ 为电解液中的锂离子， e 为从电极引线导入嵌基的电子， x 为嵌入浓度。

2 电化学嵌入反应中的理论问题

电化学嵌入反应与一般电化学反应的区别可以从两个方面来理解：一是电化学嵌入电极的组成在充放电时随时间而变化，其电极电位与嵌质在电极/电解液界面的浓度不符合能斯特方程。而一般电化学反应的电极组成恒定，电极电位与电极/电解液界面活性物质的浓度符合能斯特方程。二是界面上电荷传递的方式不同。电化学嵌入反应是靠离子传递，而一般电化学反应是靠电子传递。锂在嵌基中的电化学嵌入反应是锂电池反应的一个重要基础，因此，理论研究的重点为由此而引起的动力学、热力学变化，以及对嵌和物的结构进行表征。

2.1 电化学嵌入反应的热力学

由于电化学嵌入反应过程中电极的组成发生变化，嵌入热力学的性质也会随着嵌质浓度 x 的变化而变化。热力学函数表现为 x 的函数：

$$\Delta G_m = \Delta G_m(x) \quad [1.3]$$

通过库仑滴定的电化学方法可测量电池的平衡电位与嵌和物组成的关系，就可以得到嵌入反应的热力学性质。此时，电池反应的嵌入自由能为^[28]：

$$\Delta G_{in} = -nF \int_0^x E(x) dx \quad [1.4]$$

嵌入熵为:

$$\Delta S_{in} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{in}}{\partial T}\right)_p = nF \int_0^x \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dx \quad [1.5]$$

嵌入焓为:

$$\Delta H_{in} = \Delta G_{in} + T \Delta S_{in} = nF \int_0^x [T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E] dx \quad [1.6]$$

其中 n 为嵌入离子的价数。 $\Delta G_{in} - x$ 关系即是嵌和物相图的一个截面。

在电化学嵌入反应中, 为使自由能与电动势有更直观的关系, 也可使用微分自由能来表征嵌入热力学性质。微分嵌入自由能被定义为:

$$\Delta G'_{in}(x) = -nFE(x) \quad [1.7]$$

Grandall、Armand、Tomcruck^[31-33]等人应用晶格气体模型, 并考虑嵌入后嵌质之间、嵌质与嵌基之间等的相互作用, 提到了类似的热力学表达式:

$$E = a + b \theta - \frac{nRT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad [1.8]$$

其中, $\theta = x/x_{max}$ 为嵌质的嵌入比浓度; a 、 b 为常数, 由反应体系决定, 前者和嵌质与嵌基之间的相互作用有关, 后者表征嵌质之间的相互作用; n 可以是 1 或 2, 由负电中心和正电中心的空间相关性而定, 两者结合时 n 取 1, 若两者不相关则 n 取 2。

对锂的嵌入反应, 李永舫、吴浩青引用了标准态的概念^[34]:

$$\theta^0 = 0.5$$

$$[Li^+]^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

由[1.8]式可得到以下表达式:

$$\varphi = \varphi_0 - b(\theta - 0.5) - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Li^+]}{[Li^+]^0} \quad [1.9]$$

此式能够将热力学与动力学公式很好的统一起来。

2.2 电化学嵌入反应的动力学

a) 电荷传递过程

Barral 第一次得到了嵌入反应电荷传递过程的动力学表达式^[35]:

$$\frac{i}{FAC} = Kx_{\max}(1 - \theta_s)[Li^+]_s - K'\theta_s x_{\max} \quad [1.10]$$

其中, C 为电极嵌基的浓度; θ_s 为电极表面锂的比浓度; $[Li^+]_s$ 为电极-电解液界面处电解液中的锂离子浓度。

速度常数:

$$K = k \exp(-\beta F\varphi/RT) \quad [1.11]$$

$$K' = k' \exp[(1-\beta)F\varphi/RT] \quad [1.12]$$

仍取上面定义的标准态: $\theta^0 = 0.5$, $[Li^+]^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$

并令标准速度常数 $k^0 = k[Li^+]^0 \exp(-\beta F\varphi^0/RT) = k' \exp[(1-\beta)F\varphi^0/RT]$

则[1.10]式变为:

$$\frac{i}{FACx_{\max}} = k^0 \left\{ (1-\theta_s) \frac{[Li^+]_s}{[Li^+]^0} \exp\left[-\beta \frac{F}{RT} (\varphi - \varphi^0)\right] - \theta_s \exp\left[(1-\beta) \frac{F}{RT} (\varphi - \varphi^0)\right] \right\} \quad [1.13]$$

当嵌入反应达到平衡时 ($i=0$), 上式应简化为热力学关系[1.8]式, 但事实上并非如此。因此, 它并没有正确地反映出嵌入电流与电压的关系。

李永舫等对 Barral 的工作进行了修正^[34], 考虑电极表面离子浓度的变化对阴极反应电荷(离子)迁移活化能的影响, 速度常数被重新定义为:

$$K = k \exp[-\beta F(\varphi + b\theta_s)/RT] \quad [1.14]$$

$$K' = k' \exp[(1-\beta)F(\varphi + b\theta_s)/RT] \quad [1.15]$$

仍取上面定义的标准态, 并设体系处于标准态时的平衡电极电位为 φ^0 , 再定义标准速度常数 k^0 :

$$\begin{aligned} k^0 &= k[Li^+]^0 \exp[-\beta F(\varphi^0 + 0.5b)/RT] \\ &= k' \exp[(1-\beta)F(\varphi^0 + 0.5b)/RT] \end{aligned} \quad [1.16]$$

得到了与热力学公式[1.9]相一致的动力学公式:

$$\frac{i}{FACx_{\max}} = k^0 \left\{ (1-\theta_s) \frac{[Li^+]_s}{[Li^+]^0} \exp\left[-\beta \frac{F}{RT} [\varphi - \varphi^0 + (\theta_s - 1/2b)]\right] - \theta_s \exp\left[(1-\beta) \frac{F}{RT} [\varphi - \varphi^0 + (\theta_s - 1/2b)]\right] \right\} \quad [1.17]$$

此式当电极处于平衡(即电流为0)时将退化为热力学公式[1.9]。

b) 固相嵌基中粒子的扩散

一般认为，固相中粒子的扩散问题是整个反应的控制步骤。因此它是动力学研究的另一个重要方面，研究的重点是求出嵌质的固相扩散系数，并以此讨论电池的极化行为。扩散系数按定义有化学扩散系数与自扩散系数。二者之间的关系为：

$$D = D_2 \frac{d \ln a}{d \ln c}$$

D_2 为自扩散系数。不同结构的嵌合物中，锂的化学扩散系数相差很大。层状化合物中一般为 $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ，框架结构的化合物中为 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[34]。

总的来说，对扩散系数的解释仍停留在唯像说明上，如层状化合物的应大于非层状结构。Mckinnon^[2]等将格子模型应用于 $D-x$ 的解释，得到了定性的结果。另一方面，扩散系数的测定方法都引用了很多假设，使测定结果相差较大，也影响了对其物理本质的分析。

2.3 嵌合物的晶体结构研究

a) 晶体结构与嵌入位置

嵌入粒子虽然没有破坏晶体的结构，但粒子的嵌入会使嵌基的晶格产生畸变。X 射线衍射结果表明，锂嵌入层状结构化合物会引起晶格膨胀，使层间距增大。如锂嵌入 TiS_2 后，当锂嵌入浓度接近 1 时，其晶格沿 C 轴方向可膨胀约 0.5\AA ^[36]。锂嵌入石墨后也会使石墨 (002) 面间距增大 6% 左右^[37]。也有一些层状结构化合物的晶体结构在嵌入过程中保持不变，如有些过渡三硫属磷化物^[38]就属于这种情况。粒子嵌入非层状化合物后引起的晶体结构变化较为复杂。嵌入后，有的晶体结构膨胀；有的收缩^[39]；还有的会发生晶格的重排现象，如 Li_xTiO_2 、 Li_xVS_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_5\text{S}_8$ 等^[40]。

嵌入粒子在嵌基中的位置是嵌合物结构研究的另一个重要方面。由于锂的原子量较小，用 XRD 方法无法直接表征，只能通过间接方法得到。胡震东^[41]用穆斯鲍尔谱研究了锂在氧化铁中的嵌入，确定锂进入 Fe_3O_4 的四面体空隙，原四面体空隙中的部分铁转移到了八面体位置上。余爱水^[42]用中子衍射方法直接得出锂位于 LiMn_2O_4 的 8a 和 16c 的位置。Pistoia 等^[43]研究了锂在 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 中的嵌入反应，认为至少对于高的锂浓度，锂进入了其中的四面体位置。

b) 电子结构

嵌基在嵌质嵌入之后，电子结构的变化表现在：颜色显著变化，电子电导数量级增加，顺磁性明显增加。对于一些锂的嵌合物，电子能谱^[44]，核磁共振谱^[45]测量表明，锂在嵌合物中以离子态存在，电子进入了嵌合物晶体的导带。Schollhorn^[46]较系统地讨论了离子嵌入嵌基后电子的转移情况，他将这类反应中的电荷转移情况分为下列三种情况：

I) 发生嵌质向嵌基的定量电荷转移；

II) 发生嵌质向嵌基的部分电荷转移。在这种情况下，嵌质之间或嵌质与嵌基之间往往能够成键，电子能谱可以证明其存在；

III) 不发生嵌质向嵌基的电荷转移。

3 嵌入反应的研究方法

3.1 电荷转移过程的研究

电位阶跃、循环伏安方法常被用来研究嵌入过程的电荷转移过程。Verbrugge等^[47]采用数字模拟法研究了锂在纤维碳微电极中的嵌入反应。交流阻抗法是另一个重要的手段，可以通过简化得到电荷转移电阻的表达式，并可对此进行分析。Funabiki等^[48]用交流阻抗方法对锂在天然石墨中的嵌入进行了研究。 Li_xTiS_2 /溶液界面过程也用阻抗法进行过研究^[49]。

3.2 扩散系数的测定

一般认为，嵌质在嵌基中的扩散是电化学嵌入反应的速度控制步骤，因而嵌入电极动力学主要表现为扩散问题。扩散系数的测定是嵌入电极动力学的重要内容之一。

电化学方法是研究嵌入反应动力学的主要手段，常用的有阶跃电位法、微电流阶跃法、恒电流间歇滴定法（GITT）、改进的 GITT 法及交流阻抗等。Green等人^[50, 51]首先用微电流阶跃法测得了 Li 在多晶 WO_3 中的扩散系数为 10^{-12} - $10^{-13}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 。Van Buree 等^[52, 53]用阶跃电位法研究了氧离子在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 中的扩散。Weppner^[54]提出了 GITT 法，并测得了 Li/Pb 合金中的扩散系数为 $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 。Honders 等^[55]改进了 GITT 法，用于测定 Li_xTiS_2 和 LiCoO_2 中 Li 的扩散系数，其

值分别为 9.7×10^{-9} 和 $8.9 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 。C.Ho 和 Huggins 等^[56]首先将交流阻抗方法用于测定了 Li 在多晶 WO_3 薄膜中的扩散系数，为 10^{-11} - $10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 。目前这些方法在嵌入反应动力学过程的研究中用得相当广泛。很显然，这些方法的合理程度取决于对实验条件的控制。

3.3 嵌合物的结构研究

锂嵌合物的晶体结构主要通过 XRD（现场及非现场）及 NRD（中子衍射）获得。尤其是通过解析中子衍射谱可以得到锂在晶格中占据的位置^[42]。此外，穆斯鲍尔谱及广延 X-射线精细结构也是重要的手段。如胡震东对 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的研究^[43]。

锂嵌合物的电子结构的研究方法比较丰富，包括：XPS、AES^[34]、UPS 等。IR 及 RAMAN 光谱在高分子嵌合物中可以得到锂与嵌基的成键信息。

三 锂离子电池的研究简介

1 锂离子电池的研究现状

随着近代能源的需求，60 年代末，作为一种新型、高能质轻的电池，一次锂电池应运而生。70 年代初，以金属 Li 为阳极的一次锂电池也日见成熟，已商品化的电池有 Li/MnO_2 、 Li/CuO 、 Li/FeS_2 ^[57]。这是因为锂是原子量最小（6.94），比重最轻（ $0.534 \text{g}/\text{cm}^3$ ， 20°C ），电化当量最小（ $0.26 \text{g}/\text{Ah}$ ）和电极电位最负（ -3.045V ）的金属^[58]。因此，若以锂为负极，再配以适当的正极和电解质组成电池，将具有放电电压高，比能量高等特点。随着能源的不断损耗，二次电池需求也不断增加。环境保护（替代传统的镍镉电池和铅酸蓄电池）以及电子产品（如便携式电话、摄影机、照相机）的小型化，也迫切需要新型、高能量密度的电池产品问世。锂二次电池因为其电压高、能量密度大、质量轻等特点，备受关注。虽然其研究于 70 年代就开始了，但用金属锂作负极的锂二次电池在过去二十年中发展缓慢，这主要是由于二次锂电池的充放效率及由金属锂作阳极带来了安全性的问题^[59, 60]：二次锂电池在充放过程中，在正极发生的是锂在嵌基中的嵌入与脱嵌反应，在负极则是金属锂的沉积与溶出过程。由于锂的活泼性，它会与有机电解液反应，使锂电极逐渐粉末化而失活。另一方面，电极表

面的不均匀性会导致枝晶的生长^[61]，枝晶有可能刺穿隔膜使电池短路，导致安全性问题^[62]。所以其商品化进展缓慢。

人们曾经考虑使用合金和其它含锂化合物来替代金属 Li^[63]，使用过的材料包括：Li 的 Al、B、Sn、Si 等的合金，高分子合金，锂的嵌合物如：Li₆Fe₂O₃、LiWO₂、MoO₂ 等。但是，始终没能形成工业化生产。

1980 年，Lazzari^[64]等引入“摇椅式电池（Rocking Chair Battery）”的概念，负极用 WO₂ 的锂嵌合物 LiWO₂，正极用 TiS₂，电池在 LiClO₄+PC 中具有良好的充放电特性。上述电池体系的两个电极都用锂的嵌合物，实质上是锂离子浓差电池（简称锂离子电池），在充电状态负极处于富锂态，正极处于贫锂态，随着放电的进行，锂离子从负极迁出，经过电解质插入正极，充电则进行相反的过程。用锂的嵌合物代替金属锂大大提高了充放电过程中的安全性能及循环寿命，找到了解决问题的方向。

一般地，用锂的嵌入化合物作锂离子电池材料应当具备以下条件^[65]：

- 1) 锂在正负极中的化学位差要大，以获得高比功率（输出电压）的电池；
- 2) 锂离子可逆插入量要大，且电极电位对插入量依赖性小，以确保电池工作电压稳定；
- 3) 锂离子的扩散系数大，以提高电池的工作电流；
- 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；
- 5) 制备工艺简单，以降低电池生产成本。

满足以上条件两种匹配的锂离子插入化合物很难找到，因此锂离子电池的研究在 80 年代还未能实现大规模的工业化生产。直到 1990 年日本的 Nagaura 等人^[66]报道以石油焦炭为负极，结构为 Li_xC₆/LiClO₄+PC+EC/Li_(1-x)CoO₂ 的锂离子电池，具有良好的充放电可逆性和较高的比能量。至此之后，锂离子的发展才受到重视。

原则上讲，任何锂的插入化合物都可以作为锂离子电池的负极，但目前主要以碳素材料作负极。这是因为，摇椅式电池的电压取决于锂在正负极材料中的化学位差。锂在碳中的化学位比较接近金属锂，因而整个电池具有较高的工作电压。图 1.1 列出了一些锂的嵌入化合物相对金属锂的电位^[67]，可以看出负极以 Li-C 嵌合物最理想。而对于正极材料来说，以 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ 最

合适。

1990年2月,日本 Sony 公司正式向市场推出了第一个商品锂离子电池^[68],其放电初期电压为 4.1V,放电完毕为 2.75V。AA 型比能量达 190Wh/L,80Wh/Kg。循环寿命达 1200 次(100%DOD),可 1 小时快充,自放电率每月 12%。Sony 推出的锂离子电池除了具有高比能量、高电压、放电性能稳定等优点以外,还具有以下几个显著特点^[69-73]:

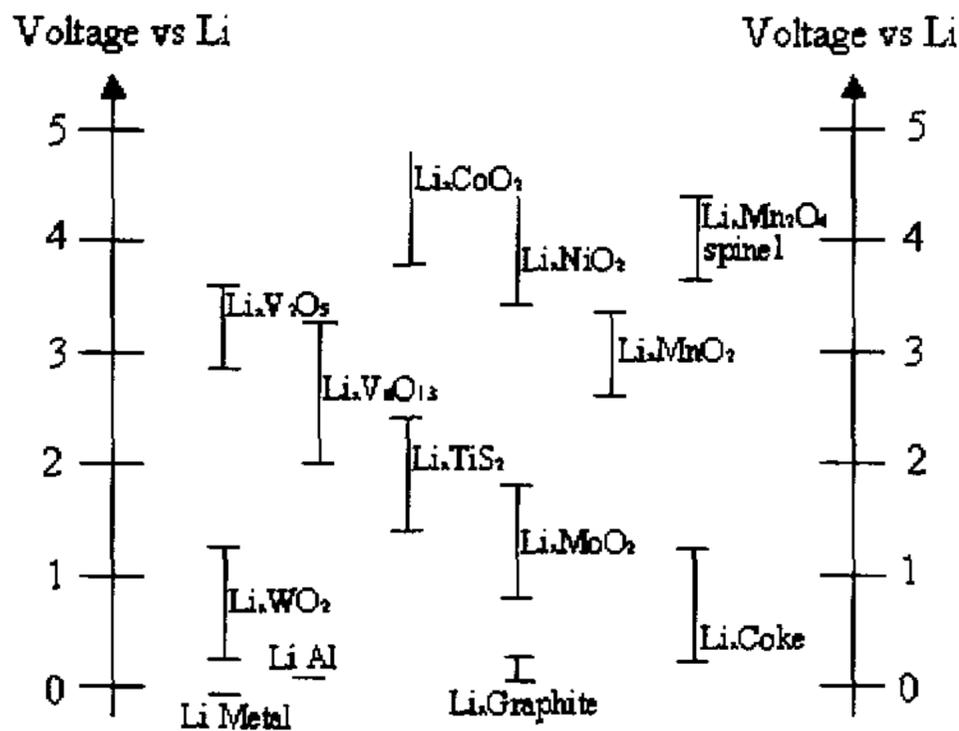


图 1.1 各种锂的嵌合物相对金属锂的电位

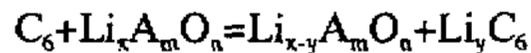
(1) 采用具有锂离子嵌入脱出性能的碳材料替代金属锂作为阳极,安全性能大大提高;(2) 正常情况下电池内部不产生金属锂,避免了锂枝晶的产生;(3) 采用了内建的截断阀,由 PTC 元件组成的电子电路等方法,以防止过充电、过放电及短路,提高锂离子电池的安全性和实用寿命。

目前商品化的锂离子电池主要具有下面一些优良特性^[74]:(1) 比能量大,为普通小型二次电池(如镉镍)的 2-3 倍;(2) 放电电压高,一般在 3V 以上,某些类型可达 4V 左右;(3) 循环寿命长,可具有大于 1000 次的全充放电循环寿命;(4) 无记忆效应;(5) 具有快速充电能力;(6) 自放电率小,月自放电率为 2-3%;(7) 具有多种安全保护措施;(8) 密封良好,无泄露现象。

2 锂离子电池的原理

锂离子电池是在对锂二次电池研究的机理上发展起来的一种新型可充电池。其正负极材料均用可供锂离子自由嵌脱的具有层状或隧道结构的活性物质，充电时，锂离子从正极逸出，嵌入负极；放电时，锂离子则从负极脱出，插入正极。即在充放电过程中，锂离子在正负极间嵌入脱出往复运动，犹如来回摆动或往复运动的羽毛球，因此这种电池又被称为“Rocking-Chair Battery”、“Shuttlecock battery”^[75]。

以碳素 (C_6) 材料为负极，过渡金属氧化物 $Li_xA_mO_n$ 为正极的锂离子电池，其反应可表示为：



它的电化学表示式为：



$Li_x = LiClO_4, LiAsF_6, LiPF_6$ 。其工作原理可由图 (1.2) 更形象地表示出来。

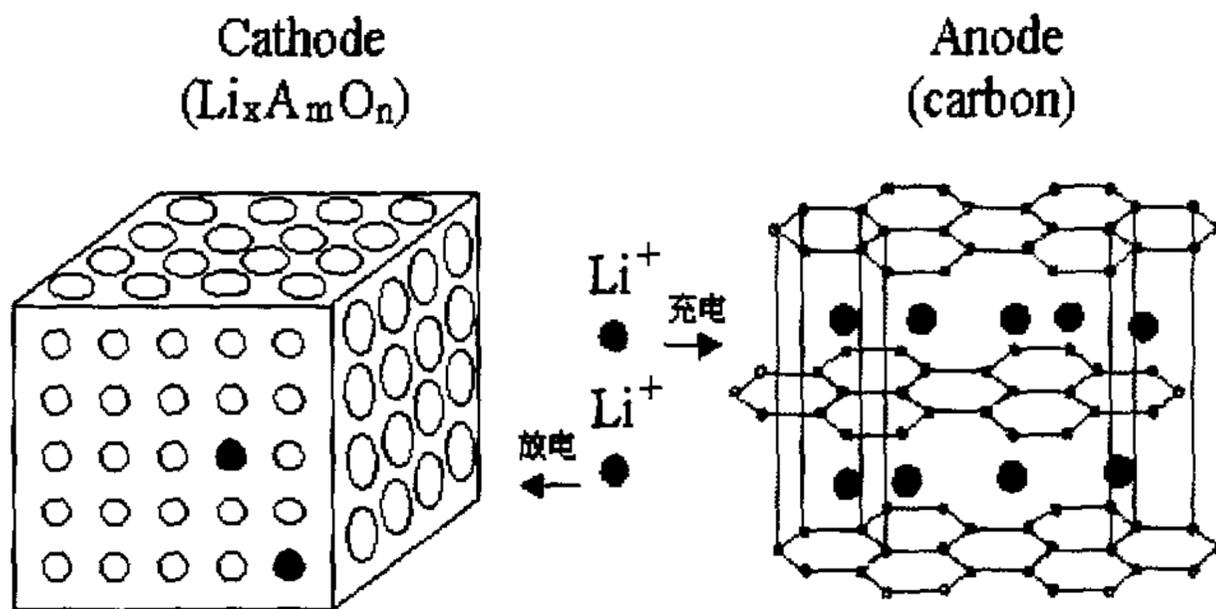


图 1.2 锂离子电池充放电过程示意图

由于锂离子电池在工作时，只有锂离子在正负极活性物质中的嵌入和脱出，不再有金属锂的溶解与还原，这就从根本上消除了枝晶锂生成的客观条件。所以它克服了锂二次电池安全性差的缺点，同时又保留了它的一切优点，诸如电压高、比能量高、体积小、重量轻等。可以说，锂离子电池是所有可充电池中，综合性能最优的一种新型蓄电池。

3 锂离子电池阳极材料的研究现状

根据锂离子电池的工作原理，理想的锂离子电池负极材料除应满足传统电池负极材料所具有的条件外，还应满足下列特殊要求：

- (1) 应为层状或隧道结构，以利于锂离子的脱嵌且在锂离子脱嵌时无结构上的变化，以使电极具有良好的充放电可逆性。
- (2) 锂离子在其中应尽可能多的嵌入和脱出，以使电极具有较高的可逆容量。且在锂离子的脱嵌过程中，电极反应能变化不大，以使电池有较平稳的充放电电压。
- (3) 锂离子在其中应有较大的扩散系数，以使电池有较好的快充放电性能。
- (4) 与电解液的匹配性要好。

在锂离子电池的发展过程中，研究过的负极材料有三类：一是金属氧化物；二是金属硫化物；三是碳材料^[76]。由于碳材料相对较好地满足了上述要求，再由于其具有嵌锂电位低、来源丰富、价廉易得、无毒无污染的优点，经过 10 年多的研究，人们最终选用了具有层状结构的碳材作为锂离子电池的负极材料。主要的碳材料有天然石墨、石油焦碳、热解碳、碳纤维等。

众多研究表明，碳材料依其来源及制备方法不同在结构、嵌锂容量、嵌锂机理上会有很大差异^[77]。如果依照完美石墨的结构来看，众多碳原子会形成层状结构，而层与层之间只是以范德华力结合。但大部分的碳材料并非完全呈现为石墨的层状排列，结构中会出现许多的缺陷，包括层与层之间有排列旋转角度差，无规则结构和卷曲环绕结构等等。随着缺陷比列的增加，碳材料的一些结构参数（如晶格常数等）均会发生变化，且碳材料的石墨化或结晶化程度也会降低。可用石墨层状堆积在碳材料中所占的体积比 P_1 来描述石墨化程度的高低^[78]， P_1 越大，石墨化程度越高^[79]。依照石墨化程度的不同可将锂离子电池所用碳材料以表 1.1 来进行分类。碳材料的结构与其充放电特性有密不可分的关系，不同结构的碳材料在嵌锂容量及机理上有很大的差异，下面按照碳材料结构的分类对各类碳材料的嵌锂特性进行说明。

3.1 石墨类

(1) 天然石墨及人工石墨

锂在石墨中的嵌合物为 LiC_6 ，理论上石墨材料嵌锂的最高容量为 372mAh/g ，但绝大多数的嵌锂容量低于此理论容量。在锂/石墨电池中，电压变化比较平稳，锂离子嵌入石墨材料的反应主要发生在 0.2V 以下。在第一次充放电过程中，有 $15\%-20\%$ 的不可逆容量损失，一部分是用于最初的锂离子在碳的表面上与有机溶剂反应生成 SEI 膜，另一部分用于剥落石墨结构，表面溶剂的分解。

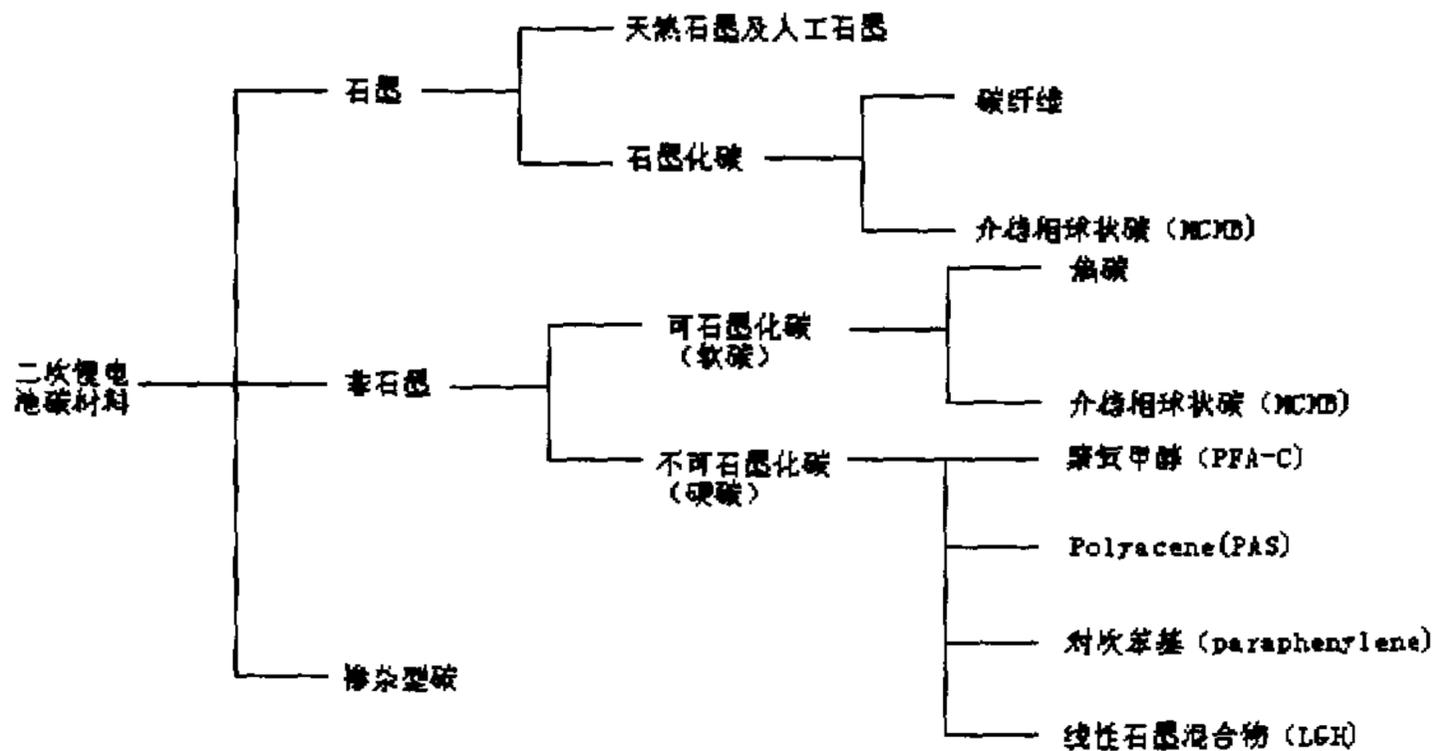


表 1.1 依石墨化程度分类的二次锂电池碳材料

锂/石墨电池的充放电曲线有以下几个特点：第一， 0.1V 附近出现一平台，为锂可逆嵌入石墨的过程。第二，在第一周循环时，电压 0.8V 附近出现一平台，称为“剥落平台”，为不可逆容量的损失。这是石墨结构的一个特殊性质。第三，在接近 0V 时有一平稳的电位曲线。

(2) 石墨化碳

碳纤维：碳纤维材料的容量都较大，但碳纤维在制造过程中其直径不好控制，一般都是直径不一碳纤维的混合物，对生产条件要求很高时才能得到所需的碳纤维，且产物不稳定，因此在实用上存在不少困难。

MCMB: 介稳相球状碳是煤沥青加热产生。通过发生连续的聚合反应和裂解反应，其结构是属于光学各向异性的球状碳。事实上在经过不同温度热处理后可产生不同石墨化程度的 MCMB。对于不同热处理温度的碳材料，已有人研究过其结构参数与电容量的关系，发现当平均碳间晶层在 0.344nm 时有一电容量的最小值^[80]，充放电容量并非和石墨化程度呈现相同的变换趋势。当石墨化程度提高时（平均碳层间距小于 0.344nm），电容量开始随着石墨化程度的提高而增加，此时是因为出现了一定比例的单层碳及非有序性碳，增加了碳材料可储存锂的位置。Masbuchs 等曾经针对 1000°C 以下的 MCMB 提出一种模式，来解释这种现象^[81]。

3.2 非石墨类

这类碳材料可以按照石墨化处理温度（HTT, heat treatment temperature）分为软碳和硬碳两类，软碳可以在小于 2800°C 温度下进行石墨化处理，硬碳即使在大于 2800°C 的温度下也难以进行石墨化。这类碳材料在嵌锂容量及机理上有其特殊性，因此引起了人们的重视。

I 可石墨化碳（软碳）

焦炭: 是非完美石墨结构的碳材料，为乱层结构，锂离子的嵌入较困难，其实际输出电容量则远小于石墨的理论电容量，有文献报导焦炭的最大容量为 LiC_{12} ^[82]。锂/焦炭电池在充放电时，电压变化较倾斜。在第一次充电过程中，不可逆容量损失较小。锂/焦炭电池在充放电时，电压 0.8V 附近并无出现“剥落平台”，这是由于焦炭的石墨层堆积散乱且有晶格缺陷，将各层紧密聚集在一起，因此当溶剂分子共嵌入时不会造成晶格膨胀，也就不会发生石墨层剥落的现象。焦炭的不可逆电容量损失是来自于形成固体电解液界面（SEI）薄膜，这是焦炭与石墨材料在嵌锂机理上的最大差异^[82]。

MCMB: MCMB 有一部分种类属于软碳，它们可以在较高 HTT 下被石墨化。MCMB 的晶格沿半径呈辐射状结构，说明 MCMB 在其表面也具有石墨晶格的结构，在高电流密度下，锂离子可嵌入。为了描述 MCMB 的石墨化程度，用石墨化结构在碳材料中的体积比 P_1 来表示。通过研究发现 P_1 与 MCMB 的电

容量有很大的关系。一般的理论认为，锂离子在石墨结构中的嵌入主要发生在 0.2V 以下。研究发现对于软碳类 MCMB，电压在 0V-0.25V 区域内，充电容量与 P_1 几乎成正比，与理论上的预期是一致的。而电压在 0.25-1.3V 之间的充电容量随 $1-P_1$ 的增大而增加（ $1-P_1$ 表示非石墨化结构程度），并且在 0.25V-1.3V 之间的充电容量不比 0V-0.25V 之间的充电容量小。可见，锂离子在 MCMB 材料中除了嵌入它的石墨化结构，同时也嵌入其非石墨化结构，如卷曲结构、晶格缺陷等等。由于 MCMB 具有这些特殊的嵌锂特性，使其具有特别高的嵌锂容量，目前已得到了广泛的研究开发。

II 不可石墨化碳类（硬碳）

目前发现的许多硬碳材料如 PFA-C(Polyfurfuryl Alcohol)、PAS(Polyacene)、Poly-puraphenylene、LGH(Linear Graphite Hybrid)以及 Phenolic Resin、Epoxy Resin 的热解碳等，大都具有很高的嵌锂容量，远远大于石墨的理论容量，引起了人们的大量研究及开发^[83, 84]。通过对这些碳材料研究，发现它与石墨层状结构有很大不同，主要是单层碳原子层无序的彼此紧密连接，锂离子可以嵌入到这些单层碳原子层两边，并结合在一起。

与石墨层状结构嵌锂方式的不同在于：锂离子在石墨材料中只能嵌入其碳原子层与层之间，而这些硬碳材料的结构为单原子层的无序结构，单原子层的两边都可能有锂的嵌入。因此这种碳材料结构的嵌锂容量至少为完美石墨的两倍，其锂碳的化学计量比为 Li_2C_6 ^[84]。

已有报道由 Epoxy Resin 制备所得的硬碳材料具有特别高的电容量，其容量甚至可达 1000mAh/g 以上^[83]，显然单用嵌入锂与碳的化学计量比为 Li_2C_6 是无法解释这一现象的。有一种可能的解释为：由于这种碳结构中碳层之间连接无序，造成结构中具有较大的空隙，锂离子嵌入后一部分可能形成与碳层相对应的锂原子层，而另一部分则可能是锂原子之间相互作用形成共锂原子簇，这使得其容量可大大提高。

总之，在硬碳材料中，由于其所具有的独特碳结构，如单碳原子层结构、无序不规则结构、晶格缺陷及掺杂一些其它的原子等，使这些碳材料的储锂位置大大增加，因而嵌锂容量特别高。但是这种碳在第一次充放电的不可逆容量

很大，目前尚不能用于锂离子电池。

3.3 掺杂性碳

掺杂性碳在最近也有相当多的研究。如 BC_2N 为类石墨结构的材料，其可储存 Li 至 Li_xBC_2N ， $\Delta x=0.58$ ，相当于 Li_xC_6 的 $\Delta x=0.87$ 。也有在碳材料中掺杂 Si、P，以提高其容量。另外，国外也有针对氮、磷等掺杂碳进行的研究^[85, 86]。

纳米材料是当今材料科学研究的前沿课题，在锂离子电池的研究中，碳基纳米复合材料，纳米碳管以及在碳材料中形成纳米级孔、洞的技术，使得锂离子能在这些材料中大量储存，因此，这类方法目前引起了高度重视。Tatsumi^[87]等用气相生成的碳纤维管（VGCF），该管是石墨晶体沿它的长轴同心取相的结构，截断成长 $10\mu m$ 的材料作锂离子电池的阳极材料，电池将具有更高的比容量。

纳米碳管是一种直径在几纳米到几十纳米，长度为几十纳米到 $10\mu m$ 的中空管。这种管完全由碳原子组成，可看成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形成了多层纳米碳管。唐致远等^[88]对纳米碳管进行了大量研究，发现该类材料有很好的储锂能力，比容量可达 $525mAh/g$ ，而且电极循环稳定性良好，但第一次充放电可逆性差。最近，纳米碳管的研究成为高锂储量碳负极研究材料的新方向。

总之，锂离子电池碳负极材料种类繁多，其嵌锂特性也不尽相同，因此碳负极材料的研究是目前锂离子电池研究中最活跃、最为活跃的领域之一。寻找性能优良的新型碳材料应综合考虑，与锂离子电池的发展趋势一致，使之更好地应用于锂离子电池中，以满足锂离子电池的商品化需要。

四 锂在石墨电极中的嵌入反应机理

一般认为，随着锂嵌入，石墨材料会形成嵌锂的石墨化合物 GIC（Graphite Intercalated Compound）。GIC 最重要、最有特征的性质是成阶现象（Stage），由嵌入层阶段性地排列在石墨层的母体中表现出来。GIC 可由成阶指数 S 来分类，

S 代表石墨层在嵌入层间的数目，第 S 阶段的 GIC 是由每 S 个石墨层中排列一个嵌入层而组成。GIC 的化合物表示式为 LiC_n ，第一阶段的 GIC 为 $n=6$ ，第二阶段为 $n=12$ 或者 18，第三阶段为 $n=27$ ，第四阶段为 $n=36$ 。其中第一阶段的 Li/GIC 是每一个石墨层排列一个嵌入层，即石墨结构中完全嵌入锂。然而，以上为完美石墨的情况，对于石墨化程度较低的碳材料而言则不一定观察得到上述的几个阶段。一般认为 n 的最大值为 6，此时每克的石墨材料可储存并放出 372mAh 的电容量。也就是一般认为石墨材料的最大值。n 大于 6 以后，锂将无法再进入石墨材料，如继续阴极充电，则会直接在石墨材料的表面以锂原子集合的形式沉积出来。

现在，关于锂在石墨电极中的嵌入反应过程有三种：“SEI 机理”、“二电子还原机理”和“单分子还原机理”^[7]。SEI 指在非水溶剂中，碱金属或锂碳化合物与有机电解液反应而形成覆盖在表面的薄层，在锂嵌入过程中产生相应的固态型电解质界面。“SEI 机理”认为：在锂/石墨电池的第一次充电时，锂离子电化学嵌入石墨材料中，同时也发生溶剂分子与嵌入的锂反应，产生 SEI 层，覆盖在石墨电极表面上。一旦 SEI 层厚到溶剂分子无法穿越，该不可逆反应将停止。而锂离子嵌入和脱出石墨材料为可逆过程，这主要是由 SEI 层的离子导通而有机分子不导通的特性所决定的。“SEI 机理”的要点在于：（1）嵌入的锂与非水电解液的不可逆反应只发生在第一次充电过程中。（2）只有当石墨电极表面全部覆盖了 SEI 层，溶剂的反应才不会再发生。（3）一旦形成 SEI 层后，Li/石墨电池可以可逆循环多次。而对 SEI 层的具体组成现在仍不很确定。

“单分子还原机理”是“二电子还原机理”的发展。后者认为锂嵌入石墨材料的过程主要是溶剂分子的分解与锂碳嵌入化合物即 GIC 形成的竞争。但是经实验研究发现，在 Li/石墨电池中，充电电压 $>0.2\text{V}$ 时，溶剂的分解反应为主要反应。当电压 $<0.2\text{V}$ 时，锂嵌入石墨材料的反应为主要反应。并且第一次充电时的总容量超过 372mAh/g，这是由于部分电荷参加了不可逆反应——溶剂分解而被消耗掉了。因此在“二电子还原机理”的基础上又进一步提出了“单分子还原机理”，认为溶剂的分解是由两种反应引起的：化学还原和电化学还原。其中化学还原与石墨材料基体钝化层的覆盖度、锂嵌入的程度、石墨材料的表面积有关。当石墨材料被钝化层完全覆盖并且足够厚时，不会发生化学反应。

石墨在第一次充放电过程中有 15%~20% 不可逆电容量的损失，一部分是由于最初的锂离子在石墨表面上与有机溶剂反应形成 SEI 薄膜，另一部分用于剥落石墨结构表面的溶剂分解。

五 本文的研究目的

石墨以其独特的优点，是目前锂离子电池的主要阳极材料，较平稳的工作电压和较高的可逆容量能满足应用要求，应是一种较好的锂离子电池碳负极材料。但众多的研究表明，对于石墨的嵌锂反应过程仍有很多不明确的问题，如各种方法测得的扩散系数相差很大，怎样减小石墨首次充放电不可逆容量损失和提高石墨的充放电循环性能等问题。有鉴于此，本文选择石墨为研究对象，针对石墨作为锂离子电池负极材料所遇到的问题，主要目的有以下几点：

1) 利用高有序热解石墨 (HOPG) 研究嵌锂反应的机理，通过热力学、动力学几方面结合，对锂在石墨中的嵌锂及脱锂机理作较全面的分析。针对在石墨中锂离子扩散系数的测定存在数据一致性较差的问题，用平板 HOPG 和多孔性 HOPG 电极作对照，引入一种测量活性比表面积的方法，通过用几种不同的方法对两种 HOPG 电极进行扩散系数的测定，并对测试结果进行了比较，以确定能正确测定锂在石墨中扩散系数的方法，并求得锂在粉末石墨中的扩散系数。

2) 针对人造石墨首次充放电电容量较低、充放电循环性能差的不足，利用在 H_2SO_4 溶液中电解处理的方法，使 SO_4^{2-} 嵌入石墨中。然后热处理除去，扩大石墨的层间距，提高其可逆电容量和充放电循环性能。

3) 针对石墨在第一次充电过程中较大的不可逆容量，对几种石墨进行改性处理。包括酸碱处理、球磨、加热气氛的研究。以期提高其首次的充放电效率和可逆电容量。

六 参考文献

[1] P.Schauffaut, *J.Prakt,Chem.*,21(1984)155

[2] W.R.Mckinnon and R.R.Haering, in "Modern Aspects of Electrochemistry", No.15, ed. by R.E.White et al., Plenum Press, New York, 1983, P235

[3] F.A.Levy ed., Reidel Publ., Dordrecht, "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure, Vol.6, Intercalated Layered Materials", Netherlands(1979)

- [4] K.Fredenhagen and G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 158(1926)249
- [5] F.R.Mcdonnel et al., *J.Chem.Soc.*,(1951)191
- [6] O.Glmser. et al., *Angew.Chem.*,64(1952)457
- [7] W.Ruderff, *Angew.Chem.*,71(1959)487
- [8] M.S.Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*,12(1978)41
- [9] M.S.Whittingham, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1974)328
- [10]M.S.Whittingham, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 124(1977)1387
- [11]B.C.H. Steel, in “ *Trends in Electrochemistry*”, ed. by J.O’M Bockris et al.,
Plenum Press, New York, 1977, P145
- [12]D.W.Murphy, et al., *Inorg. Chem.*,18(1979)2800
- [13]M.S.Whittingham and A.J.Jacobson(ed.), *Intercalation Chemistry, Academic Press, New York, 1982, P563*
- [14]M.B.Dines, *Science*, 188(1975)287
- [15]M.B.Dines, *Mater. Res. Bull.*,10(1975)287
- [16]P.G.Dickens and S.J.Hibble, *Solid State Ionics*.22(1986)69
- [17]M.S.Whittingham, *J. Electrochem.Soc.*,122(1975)713
- [18]G.Pistoia et al., *J. Electroanal.Chem.*,108(1980)169
- [19]G.Pistoia, *J.Power Sources*, 9(1983)307
- [20]K.M.Abraham et al., *J.Electrochem. Soc.*, 128(1981)2493
- [21]B.G.Silbernnigel, *Solid State Commun.*,17(1975)361
- [22]F.Levy, “*Intercalated Layered Materials*”, *Reidol Publication,1979*
- [23]M.S.Whittingham, *J.Electrochem.Soc.*,123(1976)315; 124(1977)1387
- [24]Y.Ouukiet et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20(1981)1583
- [25]P.G.Dickens et al., *J. Solid State Chem.*, 6(1973)370
- [26]D.W.Murphy et al., *Mater. Res. Bull.*,13(1979)1395
- [27]D.W.Murphy, in “*Fast Ion Transport in Solid*”, *Elsevier Amsterdam,1979, P147*
- [28]吴浩青, 李永舫, *电极过程动力学*, 高等教育出版社, P198
- [29]S.K.Mohapatra and S.Wagner, *J.Electrochem. Soc.*,125(1978)1603
- [30]Haoqing Wu et al., *I.S.E. 33rd meeting, Extended Abstracts, France,(1982)347*
- [31]R.S.Crandall et al., *Solid State Commu.*, 18(1976)1409

- [32] M.B.Armand, in "Materials for Advanced Batteries", ed. by D.W.Murphy, Plenum Press, New York, 1980, P145
- [33] Z.Tomcruck, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980)1881
- [34] Li Yongfang, Wu Haoqing, *Electrochim Acta*, 34(1989)157
- [35] G.Barral, J.P.Diard and C.Montella, *Electrochimica Acta.*, 29(1984)239
- [36] M.S.Whittingham, *J. Electrochem.Soc.*, 123(1976)315
- [37] N.Takami, A.Satoh, M.Hara, and T.Ohsaki, *J. Electrochem.Soc.*, 142(1995)371
- [38] J.M.Johnson, M.S.Whittingham and A.J.Jacobson, ed., in "Intercalation Chemistry", Academic press, London, 1982, P267
- [39] E.Gocke and R.Schoellhorn, *Inorg.Chem.*, 26(1980)1805
- [40] 邢雪坤, 史美伦, 杨清河, 吴浩青, *化学学报*, 40, (1982) 303
- [41] Hu Zhengdong and Wu Haoqing, *ISE 38th meeting, Extended Abstracts, Maastricht, The Netherlands, 1987, P805*
- [42] 余爱水, 博士论文, 复旦大学, 1993
- [43] G.Postoia et al., *J.Electroanal.Chem.*, 108(1980)169
- [44] 胡震东, 博士论文, 复旦大学, 1988
- [45] A.Le Mehaute et al., *Mater.Res.Bull.*, 12 (1977)1191
- [46] R.Schollhorn, *Comments Inorg.Chem.*, 2 (1983)271
- [47] M.Verbrugge and B.Koch, *J.Electrochem.Soc.*, 143(1996)600
- [48] A.Funabiki, M.Inaba, and Z.Ogumi, *J.Electrochem.Soc.*, 145(1998)172
- [49] S.R.Narayanan et al., *J.Electrochem.Soc.*, 140(1993)1854
- [50] M.Green, et al., *Thin Solid Films*, 38(1976)89
- [51] M.Green, *Thin Solid Films*, 50(1978)145
- [52] F.R.Van Buren, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 87(1978)389
- [53] F.R.Van Buren, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 88(1978)353
- [54] W.Wappner and R.A.Huggins, *J.Electrochem. Soc.*, 124(1977)1569
- [55] A.Honders et al., *Solid State Ionics*, 15(1985)265
- [56] C.Ho, et al., *J.Electrochem. Soc.*, 127(1980)343
- [57] 李国欣主编, *新型化学电源导论*, 复旦大学出版社, 1992

- [58]张胜利, 余仲宝, 韩周祥, *电池工业*, 4 (1) (1999) 26
- [59]A.H.Thompson, et al., *Solid State Ionics*,1(1980)47
- [60]F.D.Dalard et al., *Solid State Ionics*, 1(1980)17
- [61]E.Peled, *in Ref.1*, P43
- [62]H.Gottlieb and D.Aurbach, *Electrochimica Acta*,34(1989)141
- [63]D.Fauteux and R.Koksbang, *J.Appl. Electrochem.*,23(1993)1
- [64]M.Lazzri and B.Scrosati, *J.Electrochem.Soc.*,127(1980)773
- [65]张升水, 方世璧, *化学通报*, No,10, 1(1994)
- [66]T.Nagaura and K.Tazawa, *Prog.Batteries, Sol.Cells*, 9(1990)20
- [67]J.M.Tarascon and D.Guyomard, *Electrochimica Acta*,38(1993)1221
- [68]李敏昌, *工业材料*, 110 (1996) 74
- [69]P.Arora, R.E.White, M.Doyle, *J.Electrochem.Soc.*,145(1998)3647
- [70]M.N.Golovin, D.P.Wilkinson, S.Woo, et al., *J.Electrochem. Soc.*,139(1992)5
- [71]T.J.Richardson, P.N.Ross(Jr), *J.Electrochem. Soc.*,143(1996)3992
- [72]W.K.Behl, D.T.Chin, *J. Electrochem.Soc.*,135(1998)18
- [73]K.J.Hanson, C.W.Tobias, *J.Electrochem.Soc.*,134(1987)2204
- [74]F.C.Laman, M.A.Gee, *J.Electrochem.Soc.*,140(1993)L51
- [75]Dahn J.R., et al., *J.Electrochem.Soc.*, 138(1991)207
- [76]Guyomard D and Jarascon J.M., *J.Electrochem.Soc.*, 139(1992)937
- [77]吴升晖, 尤金跨, 林祖庚, *电源技术*, 1998 (1): 35-39
- [78]Tatsumi K, Lwashita N, Sakaebe H, et al., *J.Electrochem.Soc.*,142(1995)716
- [79]Tsutomu Ohzuku, Yasunobu Lwakoshi, Keijiro Sawai, *J. Electrochem.Soc.*,
140(1993)2490
- [80]Osaki T, Satob A, Hara M, et al. *In: Abstract of 34th battery Symposium,*
Japan,1993;79
- [81]Mabuchi A, Tokumitsu K, Fujimoto H, et al. *J.Electrochem.Soc.*,142(1995)1041
- [82]Rosamaria Fong, Ulrich Von Socken, Dahn J.R., *J .Electrochem.Soc.*,
137(1990)2009
- [83]Zheng Tao, Zhong Q, Dahn J.R. *J.Electrochem.Soc.*, 142(1995)L211
- [84]Xue J.S, Dahn J.R., *J.Electrochem.Soc.*, 142(1995)3668

-
- [85] Weydanz W J, Way B M, Van Buuren T., et al, *J.Electrochem.Soc.*, 141(1994)900
- [86] Wolson A.M, Dahn J.R., *J.Electrochem.Soc.*,142(1995)326
- [87] Tatsumi K, Zaghbi K, Sawada Y., *J Electrochem Soc.*,142(1995)1090
- [88] 唐致远等, 第九届全国电化学会议文集, 山东泰安, 1997: 155
-
-
-
-
-
-
-
-
-

第二章 实验

一 所用石墨材料

本工作所使用的石墨材料总结在表 2.1 中。所有材料在使用前烘干。

表 2.1 本文所使用的石墨材料

材料名称	形状, 产品名	编号
人造石墨粉	300 目 (国产)	1#
鳞片石墨	300 目 (国产)	2#
天然石墨	300 目 (国产)	3#
人造石墨块	块状 (国产)	4#
高有序热解石墨 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, 简称 HOPG)	ZYH (美国 Advanced Ceramics 公司)	

二 电极制备和电池组装

1 电极制备

分为 HOPG 平板电极和粉末电极的制备, 详见第三章、第四章。

2 三电极电解池的组装

粉末电极片用 Ni 丝为导出线作正极, 平板电极用较粗的铜丝为导出线, 辅助电极和参比电极均为压在 Ni 网上的锂片, 以 Ni 丝为导出线, 组装在玻璃三极管电解池中。组装好的电解池用橡皮塞塞紧, 并用石蜡密封。

3 扣式电池的组装

将上面制好的粉末电极作为正极, 高纯锂片 (北京有色金属研究院) 作为

负极，使用时在干燥箱内刮去表面层，使之呈光亮色泽。隔膜为聚乙烯微孔膜（Celgard 2400），电解液为 1:1EC/DMC 的 1mol/LiPF₆ 溶液（Merk 公司），组装成 2025 型扣式电池。使用前电池壳及电极片均在 120 °C 下干燥两小时，电池的组装是在干燥气氛的手套箱中进行，箱内放有多盘 P₂O₅ 以保持空气的干燥，相对湿度小于 2%。

三 电化学测试方法

1 恒电流充放电测试及库仑滴定

对粉末电极采用扣式电池，对平板电极采用三电极电解池，恒电流测试系统为 DC-5 电池测试仪（上海正方电子电器有限公司）和电池程控测试仪（武汉力兴电源有限公司）。对粉末电极充放电电流为 0.2mA/cm²，对平板电极充放电电流为 50μA/cm²，工作电压范围为 1.4-0V，所有充放电测试均在 20°C 进行。为使所得数据具有一般性，每一次实验一般平行进行至少 3 次。

库仑滴定方法与电池充放电基本相同，在恒电流下使一定电量通过正极物质（指碳电极），而逐步改变其中锂的嵌入浓度，并测试电池在平衡时的开路电位。电池平衡时的判断一般以在 4 小时内电极电位变化在 1mV（相对金属 Li，以下同）以内为准，一般需要 24 小时左右。锂的嵌入深度 x 定义为每摩尔 C₆ 中锂的浓度^[1]：

$$x = QM/FG \quad [2.1]$$

其中， Q 为通过碳电极的电量； F 为法拉第常数； M 为 C₆ 的摩尔质量； G 为碳电极的重量。用油浴控制温度，误差小于 0.2°C。所有实验除表明外，均在 30°C 下进行。

2 循环伏安测试

以下测试均采用玻璃三电极管电解池。循环伏安电位扫描范围为 2.0-0V（或 1.5-0V），采用不同的电位扫描速度。测试系统为 PARM273A 恒电位仪，通过微机由 PARM250/270 电化学软件控制。

3 交流阻抗测试

交流阻抗是在平衡态下测量电极阻抗的实部和虚部等参数，以此计算电极上发生电化学反应的各个参数。测试系统为 PARM273A 及 PAR5210 锁相放大器，通过微机由阻抗测试软件控制。测定参数是：电位微扰 5mV，测试频率为 1mHz-100KHz（或 10mHz-100KHz），每个阻抗值为三次测量的平均值。实验是在室温下进行的。

阻抗谱的解析使用 Boukamp 所写的 EQUIVCRT 电化学阻抗分析软件^[2]，这是一种建立在非线性最小二乘法基础上的拟合程序。拟合误差以方根差表示，本文一般在 10^{-4} 数量级。

4 电位阶跃测试

单阶跃电位法（即 PITT）是对研究电极施加一恒定电位阶跃。石墨粉末电极以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行阴极充电，对 HOPG 平板电极，充电电流为 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。充到一定电位后断开电路，待平衡电位 24 小时后，将电位向负方向阶跃 10mV。若阶跃后的电位处于嵌入扩散控制区，则可视恒电位时电极表面浓度恒定（即电极表面处于平衡态），测定流过石墨电极的电流随时间的变化。测试系统为 PARM273A 恒电位仪，通过微机由 M273 电化学软件控制。

四 结构及组成测试分析

1 热重（TG）和差热（DTA）分析

对 H_2SO_4 溶液中石墨阳极电解后的疏松块（6#）进行热重和差热分析。使用的仪器为 TGA7 型的 PEPKIN ELMER 热重分析仪和 DTA7 型的 PEPKIN ELMER 差热分析仪。在氮气气氛下加热，升温速度为 $10.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 X 射线衍射分析（XRD）

X 射线衍射分析使用日本 Rigaku 公司的 2077 型 12KW 转靶 X 射线衍射分析仪，Cu 靶，石墨单色仪，管压 40KV，管电流 100mA，连续扫描方式，扫数为 4 度/分钟。

3 扫描电镜（SEM）

采用日本 HIRACHIHO-IIb 型电子显微镜。用不同倍率观察样品表面形态及粒子大小等。

4 BET 比面积, 吸附 (脱附) 等温及孔径分布

使用 ASAP2010 型分析仪, 以 N_2 作吸附质。样品测前在 140°C 下真空处理 30 分钟。

5 红外光谱测试

红外光谱测定采用 Nicolet-360 型 FTIR 红外光谱仪。仪器分辨率为 4cm^{-1} 。测量时用分子筛保持仪器内部无 H_2O 汽。实验采用透射光谱的方法, 样品制备采用 KBr 压片。

6 拉曼光谱 (Raman Spectroscopy) 测试

采用法国 Dilor 公司生产的 LabRam-1B 型拉曼光谱仪, 管能量 6mW 。

五 参考文献

- [1] Ping Yu, B.N.Popov, J.A.Ritter and R.E.White. *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999):8
- [2] R.A.Boukamp, EQUIVCRT CIRCUIT Software

第三章 高有序热解石墨不同结晶界面嵌锂的电化学行为

一 研究现状与存在问题

石墨电极在可充锂电池中的使用,促进了对石墨结构和电化学行为关系的广泛研究^[1]。石墨的微结构、表面氧化物、吸附物会影响电极的电化学行为,这些结构的深入研究对提高石墨阳极的嵌锂行为是有用的。另一方面,石墨是一种具有各向异性结构的层状组分,有两种不同的特征表面:分别与c轴垂直和平行的基层面(0001)与边界层面^[2]。不同的石墨材料及不同的表面处理使石墨表面中基层位和边界层位的分布有很大不同。在以往大多数的研究中,作为锂离子电池阳极材料的石墨为粉末性的,总是被作为一个整体,得出的电化学行为是粉末的性质,而很少对这两个不同层面的行为进行研究。

不同层面的电化学行为这一难点问题可通过研究接近理想的高有序热解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite,简称HOPG)进行。HOPG是一种为高各向异性的石墨块,有定义很好的基层和边界层面,是高石墨化碳材料的典型。HOPG材料的物理性质如电导、热导、热张力在c轴和a轴方向上有很大的不同^[3]。拉曼光谱也与各向异性有关,1360-cm⁻¹/1582-cm⁻¹键强度比值与边界层的含量有关^[4,5]。对于一些基准氧化还原体系,其双层电容(C⁰)^[3,6,7-10]和非均相迁移率常数(K⁰)^[3,5,6,11,12]值也有不同,边界层面的C⁰和K⁰值要大于基层面值;运用高能激光脉冲照射,通过快速热扩张引起的热机械振动可显著提高HOPG的边界位含量^[3,4,6]。Fe(CN)₆^{3-/4-}的K⁰值与激光辐射下HOPG的C⁰值有关,表明这两个值都与激光产生的边界层面有关^[13]。Eklund等^[14]报导HSO₄⁻可通过HOPG表面的颗粒边界或缺陷进行在边界层面方向上的嵌入。

在许多电化学体系中HOPG的基层面是惰性的,边界层面则有很大的活性^[15]。Tran和Kinoshita等^[16,17]对HOPG的整个表面包括边界面进行了锂嵌入循环伏安和交流阻抗测试,总体上得出嵌锂反应主要发生在边界面上,但却没有进一步对基层面与边界层面分别的嵌锂性质进行研究。区别这两个面不同的嵌锂行为对了解整个石墨粉末表面的嵌锂机理是极其重要的。而且,在下一章中我们还会看到,粉末石墨电极活性面积的正确测定是十分重要的。

二 本章目的

在本工作中，将 HOPG 作为石墨材料的典型，利用 HOPG 的各向异性对两种不同层面的电化学嵌脱锂行为进行了仔细的研究。提出相应锂在平板石墨电极嵌入反应的动力学和扩散系数。

三 HOPG 平板电极的制备和实验

所用的石墨为可用作晶体单色器的 HOPG (ZYH 型, 美国 Advanced Ceramics 公司)。以基层面 (0001) 为基准, 切出立方块做电极, 用环氧树脂将其封入玻璃管中, 制成表面为基层面或边界层面的电极。充放电实验用的电极面积为 $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$, 立方块重 0.128 克。循环伏安、交流阻抗、电位阶跃实验所用的面积为 $0.2 \times 0.2 \text{ cm}^2$ 。对于基层面电极, 可利用胶纸粘贴后撕下的方法进行层层剥离, 露出新鲜表面。边界面电极的表面采用 0.1μ 氧化铝粉抛光。应该注意嵌锂反应与表面的清洁有很大的关系。由于石墨很软, 抛光时氧化铝粉易于嵌入表面, 用超声波清洗的方法也难以除尽。实验表明, 清洗后再用小刀小心刮去表面层对取得可重复的数据是很必要的。实验电解池为三电极管电解池, 参比和辅助电极均为锂片。

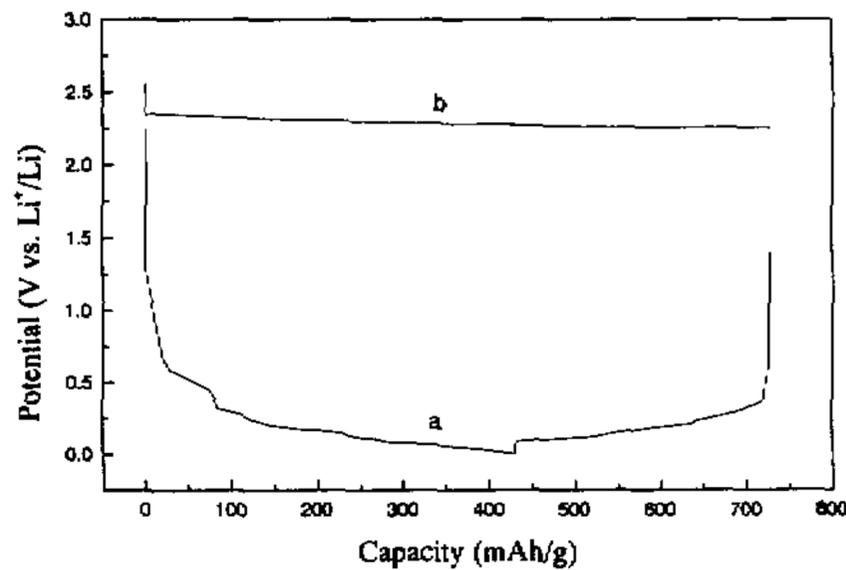
四 结果与讨论

(一) HOPG 电极基层面和边界面的电化学特性差别

1 恒流充放电

HOPG 基层面与边界层面的首次充放电测试结果由图 3.1 (a、b) 所示。(充电过程相对于锂离子在石墨中的嵌入反应, 以下相同)。比较曲线 a、b 可看出边界层面有充放电性能, 而基层面在相等的时间范围内, 电压几乎没有发生变化, 仍在 2.5V 左右, 表明锂离子根本不能嵌入, 即没有充放电性能。HOPG 边界面的首次充放电效率为 70% 左右, 其中在 0.8V 电压附近出现的平台为形成钝化膜的过程。作 $dQ/dV-V$ (Q 为充放电容量) 关系曲线 (如图 3.2 所示), 可看出, 充电过程中, 在 270mV、170mV、60mV (20°C) 处有三个电位平台。这在一般石墨粉末电极中也经常出现^[15]。这些平台分别对应于锂化石墨嵌入组分在液相 stage1 和 stage4, stage2L 和 stage2, stage2 和 stage1 之间的相变, 其中

液相 stage1 为锂任意嵌入基质的相，stage2L 为 stage2 的液化分布，只是没有有序化。与一般粉末电极的充放电曲线相比，HOPG 边界层面在液相 stage1 到 stage4 之间相变的容量较大，其他两个相变的容量较小。



3.1 HOPG 边界层面 (a) 和基层面 (b) 电极的首次充放电曲线。I=50 μ A，电极面积 A=0.16 cm^2

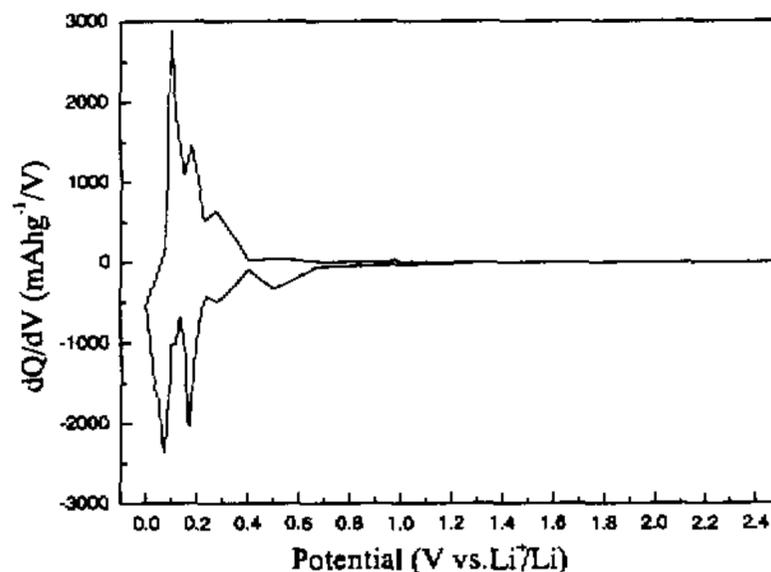


图 3.2 HOPG 边界层面电极第一次充放电过程的 dQ/dV-V 曲线

为了进一步证实基层面不能发生锂离子嵌入过程，将边界面与基层面电极分别充电到 0.05V，恒电位 24 小时，然后断开电路，记录电压随时间的变化。结果如图 3.3、3.4 所示，与边界面电极电压几乎不变的情况相比，基层面电极断开电路电位即升到了 1.8V，然后缓慢升到 2.2V 左右。进一步说明基层面电

极对锂离子嵌入过程是惰性的。

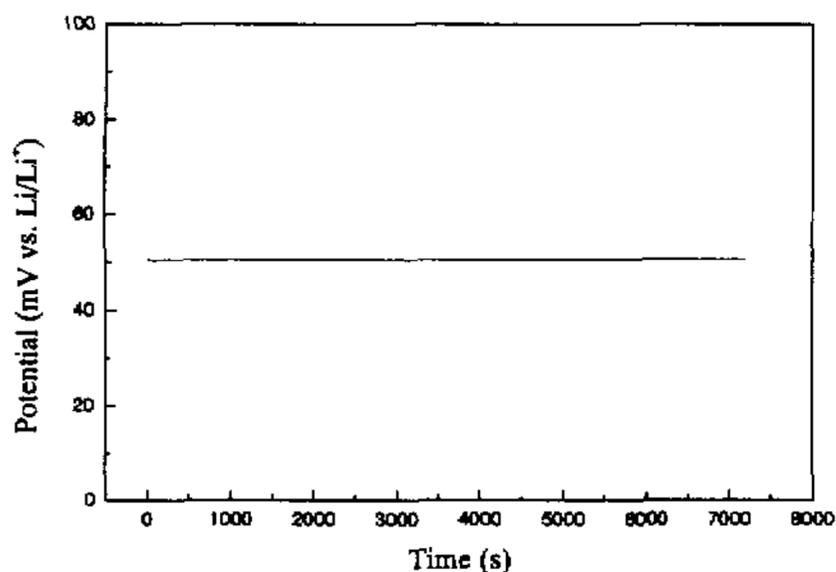


图 3.3 HOPG 边界面电极充电到 0.05V，恒电位后开路电压与时间的关系

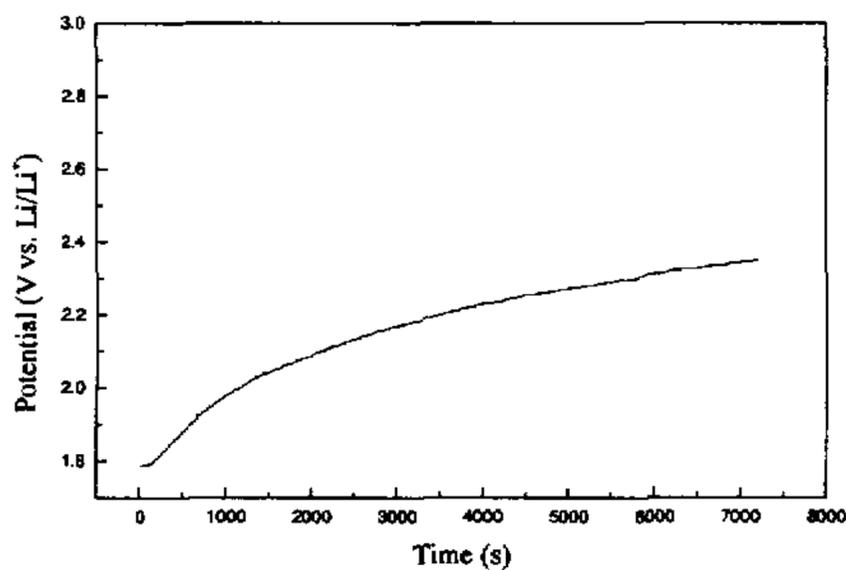


图 3.4 HOPG 基层面电极充电到 0.05V，恒电位后开路电压与时间的关系

2 循环伏安

HOPG 边界层面电极与基层面电极两次循环伏安测试的结果如图 3.5(a、b) 所示。由图可知基层面与边界层显示完全不同的电化学行为。与边界层面相比，基层面的电流值小了一个数量级，且只有阴极电流没有阳极电流，这表明在基层面/电解液界面没有发生有效的电化学锂嵌入过程。而对边界层面电极，既有阴极（锂嵌入）电流也有阳极（锂脱出）电流。第一次循环过程中在 0.5V 左右有

一不可逆的阴极还原峰，对应于电解液发生分解生成钝化膜的过程。不可逆峰在第二次循环中则消失，表明钝化膜已趋于稳定。0.3V 左右的阳极氧化峰对应于锂离子从石墨中的脱出过程。在基层面电极两次循环中均出现的阴极电流可能为溶剂发生还原分解的不可逆反应。

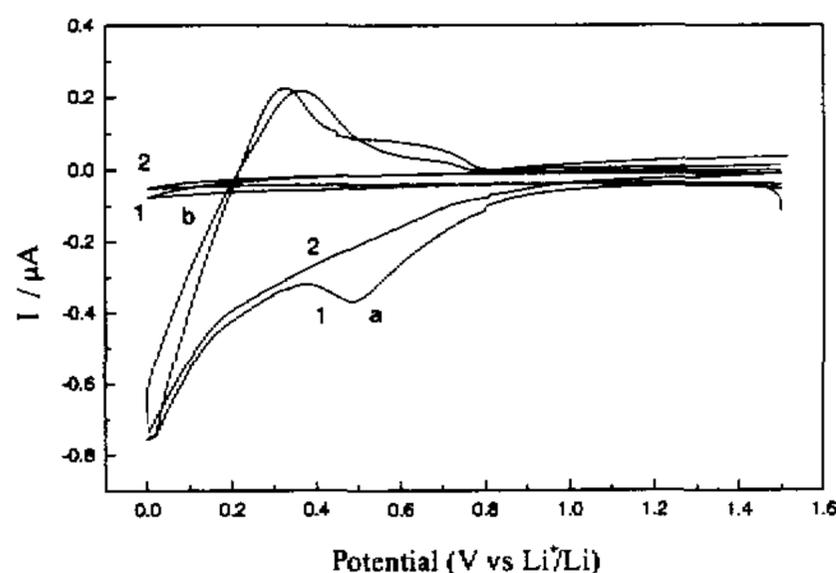


图 3.5 HOPG 边界层面 (a) 和基层面 (b) 电极循环伏安曲线。1-第一次，2-第二次，扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$ ，电极面积 $A=0.04\text{cm}^2$

3 交流阻抗

以 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 分别对高有序石墨边界层面电极和基层面电极进行阴极充电，当充电到一定电位后稳定 24 小时，然后测量电极在不同电极电位下的交流阻抗。图 3.6、3.7 为 HOPG 边界面电极和基层面电极第一次充电过程中不同电位下交流阻抗的测试结果。两个电极的阻抗图谱完全不同，在基层面电极中只有一个半圆，边界面电极中则出现了两个半圆的情况。与边界面相比，基层面上发生反应的电阻要大一到两个数量级。可能基层面 SEI 膜的化学组分和形态与边界面的完全不同，致使基层面上不能发生锂离子的嵌入反应。

4 电位阶跃

对电极进行阴极充电，充到一定电位后断开电路，待平衡电位 24 小时后进行电位阶跃的测试。实验时电位向负方向阶跃 10mV。实验表明若电位阶跃值更大时，电流时间曲线的形状变化不大，可以认为已达到极限扩散状态。图

3.8、3.9 分别为 HOPG 边界面及基层面电极在第一次充电过程中不同电位下电位阶跃的测试结果。随着电位的降低，电流有下降的趋势。与边界面相比，基层面的电流要小一个数量级，且电流衰减慢。电流衰减快，表明电极反应可逆。

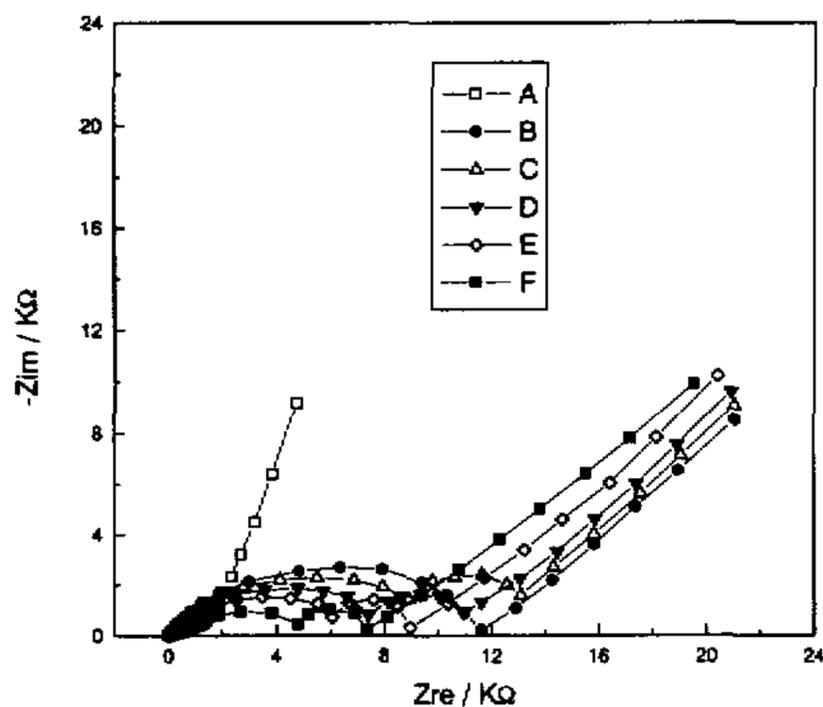


图 3.6 第一次充电过程中在不同电极电位测得的 HOPG 边界面电极的交流阻抗图， A 2.1V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V，
f=100KHz-1mHz, $\Delta E=5mV$

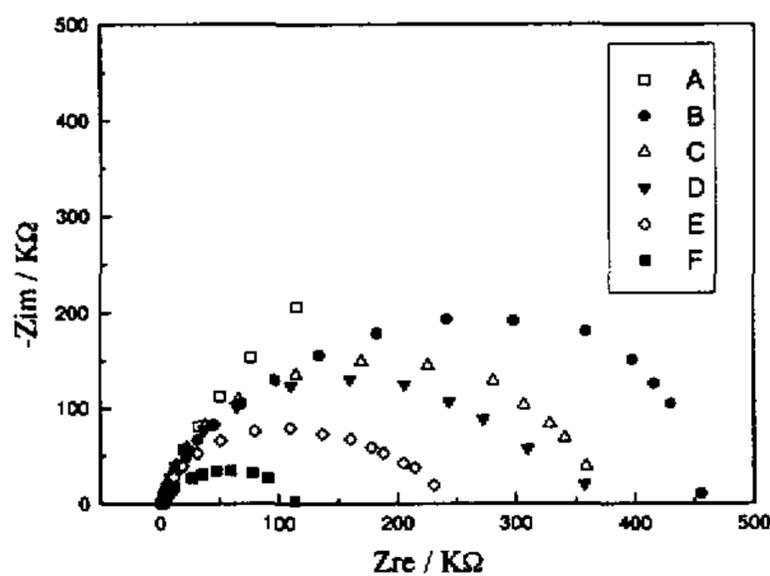


图 3.7 第一次充电过程中在不同电极电位测得的 HOPG 基层面电极的交流阻抗图， A 2.5V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V
f=100KHz-1mHz, $\Delta E=5mV$

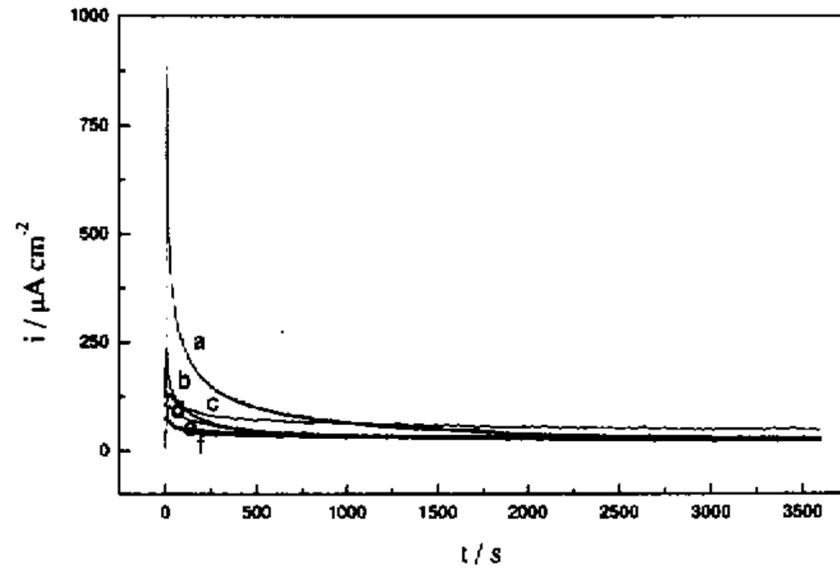


图 3.8 第一次充电过程中在不同电位下 HOPG 边界面电极阶跃 10mV 时的电流变化, a 2.1V b 0.8V c 0.6V d 0.4V e 0.2V f 0.05V, $A=0.04\text{cm}^2$

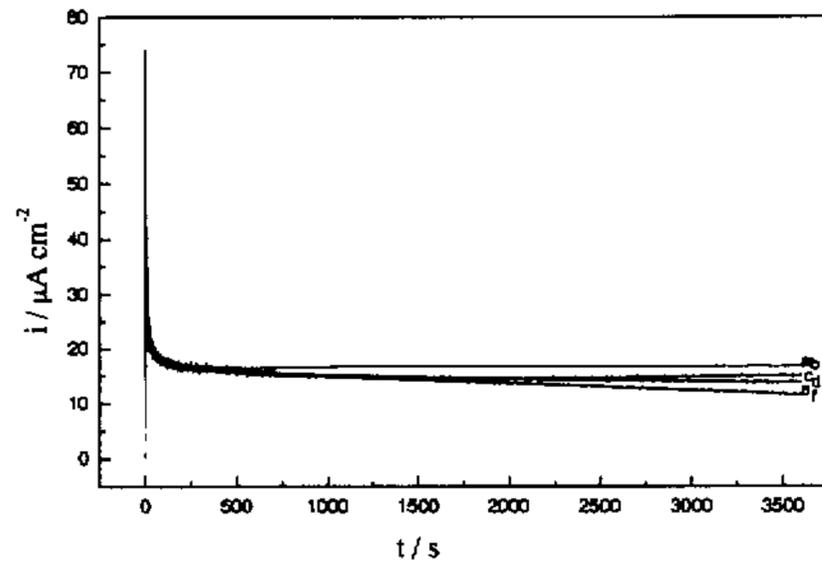


图 3.9 第一次充电过程中在不同电位下 HOPG 基层面电极阶跃 10mV 时的电流变化, a 2.5V b 0.8V c 0.6V d 0.4V e 0.2V f 0.05V, $A=0.04\text{cm}^2$

(二) 锂在 HOPG 电极中嵌入反应的热力学和动力学研究

1 生成锂碳化合物的开路电极电位

高有序热解石墨边界面电极的首次充电过程包括生成固体电解质界面层和嵌锂电极反应两部分。当电极充到一定电量达到某一电极电位后断开电路, 24 小时后可测定相应的开路电极电位。图 3.10 为平板边界面电极充到一定电量后

的工作电位值（曲线 A）和相应的开路电极电位稳定值（曲线 B）。充电电量用 Li_yC_6 中的 y 值表示，到电极电位接近零时充电终止。开路电位反映了电极的热力学性能。从图可知 y 在 0-0.1 区间时电极电位下降很快，这时耗去的电量用于溶液分解和生成固体电解质界面层^[16]。在 $y=0.1-0.4$ 区间电极电位下降率减小，相应于成膜过程与嵌入反应共存阶段。当 $y>0.4$ 后开路电极电位随充电量的变化缓慢，且出现一些平段。相应于生成不同中间阶段的化合物^[15]。在 $y=1.2$ 时开路电位到达 0V，说明电极已全部生成 LiC_6 ，并开始析出金属锂。由上述分析可知锂离子在 HOPG 平板边界面电极中的嵌入反应起始于 $y=0.2$ 左右。对比通常用的 Li_xC_6 表示方法，近似地讲， $y=0.2$ 时相当于 $x=0$ 。

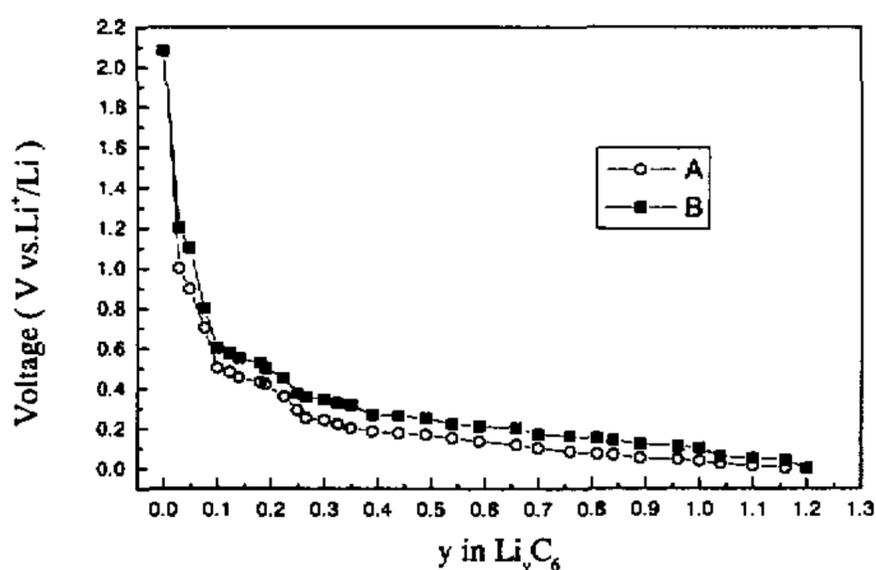


图 3.10 不同充电量 y 值时 HOPG 边界面电极的工作电位 (A) 与开路电极电位稳定值 (B)

2 SEI 膜性质和不同嵌锂深度时的嵌入反应动力学参数

2.1 石墨电极表面发生的物理化学过程

在石墨电极的第一次充电过程中，电位 0.8V 左右电解液会在电极表面还原生成一层钝化膜。该钝化膜的成分随电解液组成而变化，一般认为它含有有机羧酸锂及其聚合物、无机盐如卤化锂、氟化锂、碳酸锂等。钝化膜是电子绝缘体，它的形成阻碍了电解液的进一步分解，却提供了锂离子进入和脱出嵌基的通道，使电极能可逆的工作。整个电极界面的过程可以表示在图 3.11 中。

从图 3.11 中可以看出，在第一次充电过程中整个石墨电极的物理化学过程可以描述为：电解液在石墨表面还原分解形成钝化膜，同时还原分解产生的气体在一定程度上又会破坏钝化膜；溶液中溶剂化的锂离子扩散到达多孔膜与溶液界面，并进入多孔膜，通过钝化膜的通道迁移至碳电极表面；在碳电极与多孔膜界面，离子首先去溶剂化，并进行电荷转移；随后锂从表面扩散至碳颗粒内部。

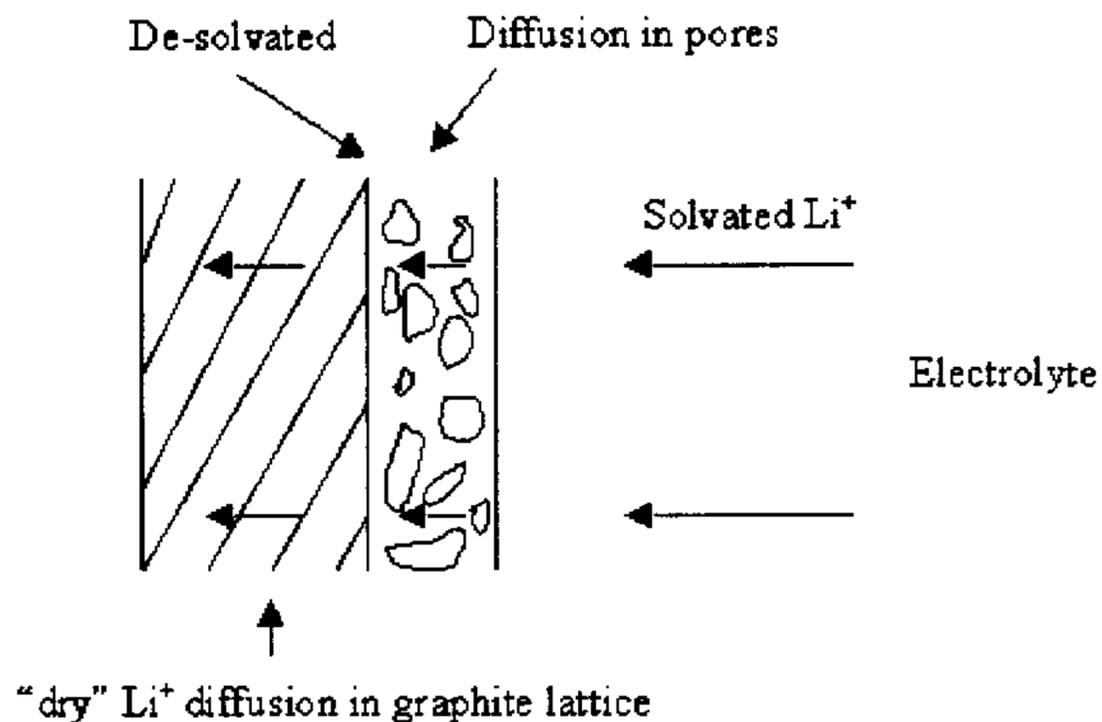


图 3.11 石墨电极的界面过程

2.2 由拉曼光谱测试的 SEI 组分

对 HOPG 边界面电极在未充电状态 ($E=3.6V$) 及第一次充电过程中电位 $E=0.6V$ 下分别作了 Raman 光谱测试，结果如图 3.12、3.13 所示。图 3.12 中， 1581cm^{-1} 波数处的峰为石墨的特征峰，其它峰分别为电解液 EC-DMC 的特征峰。在充电 $0.6V$ 状态下的图谱中 (图 3.13)，在 1325cm^{-1} 处多出了一个峰，经分析，发现为 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 的特征峰，对照文献可知^[6]，这是溶剂 EC 在电极表面的还原分解产物。同时， 1581cm^{-1} 处石墨的特征峰变高，这是电极表面变粗糙的缘故。可从电极表面的变化明显观察到。对不同电位下的 Raman 光谱测试需

要进一步的研究。

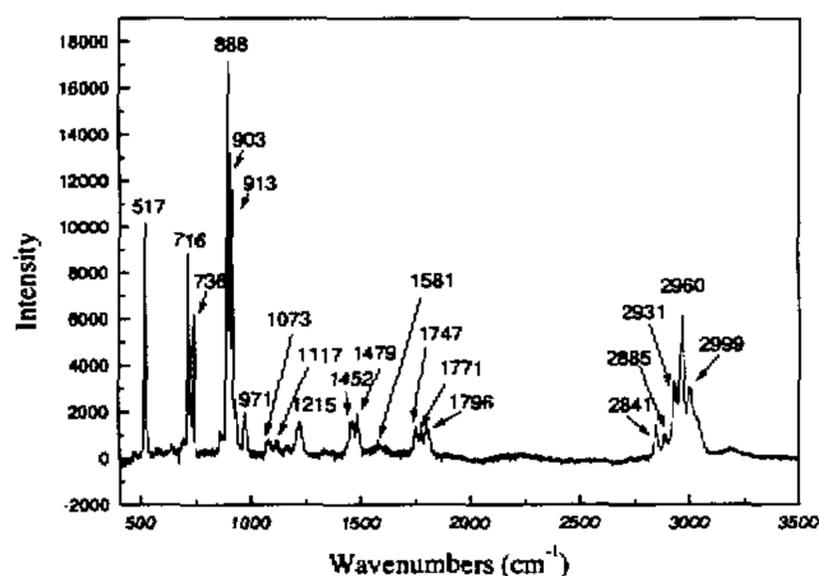


图 3.12 HOPG 边界面电极未充电之前的拉曼光谱

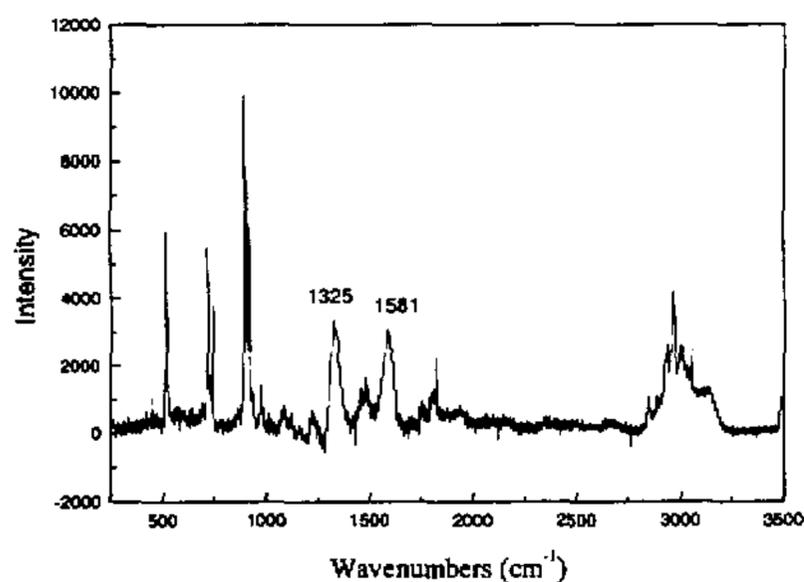


图 3.13 HOPG 边界面电极在第一次充电过程中电位 0.6V 时的拉曼光谱

2.3 石墨电极表面发生物理化学过程的等效电路

石墨电极表面发生物理化学整个过程的等效电路可以表示为图 3.14。其中 R_{el} 、 R_f 、 C_f 、 R_{ct} 、 C_{dl} 及 Z_w 分别表示电解液及电极接触电阻、石墨电极表面钝化膜的膜电阻、膜电容、嵌入反应电荷传递极化电阻、双电层电容及扩散阻抗。这一等效电路所表示的物理意义为：

- 1) 固体扩散过程远远慢于液相及多孔膜中的离子扩散。溶剂化的锂离子

在电解液中的扩散阻抗可以忽略。这在通常情况下是合理的，因为离子在固相中的扩散系数一般小于 $10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ ，而有机物液相中离子的扩散系数一般在 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ 左右^[18-22]。

2) 整个石墨电极表面钝化膜的阻抗行为被简化，不考虑由于膜的存在而引起的对电荷迁移及扩散过程的影响。一般认为碳电极表面膜的结构应该和金属锂电极表面膜差不多。Thevenin 等^[23-24]曾给出了锂表面钝化膜结构的几种可能模型及相应的等效电路。

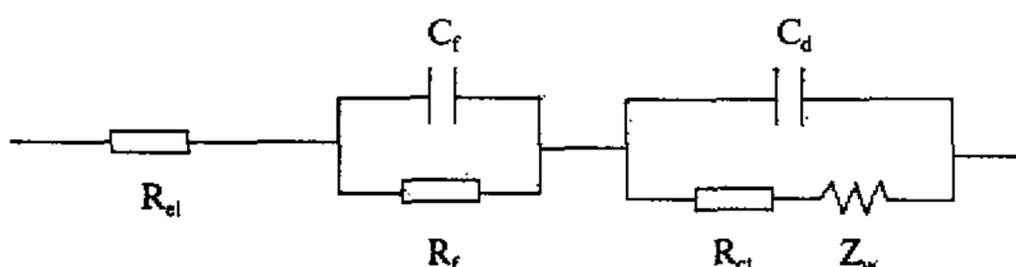


图 3.14 有钝化膜覆盖的碳电极界面的等效电路

2.4 HOPG 边界面电极及基层面电极的电化学反应阻抗分析

图 3.6、3.15-3.17 分别为边界面电极第一、二次充放过程中不同电位下的交流阻抗复平面图。图 3.6 中曲线 A 相应电极电位为 2.1V, $y=0$, 即未充电时的情况。该曲线反映了溶液中溶解氧的电极反应特性。曲线 B 相应的电位为 0.8V, 处于生成固体电解质界面层的初始阶段, 图上有半圆, 该半圆反映了成膜过程的动力学特性。曲线 C 相应于 0.6V, 它有两个半圆, 说明成膜过程和嵌入反应同时进行。曲线 D-F 处于以嵌入反应为主的区间。高频段的半圆反映了膜的性质变化, 低频段的半圆则是由嵌入反应和双电层的参数决定的。在更低的频率区间, 曲线 B-F 均呈现平行的直线, 其与横坐标的夹角为 45° 。说明此时是扩散控制的电极反应。电极可等效看作为两个并联回路, 即膜电容/膜电阻并联组和双电层电容/法拉第阻抗并联组的串联线路^[17]。

图谱中的半圆可以看成由石墨表面钝化膜和石墨/钝化膜界面的电荷转移两个过程时间常数的叠加, 可以用等效电路 $R_{ei}(R_f C_f)(R_{ct} C_d)$ 来拟合。两次充放过程中不同电位下等效电路的电化学参数数值列于表 3.1-3.4 中。在第一次充电过

程中高频处的半圆反映覆盖于电极上的表面钝化层性质，此半圆的直径反映锂离子通过层迁移的电阻，约为 $200-500 \Omega \text{ cm}^2$ ，由此半圆计算的电容为 10^{-4} F/cm^2 的数量级。一般来说由于表面膜的多孔性，嵌入的锂可以与电解液反应使表面膜增厚，同时表面膜在大量电解液中的溶解会使它变薄，因此在第一次充放电过程中高频处的半圆随电极电位在变化。随电位的下降 R_f 值逐渐下降，可能是由于 SEI 膜中 Li^+ 浓度的增加。 R_{ct} 也逐渐下降，这与图 3.10 中表现的低电位区极化减小是一致的。

在第二次充放电循环中，表面层基本上稳定下来，随电极电位变化不大，这是锂-碳嵌入反应高稳定性和可逆性的主要原因。低频区部分与电极的氧化还原行为有关。与覆盖电极的表面层阻抗相比，反应电极氧化还原行为的阻抗部分与所在的电位有关。在不同循环下测试的图谱有较大的变化，大部分表现在低频处。第一次与第二次循环中阻抗图谱的差异在于第一次循环时表面膜被形成，但仍随电位在变化，在第二次循环中表面层被完全发展并趋向稳定。因此，一般来说在第二次循环时石墨电极为稳定的。在第二次循环时低频处半圆小于第一次循环时的结果，表明第一次嵌入循环过程中发生在电极表面的变化（表面层的形成及稳定等）减少了电荷迁移电阻，锂离子嵌入反应也越来越容易。在第二次的循环过程中，膜电阻的值为 $300 \Omega \text{ cm}^2$ 左右，相关电容的数量级为 $10^{-3} - 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ ；电荷转移电阻的值为 $100-200 \Omega \text{ cm}^2$ ，且与电极电位有关，电容的数量级为 $10^{-2} - 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ 。因为双电层的厚度远小于膜厚度，进一步证实了高频区半圆为膜半圆，低频区半圆为电化学反应半圆。

在对 HOPG 边界面电极锂嵌入过程中电荷转移过程的 R_{ct} 及 C_{dl} 值的变化情况讨论中发现，嵌入过程的电荷转移电阻 R_{ct} 在下降，表明嵌入过程越来越易。与覆盖电极的表面层阻抗相比，反应电极氧化还原行为的阻抗部分与所在的电位有关。 C_{dl} 值总体下降，但在 0.2 V 时有一个较高的数值。 C_{dl} 远远大于 C_f 。

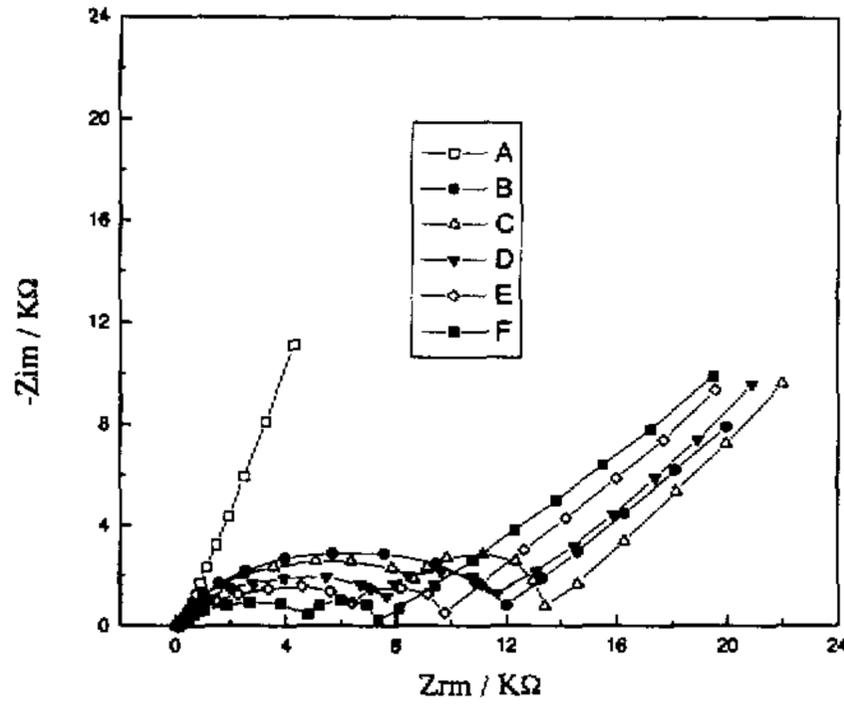


图 3.15 第一次放电过程中在不同电极电位测得的 HOPG 边界面电极的交流阻抗图, A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-1\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

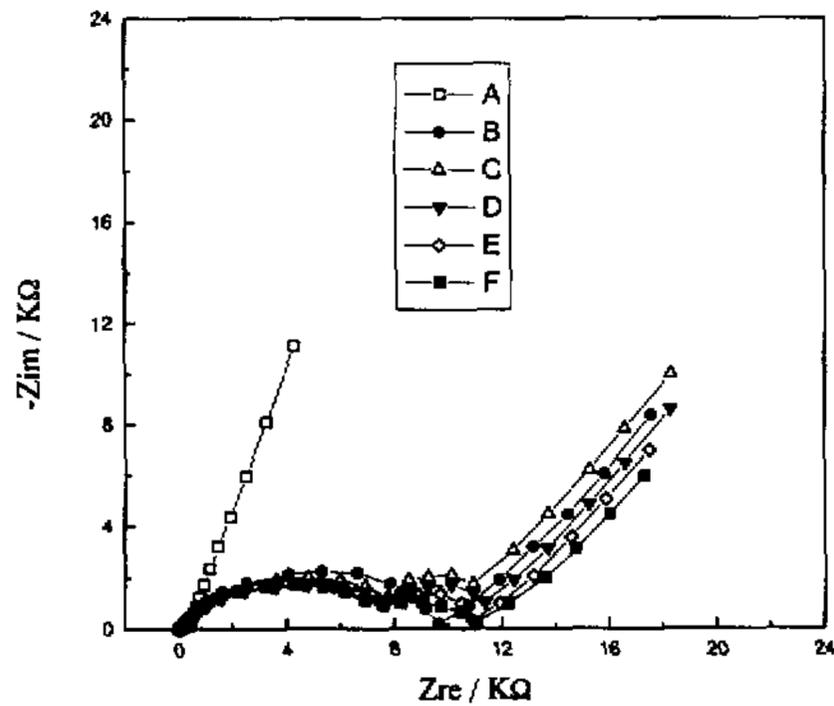
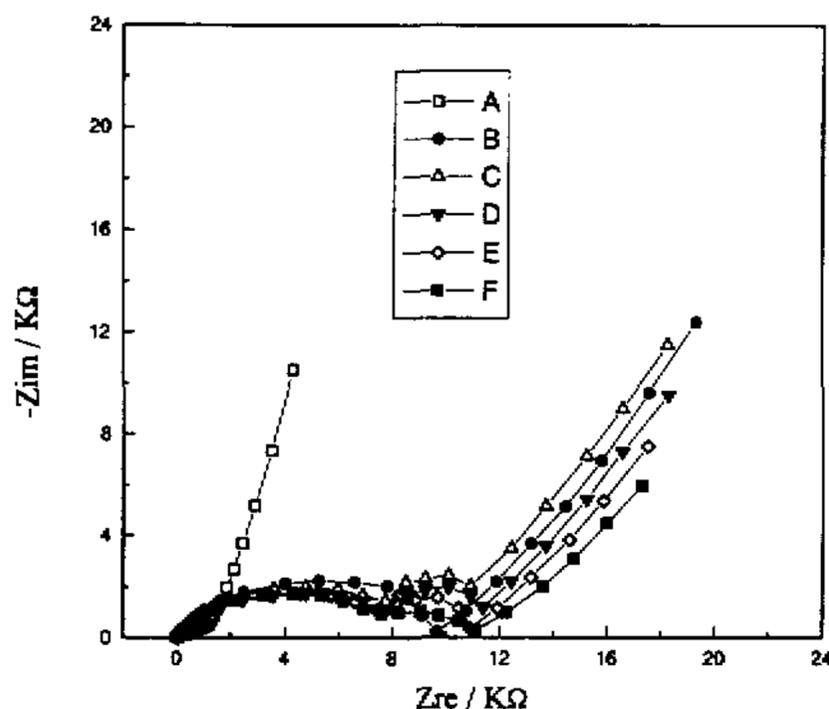


图 3.16 第二次充电过程中在不同电极电位测得的 HOPG 边界面电极的交流阻抗图, A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-1\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$



3.17 第二次放电过程中在不同电极电位测得的 HOPG 界面电极的交流阻抗图, A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-1\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 3.1 HOPG 界面电极第一次充电过程不同电位下交流阻抗测试电化学参数, $A=0.04\text{cm}^2$

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{cl}(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	24.3	474	840	----	----
0.6	25.2	330	483	224	11.3×10^{-4}
0.4	24.1	300	335	142	10.5×10^{-4}
0.2	30.6	241	418	116	52.6×10^{-4}
0.05	28.6	201	199	102	86.6×10^{-4}

表 3.2 HOPG 边界面电极第一次放电过程不同电位下交流阻抗测试电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	87.1	457	875	----	----
0.6	77.1	344	462	232	10.9×10^{-4}
0.4	78.0	303	332	161	9.9×10^{-4}
0.2	77.3	253	398	134	45.6×10^{-4}
0.05	28.6	201	199	102	86.6×10^{-4}

表 3.3 HOPG 边界面电极第二次充电过程不同电位下交流阻抗测试电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	20.2	383	1044	----	----
0.6	21.9	327	771	152	502.2×10^{-4}
0.4	22.3	326	488	126	156.0×10^{-4}
0.2	21.0	322	495	104	189.0×10^{-4}
0.05	19.6	320	314	94	106.9×10^{-4}

表 3.4 HOPG 边界面电极第二次放电过程不同电位下交流阻抗测试电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$C_f(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl}(\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	20.5	391	1022	----	----
0.6	22.4	342	739	162	471.2×10^{-4}
0.4	21.0	331	481	132	148.9×10^{-4}
0.2	21.1	324	491	110	178.7×10^{-4}
0.05	19.6	320	314	94	106.9×10^{-4}

表 3.5 HOPG 基层面电极第一次充电过程不同电位下交流阻抗测试电化学参数, $A=0.04\text{cm}^2$

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(K\Omega\text{cm}^2)$	$C_f(\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	32.2	18.2	55.2×10^{-3}
0.6	31.6	14.4	69.8×10^{-3}
0.4	30.8	13.0	122.9×10^{-3}
0.2	32.1	9.1	69.6×10^{-3}
0.05	31.1	4.5	884.9×10^{-3}

对于基层面来说, 只测试了第一次充电过程中不同电位下的交流阻抗图谱, 如图 3.7 所示。结果显示只有一个半圆, 电化学参数列于表 3.5 中。与边界层面的测试结果相比, R_f 高出一到两个数量级。发生的反应为电解液发生分解的过程, 而对锂离子嵌入过程是惰性的。

2.5 锂在 HOPG 边界面电极中嵌入脱出过程的交换电流密度 i_0

在交流电压信号振幅小于 10 毫伏时, Butler-Volmer 方程可以线性化, 其交换电流密度 i_0 [25]:

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad [3.1]$$

则由 R_{ct} 值可计算出 HOPG 边界面电极第一、二次充放电过程中不同电位下的交换电流密度 i_0 , 分别由图 3.18、3.19 所示。由图可看出, 随电极电位的下降 (嵌锂量增大), 交换电流密度 i_0 变大, 且充电过程的值大于放电过程的, 第二次过程的值大于第一次的, 这与前面分析的锂离子嵌入反应越来越容易是相符合的。

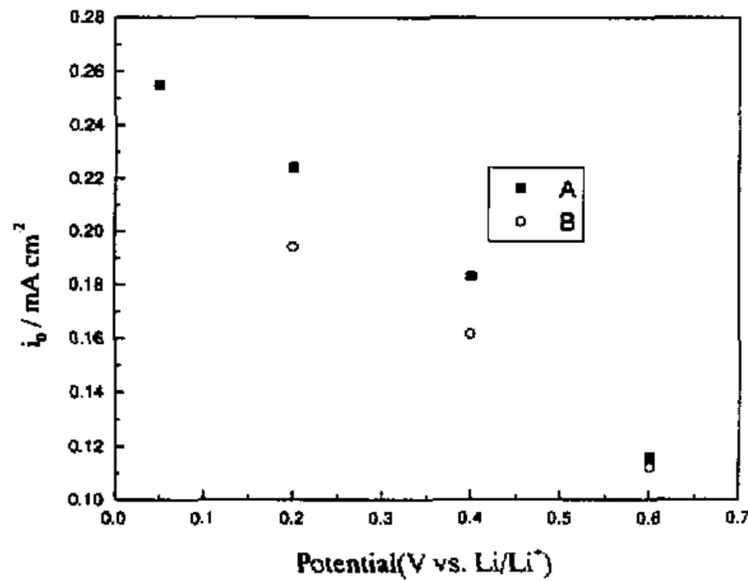


图 3.18 HOPG 边界电极第一次充 (A) 放 (B) 电过程中不同电位下的交换电流密度 i_0

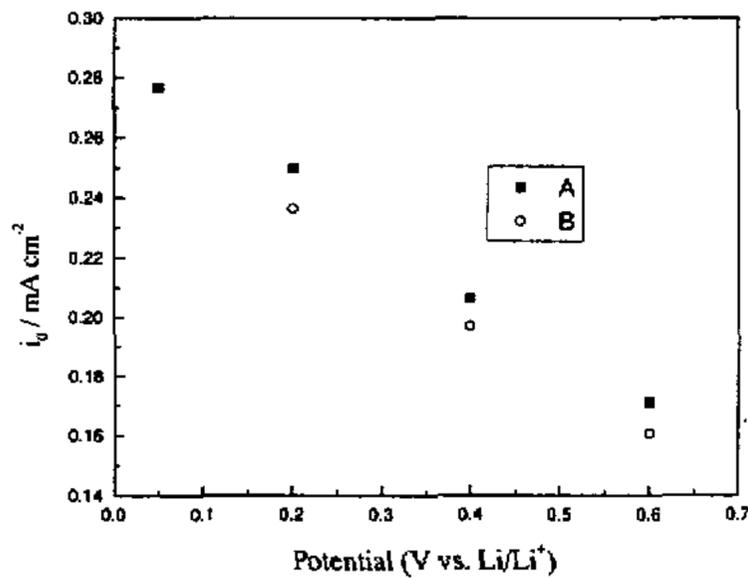


图 3.19 HOPG 边界电极第二次充 (A) 放 (B) 电过程中不同电位下的交换电流密度 i_0

2.6 锂在 HOPG 边界电极中的扩散系数值

在电化学嵌锂反应中，速度控制步骤是嵌质在嵌基中的扩散，因而嵌入电极动力学主要表现为扩散问题，最重要的动力学参数就是嵌质在嵌基中的扩散系数。

文献中所采用的方法主要包括：微电流阶跃法、阶跃电位法、GITT 法等。本文用交流阻抗法与电位阶跃法来测定和计算锂在石墨中的扩散系数。

2.6.1 交流阻抗方法

交流阻抗法是在平衡状态下，对电极施加一小幅度的交流电信号（通常为交流电压信号，且振幅小于 10mV），测量其响应信号（电流或电压）的振幅和相，依此计算出电极的复阻抗。由于电极上交替地出现阳极过程和阴极过程，若阳极反应和阴极反应正好相反，则即使测量信号长时间作用于电解池，也不会导致极化现象的积累发展。对时间常数存在一定差别的电化学过程在阻抗复平面上都能得到反映。

理想平板电极扩散过程在阻抗复平面图上表现为与实轴夹角为 45 度的直线。这是测量嵌质在嵌基中扩散系数理想的方法。

在 Nyquist 图的低频部分，直线对应于体系的扩散过程，这一过程被归结为固相中离子的扩散。Ho 和 Huggins^[26]首先将交流阻抗应用于薄膜电极中粒子的嵌入反应，通过求解扩散方程和一定的初始和边界条件，得到了两种极限情况下的扩散阻抗表达式：

1) 当 $\omega \gg 2D/L^2$ 时（L 为薄膜电极厚度）

$$Z_{im} = -\sigma\omega^{-1/2} \quad [3.2]$$

其中，

$$\sigma = \frac{V_m}{nFA\sqrt{2D}} \left| \frac{dE_{oc}}{dx} \right| \quad [3.3]$$

式中 Z_{im} 为复数阻抗的虚部， ω 为角频率， $n=1$ ， A 为电极的反应面积， E_{oc} 为开路电极电位。 $|dE_{oc}/dx|$ 为在不同嵌锂量 x 时开路电极电位的斜率， V_m 为锂在 Li_xC_6 中的摩尔体积：

$$V_m = \frac{M/d}{x/6} \quad [3.4]$$

式中 $M=12$ 为碳的原子量， $d=2.0g/cm^3$ ，为石墨的密度， $x/6$ 是 Li_xC_6 中的锂碳比。可按[3.2]式由阻抗的实部或虚部对 $\omega^{-1/2}$ 作图，由直线的斜率计算 σ 值，并从[3.3]式计算扩散系数。

2) 当 $\omega \ll 2D/L^2$ 时

$$Z_R = (V_m/3nFAD) |dE/dx| = R_L \quad [3.5]$$

在这种情况下, 由极限低频下的阻抗实部值可以求得扩散系数。

也有文献中用以下表达式求扩散系数 D_i [27]:

$$D_i = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C_i^2 \sigma^2} \quad [3.6]$$

式中, σ : Warburg 阻抗指前因子; C_i : 单位体积碳中嵌入锂的摩尔数 (mol/cm^3); R : 气体常数; A 为电极的活性表面积; 对于石墨电极中锂离子嵌入反应, $n=1$; C_i 为不同程度嵌锂碳合物中锂的浓度 [28]:

$$C_i = \frac{x/6}{M} \times d \quad [3.7]$$

由阻抗的实部或虚部对 $\omega^{-1/2}$ 作图求得 Warburg 阻抗指前因子, 进而可得扩散系数。

图 3.6 为 HOPG 边界面电极第一次充电过程中不同电位下的交流阻抗图谱。电位为 0.8V 时在电极上发生的反应是生成固体电解质界面层的反应, 而电位等于 0.6V 和 0.4V 时在电极上主要发生的为成膜反应, 相应的 dE_{oc}/dx 值并不完全反映嵌入反应的特性。电位等于 0.2V 和 0.05V 时, 其 dE_{oc}/dx 为嵌入反应引起的开路电位的变化, 由此可求锂在嵌锂化合物中的扩散系数。对于 HOPG 边界面电极, 由图 3.10 可知, 0.2V 时 $y = 0.66$, 相应的 x 为 0.46, 0.05V 时 $y = 1.1$, 相应的 x 为 0.9。在 0.2V 和 0.05V 电位时的 $-Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 线性关系显示在图 3.20 中, 从直线的斜率和 [3.2]、[3.3]、[3.4] 式可求出扩散系数 D_i 。表 3.6 列出了在不同电位测得的扩散系数 D_i 值。随着嵌锂化合物的锂含量增加, D 值逐渐下降, 由 $3.87 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 下降到 $1.14 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 这是由于石墨层间锂原子数量的增加阻碍了锂的扩散。

据 [3.6]、[3.7] 式也可求出锂在 HOPG 边界层面平板电极中的扩散系数, 结果如表 3.6 所示。与由 [3.2]、[3.3]、[3.4] 式得到的结果相比, 两种方法得到的数值相差很大。

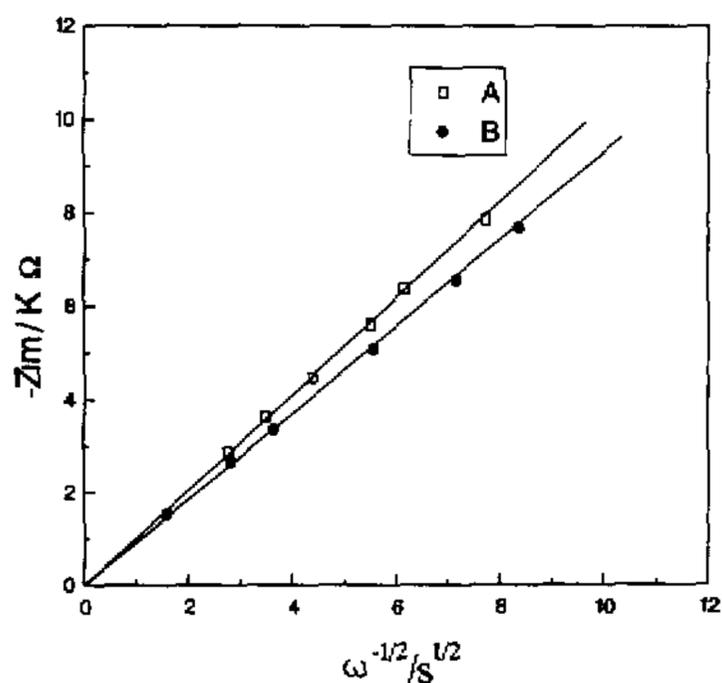


图 3.20 HOPG 边界面电极在 0.2V(A)和 0.05V(B)电位时的 $-Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 直线

表 3.6 第一次充电过程中在不同电极电位平板 HOPG 边界面电极中锂的扩散系数 D_i 值 (cm^2s^{-1})

方法 \ 电位		0.20V	0.05V
		$10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^{-12} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
HOPG 边界面电极	交流阻抗*	3.87	1.14
	交流阻抗**	0.0128	0.0424
	电位阶跃	5.89	5.36

*: 用[3.2)、[3.3)、[3.4]式计算

**：用[3.6)、[3.7]式计算

2.6.2 电位阶跃方法

锂在石墨中的扩散系数值亦可用电位阶跃法测定。图 3.8 为 HOPG 边界面电极在不同电位下进行电位阶跃时测得的电流-时间曲线。电流初始时下降显著，然后渐渐趋向稳定值。当减去这一电流稳定值，取图中 0.2V、0.05V 电位的曲线数据作 $i-t^{1/2}$ 图，可得到过零点的直线，如图 3.21 所示。说明电流和时间

的关系符合 Cottrell 方程^[27]:

$$I = nFA\pi^{1/2}D_i^{1/2}\Delta C t^{-1/2} \quad [3.8]$$

式中 ΔC 为电位阶跃后并达到稳定时的浓度变化。该数值可从 $E_{oc}-y$ 曲线求得。

$$\Delta C = \frac{0.01 \times d}{6M(dE_{oc}/dx)} \quad [3.9]$$

相对于锂离子嵌入脱出反应, $n=1$ 。从 $i-t^{1/2}$ 直线的斜率可求出扩散系数 D_i 值。表 3.6 中也列出了第一次充电过程中在 0.2V、0.05V 两个电位下, 用电位阶跃法求得的 HOPG 边界面电极中锂的扩散系数 D_i 值。与电化学交流阻抗方法中由 [3.2]、[3.3]、[3.4] 式得到的数据相比较, 两者能相互符合。

阶跃电位法的优点在于: 对嵌入过程中有多相形成的体系, 阶跃电压可以控制在某一范围内, 避免了新相成核等副反应的影响。缺点是由于电流一直随时间而变化, IR 降不易消除。同时, 暂态响应电流也有双电层充电电流的影响。

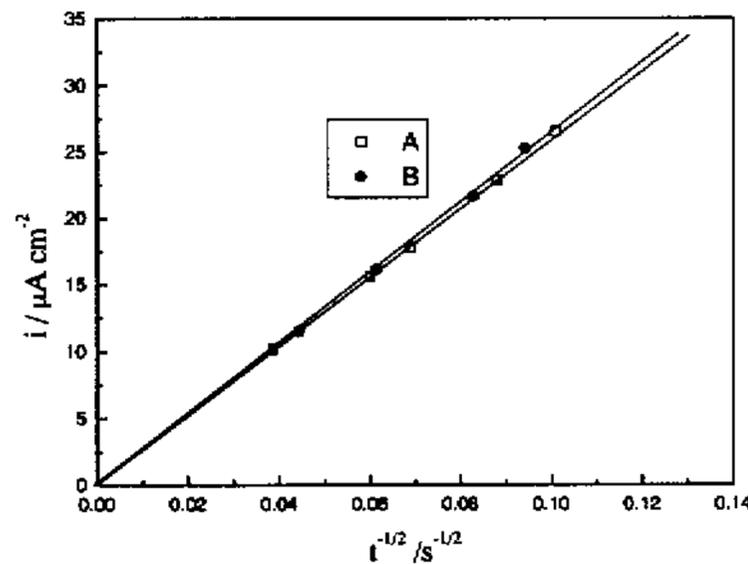


图 3.21 第一次充电过程中不同充电电位时 HOPG 边界面电极作电位阶跃 10mV 时的 $i-t^{1/2}$ 关系。A 0.2V B 0.05V

五 小结

本章对 HOPG 基层面及边界层面电极不同面的锂离子嵌脱过程进行了研究, 得到以下几点结论:

- 1) 基层面与边界面电极有完全不同的嵌脱锂行为。边界面可以发生锂离子

的嵌入脱出过程，而基层面由于极化反应电阻太大而不能发生。

2) 应用阻抗方法研究了石墨/钝化膜界面钝化膜的形成和电荷迁移过程，使用等效电路，讨论了动力学参数与锂浓度的关系，测得了嵌锂反应的 SEI 膜的性质。在第一次充电循环中，随电位的下降 R_f 值逐渐下降，这可能是由于 SEI 膜中 Li^+ 浓度的增加。在第二次充放电循环中，表面层基本上稳定下来，随电极电位变化不大。

3) 测得了嵌锂反应过程的电化学反应阻抗的变化。随电位的下降 R_{ct} 逐渐下降。在不同循环下测试的 R_{ct} 值都在变化，在第二次循环时的值较小于第一次循环时的结果，表明第一次嵌入循环过程中发生在电极表面的变化（表面层的形成及稳定等）减少了电荷迁移电阻，锂离子嵌入反应较为容易。

4) 利用电化学交流阻抗谱法和电位阶跃法测定了锂在边界面 HOPG 电极中的扩散系数值。对不同方法进行了比较，结果表明在交流阻抗方法中选择由 Huggins 提出的对嵌入反应扩散系数的计算方法（[3.3] 式），所得到的结果与电位阶跃法所得的扩散系数值一致性较好，反映了材料的嵌锂反应特性。

六 参考文献

- [1] Mark T. McDermott, Kristin Kneten, and Richard L. McCreery, *J. Phys. Chem.*, **96**(1996)3124
- [2] Atsushi Funabiki, Minoru Inaba, Zempachi Ogumi, *J. Power Sources*, **68**(1997)227
- [3] R.S. Robinson, Kent Sternitzke, Mark T. McDermott, and Richard L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991)2412
- [4] R. Bowlong, R. Packard, and R.L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(1989)1217
- [5] R. Bowlong, R. Packard, and R.L. McCreery, *Langmuir*, **5**(1989)683
- [6] R.J. Rice and R.L. McCreery, *Anal. Chem.*, **61**(1989)1637
- [7] I. Morcos and E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **15**(1970)953
- [8] J.P. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **36**(1972)257
- [9] J.P. Randin and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971)711
- [10] J.P. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **58**(1975)313

- [11] R.M. Wightman, E.C. Paik, S. Borman, and M.A. Dayton, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 1410
- [12] Wightman R.M., Deakin M.R., Kovach P.M., Kubr P.M., Stutts K.J., *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984)1578
- [13] McCreery R.L., In *Electroanalytical Chemistry*; Bard A., Ed. Dekker: New York 1991; Vol.17
- [14] Eklund P.C., Oik C.H., Holler F.J. Spolar J.G., J.G. Arakawa E.T., *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984)1578
- [15] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, 140(1993)2490
- [16] D. Aurach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli and H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996)3809
- [17] Norio Takami, Asako Satoh, Michikazu Hara and Takahisa Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1995)37
- [18] M. Green et al., *Thin Solid Film*, 38(1976)89
- [19] M. Green et al., *Thin Solid Film*, 50(1978)145
- [20] C. Ho et al., *J. Electrochem. Soc.*, 127(2)(1980)343
- [21] S.R. Narayanan et al., *J. Electrochem. Soc.*, 140(7)(1993)1854
- [22] W. Wepper and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124(1977)1569
- [23] J.G. Thevenin and R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, 134(1987)273
- [24] J.G. Thevenin and R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, 134(1987)2650
- [25] 查全性等著, *电极过程动力学导论 (第二版)*, 科学出版社, P152
- [26] C. Ho and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980)343
- [27] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, P328, John Wiley & Sons. Inc. New York, 1980
- [28] Ping Yu, B.N. Popov, J.A. Ritter and R.E. White. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(1):8-14
- [27] 周伟航, *电化学测量*, 上海科技出版社, 1985, P.136

第四章 多孔性石墨粉末电极嵌锂的电化学行为

一 研究现状与存在问题

扩散系数是碳电极嵌锂反应的一个重要参数，它与碳电极可承受充放电电流的能力有关。由于碳电极中的锂含量随着充放电过程而变化，精确地测定锂在碳中的迁移性质是比较困难的。测试锂在碳材料中扩散系数常用的方法有电化学交流阻抗图谱法 (EIS) [1-6]。此外还有电位阶跃时间电流法 (PSCA) [7]、电位间歇滴定法 (PITT) [4]、电流脉冲弛豫法 (CPR) [7]和 Warburg 阻抗法[7]等。各种材料测得锂在碳材料中的扩散系数与材料来源有关，其变化范围较大，为 10^{-6} 到 $10^{-13}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 。已经知道锂在碳中的扩散系数与材料的嵌锂程度也有关，随着嵌锂量的增加扩散系数相应下降[2-4,7]。

目前锂在碳中扩散系数的测定存在数据一致性较差的问题，各种方法测得的扩散系数偏差较大。甚至在同一篇报导中，用不同方法对同一材料的测定也有不小的偏差。对于多孔性电极则由测量方法引入的偏差较大。例如对充电 20% 的石墨粉末电极通过 EIS 和 Warburg 阻抗方法测得的扩散系数分别为 $9\times 10^{-11}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 和 $5\times 10^{-12}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ [4]。用 CPR 和 PSCA 法测定锂在碳纤维电极中扩散时，所得扩散系数相差一个数量级[7]。其原因可归因于嵌入反应及多孔性电极的复杂性。不同作者测得锂在石墨中扩散系数值列于表 4.1 中，其变化范围为 10^{-7} - $10^{-13}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 。

二 本章目的

对多孔性石墨粉末电极的电化学嵌脱锂行为进行研究。由于石墨的嵌锂反应仅发生在边界面上，多孔性电极内发生嵌锂反应的真实表面积是较难测定的。找出测定多孔性电极真实反应表面积的方法，以便正确测定锂在多孔性石墨中的扩散系数。本章先用不同方法测定多孔性 HOPG 电极的扩散系数，对照上章测得的锂在 HOPG 中的扩散系数，判断哪种测量方法适用于多孔性石墨粉末电极扩散系数的测定。并测定实用石墨材料嵌锂反应的特性和扩散系数。

表 4.1 使用不同方法测得的锂在石墨中的扩散系数

石墨种类	扩散系数 (cm^2s^{-1})	Li_xC_6 中 x 的范围 或对 Li 的电位	技术	出处
天然石墨	10^{-7} - 10^{-9}	$0.1 < x < 0.95$	EIS	Takami et al ^[2]
人造石墨	$10^{-7.5}$ - $10^{-9.4}$	$0.1 < x < 0.95$		
石墨粉末	10^{-12} - 10^{-13}	$x < 0.55$	PITT, Warburg impedance EIS	Yu et al ^[4]
	10^{-10}	$x < 0.35$		
石墨层 (Alfa)	$10^{-8.5}$ - $10^{-11.5}$	$0.1 < x < 1$	PACA, EIS	Piao et al ^[5]
石墨化的 MCMB	10^{-10}	0.2V-0.05V	EIS	Chang et al ^[6]
天然石墨	10^{-7} - 10^{-10}	0.2V-0.05V	EIS	Funabiki et al ^[3]

三 粉末电极的制备

粉末电极的组成为石墨: 粘接剂=90: 10, 粘接剂有两种: 聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚偏氟乙烯 (PVDF), 集流体为镍网 (150-180 目)。镍网经酸洗和丙酮洗清洁表面, 再用蒸馏水洗并烘干。粉末石墨样品以 6%PTFE 的丙酮溶液为粘合剂, 调匀成糊状, 均匀地涂复在镍网表面, 加压 ($\sim 200\text{Kg/cm}^2$) 成型, 真空烘干, 面积约为 1cm^2 。制得工作电极一般重为 10mg/cm^2 。

多孔性 HOPG 粉末电极的制作是将一小块 HOPG 磨碎, 过 300 目筛, 以 6%PVDF 的 N-甲基吡咯烷酮为粘合胶, 涂复在 Ni 网上。人造石墨粉为 300 目, 作法同上。

四 结果与讨论

(一) 多孔性 HOPG 粉末电极和人造石墨 (1#) 粉末电极的电化学特性

1 循环伏安

图 4.1 为多孔性 HOPG 粉末电极的循环伏安曲线。扫速 $v=0.1\text{mV/s}$, 第一、二次负向电位扫描时在 0.5V 处均有阴极电流峰, 相应于多孔性 HOPG 粉末电极边界面上电解液阴极分解和生成固体电解质界膜 (SEI) 的过程。电位进一步

降低时，生成锂碳嵌合物的阴极电流逐渐增加。当电位回扫时锂碳化合物阳极氧化，发生锂的脱出过程，出现阳极电流峰。阴极电流的不可逆峰在第三次循环中则消失，这可归因为致密的固体电解质界面层阻止了溶液的进一步分解。

对人造石墨（1#）粉末电极进行了循环伏安两次的测试，曲线如图 4.2 所示。第一次电位扫描时在 0.5V 左右有一阴极电流峰，对应于 SEI 膜不可逆的生成过程。在第二次扫描时，0.5V 处的电流峰消失，钝化膜趋于稳定。

在电位负向扫描的过程中，若仔细地观察石墨电极的表面，在电位 0.2V 以下，可看到显著的颜色变化：由黑色变为红色、深红色，再变为黄色、金黄色。这是锂离子在石墨电极中嵌入时，锂碳嵌合物不同阶段的变化。在电位正向扫描的过程中，颜色又由金黄色、黄色，变为深红色、红色，直至消失成为黑色。这是嵌基在嵌质中嵌入之后，电子结构变化的直观表现。

图 4.3 为对人造石墨（1#）粉末电极进行不同扫速控制下的循环伏安测试结果。扫描速度分别为 0.02mV/s、0.05mV/s、0.1mV/s、0.2mV/s。由图可以看出，随着扫描速度的增加，在 0.5V 左右形成钝化膜的阴极电流峰逐渐增大，若将阴极电流峰值 I_p 与扫描速度 $\nu^{1/2}$ 作图可得一条直线，如图 4.4 所示，说明该过程是扩散控制。但当扫描速度过大时（大于 1mV/s），在电位回扫时不会出现阳极电流峰，及没有锂离子的脱出过程。这是因为锂离子的嵌入脱出过程是一个缓慢历程，当扫速过快时，锂离子来不及嵌入石墨中，因此没有它的脱出过程。

从第三章 HOPG 基层面和边界层面不同的嵌锂行为判断，锂在多孔性 HOPG 粉末电极中的嵌入是发生在边界层方向的。因此，从多孔性 HOPG 粉末电极第一和第二次循环曲线上 0.5V 处钝化膜生成过程的峰面积，和图 3.5 中 HOPG 边界面电极第一次循环中相应的阴极电流峰面积之比，可求出多孔性 HOPG 粉末电极中边界层面积的总和，其数值为 115cm^2 ，也就是多孔性 HOPG 粉末电极嵌锂反应的活性表面积 A 。由于人造石墨的纯度较高（>99.9%），可以初步假定其单位边界面上生成 SEI 的电量与 HOPG 的相似，用相同的方法，也可求出人造石墨（1#）粉末电极的活性表面积 A ，为 41cm^2 。

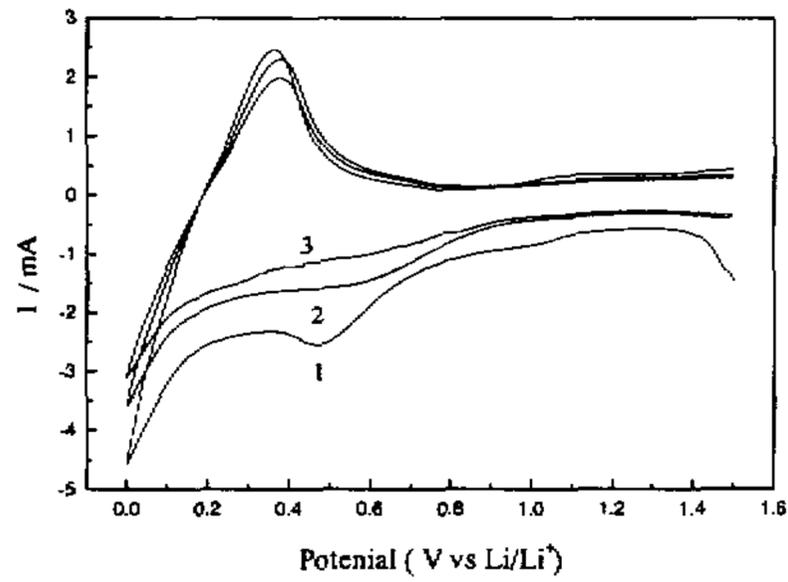


图 4.1 多孔性 HOPG 粉末电极的循环伏安曲线。1-第一次，2-第二次，3-第三次，扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$

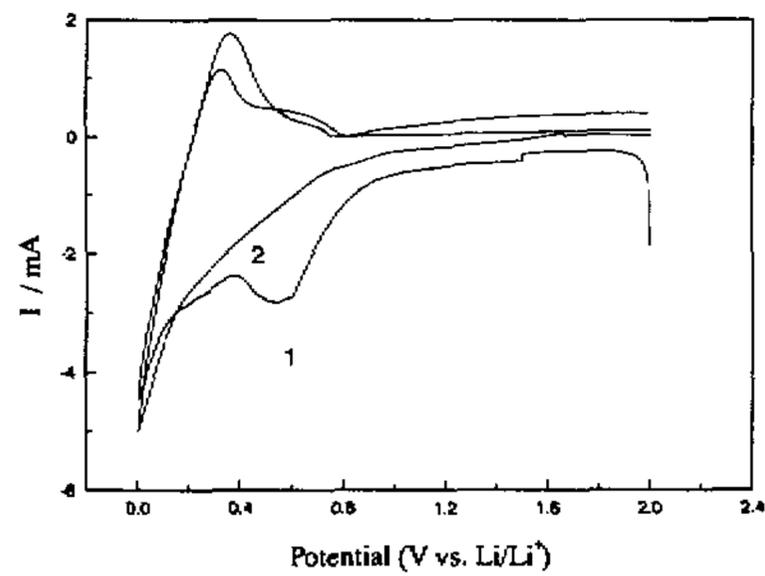


图 4.2 人造石墨 (1#) 粉末电极循环伏安两次的测试结果。1-第一次，2-第二次，扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$

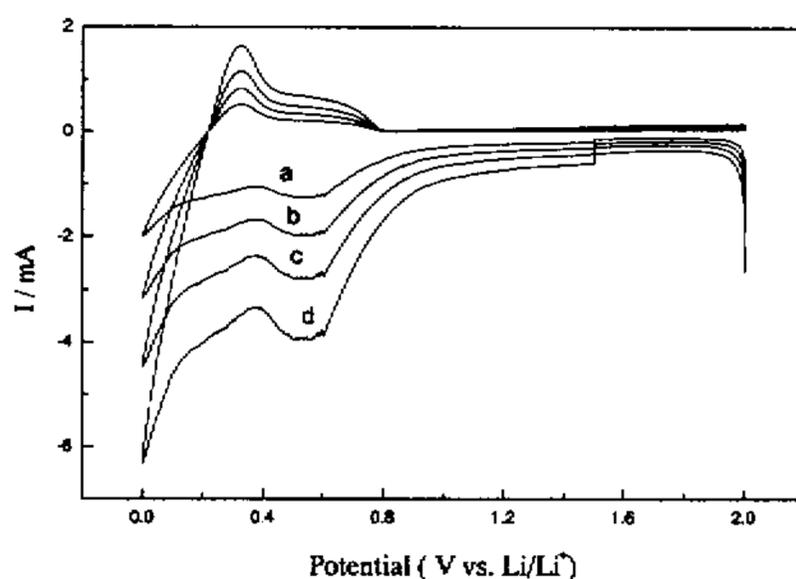


图 4.3 人造石墨 (1#) 粉末电极不同扫数控制下的第一周循环伏安曲线。扫描速度 ν : a 0.02mV/s b 0.05mV/s c 0.1mV/s d 0.2mV/s

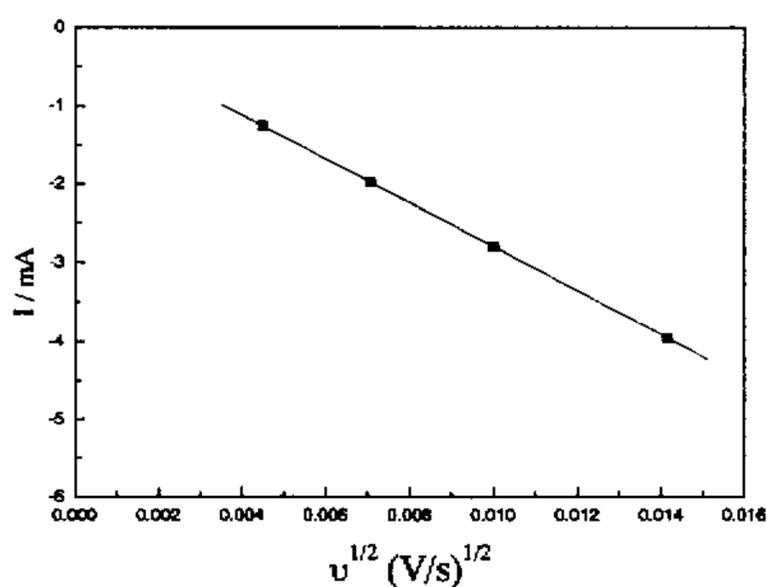


图 4.4 人造石墨 (1#) 粉末电极第一周循环伏安测试中阴极峰电流 I_p 与扫数 $\nu^{1/2}$ 的关系

2 生成锂碳化合物的开路电极电位

图 4.5、图 4.6 分别为多孔性 HOPG 粉末电极、人工石墨 (1#) 粉末电极充到一定电量后的工作电位值 (曲线 A) 和相应的开路电极电位稳定值 (曲线 B)。与图 3.10 中 HOPG 边界面电极的开路电极电位结果相似, y 在 0-0.1 区间时电极电位下降很快, 耗去的电量用于溶液分解和生成固体电解质界面层。在

$y=0.1-0.4$ 区间电极电位下降率减小，相应于成膜过程与嵌入反应共存阶段。当 $y>0.4$ 后开路电极电位随充电量的变化缓慢，且出现一些平段。相应于生成不同中间阶段的化合物。在 $y=1.2$ 左右时开路电位到达 $0V$ ，说明电极已全部生成 LiC_6 ，并开始析出金属锂。由上述分析可知锂离子嵌入反应起始于 $y=0.2$ 左右。对比通常用的 Li_xC_6 表示方法，近似地讲， $y=0.2$ 时相当于 $x=0$ 。

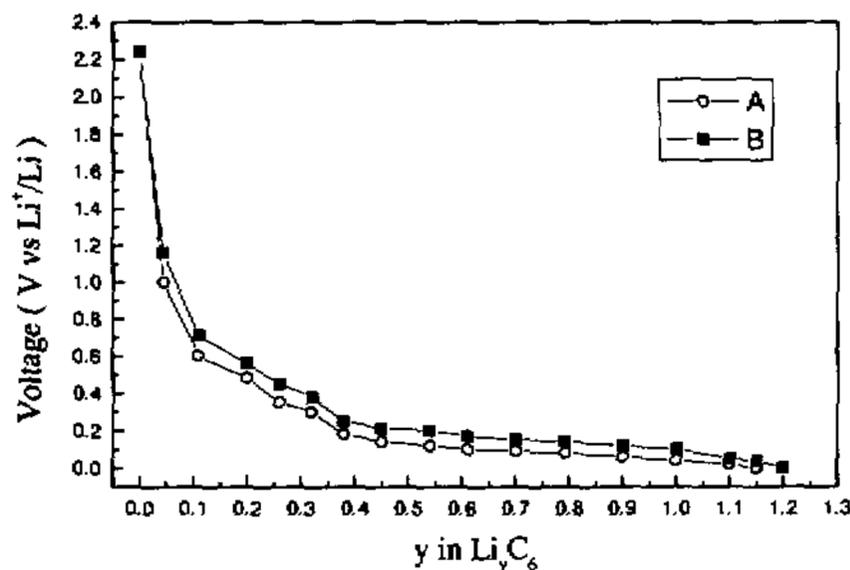


图 4.5 不同充电量 y 值时多孔性 HOPG 粉末电极的工作电位 (A) 与开路电极电位稳定值(B)

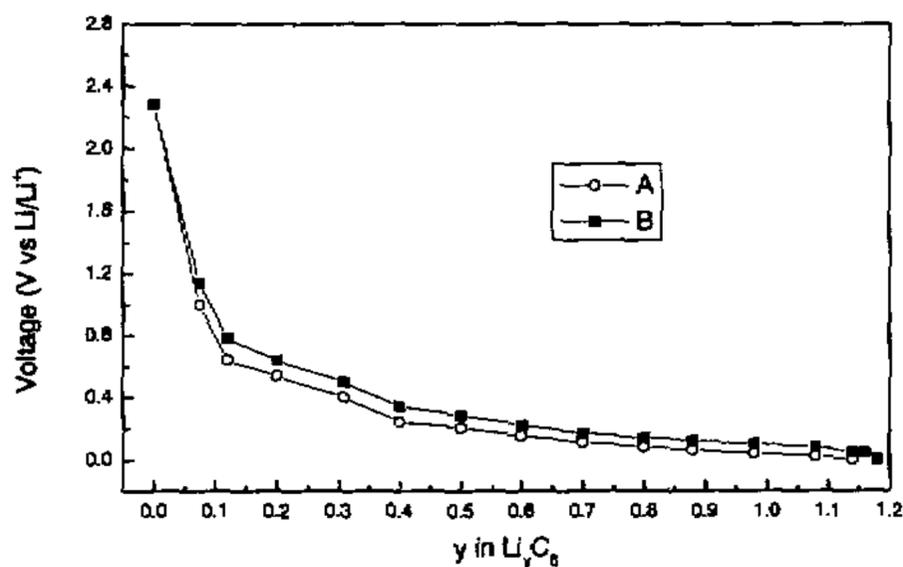


图 4.6 不同充电量 y 值时人造石墨 (1#) 粉末电极的工作电位 (A) 与开路电极电位稳定值(B)

3 交流阻抗

由于多孔性电极的复杂性，交流阻抗的等效电路分析与平板电极的略有不同。在 HOPG 界面电极中，图 3.14 的等效电路成立，测得的阻抗谱为明显的两个半圆及低频区的一条直线。而正如下文所看到的，在多孔性粉末电极中得到的是被畸化的两个半圆，低频区直线的斜率也偏离 45° ，这种现象一般被归结为常相角（constant phase element 简称为 CPE）的存在。文献中对 CPE 的应用极其广泛，然而其物理本质并不明确，一般只认为是表面粗糙致使电流、电位分布不均匀而引起的。它的一般导纳表达式为^[8]：

$$Y = Y_0(i\omega)^n = Y_0\omega^n [\cos(n\pi/2) + i\sin(n\pi/2)] \quad [4.1]$$

式中： Y_0 为导纳指前因子； n 为指数因子。上式是一个通式，当 $n=0$ 、 0.5 、 1 、 -1 时， $1/Y$ 分别为纯电阻、Warburg 阻抗、电容及电感的表达形式。后面将会看到，对多孔性石墨粉末电极，扩散阻抗的直线部分和实轴的夹角一般大于 45° ，在阻抗拟合时，用 Z_{CPE} 代替 Z_w 。当考虑 CPE 现象时，3.14 的等效电路图可表示为图 4.7^[11]。

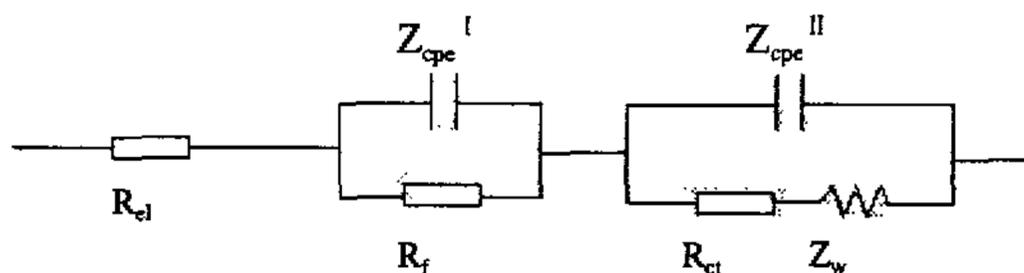


图 4.7 考虑 CPE 现象时有钝化膜覆盖碳电极界面的等效电路

其中 R_{ei} 为电解液及电极的接触电阻； R_f 、 Z_{cpe}^I 分别为石墨电极表面钝化膜的电阻和电容； R_{ct} 、 Z_{cpe}^{II} 分别为电荷转移电阻和双电层电容。

Nikos 及 Pajkossy 表明^[12, 13]，当考虑电极界面的分数维性质时，扩散阻抗 Z_w 可表示为：

$$Z_{CPE} = Z_w^{2n} \quad [4.2]$$

$0 < n < 1$ ，表示界面的分数维性质。通过上式可以将 Z_{CPE} 转化为 Z_w 。

对多孔性粉末电极在不同充放电电位下进行了交流阻抗的测试，充电截止

电压分别选择开路电位、0.8V、0.6V、0.4V、0.2V、0.05V；放电截止电压选择0.05V、0.2V、0.4V、0.6V、0.8V、1.4V。多孔性 HOPG 粉末电极及人造石墨(1#)粉末电极第一次充放电过程中交流阻抗的测试结果如图 4.8-4.11 所示。

与平板界面电极的结果相比，多孔性 HOPG 粉末电极图谱的规律性较差，这是由多孔性电极的各种因素引起的。第一次充电过程中在 2.2V 的曲线处在低 Zre 区；电位 0.8V 处曲线也是一个半圆；从 0.6V 到 0.05V 曲线均是两个半圆；0.6V 以下高频处的半圆几乎与电位无关，反映了固体电解质膜的存在。中频区的半圆反映了嵌入反应的电荷传递动力学特性，其半径随着电位变负而减小。说明随着锂碳化合物形成的完善，其电荷传递变得容易进行。在低频区出现了一些互相平行的直线，相应于锂在固体电极中的扩散过程。应该指出由于电极的多孔性和表面粗糙性，图中半圆的圆心都在横轴以下，低频区直线与横轴的夹角大于 45° 。等效电路可以用 $R_{el}(R_{fl}Z_{cpe}^I)(R_{cl}Z_{cpe}^{II})$ 来拟合。电化学参数数据列于表 4.2-4.5 中。计算中表面积采用多孔性电极的有效反应面积 A。

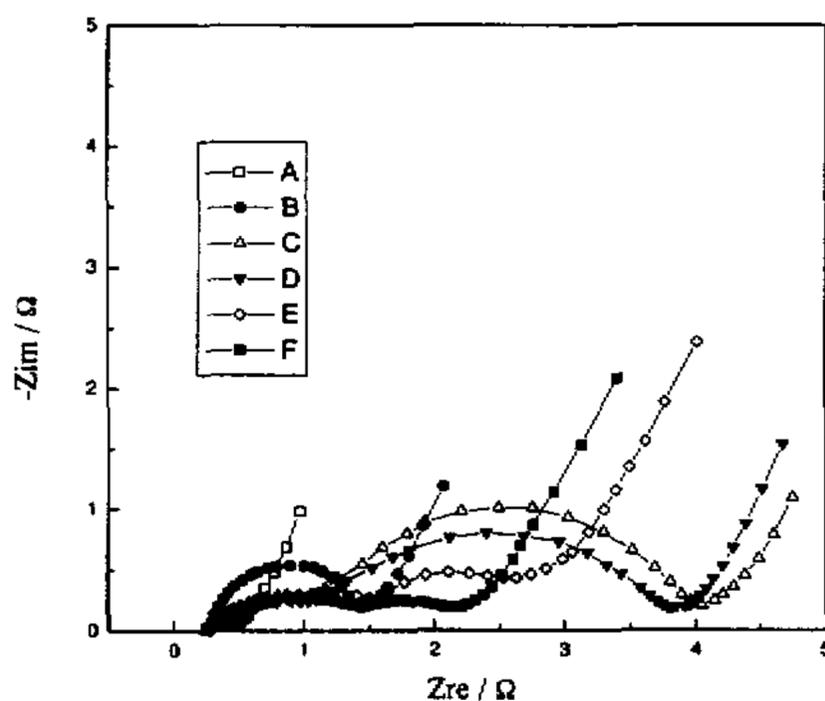
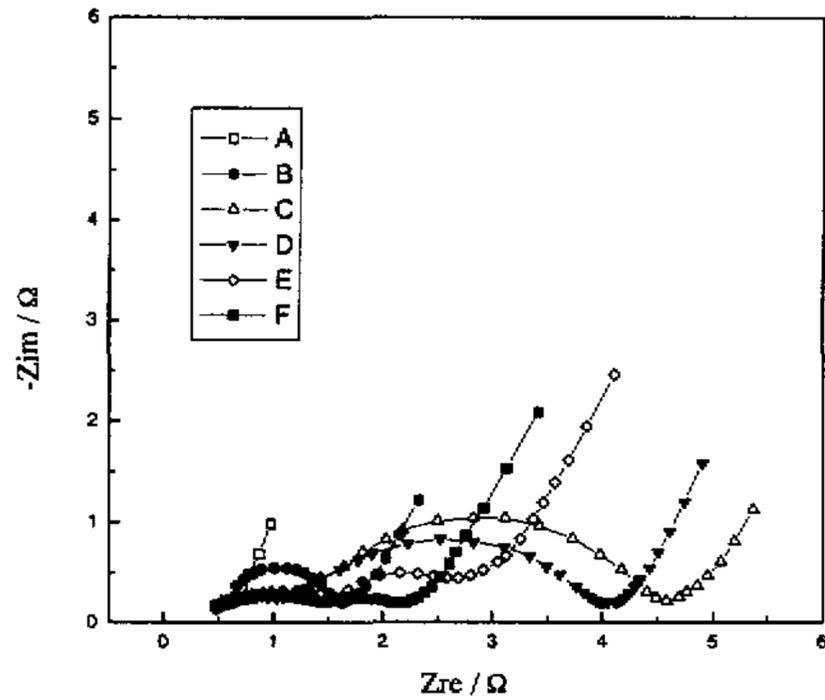


图 4.8 第一次充电过程中在不同电极电位测得的多孔性 HOPG 粉末电极的交流阻抗曲线，A 2.2V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V， $f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$ ， $\Delta E=5\text{mV}$



4.9 第一次放电过程中在不同电极电位测得的多孔性 HOPG 粉末电极的交流阻抗曲线, A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 4.2 多孔性 HOPG 粉末电极交流阻抗测试—充过程不同电位下的电化学参数, $A=115\text{cm}^2$

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^I(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	0.28	262	38.4	----	----
0.6	0.38	247	0.26	652	24.4
0.4	0.31	236	0.01	620	0.3
0.2	0.47	226	0.71	298	33.7
0.05	0.47	220	0.05	168	9.5

表 4.3 多孔性 HOPG 粉末电极交流阻抗测试一放过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^I(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8	0.58	266	37.7	----	----
0.6	0.53	256	0.25	741	21.5
0.4	0.50	250	0.01	645	0.25
0.2	0.48	234	0.68	320	31.4
0.05	0.47	220	0.05	168	9.5

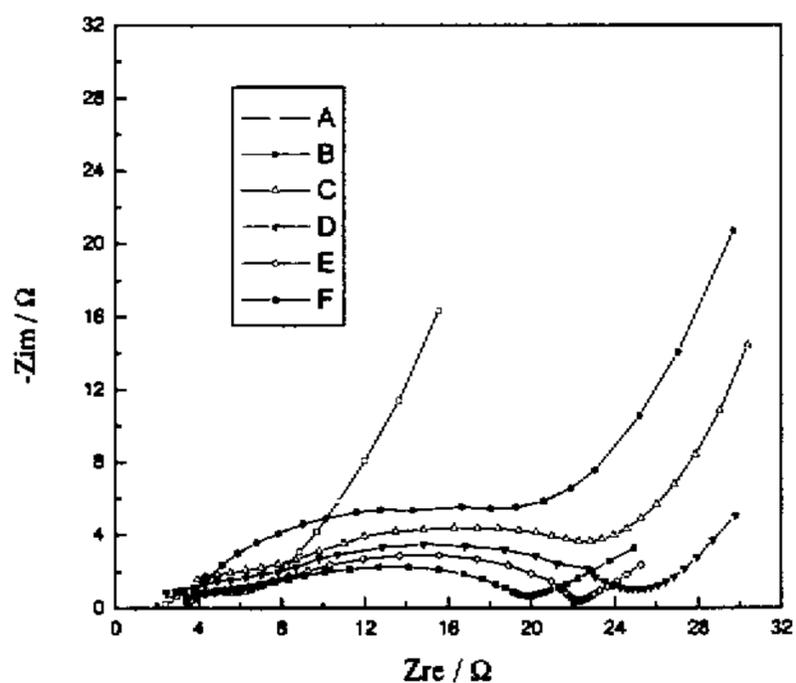


图 4.10 人造石墨 (1#) 粉末电极第一次充电过程中在不同电极电位测得的交流阻抗图谱。A 3.5V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

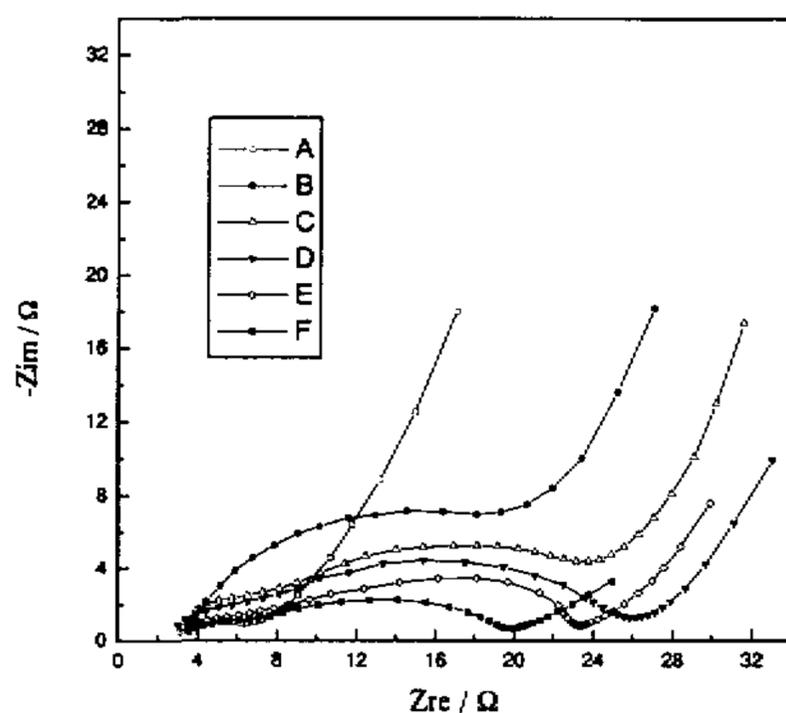


图 4.11 人造石墨（1#）粉末电极第一次放电过程中在不同电极电位测得的交流阻抗图谱。A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 4.4 人造石墨（1#）粉末电极交流阻抗测试一充过程不同电位下的电化学参数, $A=41\text{cm}^2$

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_t(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^I(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8V	3.4	1156	8.7	----	----
0.6V	4.0	308	0.13	902	7.0
0.4V	2.4	258	0.16	840	1.2
0.2V	3.6	196	0.13	680	2.3
0.05V	3.9	180	0.06	582	1.7

表 4.5 人造石墨 (1#) 粉末电极交流阻抗测试一放过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^I(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$
0.8V	3.6	1164	8.6	----	----
0.6V	4.0	321	0.12	922	6.9
0.4V	3.0	268	0.15	893	1.1
0.2V	3.7	204	0.12	729	2.2
0.05V	3.9	180	0.06	582	1.7

在第一次充电过程中高频处的半圆为覆盖于电极上的表面层, 此半圆的直径反映锂离子通过层迁移的电阻, 在电位 0.6V 以下时约为 $200\text{-}300\ \Omega\ \text{cm}^2$, 由此半圆计算的电容为 $10^{-6}\text{-}10^{-7}\text{F}/\text{cm}^2$ 的数量级。随电位的下降 R_f 值减小, 开始变化较大, 逐渐缓慢。嵌入过程的电荷转移电阻 R_{ct} 随电位在下降。从多孔性 HOPG 粉末电极的数据 (表 4.2、4.3) 和平板 HOPG 电极的数据 (表 3.1、3.2) 比较可知, 其单位反应面积的 R_f 值基本相同, R_{ct} 值略大, R_f 和 R_{ct} 随电极电位的变化规律相同。但 Z_{cpe}^I 和 C_f 、 Z_{cpe}^{II} 和 C_{dl} 相差较大, 且规律性差, 这可能是由多孔性电极的复杂性引起的。

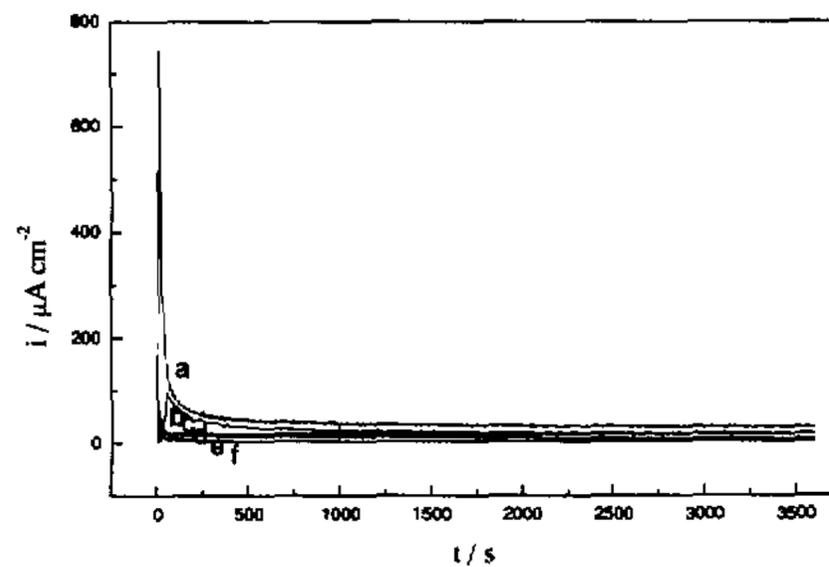
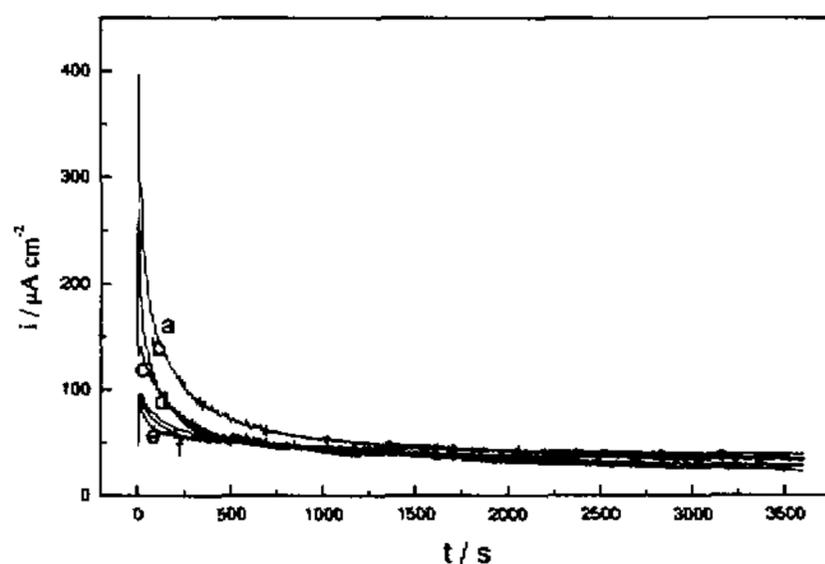


图 4.12 第一次充电过程中在不同电位下多孔性 HOPG 粉末电极阶跃 10mV 时的电流变化。a 2.2V b 0.8V c 0.6V d 0.4V e 0.2V f 0.05V, $A=115\text{cm}^2$



4.13 第一次充电过程中在不同充电电位下人造石墨（1#）粉末电极电位阶跃 10mV 时的电流变化。a 3.5V b 0.8V c 0.6V d 0.4V e 0.2V f 0.05V , $A=41\text{cm}^2$

4 电位阶跃

图 4.12、4.13 分别为多孔性 HOPG 粉末电极和人造石墨（2#）粉末电极在第一次充电过程中不同电位下电位阶跃的测试结果。通过电位阶跃方法可计算在不同电位下锂离子在多孔性石墨粉末中的扩散系数。

（二）锂在多孔性 HOPG 粉末电极和人造石墨（1#）粉末电极中的扩散系数

1 交流阻抗方法

利用[3.2]、[3.3]、[3.4]式及[3.6]、[3.7]由低频区直线和多孔性电极石墨微粒边界面积总和 A 也可求得粉末电极的扩散系数。图 4.14、4.15 分别为多孔性 HOPG 粉末电极与人造石墨（1#）粉末电极在 0.2V 和 0.05V 电位时的 $-Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 线性关系。表 4.6 给出了多孔性 HOPG 粉末电极、人造石墨（1#）粉末电极在 0.2V 和 0.05V 电位处测得的扩散系数 D_i 值。为了易于比较，将 HOPG 边界面电极在 0.2V 和 0.05V 电位处测得的扩散系数 D_i 值也列于表 4.6 中。

将三种电极用两种交流阻抗公式计算的数值相比较，发现在同一个电位下由[3.2]、[3.3]、[3.4]式得到的结果在同一个数量级，是一种比较好的方法。

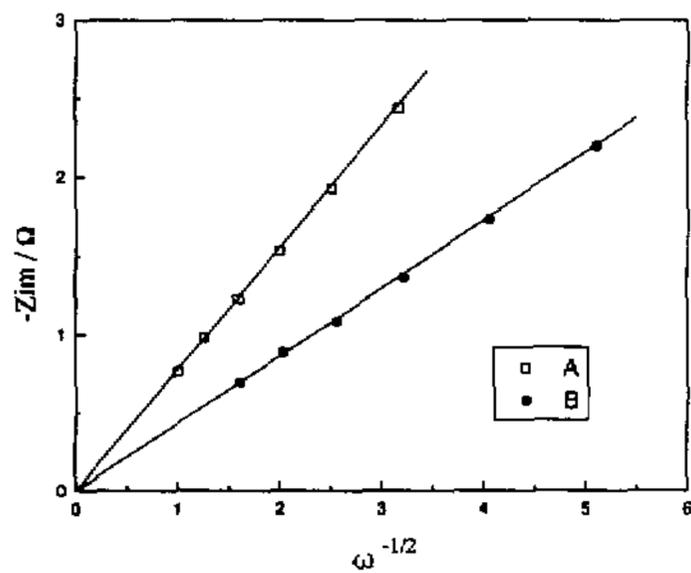


图 4.14 多孔性 HOPG 粉末电极在 0.2V(A)和 0.05V(B)电位时的 $-Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 直线

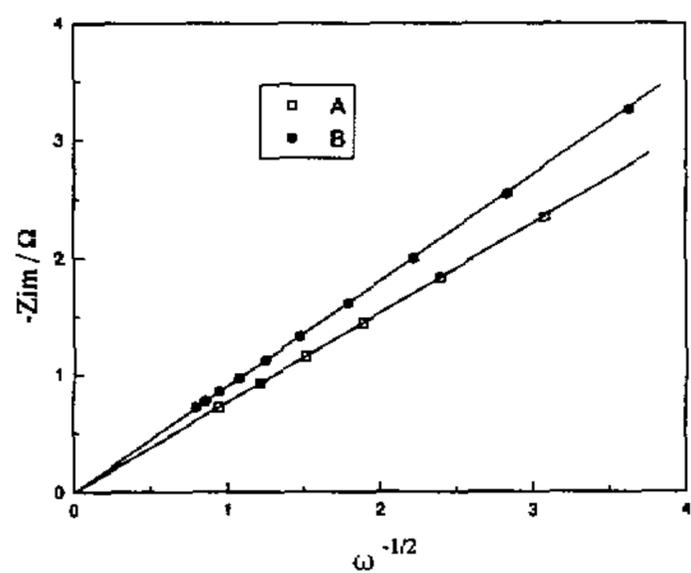


图 4.15 人造石墨 (1#) 粉末电极在 0.2V(A)和 0.05V(B)电位时的 $-Z_{im} \sim \omega^{-1/2}$ 直线

表 4.6 充电过程中不同电极电位时平板 HOPG 边界面电极、多孔性 HOPG 粉末电极、人造石墨 (1#) 粉末电极中锂的扩散系数 D_i 值 (cm^2s^{-1})

方法 \ 电位		0.20V	0.05V
		$10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$10^{-12} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
HOPG 边界面电极	交流阻抗*	3.87	1.14
	交流阻抗**	0.0128	0.0424
	电位阶跃 [#]	5.89	5.36
多孔性 HOPG 粉末电极	交流阻抗*	1.82	1.42
	交流阻抗**	0.00149	0.00685
	电位阶跃 [#]	0.30	0.70
	电位阶跃 ^{##}	1.16	2.35
人造石墨 (1#) 粉末电极	交流阻抗*	9.01	1.17
	交流阻抗**	0.0299	0.0387
	电位阶跃 [#]	9.87	8.70
	电位阶跃 ^{##}	9.34	9.44

*: 用[3.2]、[3.3]、[3.4]式计算

**：用[3.6]、[3.7]式计算

[#]：用 [3.8]、[3.9]式计算

^{##}：用[4.7]式计算

2 电位阶跃方法

按 [3.8]、[3.9] 式也可用电位阶跃法测定多孔性 HOPG 粉末电极、人造石墨 (1#) 粉末电极嵌锂的扩散系数。图 4.12 和 4.13 分别为这两个电极在不同电位下进行电位阶跃时测得的电流-时间曲线。当减去电流的稳定值，取图中 0.2V、0.05V 电位的曲线数据作 $i-t^{1/2}$ 图，也可得到过零点的直线，如图 4.16、4.17 所示。计算得到的扩散系数值列于表 4.6 中。对于人造石墨 (1#) 粉末电极，与交流阻抗方法中[3.2]、[3.3]、[3.4]式得到的数据相比，两种方法测得的扩散系数值能相互符合。而对于多孔性 HOPG 粉末电极，得到的数据则有一定偏差。

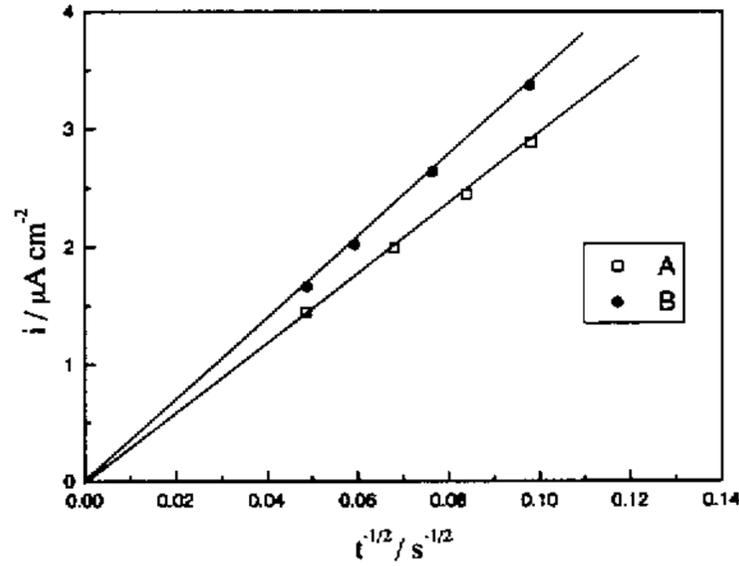


图 4.16 第一次充电过程中不同充电电位时多孔性 HOPG 粉末电极作电位阶跃 10mV 时的 $i-t^{1/2}$ 关系。A 0.2V B 0.05V

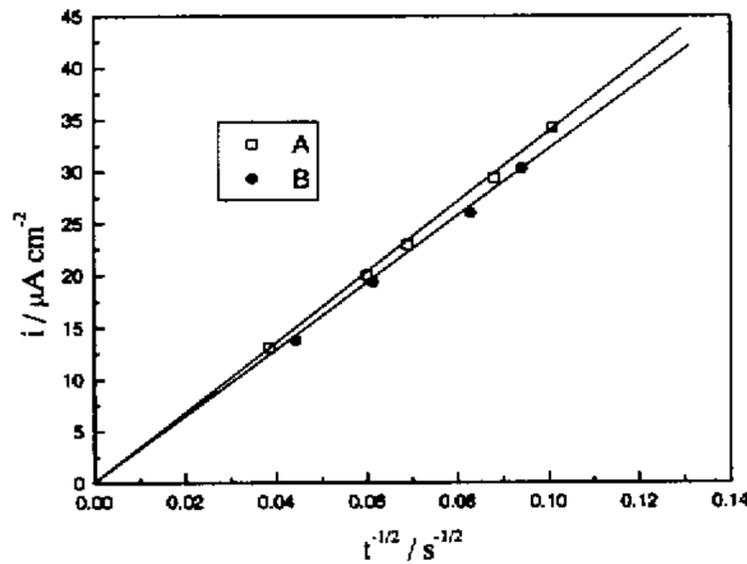


图 4.17 第一次充电过程中不同充电电位时人造石墨 (1#) 粉末电极作电位阶跃 10mV 时的 $i-t^{1/2}$ 关系。A 0.2V B 0.05V

由于用[3.8]、[3.9] 式计算多孔性 HOPG 粉末电极的扩散系数数值有差异，考虑电极的几何形状，加上初始及边界条件来求解 Fick 第二扩散方程，对多孔性粉末电极扩散系数的计算进一步讨论。

若认为电极是一块理想的平板电极， $t=0$ 电极内锂离子的浓度为 C_0 ，电极电位为 E^0 ，然后对研究电极施加一恒电位阶跃 ΔE ，使得电极表面锂离子浓度变为 C_s ，选择石墨电极/电解液界面处 $x=0$ ，电极厚度为 L ，则有如下方程组：

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad [4.3]$$

$$C(x,t=0) = C_0 (0 \leq x \leq L) \quad [4.4]$$

$$C(x=0,t) = C_s \quad (t > 0) \quad [4.5]$$

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (t \geq 0) \quad [4.6]$$

其中, [4.6]式表示在集电体和碳电极的界面没有电流通过 (即锂离子在集电体和碳电极界面是不可穿透的)。解以上方程组可以得到: 当 $t \ll L^2/\bar{D}$ 时有^[14]:

$$i(t) = \frac{Q\sqrt{\bar{D}}}{L\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad [4.7]$$

式中, Q 为阶跃时间内流过电极的电量, 可以通过 $I(t)-t$ 曲线下方的面积求得。

类似地, 若考虑电极粒子的形状为球形, 且嵌质在粒子中心处的流量为零, 通过求解球形电极的扩散方程, 可以得到如下表达式^[15, 16]:

$$I(r_0, t) = nFA\bar{D} \Delta C \left[\frac{1}{\sqrt{\pi\bar{D}t}} \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} e^{-j^2 \frac{r_0^2}{\bar{D}t}} \right) - \frac{1}{r_0} \right] \quad [4.8]$$

式中: A 为电化学活性面积; ΔC 为电位阶跃前后电极表面锂离子浓度的变化; r_0 为球形电极颗粒的半径。当 $r_0^2/\bar{D}t \gg 1$ 时, 上式中的指数项可以忽略, 从而得到:

$$I(t) = nFA\bar{D} \Delta C \left[\frac{1}{\sqrt{\pi\bar{D}t}} - \frac{1}{r_0} \right] \quad [4.9]$$

此时, 电流 $i(t)$ 对 $1/t^{0.5}$ 作图应是一条直线, 设此直线外推后在 $1/t^{0.5}$ 轴上的截距为 $1/t^{0.5}$, 则:

$$\bar{D} = \frac{r_0^2}{\pi_0} \quad [4.10]$$

用[4.10]式计算出的粉末电极在 0.2V、0.05V 的扩散系数为 10^{-7} 、 10^{-8} 数量级, 很显然这个值远远大于离子在固相中的扩散系数值, 也不同于由交流阻抗方法计算出的结果。由 SEM 的结果知道 (第六章), 粉末电极为多孔结构, 用平板电极的一维扩散模型较球形电极模型更合理。用[4.7]式测得的扩散系数结果也

列于表 4.6 中, 其中, 石墨电极的厚度为 0.2mm。可以看出, 不管是多孔性 HOPG 粉末电极还是人工石墨 (1#) 粉末电极, 计算出的结果与交流阻抗的方法数值的一致性较好。因此, 根据石墨结构的特点确定扩散方程的边界条件是获得合理扩散系数值的重要条件。

五 小结

本章对锂在多孔性 HOPG 粉末电极及人造石墨 (1#) 粉末电极中的嵌锂行为进行了研究, 得到以下结论:

1) 通过循环伏安测试中粉末电极与 HOPG 边界面电极生成钝化膜的电量相比, 提出了测量粉末电极有效边界面积的方法。

2) 通过交流阻抗方法分析了锂在石墨粉末电极中成膜过程中的阻抗值变化以及电荷传递电阻。随电位的下降膜电阻 R_f 值减小, 开始变化较大, 逐渐缓慢。由此半圆计算的电容为 10^{-6} - 10^{-7} F/cm² 的数量级。嵌入过程的电荷转移电阻 R_{ct} 随电位在下降, C_{dl} 随 x 出现不规律变化, 这可能是由多孔性电极的复杂性引起的。

3) 利用电化学交流阻抗谱法和电位阶跃法测定了锂在石墨粉末电极中的扩散系数。在计算中仅用了材料边界面的面积。结果表明对由 HOPG 块磨碎后制得的多孔性电极, 在交流阻抗方法中选择由 Huggins 提出的对嵌入反应扩散系数的计算方法 ([3.3] 式), 在电位阶跃方法中根据石墨结构的特点确定扩散系数的计算方法 ([4.7] 式), 所得到扩散系数值一致性较好, 反映了材料的嵌锂反应特性。进一步对人造石墨 (1#) 粉末电极中锂的扩散系数进行了测试, 发现这两种方法得到数值的一致性也较好。结果表明, 锂在石墨粉末电极中的扩散系数值随嵌入程度的提高而下降, 对于不同的嵌锂阶段变化范围为 10^{-11} - 10^{-12} cm²s⁻¹。证明了利用电化学交流阻抗谱法和电位阶跃法以及用边界面面积计算扩散系数的可行性。

六 参考文献

- [1] Tsutomu Ohzuku, Yasunobu Iwakoshi, and Keijiro Sawai. *J. Electrochem. Soc.*,140(1993)2490
- [2] M.Green et al., *Thin Solid Film*,38(1976)89

- [3] M.Green et al., *Thin Solid Film*,50(1978)145
- [4] C.Ho et al., *J.Electrochem.Soc.*,127(2)(1980)343
- [5] S.R.Narayanan et al., *J.Electrochem.Soc.*,140(7)(1993)1854
- [6] W.Wepper and R.A.Huggins, *J.Electrochem.Soc.*,124(1977)1569
- [7] J.G.Thevenin and R.H.Muller, *J.Electrochem.Soc.*, 134(1987)273
- [8] J.R.Macdonald, *Solid State Ionics*,13(1984)147
- [9] A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, P328, John Wilney & Sons. Inc. New York, 1980
- [10] C.Ho and R.A.Huggins, *J.Electrochem.Soc.*,127(1980)343
- [11] A.J.Bard and L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, P328, John Wilney & Sons. Inc. New York,1980
- [12] L.Nyikos and T.Pajkossy, *Electrochim Acta.*,31(1986)1347
- [13] T.Pajkossy and L.Nyikos, *Electrochim Acta.*, 34(1989)171
- [14] C.J.Wen, B.A.Boukamp, R.A.Huggins and W.J.Weppner,
J.Electrochem.Soc.,126(1979)2258
- [15] F.R.Van.Buren, et al., *J.Electroanal.Chem.*,87(1978)389
- [16] F.R.Van.Buren, et al., *J.Electroanal.Chem.*,88(1978)353

第五章 用 H_2SO_4 溶液中阳极电解氧化法提高石墨的嵌入反应性能

一 研究现状与存在问题

石墨作为锂离子电池的阳极材料，存在的一个问题是：与一些碳材料（如碳纤维、MCMB、硬碳材料等）相比，其可逆充放电容量较低及充放电循环性能较差^[1]。石墨电极的最大理论比容量为 372mAh/g （相对于 LiC_6 ），但绝大多数的可逆嵌锂比容量低于此理论容量。另一方面，由于高度结晶石墨具有高度取向的层状结构，锂离子插入的方向性强，使其大电流充放电性能受到影响；同时在电解液中进行充放电时石墨层间距变化较大，造成粉体膨胀显著。并且会发生锂与有机溶剂共同插入石墨层间，有机溶剂进一步分解，使石墨逐渐剥落、粉化。不断的剥落使电极性能变差，插锂容量降低，加快了衰减速度，从而影响到电池的充放电循环性能。因此在当前的情况下，提高石墨阳极材料的可逆容量和循环性能就成了众多研究人员的研究重点之一。

解决这些问题的途径：一是研究适用于石墨类碳阳极的新电解液体系。二是通过对天然和人造石墨的修饰，即采用物理方法或化学方法手段改性石墨，提高其可逆电容量。Kuribayashi^[1]等用酚醛树脂包裹人造和天然石墨，在 1200°C 氮气中加热，热解酚醛树脂，形成石墨外裹无定形碳的材料。所制备的这种具有石墨芯/焦炭壳的“壳核”结构碳阳极材料阻止了石墨开裂崩塌，显示出较高的可逆容量。P.Yu^[2]等用纳米小颗粒的 Ni 包裹在大颗粒的石墨表面，使包裹后石墨的充放电性能都有较大的提高。我国的一些研究机构对于这方面的研究做了表面修饰的工作，且取得了一定成效^[3]。Ein-Eli 等^[4]用氧化剂+氢氧化锂对石墨化学处理，使石墨电极的可逆电容量达到 $370\text{-}430\text{mAh/g}$ ，且循环性能提高。他们认为氧化过程产生的纳米孔增加了可逆容量。Menachem 等^[5]对石墨适度氧化（ 550°C 空气中加热）来改善天然石墨的性能，使石墨的可逆容量达到 405mAh/g 。他们认为材料性能的改善是由于形成了 Zigzag、Armchair 边和其它边，以及纳米级孔洞，可容纳额外的锂所致。Tsuyoshi 等^[6]首先在惰性气体中 3000°C 加热，随后氟化和氧化处理，来提高石墨的可逆电容量。

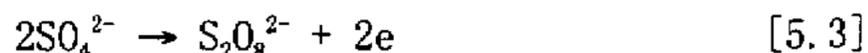
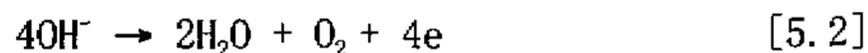
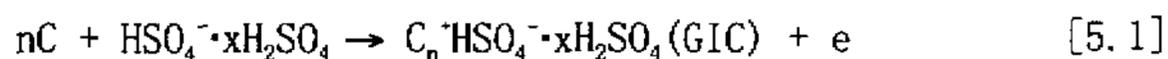
作为一种新型的复合材料，石墨层间化合物（GICs-Graphite Intercalation Compounds）不但保留了石墨原有的性能，而且附加了原有石墨和插层物质均

不具备的新性能，受到材料专家、物理学家和化学家的重视。

碳元素的电负性值（鲍林标度 2.55）决定了单质石墨不但可成为电子的受体，也可成为电子的供体^[7]。在结构上，石墨是由大量类似苯环联成的平面分子，以三维有序排列成层状堆积，具有很好的层状结构。层面内碳原子以 SP^2 杂化轨道电子形成的共价键及 $2P_z$ 轨道电子形成的金属键相联结，形成牢固的六角网状平面。其平面内碳原子间具有极强的键合能（345KJ/mol）。但在 C 轴方向，层间则以微弱的范德华力相结合（键能 16.7KJ/mol），比同一平面上原子结合能小几十倍^[8]。层面与层间键合力的巨大差异及微弱的层间结合力，使在适当条件下，多种原子、分子、粒子团能顺利突破层间键合力，插入层间，形成与碳原子相结合的石墨层间化合物 GICs。大量工作已对石墨层间化合物的性能、合成工艺、形成机理作过较深入的研究^[9-11]。

目前，一般用化学浸渍法来生产 H_2SO_4 -GICs^[12]。而阳极氧化法具有质量可控及可连续等优点，也被用于 H_2SO_4 -GICs 的合成中^[13, 14]。在工业上，广泛应用 H_2SO_4 -GICs 生产的柔性石墨密封材料，逐渐取代传统的石棉密封材料。但未见报道将 H_2SO_4 -GICs 的处理产物用于锂离子电池的阳极材料中。

在浓 H_2SO_4 溶液中阳极氧化是在恒电流条件下进行的，人造石墨上可能发生的阳极反应有^[15]：



阳极反应初期主要按式 [5.1] 生成 GIC，随着反应的继续进行，n 值不断变小，生成不同阶段的 H_2SO_4 -GICs。最后 [5.2]、[5.3] 式反应越来越剧烈。总的来说，这两个反应浪费了电能，生成的氧吸附在石墨表面上，使得阳极导电性下降。

发生的阴极反应为：



一般来说，阳极、阴极分别以生成 H_2SO_4 -GICs 和析出氢气为主。

二 本章的研究目的

针对石墨可逆电容量较低及循环性能较差的问题，选用一种人工石墨块，采用在 H_2SO_4 溶液中阳极电解氧化的方法，合成 H_2SO_4 -GICs，再在一定条件下进行煅烧处理，除去 SO_4^{2-} ，试图扩大石墨的层间距，以提高电解处理产物的可逆容量及循环性能。并通过一些电化学测试及物理表征对处理前后的样品进行比较，分析处理后材料电化学性能提高的原因。

三 用 H_2SO_4 溶液中阳极电解氧化法制备电解石墨

在 9M 的 H_2SO_4 溶液中对人造石墨块（4#）在恒电流下进行阳极电解，Pt 片作为阴极。电解电流为 25mA，时间为 24 小时。将电解下的疏松石墨块收集起来，记为 6#。经过蒸馏水抽滤洗涤、 100°C 干燥、研磨、过 300 目筛，得到的样品记为 7#。再将 6# 分别在 1000°C 氩气氛、 500°C 空气氛、 1000°C CO_2 氛下煅烧 2 小时，得到的样品经过蒸馏水抽滤洗涤、 100°C 干燥、研磨、过 300 目筛，记为 8#，称为电解石墨。将 4# 石墨块磨碎，过 300 目筛，得到的粉末样品记为 5#。

四 结果与讨论

（一）电解处理过程表征

1 热重 (TG) 和差热 (DTA) 分析

图 5.1 是对 H_2SO_4 溶液中人造石墨（4#）阳极电解后的 H_2SO_4 -GICs 疏松块（6#）进行的热重和差热分析图。热重图中在 50 - 900°C 温度范围内有显著的失重变化。 50°C - 180°C 为表面水及吸附水的汽化， 180°C 后的失重是由于 C-SO_4^{2-} (HSO_4^-) 的分解。从 DTA 曲线可见该分解过程包括几个步骤，在 180°C - 260°C ， 300°C ， 650°C ， 850°C 均有明显变化。

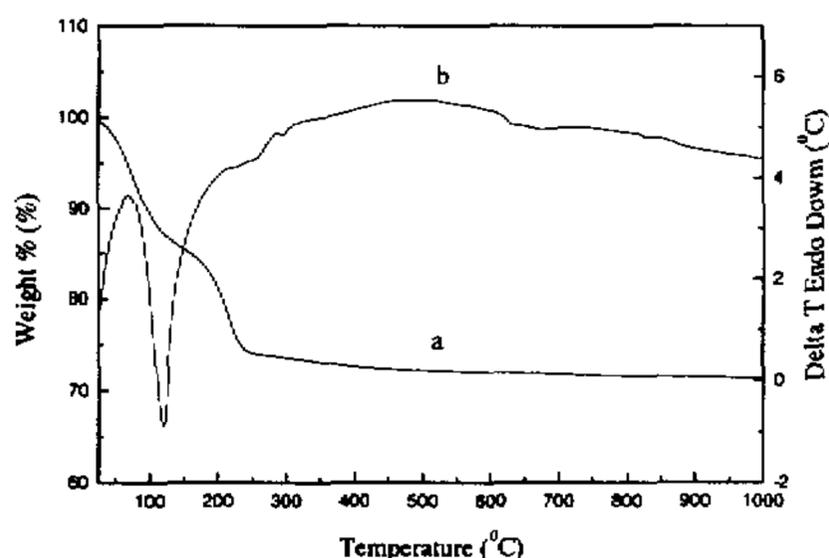


图 5.1 人造石墨 (4#) 阳极电解后 H_2SO_4 -GICs 疏松块 (6#) 的热重 (a) 和差热 (b) 分析图谱

2 红外光谱

为了探讨石墨在阳极电解氧化过程后所生成的 H_2SO_4 -GICs 氧化物是否含有 H_2SO_4 组分, 用红外光谱对氧化产物进行分析。由于石墨对红外辐射的吸收率很大, 透射率很小, 所以使用适合检测微弱信号的傅立叶变换红外光谱仪。图 5.2 是人造石墨 5# (A)、电解嵌 SO_4^{2-} 石墨 6# (B)、电解和加热处理的石墨 8# (C) 红外光谱的测试结果。

图谱中, 3750 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的两个吸收峰表明样品中含有水分。 2360 cm^{-1} 处为空气中 CO_2 的吸收峰。在曲线 (B) 中, 1092 cm^{-1} 、 932 cm^{-1} 处是 C-SO_4^{2-} 、 C-HSO_4 的特征吸收峰。可以认为, 在该条件下石墨的阳极氧化以式[5.1]反应进行到一定阶段, 石墨被活化, 生成 H_2SO_4 -GIC。曲线 (C) 中这两个特征吸收峰又消失, 出现与电解处理前 (A) 相似的曲线, 表明氧化产物在高温下完全分解。

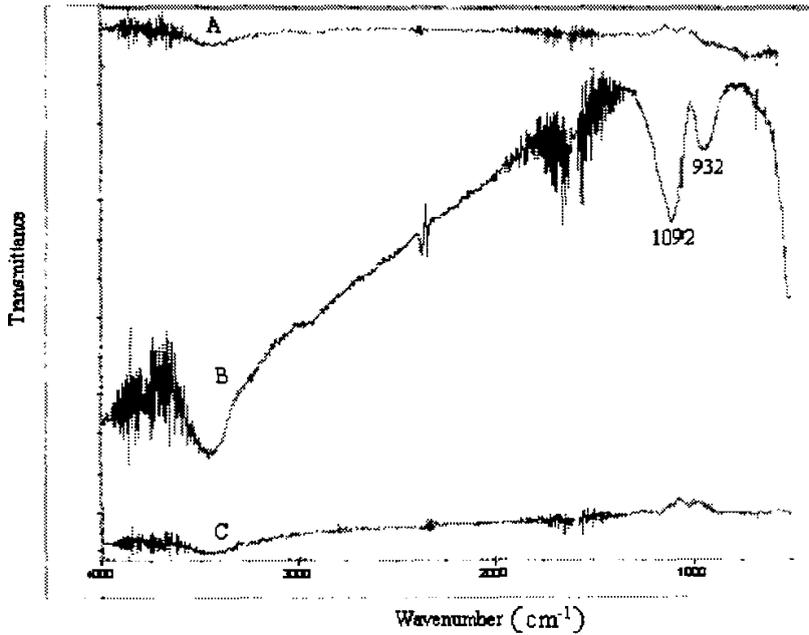


图 5.2 人造石墨 5# (A)、电解嵌 SO_4^{2-} 石墨 6# (B)、电解和加热处理的石墨 8# (C) 红外光谱的测试结果。

(三) 结构表征

1 XRD

X 射线衍射法得到的是晶体中原子排列和结构的信息。每种晶体都具有不同的 XRD 谱图。石墨碳材料有典型的 XRD 特性,其特征的 XRD 峰在晶面(002)处。 d_{002} 峰的形状,峰位,峰宽对称性等不仅反映了石墨材料的结构,而且与石墨材料的嵌锂性能有很大的关联。

人造石墨 5#、电解后未烧的石墨 7#、电解和加热处理的石墨 8# 的 XRD 结果如图 5.3 (a、b、c) 所示。人造石墨 5#XRD 图中显示在 2θ 为 26° 处有尖锐的(002)峰,位于 54° 的为(004)峰。在 42.5° 附近为(10)面的二维衍射小峰,(10)峰的附近有(101)峰,这两个峰相比较不明显。说明这种人造石墨是由焦炭在 3000°C 热处理而得,其结构中仍残存有焦炭的痕迹。与 5#相比,7#、8#的 XRD 图中,首先除(002)、(004)峰之外,小峰都变得模糊。(002)峰随着处理及样品烧结而变尖,表明 7#、8#石墨材料中微晶在 $L_c(002)$ 方向上依次略有增长,平均晶粒尺寸依次变大。另一方面与 5#相比,8#(002)峰的 2θ 角略有变小。

为了对各石墨材料的微晶参数有一定的了解，我们采用谢尔方程^[6]进行了估算：

$$L = K\lambda / (B \cos\theta) \quad [5.5]$$

式中： λ 为 x 射线的波长（1.5406Å）；B 为衍射峰的半峰宽（以弧度表示）；Lc 取（002）衍射峰； θ 为 Bragg 角；K 为形状因子；对 Lc，K 值取 0.9。（002）晶面的面间距则由 Bragg 方程来估算：

$$2d_{002} \sin\theta = \lambda \quad [5.6]$$

由[5.5]、[5.6]得到的有关晶体参数总结在表 5.1 中。可以看到电解后，石墨微晶在 Lc 方向上增加，且层间距 d_{002} 增大，这说明在电解过程中，由于 SO_4^{2-} 的嵌入，使石墨材料变的疏松，并引起石墨层间的距离扩张，因而散射角变低。可以想象，当 d_{002} 值变大时，会有大的可逆嵌锂量^[7]。

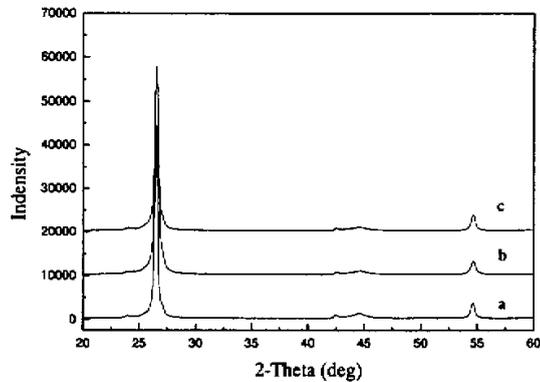


图 5.3 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) XRD 的测试结果

表 5.1 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) XRD 的晶格参数。

样品	Lc(nm)	d_{002} (Å)
5#	22.63	3.3549
7#	26.54	3.3574
8#	34.17	3.3773

2 SEM

人造石墨 5#、电解后未烧的石墨 7#、电解和加热处理的石墨 8#较小倍率下 (2000、1000) 的 SEM 结果如图 5.4 (a、b、c) 所示。与明显颗粒尺寸较小，表面较光滑的 5#相比，7#、8#颗粒变大，表面出现不规整形状。在 4000 放大倍数下的结果如图 5.5 (a、b、c) 所示，8#表面有明显的多孔结构。这些孔洞可成为锂嵌入的另一个主要场所，是电解石墨嵌锂容量增加的原因。

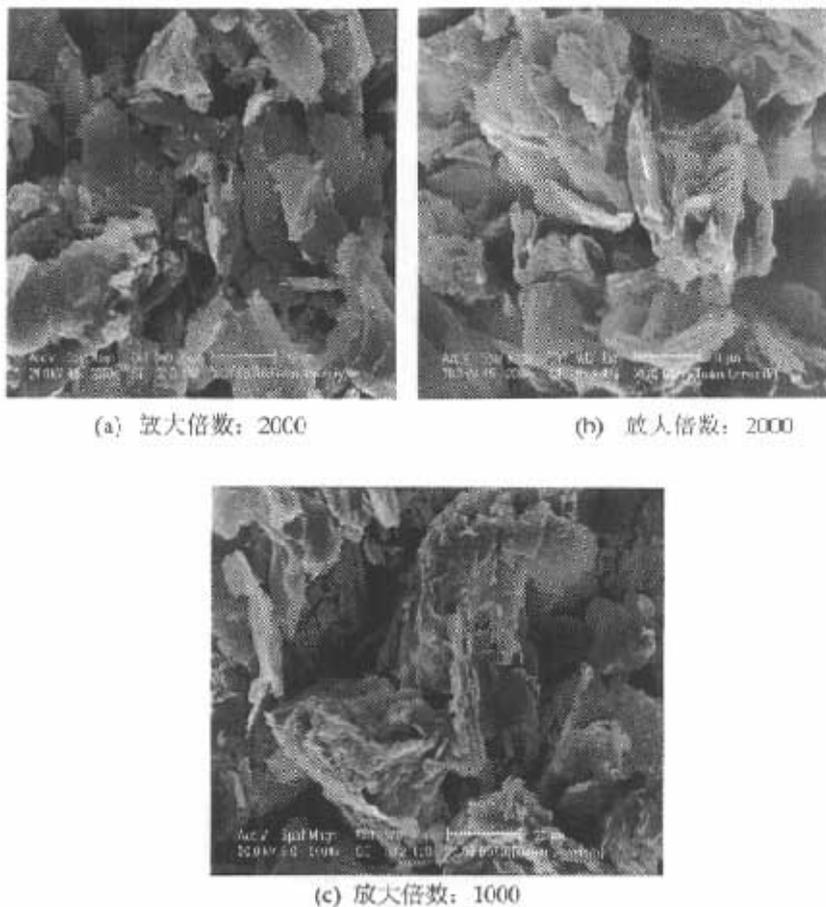


图 5.4 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 在 1000-2000 倍数下的 SEM 结果

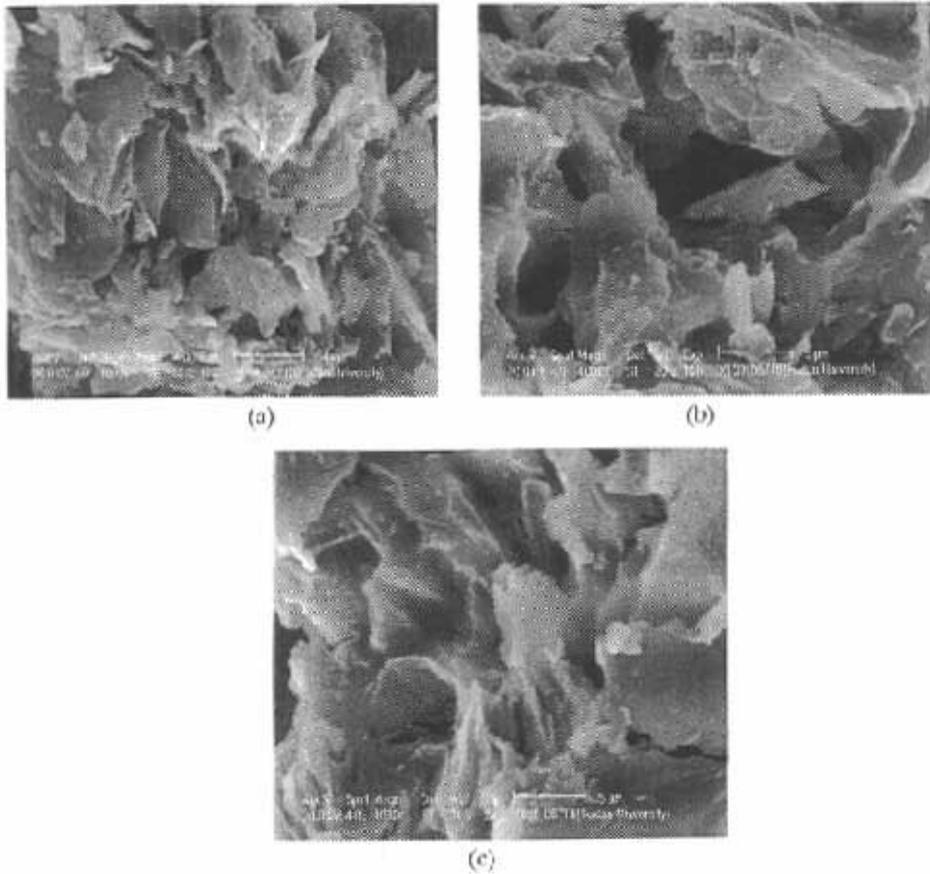


图 5.5 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 在 4000 倍数下的 SEM 结果

3 BET 比表面积, 吸附 (脱附) 等温及孔径分布

人造石墨 5#、电解后未烧的石墨 7#、电解和加热处理的石墨 8# BET 比表面积测试结果如表 5.2 所示。由结果看出, BET 比表面积随着样品处理及烧结过程而变小。表面积决定了第一次充放电过程中的不可逆程度, 减小表面积可抑制不可逆容量^[17, 18]。

我们进一步测试了电解石墨 (8#) 的吸、脱附等温线, 如图 5.6 所示。发现吸、脱附线存在滞后环, 说明材料中含有微孔。是电解石墨 (8#) 有较高可逆嵌锂容量的来源。

表 5.2 人造石墨 5#、电解后未烧的石墨 7#、电解和加热处理的石墨 8#BET 比表面积测试结果

样品	5#	7#	8#
BET 比表面积 (m^2g^{-1})	9.9136	3.2265	1.1283

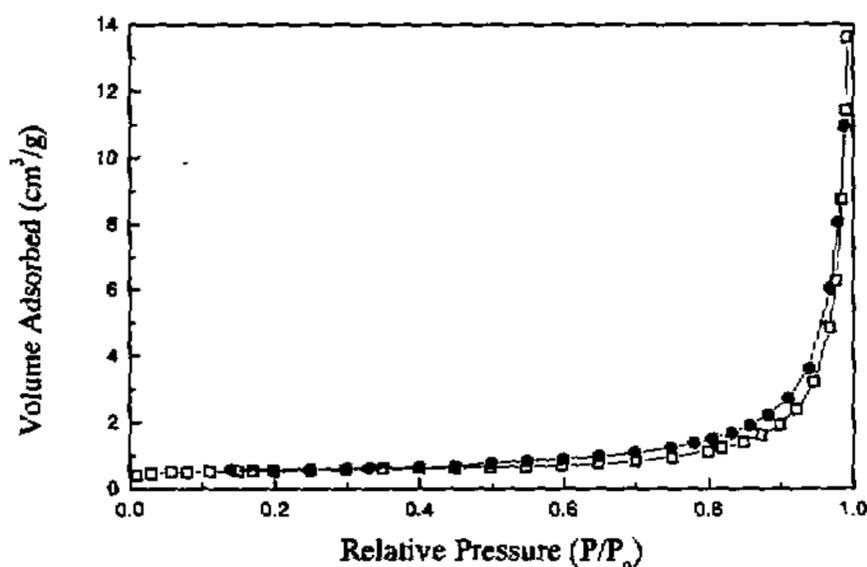


图 5.6 电解石墨 8# (c) 的吸、脱附等温线

(三) 电化学特性

1 恒电流充放电

人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 首次充放电的测试曲线由图 5.7 (a、b、c) 所示。充放电循环十次的放电容量、充放电效率与充放电次数关系由图 5.8、5.9 所示。

由数据结果可以看出，与人造石墨 5#相比，未烧之前的 7#虽然首次放电容量不高，但充放电效率却提高了，由原来的 77%提高到了 80%。循环性能也有所改善，经过十次循环后，5#的放电容量剩 254mAh/g，衰减了 64mAh/g；7#的放电容量剩 260mAh/g，衰减了 44mAh/g。烧结之后的 8#不但首次充放电效率提高了（为 94%），首次放电容量达到了 406mAh/g（5#为 318 mAh/g），循环十次的性能也有所提高。十次循环后，容量还剩 358mAh/g，衰减了 48mAh/g。总的来说处理过的 8#不但首次充放电效率、循环性能改善，重要的是首次放电容

量超过了石墨 372mAh/g 的理论容量。

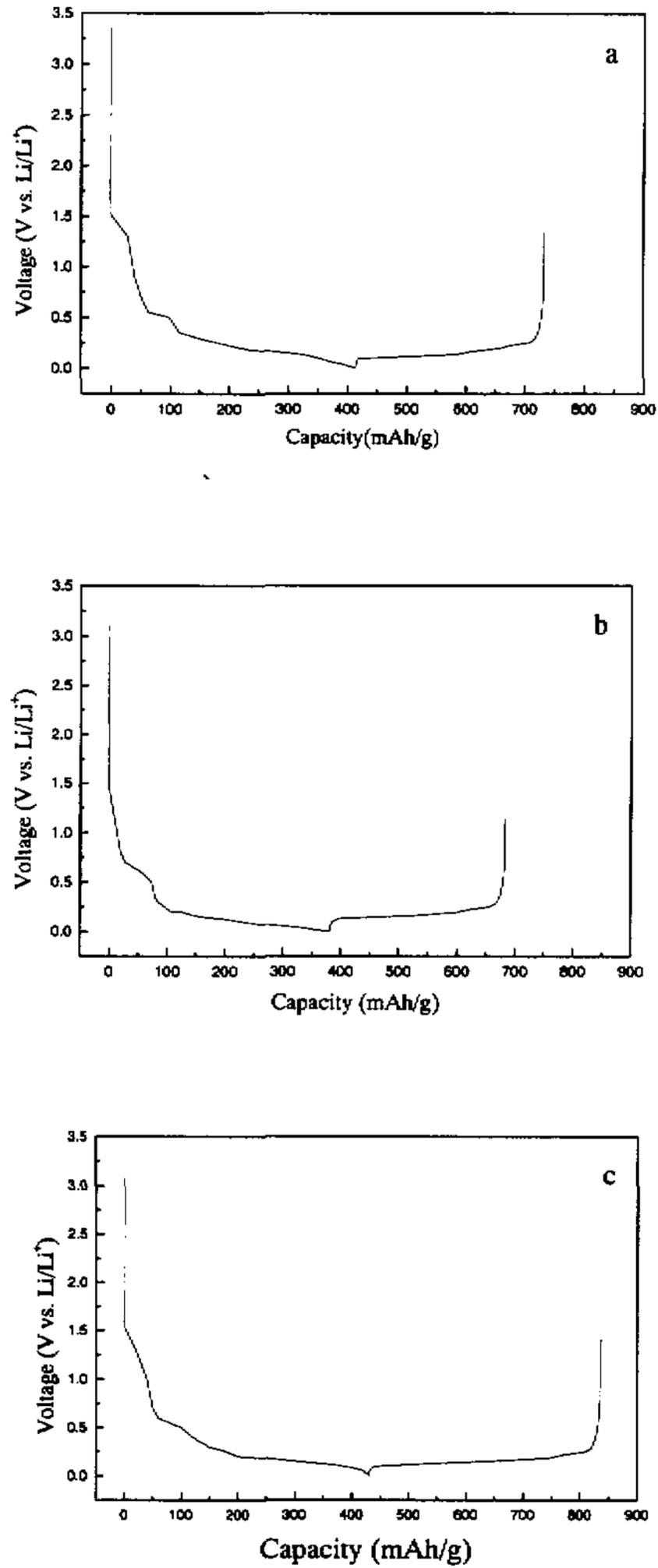


图 5.7 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 首次充放电的测试结果。I=0.2mA/cm²

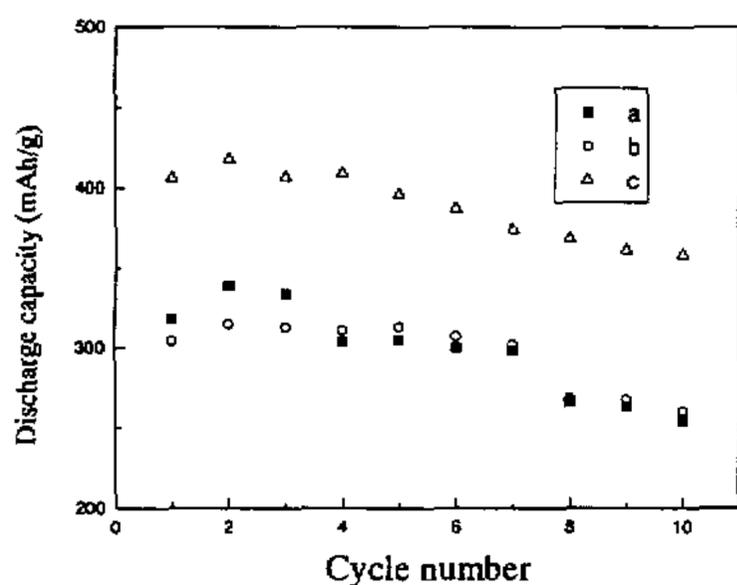


图 5.8 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 放电容量与充放电循环次数的关系

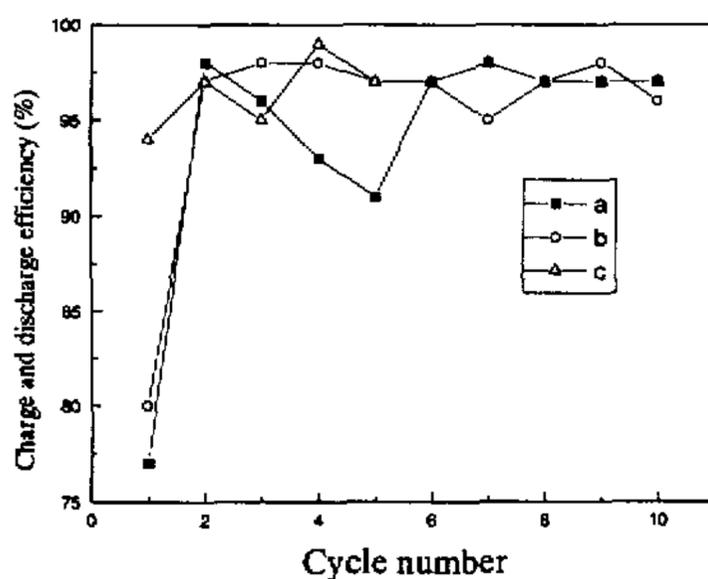


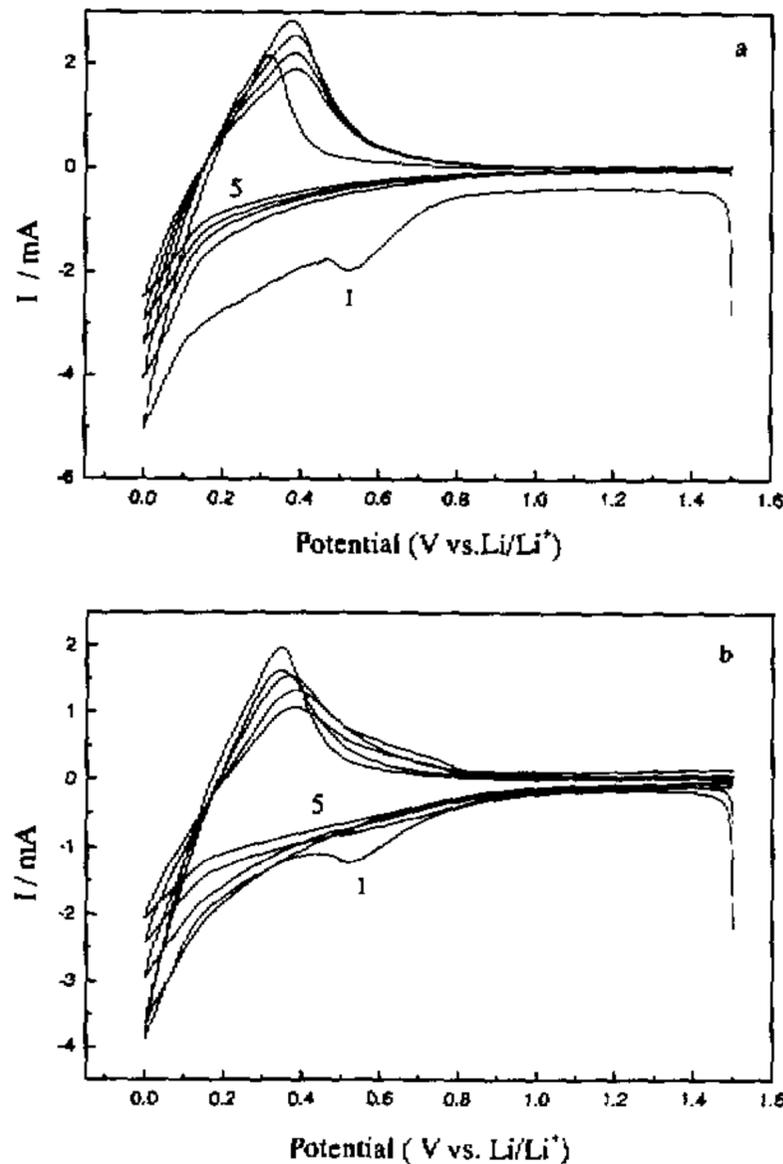
图 5.9 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 充放电效率与充放电次数的关系

2 循环伏安

人造石墨 5#、电解后未烧的石墨 7#、电解和加热处理的石墨 8# 电极循环伏安五次的测试结果如图 5.10 (a、b、c) 所示。第一次负向电位扫描中在电位 0.5V

左右都有一阴极电流峰，为生成 SEI 膜的过程，在以后的扫描过程中消失。当电位回扫时，5#、7#在电位 0.3V 左右出现阳极氧化峰，对应于锂离子的脱出过程。而在 8#的阳极回扫过程中，除了 0.3V 左右的电流峰之外，还在 0.15V 左右出现了一个电流峰，这在以前循环伏安的测试过程中是不曾出现的，可能对应于锂离子在石墨中不同位置的脱出过程，是其放电容量增大的原因。5#在随后的循环过程中衰减较快，7#与 8#的循环衰减性则较慢。

为了更易于比较，将 5# (a)、7# (b)、8# (c) 首次循环曲线绘于图 5.11 中。从图中可明显看出，与 5#较大的阴极电流峰和阳极电流峰相比，7#两个电流峰都有所降低，即生成钝化膜所消耗的电量降低了，锂离子脱出的电量也减少了。这与恒电流充放电的测试结果是相符的。与 5#相比，8#锂离子脱出的阳极电流峰增大显著，这与恒电流充放电测试中 8#首次放电容量大的结果也是相符的。图中曲线 c (8#) 充电过程中形成钝化膜所需的电量与曲线 a (5#) 相比减小，而锂离子嵌入的电量增大，可能的原因是锂离子在电解石墨中有另外的嵌锂位置。



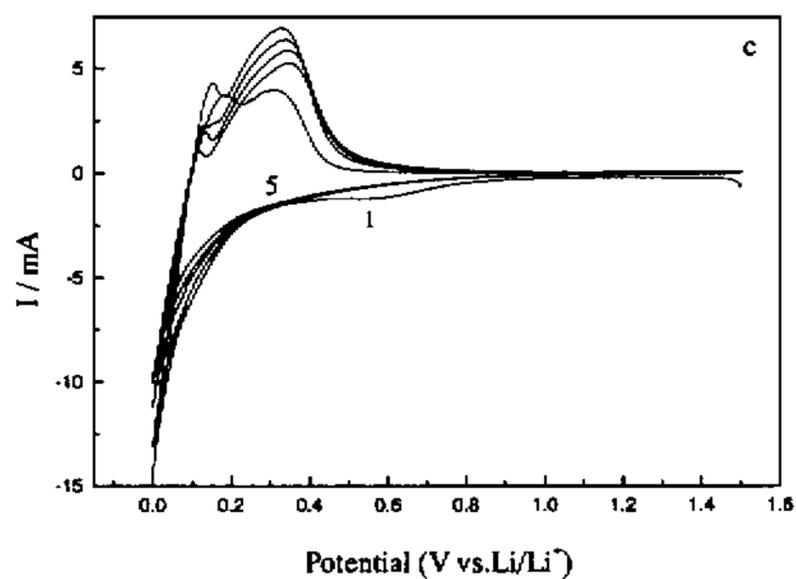


图 5.10 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 电极循环伏安五次的测试结果。v=0.1mV/s

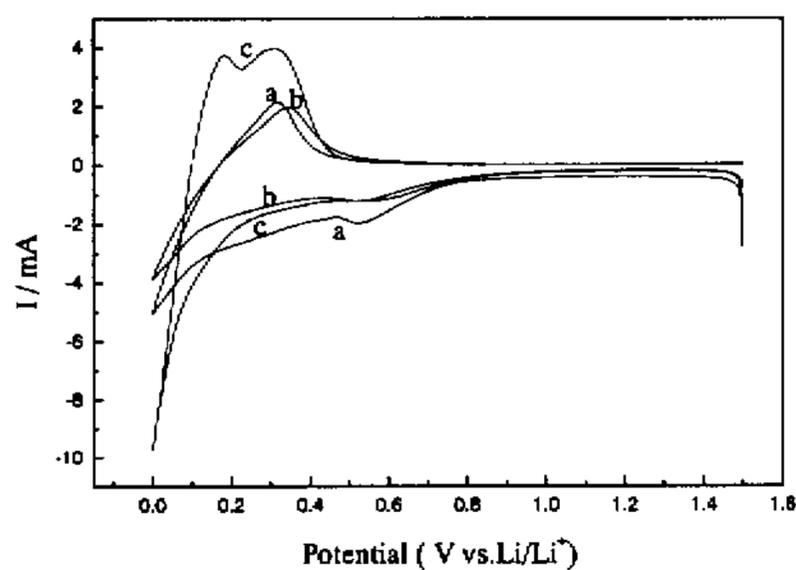


图 5.11 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 电极首次循环伏安的测试结果。v=0.1mV/s

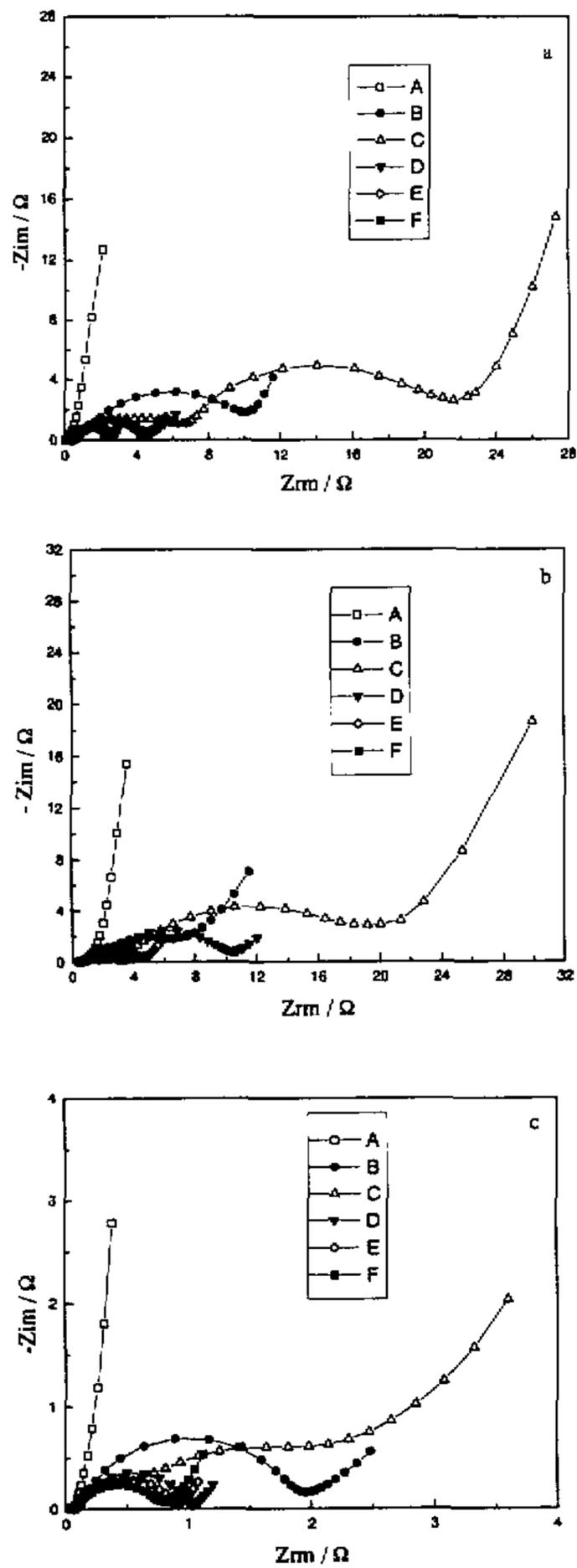


图 5.12 人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 电极首次交流阻抗的测试结果。A 3.4V (a)、3.3V (b)、3.1V (c) B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f = 100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

3 交流阻抗

人造石墨 5# (a)、电解后未烧的石墨 7# (b)、电解和加热处理的石墨 8# (c) 电极第一次充电过程不同电位下的阻抗测试结果如图 5.12 (a、b、c) 所示。三个样曲线变化趋势是相似的：开路电位下出现的小半圆为电解液吸附氧的还原反应；0.8V 出现一大半圆，为形成固体电解质膜的反应；0.6V 下有一大一小两个半圆，高频处的小半圆为钝化膜电阻，低频处的大半圆为膜反应电阻；0.4V 下也有两个半圆，小圆为膜电阻，大圆为锂离子发生嵌入反应的电阻；0.2V 及 0.05V 电位下的曲线是相似的，只是嵌入反应电阻越来越小。应该指出，图 5.12 (c) 中高频区的半圆随电位的变动而改变很少，说明经电解加热、处理的 8# 样表面生成的 SEI 膜相当稳定。

应用与第四章相同的办法可得出等效电路模型中的各个参数：溶液电阻 R_{el} 、膜电阻 R_f 、膜电容 Z_{cpe}^I 、电荷反应电阻 R_{ct} 、双层电容 Z_{cpe}^{II} 。5#、7#、8# 一充过程中不同电位下交流阻抗的电化学参数如表 5.3、5.4、5.5 所示。

表 5.3 人造石墨 5# 电极交流阻抗测试一充过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{el}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(F)$
0.8	0.058	10.32	15429	----	----
0.6	0.068	5.42	4.6	16.55	0.24×10^{-2}
0.4	0.059	0.67	3.7	4.04	0.16×10^{-2}
0.2	0.059	0.67	3.7	3.83	0.26×10^{-2}
0.05	0.073	0.6	168.0	2.33	0.17×10^{-2}

由表 5.3-5.5 的数据分析可得出，在人造石墨 5#、电解后未烧的石墨 7#、电解和加热处理的石墨 8# 电极的第一次充电过程中，交流阻抗电化学参数值的变化趋势是一致的：随电位的较低，0.6V-0.4V 的电位区内 R_f 值迅速降低，0.4-0.05V 区间 R_f 值降低缓慢；同时 R_{ct} 也随电位的下降而减小。 Z_{cpe}^I 、 Z_{cpe}^{II} 的变化规律差，可能是由多孔性电极的复杂性引起。与 5# 相比，7# 的 SEI 膜电阻减小，电荷迁移电阻却在 0.4V 以上较大，这也许是其充放电容量较小的原因。8# 的膜电阻与电荷迁移反应电阻都变小了，膜电阻值基本稳定，这表明 8# 在第一次充电

过程中生成固体电解质膜的反应容易进行，所消耗的电量少，不可逆容量较小；而锂离子嵌入反应容易进行，相对而言，能够嵌入更多的锂量。这与恒电流充放电测试中 8#首次充放电效率高、可逆容量大的结果是相符的。

表 5.4 电解后未烧的石墨 7#电极交流阻抗测试一充过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_t(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(F)$
0.80	0.5	7.12	14105	----	----
0.60	0.8	2.95	0.84	18.33	0.55×10^{-2}
0.40	0.6	1.85	1.33	8.33	0.19×10^{-2}
0.20	0.7	1.22	2.07	3.71	0.17×10^{-2}
0.05	0.8	0.98	2.56	2.32	0.07×10^{-2}

表 5.5 电解和加热处理的石墨 8#电极交流阻抗测试一充过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_t(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(F)$
0.8	0.05	1.93	3284	----	----
0.6	0.06	0.80	1991	2.07	7.69×10^{-2}
0.4	0.06	0.20	795	0.95	0.27×10^{-2}
0.2	0.06	0.18	140	0.82	0.31×10^{-2}
0.05	0.07	0.15	106	0.69	0.37×10^{-2}

(四) 从热力学行为分析电解液 SO_4^{2-} 处理方法的作用

使用的电解池均为三电极体系，所有电池在进行库仑滴定之前循环三次。

通过库仑滴定法测定了人工石墨 5#在温度 $30^\circ C$ 的库仑滴定曲线 (OCV~x 关系)，所得结果如图 5.13 所示。其热力学曲线上却出现了三个明显的平台： $0.2V$ 、 $0.15V$ 和 $0.095V$ ($30^\circ C$)，这些平台分别对应于锂化石墨嵌入组分在液相 stage1 和 stage4，stage2L 和 stage2，stage2 和 stage1 之间的相变，这一点与文

献报道相似^[19]。石墨嵌锂结构的 Staging 示意图由图 5.14 所示。即使仔细地采用 X-衍射分析,对这三个平台的指认仍有一定困难。目前比较明确的是, $x = 0.5 \sim 0.8$ 之间 0.095V 的平台对应于 LiC_6 与 LiC_{12} 的平衡共存。其中 LiC_{12} 的严格写法是 $\text{LiC}_6 \cdot \text{C}_6$ 。

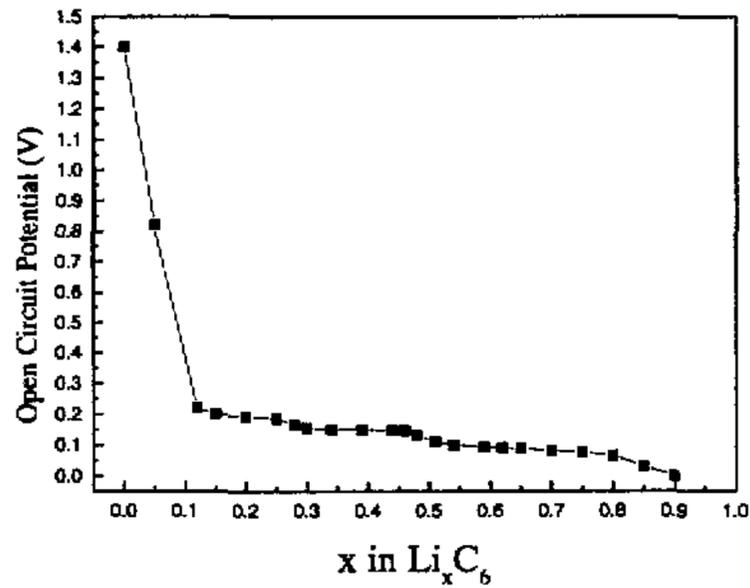


图 5.13 人工石墨 5# / 锂电池在 30°C 下的库仑滴定曲线

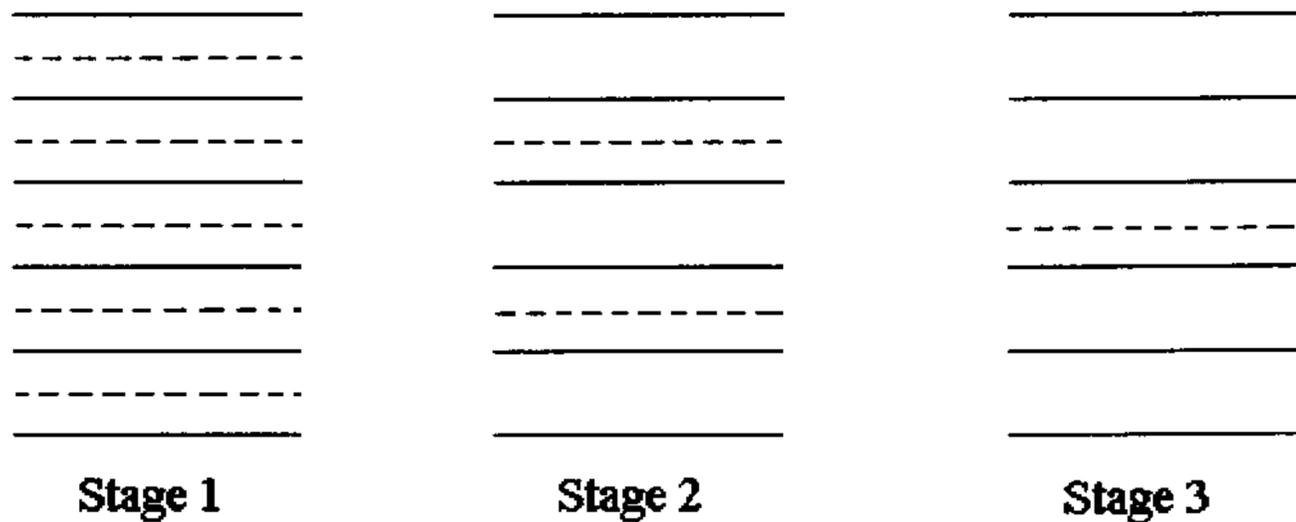


图 5.14 石墨嵌锂结构的 Staging 示意图

在 $x=1/3 \sim 0.45$ 之间的平台,其平衡电位为 0.15V 。若根据容量计算,可认为这是 LiC_{12} 与 LiC_{18} 共存区。是由于锂的二维随机排布所致(即 Stage2L 液相)。这说明室温下严格的分层排列与随机的二维排布在某一 x 区间内转化能很小。若能对嵌合物进行现场 X-衍射分析应能有助于对这一问题的理解。

Dahn 等^[20]未能观察到 $x=0.2$ 左右的第三个平台 ($E=0.2V$), 而 Ohzuku^[19]等却观察到了, 并将之归结为 LiC_{24} 与 LiC_{48} 的平衡。本文也在 $x=0.2$ 左右得到了这一平台。

在 $OCV>0.2$ 的区域, 平衡电位迅速上升, 因而无法对其进行详细的分析。寻找高阶锂分层嵌合物仍是目前努力的一个方向。

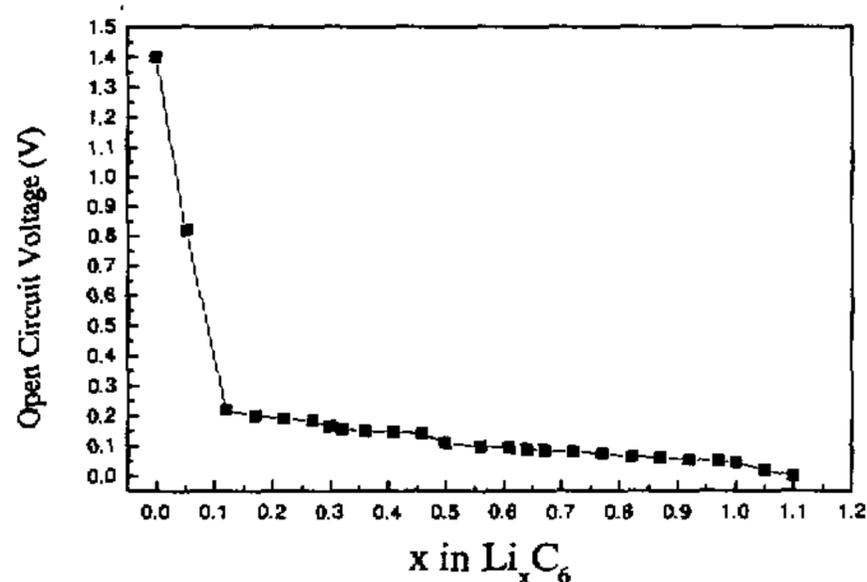


图 5.15 电解石墨 8# / 锂电池在 $30^{\circ}C$ 下的库仑滴定曲线

图 5.15 是电解石墨 8#在温度 $30^{\circ}C$ 的库仑滴定曲线 ($OCV\sim x$ 关系), 与人工石墨 5#在相同温度下的滴定曲线图 5.13 相比, 锂嵌入量由电解处理之前的 $x=0.9$ 增加到了 $x=1.1$ 。仍有三个相同的电位平台: $0.2V$ 、 $0.15V$ 、 $0.095V$, 其中 $0.2V$ 及 $0.15V$ 之间锂的嵌入范围几乎没有发生变化, 而 $0.095V$ 电位平台处的范围却扩大了, 为 $x=0.5-1.0$, 这部分多余的嵌锂量及是电解石墨 8#容量增加的原因。

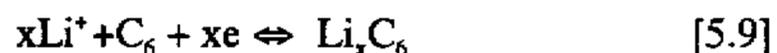
为了更详细地探讨锂在电解石墨 8#中的嵌入机理, 测定了不同温度下的热力学曲线。在每一 x 值下测定电池的开路电位随温度的变化, 则可以得到每一 x 值下的温度系数。图 5.16 为电解石墨 8#一些典型 x 值下平衡时电池的电动势随温度的变化。可以看到, 每一 x 值下电池的温度系数均为正值, 且电动势和温度之间存在较好的线形关系。在同一 x 值下, 随着库仑滴定温度的升高, 在接近 $0V$ 时锂的嵌入量增加。

为说明问题的方便, 我们采用偏摩尔熵和偏摩尔焓计算了嵌入反应的热力学性质。它们的定义如下:

$$\Delta \bar{S}_x(x, T) = F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_x \quad [5.7]$$

$$\Delta \bar{H}_x(x, T) = F [T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_x - E_{ocv}] \quad [5.8]$$

其中 $\Delta \bar{S}_x$ 和 $\Delta \bar{H}_x$ 为反应:



在锂的嵌入深度为 x 时的偏摩尔熵和偏摩尔焓。

图 5.17 为 30°C 锂嵌入电解 8# 时, 反应[5.9]的偏摩尔熵随嵌入深度的变化。从图可以看出, $\Delta \bar{S}_x$ 随 x 的变化可以分为两个过程三个阶段: 第一阶段在 $x=0 \sim 0.2$ 之间 $\Delta \bar{S}_x$ 随嵌入深度的增大而迅速的增加。在 $x=0.2$ 左右, 随着嵌入粒子的增加, 开始出现有序与分层排列, 此时 $\Delta \bar{S}_x$ 几乎不变; 第二阶段在 $x=0.3 \sim 0.5$ 之间, 加入的粒子不仅成为有序排列, 而且促使其它随机粒子趋向有序, 使 $\Delta \bar{S}_x$ 减小。以上两阶段为第一过程; 最终在 $x=0.5 \sim 1$ 之间, $\Delta \bar{S}_x$ 基本不变, 熵变区域平衡。在 $x > 1$ 时 $\Delta \bar{S}_x$ 略有下降。可以看出, 对锂-石墨嵌合物进行的熵变分析是与热力学曲线所表示的反应相一致的。

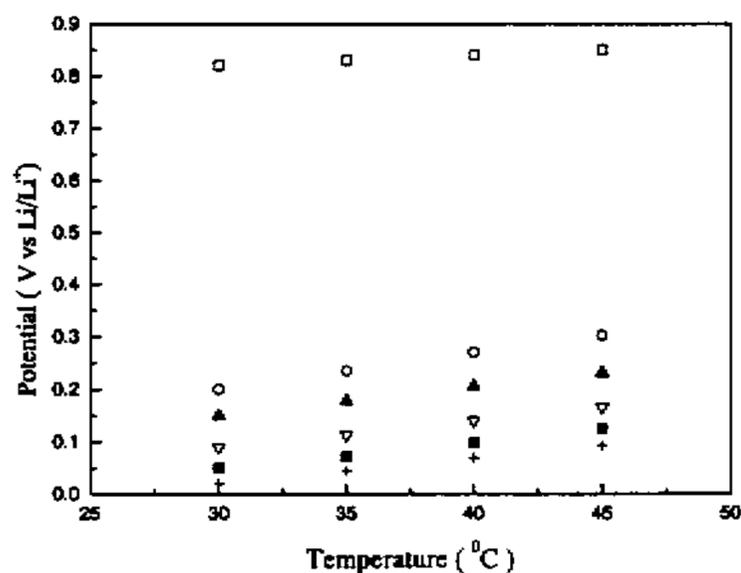


图 5.16 电解石墨 8# 锂电池在不同锂的嵌入量时的平衡电动势随温度的变化。从上到下锂的嵌入量依次为: 0.05、0.17、0.36、0.64、0.97、1.05

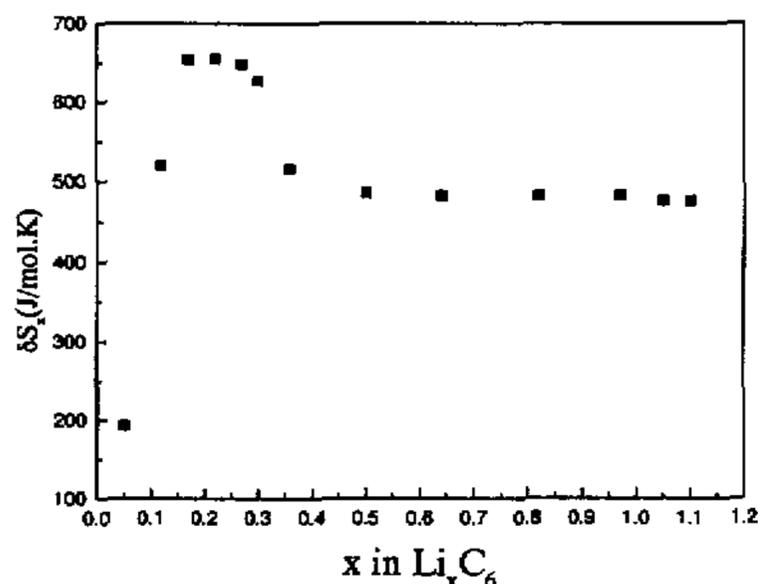


图 5.17 电解石墨 8# / 锂电池不同锂的嵌入深度时的偏摩尔熵 (30°C)

若考虑锂嵌入后在碳电极中为随机分布的话, $\Delta \bar{S}_x$ 应该随 x 的增加而单调下降, 而不会出现增加或不变的现象。刘平^[21]在研究锂嵌入石墨时也发现在 $x=0 \sim 0.2$ 时, $\Delta \bar{S}_x$ 急剧增加, 并将它归结为锂在石墨中的随机分布。事实上, 不仅仅碳材料在锂嵌入的最初阶段出现 $\Delta \bar{S}_x$ 的急剧增加, 其它金属氧化物如 $\text{Mn}_{2.15}\text{Co}_{0.37}\text{O}_4$ ^[22]、 V_2O_5 ^[23]等在嵌锂深度分别为 $0 < x < 0.15$ 和 $0 < x < 0.1$ 时也出现了偏摩尔熵急剧增加的现象。前者是由于锂嵌入后嵌基结构的无序化造成的, 后者是由于锂嵌入后嵌基微晶变小造成的, 这两者都可以从锂嵌入后嵌合物的 XRD 图上得到反映, 锂的嵌入使嵌基某些晶面的衍射峰变宽了。锂嵌入石墨的初始阶段偏摩尔熵的急剧增大也可以用以上原因得到解释。因为锂嵌入 (002) 晶面间隙中, 会使 $d(002)$ 增加, 表现为 XRD 图上 (002) 晶面的衍射峰变宽。龚金保^[24]作过嵌锂后对位聚苯 (PPP) 热处理碳材料的 XRD, 但没有发现衍射峰的明显变化。他认为可能是这种材料本来就高度无序及较大 $d(002)$ 值的原因, 经过分析, 认为开始嵌入的锂确实进入了 (002) 晶面间隙中, 这可能会使碳材料的结构产生某种无序化, 另一方面开始嵌入时锂离子之间存在较强的库仑相

互排斥作用也会使石墨结构产生某种无序化。

随着锂的继续嵌入，当 $x=0.3\sim 0.5$ 时，由于锂离子之间的相互排斥，出现了锂的有序排列， $\Delta\bar{S}_x$ 逐渐变小；当 $x>0.5$ 时，锂继续嵌入， $\Delta\bar{S}_x$ 变化不大，重新出现了锂离子的有序排列。这可能和石墨表面的孔隙与锂的相互作用有关。 $\Delta\bar{S}_x$ 的上述变化，反映了锂在石墨中不同位置的嵌入过程，与电解石墨 8# 的充电终点时电位曲线变得越来越平坦，显示出有序排布的迹象是一致的。

为了更好地理解锂离子之间以及它们和嵌基之间的相互作用情况，有必要知道不同 x 值时反应[5.9]式的偏摩尔焓的变化，表 5.6 给出了由[5.8]式算出的偏摩尔焓随嵌入深度 x 的变化。

表 5.6 电解石墨 8# 在不同锂的嵌入深度时反应[5.9]式的偏摩尔焓 (30°C 测定)

X	0.05	0.12	0.17	0.22	0.27	0.3	0.36	0.5	0.64	0.82	0.97	1.05	1.1
$\Delta\bar{H}_x$ KJ/mol	53	145	182	176	169	160	120	102	83	66	52	42	37

从表 5.6 可以看出反应[5.9]式的偏摩尔焓均为正，说明锂的嵌入需要吸收一定的热量以克服锂离子之间的库仑相互排斥力。当 x 在 $0\sim 0.2$ 的范围时， $\Delta\bar{H}_x$ 从 $x=0.05$ 时的 53KJ/mol 急剧增加到 $x=0.17$ 时的 182KJ/mol，说明开始嵌入的锂离子之间存在较强的库仑排斥力，这和上面的分析是一致的。由于锂开始嵌入石墨电极时锂的浓度较少，较强的库仑相互排斥力会使嵌入的锂离子趋向更加无序排布，对应的偏摩尔焓急剧增加（见图 5.17）。当 $x=0.3\sim 1$ 时，锂的进一步嵌入使 $\Delta\bar{H}_x$ 减小，说明此时嵌入的锂离子之间的库仑排斥力减小。其中，在 $x=0.5$ 前， $\Delta\bar{H}_x$ 减小较大，在 $x=0.5$ 之后， $\Delta\bar{H}_x$ 减小趋向变慢，此时，锂嵌入到了石墨材料表面的孔洞中。当 $x>1$ 时，反应[5.9]式的偏摩尔焓基本不变。嵌入过程中慢慢降低以及相对不变的偏摩尔焓说明这部分嵌入的锂离子之间以及它们和表面微孔之间存在相同的相互作用，这种相互作用趋向使嵌入的锂离子发生有序排列。

以上结果表明，锂在电解石墨 8# 中的嵌入过程包括两个过程，分别在

0<x<0.5、x>0.5 的范围内，表示锂嵌入电解石墨的层间和表面微孔的两个不同位置。

五 小结

本章针对石墨材料可逆容量较低、循环性能较差的问题，对人造石墨块材料采用在 H_2SO_4 溶液中阳极电解氧化的方法，使 SO_4^{2-} 进入到石墨层中，再经过煅烧处理，除去 SO_4^{2-} ，使石墨结构发生变化，以达到提高其性能的目的。通过对电解前后石墨样品的结构表征和电化学性能比较，得到以下结论：

1) 运用 TG 和 DTA、FTIR 分析了电解过程。热重图中在 50-900°C 温度范围内有显著的失重变化，为 $\text{C-SO}_4^{2-}(\text{HSO}_4^-)$ 的分解。红外光谱测试结果表明电解后的样品中的确含有 SO_4^{2-} ，经过高温煅烧后氧化产物完全分解。

2) 用 XRD、SEM、BET 方法分析了电解过程对石墨表面产生的影响。经过 XRD 测试发现使用在 H_2SO_4 溶液中阳极电解氧化处理后，样品的 d_{002} 值变大，表明处理过程使石墨层间距变大，有利于锂离子的插入和脱出。SEM 测试结果显示处理后的样品表面形成了一些微孔或通道，可增加锂的储存容量。BET 比表面积测试显示处理后的样品(8#)比表面积大为减少，表面含有微孔，可降低材料的首次不可逆容量，提高可逆容量。

3) 由充放电数据结果得出，与电解处理前的人造石墨(5#)相比，电解石墨(8#)的首次充放电效率从提高 77%到了 94%，首次放电容量达到了 406mAh/g，超过了石墨 372mAh/g 的理论容量。循环十次的性能也有所提高。十次循环后，容量还剩 358mAh/g (5#剩 254mAh/g)，衰减了 48mAh/g (5#衰减了 64mAh/g)。在循环伏安测试中，与 5#较大的阴极电流峰和较小的阳极电流峰相比，8#充电过程中形成钝化膜所需的电量减小，锂离子脱出的阳极电流峰增大，表明不可逆容量减小，放电容量增大。循环衰减也减慢。在交流阻抗测试结果中， R_f 、 R_a 值都随电位下降而减小， Z_{cpe}^I 、 Z_{cpe}^{II} 的变化规律差，可能是由多孔性电极的复杂性引起。其中，8#在第一次充放过程中的膜电阻与电荷迁移反应电阻都变小，表明 8#生成固体电解质膜的反应容易进行，所消耗的电量少，不可逆容量变小，锂离子嵌入反应容易进行。

4) 对阳极电解氧化处理前(5#)后(8#)样品的热力学性能进行了研究, 计算了嵌入过程中锂/石墨电池偏摩尔熵及偏摩尔焓随嵌入深度的变化。结果表明, 热力学性质随锂的嵌入深度 x 的变化分为两个过程。当 $0 < x < 0.5$ 时, 偏摩尔熵及偏摩尔焓先在 $x=0.2$ 处达到最大, $x=0.3 \sim 0.5$, 开始减小; 当 $x > 0.5$ 偏摩尔熵基本不变, 偏摩尔焓减小缓慢。这种变化是嵌入的锂之间相互排斥的结果, 与锂嵌入到石墨中不同的位置是对应的, 表明锂嵌入了电解石墨层间和表面微孔两个不同的位置。

六 参考文献

- [1] Kuriyashi I., Yokoyama M., Yamashita M., *J. Power Sources*, 54(1995)1-5
- [2] P.Yu, J.A.Ritter, R.E.White, and B.N.Popov, *J.Electrochem.Soc.*, 147(2000)1280-1285
- [3] 吴国良, 刘人敏, 杨清河, 第 23 届全国化学与物理电源学术会议论文集[c] 河南新乡; 1998, 337
- [4] Ein-Eli Y., Koch V R., *J.Electrochem.Soc.*, 144(1997)2968-2973
- [5] Menchem C M., Peled E., Bustin L., et al, *J. Power Sources*, 68(1997)227-282
- [6] Tsuyoshi N., Katsuouori Y., *Denki Kagaku*, 64(1996)922-923
- [7] 甘东文, 白新德, 尤引娟, *清华大学学报*, 38 (1998) 93
- [8] 传秀云, *新型炭材料*, 15 (2000) 52
- [9] F.Beck, H.Krohn, W. Kaiser, *J. Applied Electrochemistry*, 12(1982)505
- [10] F.Beck, H.Junge and H.Krohn, *Electrochimica Acta*, 26(1981)799
- [11] F.Beck, H.Krohn, and E.Zimmer, *Electrochimica Acta*, 31(1986)371
- [12] 李永光, *碳素*, 1 (1986) 46
- [13] 徐仲榆, 莫孝文, *碳素*, 2 (1985) 10
- [14] Y.Matsuo and Y.Suyie, *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999)2011
- [15] 甘东文, 白新德, 尤引娟, *清华大学学报 (自然科学版)*, 38 (1998) 93
- [16] J.Biscoe, B.E.Warren, *J.Appl.Phys.*, 13(1942)364
- [17] E.Peled. *J.Electrochem.Soc.*, 126, 2047(1979)
- [18] M.Terasaki, H.Yoshida, T.Fukunaga, H.Tsukamoto, M.Mizutani and M.Yamachi, *GS News Tech.Rep.*, 53, 23(1994)

[19] T. Ohzuku et al, *J. Electrochem. Soc.*, 140(9), 2490

[20] J.R. Dahn et al., *Phys. Rev.*, 42(10)(1990)6424

[21] 刘平, 博士论文, 复旦大学, (1995)

[22] Luis Sanchez, Jacqueline Farcy and Jean-Pierre Pereira-Ramos, *Electrochimica Acta*, 43(1998)935

[23] R. Baddour, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, R. Messina and J. Perichon, *J. Electroanal. Chem.*, 314(1991)81

[24] 龚金保, 博士论文, 复旦大学, 1999

第六章 锂在石墨中嵌入反应性能提高的研究

一 研究现况与存在问题

石墨作为锂离子电池的负极材料，目前遇到的最主要问题之一是第一次充放电过程中不可逆容量的损失。不可逆反应（即边反应）发生在首次充电过程中，需要额外量的阴极材料以补偿损失，这对高能量密度电池的发展是不利的。电解液在石墨表面分解形成固体电解质膜（Solid Electrolyte Interphase, SEI）^[1]是造成不可逆容量的主要原因。SEI 层的形成可阻止有机电解液进一步分解，允许 Li^+ 通过。当完整的 SEI 层形成后，有机电解液的分解将停止。SEI 膜主要取决于电解液的组分和碳阳极表面，好的 SEI 膜需满足^[2]：（1）电子绝缘。（2）对电荷携带体（ Li^+ ）低电阻，电极满足高速率容量。（3）易粘在电极上，不溶于电解液。（4）在发生 Li^+ 的嵌入脱出过程中，容许体积变化。（5）在 SEI 中 Li^+ 迁移数接近 1。为防止溶剂分子的共嵌入，SEI 的形成应在 Li^+ 的嵌入电位之前完成。表面形成的 SEI 膜不仅要稳定，而且要薄而致密。

石墨表面边反应的机理可分成四种类型：（1）溶剂在石墨电极上的化学或电化学反应^[3-6]。（2）溶剂与 Li^+ 共嵌入。溶剂化离子在石墨层间进行电化学还原反应^[7,8]，会破坏碳的结构使其粉化，失去充放电能力。如石墨在含碳酸丙烯酯（PC）的溶剂中会因溶剂化 $\text{Li}(\text{PC})_n^+$ 的共嵌入造成不可逆容量的损失。目前电解液中常用的有机溶剂（PC、DEC）在石墨粒子表面产生还原分解，为不均匀性反应。所形成的钝化膜质量差，不能有效地阻挡未去溶剂化锂离子的共嵌入。（3）碳材料表面上功能团或表面物种与 Li 之间的化学反应^[9-11]。（4）Li 在碳材料微孔中的嵌入^[12]。当碳材料内部有缺陷（如：位错，自由基等）时，锂会嵌入到缺陷中，若不能脱嵌，也会造成不可逆容量的损失^[13]。对含纳米级孔洞的材料，孔洞尺寸大于 10\AA 之后，溶剂化的锂离子还会嵌入到这些孔洞中还原分解，造成不可逆容量损失^[14]。后面两种机理对石墨化材料来说比较少见，因为在约 $3000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温处理下表面存在很少的功能团和微孔。在第一种机理中石墨材料的有效表面积决定了第一次充电过程中的不可逆程度，减少表面积可抑制不可逆容量^[15,16]。对于第二种机理，不可逆反应程度受发生溶剂离子共嵌入的石墨表面区域结构影响。

针对以上原因，目前减少不可逆容量的途径主要有以下几个方面：(1) 在碳材料中引入金属或非金属元素，以改变材料的电子状态、晶体结构^[17]。(2) 不同的材料对电解液的选择不一，仔细选择电解液的组成，对于缩小不可逆容量的损失也是非常重要的。选择电解液的依据应以电解液在负极材料表面还原形成钝化膜时的电位高于锂的嵌入电位范围为准。因为碳材料的充放电性能与所处溶剂有很大关系，如果溶剂的还原分解不能在碳表面生成致密的钝化膜，那么溶剂会不断地在表面分解，产生气体。一般碳酸乙烯酯 (EC) 易在碳素材料表面还原，且钝化膜比较致密、稳定，因此碳素材料一般选择以 EC 为基础的混合电解液^[18]。对于天然石墨只有在含 EC 的有机电解液中才呈现出良好的充放电性能。(3) 对天然或人造石墨的表面进行表面修饰或改性。一方面是改变碳材料表面的电子状态，另一方面是使材料表面先生成一层钝化膜。降低或减缓有机溶剂在石墨电极上还原分解反应的不均匀性，从而获得一层均匀、薄而致密的钝化膜。主要方法有：气相氟化和氧化、液相氧化、等离子处理、形成表面层等。Peled^[19]和 Ein-Eli 等人^[20]分别用空气氧化及液相化学氧化处理石墨表面的方法，对缩小不可逆容量比较有效。一般认为^[17]，氧化以后，一方面可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。第一周期时的不可逆现象主要发生在碳的表面，有机溶剂在高温石墨化碳表面还原分解时生成的表面膜较疏松，相应的不可逆电容量大。而石墨化程度小的碳的不可逆容量较小。利用碳材料表面修饰的方法可减小石墨类碳材料的不可逆电容量。例如利用精制煤焦油在 980 °C 分解，在石墨微粒上生成一沉淀碳壳层，可明显提高第一周期的充放电效率^[21]。在电解液中加入添加剂也是对碳电极表面处理和修饰的一个重要方面。如向溶液中加入 CO₂、SO₂ 等^[22]都是促进碳电极表面膜的尽快生成。在含 PC 的电解液中加入 12-冠-4^[23]、18-冠-6^[24]的方法，对防止因溶液共嵌入，减小石墨的不可逆容量有很好的效果。(4) 碳材料的颗粒大小对碳材料的性能也有影响^[25-27]，将碳材料在含氢的气氛下热处理或用气流粉碎机代替传统的球磨机，均能提高碳材料的充放电效率。

二 本章目的

对几种石墨材料在不同酸碱液中及不同气氛下进行表面处理和修饰, 寻找出最佳的处理条件, 以改善石墨电极在第一次充放电过程中的充放电效率。另一方面, 对石墨粉在球磨机中粉碎不同时间, 研究石墨颗粒大小对其充放电性能的影响, 进一步对球磨后的材料进行表面处理和修饰, 期望能进一步改善其充放电效率。

对进行表面处理和修饰的各样品进行恒流充放电测试, 选择最佳的处理方法。对充放电效率较高的石墨样品进行循环伏安及交流阻抗测试, 对其电化学性能进一步了解。并对处理前后的材料进行表征, 分析首次充放电效率提高的原因。

三 石墨的修饰处理过程

本章选用了三种石墨, 分别为人造石墨 (1#), 鳞片石墨 (2#) 和天然石墨 (3#)。对 1#、2#进行了修饰处理。

对人造石墨 1# 进行以下处理: (括号内为处理过石墨的编号)

- (1) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 烘干, 在 1000°C 氩气氛下煅烧 2 小时。(9#)
- (2) 用 5% NaOH+0.2%Li₂CO₃ 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 烘干, 1000°C 氩气氛下煅烧 2 小时。(10#)
- (3) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 再用 5% NaOH 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 烘干, 1000°C 氩气氛下煅烧 2 小时。(11#)
- (4) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 再用 5% NaOH+0.2%Li₂CO₃ 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 烘干, 1000°C 氩气氛下煅烧 2 小时。(12#)
- (5) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 烘干, 在 500°C 空气氛下煅烧 2 小时。(13#)
- (6) 用 5% NaOH+0.2%Li₂CO₃ 溶液浸泡过夜, 抽滤后用蒸馏水洗涤, 烘干, 500°C 空气氛下煅烧 2 小时。(14#)

- (7) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，500⁰C 空气氛下煅烧 2 小时。(15#)
- (8) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH+0.2%Li₂CO₃ 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，500⁰C 空气氛下煅烧 2 小时。
(16#)
- (9) 用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，在 1000⁰C CO₂ 氛下煅烧 2 小时。(17#)
- (10)用 5% NaOH+0.2%Li₂CO₃ 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，1000⁰C CO₂ 氛下煅烧 2 小时。(18#)
- (11)用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，1000⁰C CO₂ 氛下煅烧 2 小时。(19#)
- (12)用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH+0.2%Li₂CO₃ 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，1000⁰C CO₂ 氛下煅烧 2 小时。
(20#)
- (13)用球磨机粉碎研磨 36 小时。(21#)
- (14)用球磨机粉碎研磨 48 小时。(22#)
- (15)用球磨机粉碎研磨 8 天。(23#)
- (16)用球磨机粉碎研磨 36 小时后，用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，1000⁰C 氩气氛下煅烧 2 小时。(24#)
- (17)用球磨机粉碎研磨 36 小时后，用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，500⁰C 空气氛下煅烧 2 小时。(25#)
- (18)用球磨机粉碎研磨 36 小时后，用 5% HCl 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，再用 5% NaOH 溶液浸泡过夜，抽滤后用蒸馏水洗涤，烘干，1000⁰C CO₂ 氛下煅烧 2 小时。(26#)

(19)依据以上的处理过程，选用球磨、酸洗、碱洗、CO₂气氛下煅烧最佳的方法，对人造石墨（1#）、鳞片石墨（2#）进行处理，产物编号为27#、28#。

(1) — (18) 的处理过程可简单绘制成表 6.1。

表 6.1 人造石墨（1#）样品的修饰处理过程

球磨			5% HCl 洗 (A)	5% NaOH +0.2% Li ₂ CO ₃ 洗 (B)	5% HCl, 5% NaOH 洗 (C)	5% HCl, 5% NaOH +0.2% Li ₂ CO ₃ 洗 (D)	A	B	C	D	A	B	C	D	处理后样品编号
36 小时	48 小时	8 天	1000°C 氩气氛烧				500°C 空气氛烧				1000°C CO ₂ 氛烧				
			=												9#
				=											10#
					=										11#
						=									12#
							=								13#
								=							14#
									=						15#
										=					16#
											=				17#
												=			18#
													=		19#
														=	20#
=															21#
	=														22#
		=													23#
=					=										24#
=									=						25#
=													=		26#

四 结果与讨论

(一) 结构表征

石墨的充放电容量反映了锂嵌入材料中的位置，和石墨材料的结构密切相关。为了对处理后石墨材料电化学性能改善的原因有比较清楚的认识，有必要先对材料的结构进行表征。

1 XRD

人造石墨(1#)、鳞片石墨(2#)经过球磨、酸洗、碱洗、CO₂气氛下煅烧最佳方法处理后的样品为27#、28#,其XRD结果如图6.1、6.2所示。所有图谱的形状均相似:在2θ约26度和55度左右出现两个比较尖的衍射峰,分别对应(002)、(004)两个晶面的衍射峰^[28]。处理后样品的衍射峰上除了峰略有变尖外,均无其它明显变化。峰型变尖说明石墨材料的微晶在Lc方向上略有增长。据谢尔方程计算的人造石墨与鳞片石墨处理前(1#、2#)后(27#、28#)晶格参数值总结在表6.2所示。可以看到处理后,石墨微晶在Lc方向上增加,且d(002)增大,这对锂离子的嵌脱是有利的。

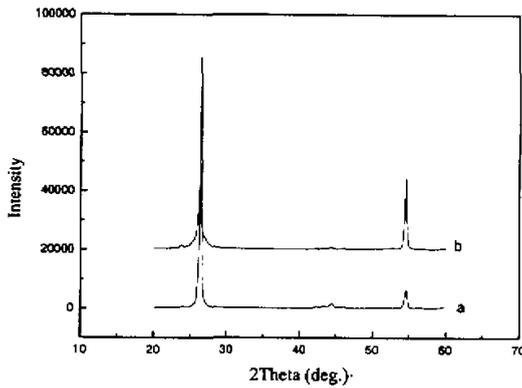


图 6.1 人造石墨处理前(1#)(a)后(27#)(b)的XRD图谱

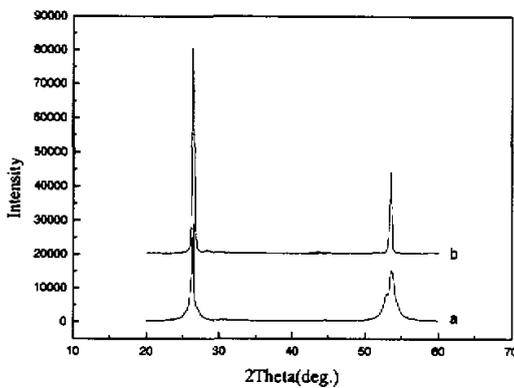


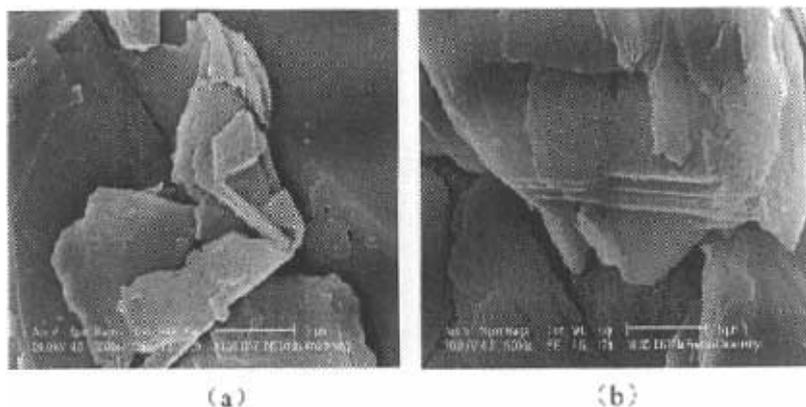
图 6.2 鳞片石墨处理前(2#)(a)后(28#)(b)的XRD图谱

表 6.2 人造石墨与鳞片石墨处理前 (1#、2#) 后 (27#、28#) 的晶格参数。

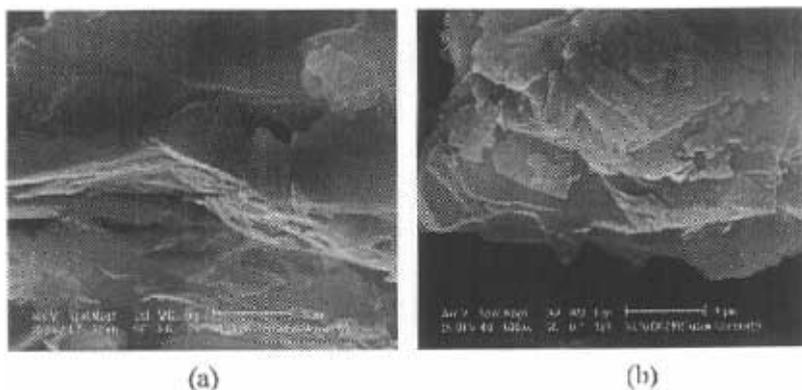
样品	Lc(nm)	$d_{002}(\text{\AA})$
1#	2.205	3.3598
2#	2.767	3.3632
27#	3.417	3.3773
28#	3.024	3.3750

2 SEM

1#、2#、27#、28#相同倍率下 (5000) 的 SEM 结果如图 6.3、6.4 所示, 与明显表面较光滑的 1#、2#相比, 27#、28#的表面形态发生了变化, 出现了大量的缺陷。这些缺陷起着扎钉的作用, 在充电过程中可防止碳层的剥离, 减小用于碳层剥落而消耗的电量, 降低不可逆容量。



6.3 人造石墨处理前 (1#) (a) 后 (27#) (b) 的 SEM 图。放大倍数: 5000



6.4 鳞片石墨处理前 (2#) (a) 后 (28#) (b) 的 SEM 图。放大倍数: 5000

3 BET 比表面积

1#、2#、27#、28# BET 比表面积测试结果如表 6.3 所示。由表结果看出, BET 比表面积随着处理及烧结而变小, 表面积决定了第一次充放电过程中的不可逆程度, 减小表面积可抑制不可逆容量^[15, 16]。

表 6.3 人造石墨与鳞片石墨处理前 (1#、2#) 后 (27#、28#) 的 BET 比表面积

样品	1#	2#	27#	28#
BET 比表面积 (m^2g^{-1})	12.8342	5.3110	0.3405	1.8877

(二) 电化学特性

1 首次充放电行为

1.1 不同石墨 (1#、2#、3#) 的首次充放行为

从来源来分, 石墨有天然与人造两种。人造石墨由焦炭在 3000°C 高温下热处理而得, 其结构与天然石墨相比不太完整。图 6.5 是人造石墨 (1#)、鳞片石墨 (2#) 与天然石墨 (3#) 的首次充放电行为的比较。

由曲线结果可看出，三种材料充放电曲线形状相似，这是因为曲线形状是由材料结构决定的。首次充电曲线有两个明显现象：在电压 0.8V 附近出现一平台，为生成钝化膜的过程；0.2V 附近出现平台，为锂可逆嵌入石墨的过程。其中，天然石墨的放电容量较小（233mAh/g），且充放电效率较低（50%）。由于这是一种天然矿，与粘接剂 PTFE 的结合性能较差，工艺上比较难掌握。与人造石墨相比，鳞片石墨的充放电曲线较低，且放电容量较大，为 318mAh/g；充放电效率也较高，达到 77%。人造石墨的放电容量（301mAh/g）及效率则低于（70%）鳞片石墨的，应归因于其表面结构的不完整，石墨表面的缺陷正是电解质分解的活性中心。

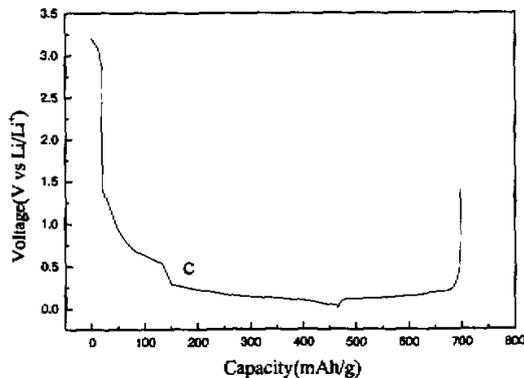
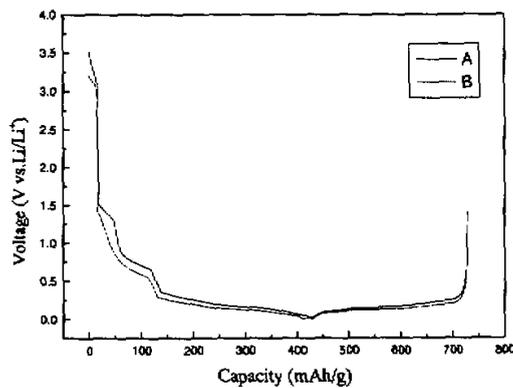


图 6.5 人造石墨（1#）（A）、鳞片石墨（2#）（B）与天然石墨（3#）（C）的首次充放电行为

从以上分析可以看出，鳞片石墨应比较适合用于电池生产，但其价格较贵。天然石墨则因其充放电效率较低，不常用于电池生产中，必须经过一定的前处理，提高所制电极片的延展性与稳定性。人造石墨则因为其来源广、容量及效率较高，广泛用于电池生产。

人造石墨种类繁多，充放电性能也有差异。目前，人们在研究这些碳材料的基础上，对其进行各种改性，提高充放电效率。我们选择了一种人造石墨，进行各种表面处理，以期望较大程度地提高其充放电效率。

表 6.4 人造石墨 (1#)、鳞片石墨 (2#) 与天然石墨 (3#) 及不同方法处理后样品的首次充放电结果

样品	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	充放电效率 (%)
1#	428	301	70
2#	411	318	77
3#	465	233	50
9#	365	131	36
10#	257	87	34
11#	399	309	77
12#	324	126	39
13#	358	138	39
14#	248	94	38
15#	384	310	81
16#	344	148	43
17#	349	144	41
18#	254	100	39
19#	381	316	83
20#	350	150	43
21#	416	311	75
22#	434	318	73
23#	496	339	68
24#	395	320	81
25#	387	323	84
26#	380	332	88
27#	382	366	96
28#	397	358	90

1.2 酸洗、碱洗对人造石墨(1#)首次充放电行为的影响

人造石墨 1#及用不同方法酸洗、碱洗表面处理后得到样品 9# - 20#的恒电流首次充放电结果列于表 6.4 中。相比较可以看出,在相同的煅烧气氛下时,先用 HCl 洗,再用 NaOH 洗后煅烧处理的样品充放电效率较高,其它处理条件下样品的效率都有所降低。相同酸洗、碱洗处理,不同煅烧气氛下得到效果较好的样品 11#、15#、19#首次充放电测试的曲线如图 6.6 所示。与处理前的 1#充放电曲线相比(图 6.5 中的 A),处理后的样品在生成钝化膜的过程中所用的电量减小,放电容量及首次充放电效率都有所提高。酸洗、碱洗的处理过程可能会先在石墨表面形成表面层,减少了第一次充电过程中形成钝化膜所消耗的电量。

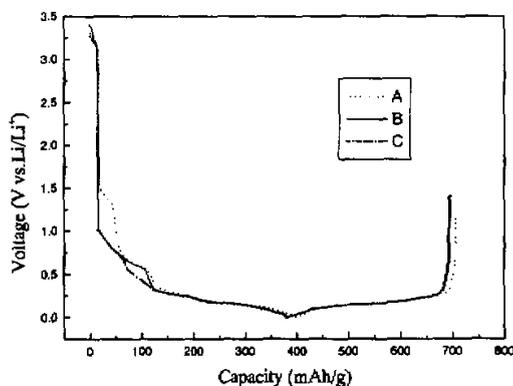


图 6.6 11# (A)、15# (B)、19# (C) 样品的首次充放电行为

1.3 粉碎时间对人造石墨(1#)首次充放电行为的影响

1#样品经过不同球磨时间后得到样品(21#、22#、23#)的首次充放电结果也由表 6.4 所示。为比较明显起见,将可逆容量、不可逆容量、充放电效率的结果列于表 6.5 中。相比较可以看出,随着球磨机研磨时间的增加,1#样品的不可逆和可逆容量同时增加,充放电效率有所降低。这是因为在使用的球磨机中球在转罐内转动研碎石墨粉,这时石墨主要在层间分离,表面积增加时,不可逆容量也有所增加。另外,随着研磨时间增加,石墨颗粒越小,石墨晶体的

四周及端面为锂提供了更多的出入口，这样也能明显提高锂的可逆容量。考虑综合因素，选择粉碎时间较少的 36 小时（21#）为宜。

表 6.5 球磨时间对人造石墨（1#）的影响

	可逆容量 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	充放电效率 (%)
1#	303	99	76
21#	311	106	75
22#	318	116	73
23#	339	158	68

1.4 煅烧气氛对人造石墨（1#）首次充放电行为的影响

1#样品经过相同时间粉碎、相同的酸碱处理、不同煅烧气氛后得到样品（24#、25#、26#）的首次充放电结果也列于表 6.4 中。相比较可以看出，不同的煅烧气氛也有明显的影响。在三种气氛下煅烧得到样品的首次充放电效率都有提高。其中，三种气氛相比，CO₂气氛下处理最好，其次是空气、氩气。Winter 报道^[2]石墨表面与活化基团如 CO₂、O₂ 等在一定温度下作用一段时间，可对石墨表面进行化学组分的修饰，使其形态变化。而且氧化煅烧可在石墨表面形成纳米孔的表面形态，阻止溶剂分子进入却允许锂离子进入。通过氩气氛下一定时间的煅烧，可除去吸附在石墨表面的杂质，达到产生活化石墨表面的目的。另一方面，人造石墨第一周充电曲线在 0.8V 处出现电压平台的原因一般认为与锂第一次插入时在石墨表面生成钝化膜和溶剂共插入等不可逆过程有关，而这些过程的发生与石墨表面存在 -H、-OH、-COOH 等基团有关。热处理人造石墨对其性能的改善，可能是由于在高温下，空气与水蒸气使石墨层周边的结构发生变化，从而抑制了不可逆过程的发生。由热处理后的人造石墨第一次充放电曲线可以看出此 0.8V 处平台减小，表明石墨材料性能已改善。

鉴于煅烧气氛对提高充放电效率的作用，将人造石墨（1#）经球磨、酸洗、碱洗、CO₂气氛下煅烧最佳方法处理后得到的样品为 27#，其首次充放电结果也列于表 6.4 中。可看出其充放电效率提高显著，由未处理的 70%提高到了 96%。从首次充放电曲线（图 6.7）可以看出，与未处理的 1#（A）相比，样品 27#（B）

用于形成钝化膜的电量减少了，而用于锂离子嵌入的电量却增多了，这也是充放电效率提高的原因。

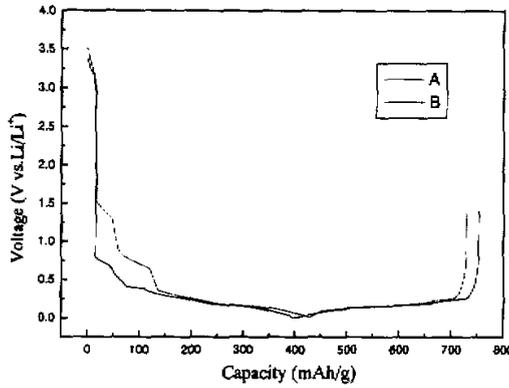


图 6.7 人造石墨 (1#) 最佳条件处理前 (1#) (A) 后 (27#) (B) 的充放电行为

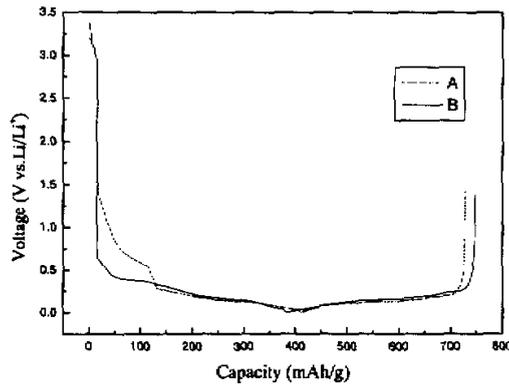


图 6.8 鳞片石墨最佳条件处理前 (2#) (A) 后 (28#) (B) 的首次充放电行为

1.5 鳞片石墨 (2#) 表面处理 (28#) 的首次充放电行为

参照对 1# 的处理过程，对 2# 经球磨、酸洗、碱洗、 CO_2 气氛下煅烧最佳方法处理后得到的样品为 28#，其首次充放电结果也列于表 6.4 中。处理前后的首次充放电曲线如图 6.8 所示。与 1# 处理后的结果相同：与 2# (A) 相比，处理后 28# (B) 用于形成钝化膜的电压降低了，电量减少了，用于锂离子嵌入的电

量增多了，其充放电效率也有明显提高，从 77%达到了 90%。

2 充放电循环性能

对 1#、2#、27#、28#进行了充放电循环十次的测试。放电容量及充放电效率与充放电次数的关系由图 6.9—6.12 所示。

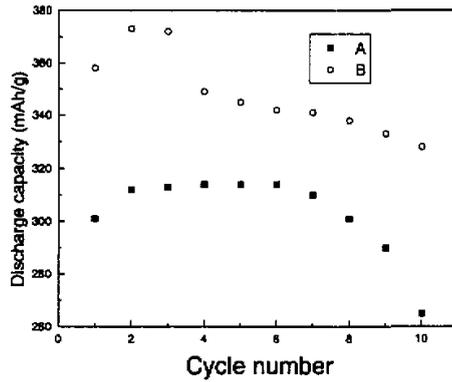


图 6.9 人造石墨最佳条件处理前 (1#) (A) 后 (27#) (B) 的放电容量与循环次数关系

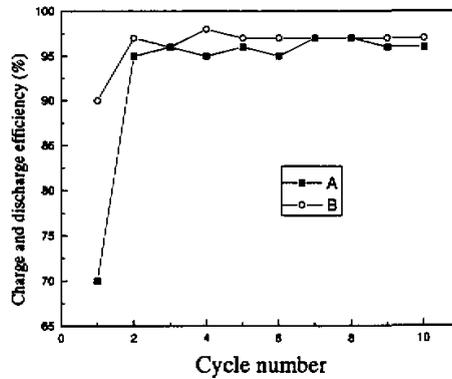


图 6.10 人造石墨最佳条件处理前 (1#) (A) 后 (27#) (B) 的充放电效率与循环次数关系

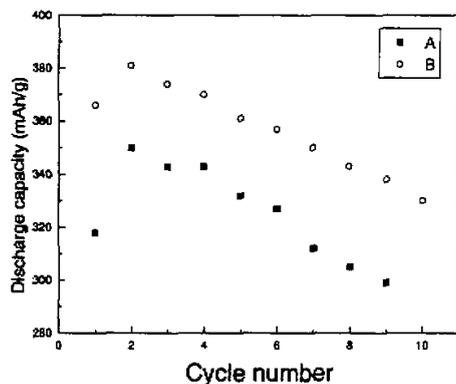


图 6.11 鳞片石墨最佳条件处理前 (2#) (A) 后 (28#) (B) 的放电容量与循环次数关系

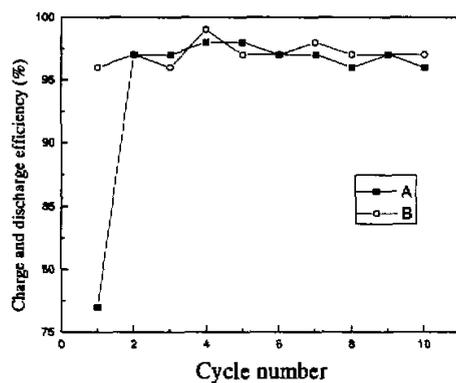


图 6.12 鳞片石墨最佳条件处理前 (2#) (A) 后 (28#) (B) 的充放电效率与循环次数关系

从测试曲线结果相比较可得出, 经过处理后, 1#、2#样品的首次放电容量提高了: 1#样品由 301mAh/g 增加到了 358mAh/g; 2#样品由 318mAh/g 增加到了 366mAh/g。循环性能也有所提高, 经过十次循环后, 27#样品的容量还剩 328mAh/g, 衰减了 30mAh/g (1#样品剩 265mAh/g, 衰减了 36mAh/g); 28#样

品的容量还剩 330mAh/g, 衰减了 36mAh/g (2#样品剩 275mAh/g, 衰减了 43mAh/g)。

3 循环伏安性能

对人造石墨 (1#) 循环伏安两次的测试曲线如图 6.13 (同图 4.2) 所示。

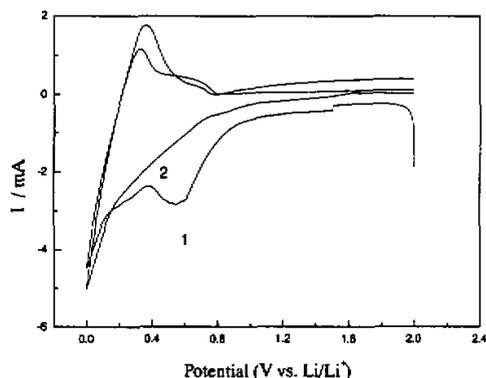


图 6.13 人造石墨 (1#) 循环伏安两次的测试结果。1-第一次, 2-第二次, 扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$

图 6.14 为鳞片石墨 (2#) 循环伏安扫描六次的测试结果。同样, 第一次循环时在 0.5V 左右有一不可逆的阴极电流峰, 相应于由于溶剂分解而在石墨表面生成固体电解质膜的过程, 随后各次循环伏安曲线可逆性较好。图 6.15、6.16 为 1#、2#处理后 27#、28#样品循环伏安十次的测试结果。与 1#、2#的扫描结果 (图 6.13、6.14) 相比, 第一周 0.5V 处的阴极峰电流面积减少 (用于形成钝化膜的电量减少); 锂离子脱出的阳极峰电流面积有所增加 (锂离子脱出的电量增大); 阳极峰电位向负方向移动; 且十次扫描曲线的重复性较好。表明修饰后样品首次充电过程用于形成钝化膜所消耗的容量降低, 锂离子脱出的放电容量增加了, 且循环性能有所提高。这与恒电流充放电测试中的结果是相符的。

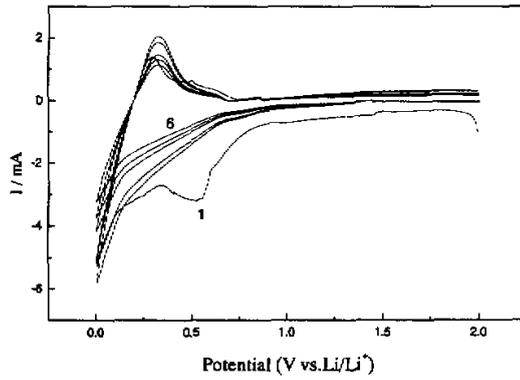


图 6.14 鳞片石墨 (2#) 循环伏安六次的测试结果。扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$

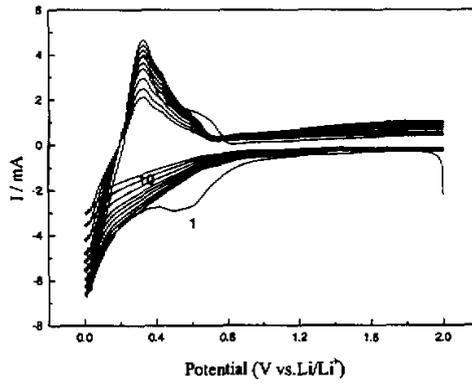


图 6.15 人造石墨 (1#) 处理后 (27#) 循环伏安十次的测试结果。扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$

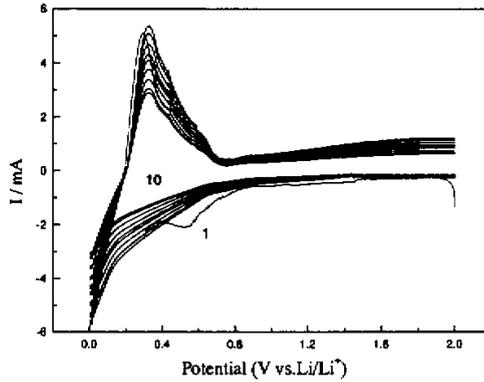


图 6.16 鳞片石墨 (2#) 处理后 (28#) 循环伏安十次的测试结果。扫描速度 $v=0.1\text{mV/s}$

4 交流阻抗性能

图 4.10、4.11、6.17—6.22 分别显示了人工石墨及鳞片石墨处理前 (1#、2#) 后 (27#、28#) 第一次充放过程中各种电位下的交流阻抗测试结果。电化学参数拟合结果总结在表 6.6—6.12 中。

表 6.6 人造石墨 (1#) 交流阻抗测试—充过程不同电位下的电化学参数。与表 4.4 相比, 未考虑有效反应面积 A 。

Potential(V)	$R_{el}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$Z_{cpc}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpc}^{II}(\mu F)$
0.8V	3.4	28.20	356	----	----
0.6V	4.0	7.52	5.3	22.0	288
0.4V	2.4	6.29	6.6	20.5	49
0.2V	3.6	4.77	5.3	16.6	96
0.05V	3.9	4.39	2.5	14.2	71

表 6.7 人造石墨（1#）交流阻抗测试一放过程不同电位下的电化学参数。与表 4.5 相比，未考虑有效反应面积 A。

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_t(\Omega)$	$Z_{cpe}^1(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^2(\mu F)$
0.8V	3.6	28.4	354.0	----	----
0.6V	4.0	7.84	4.9	22.5	282
0.4V	3.0	6.54	6.2	21.8	46
0.2V	3.7	4.98	4.9	17.8	89
0.05V	3.9	4.39	2.5	14.2	71

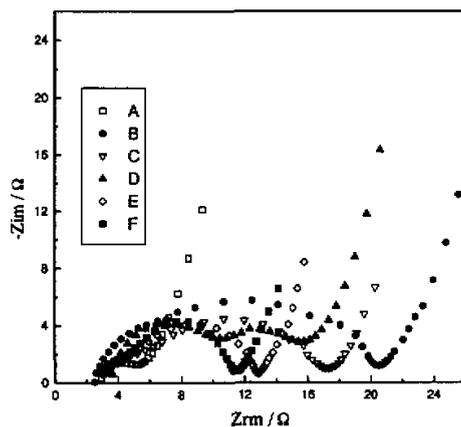


图 6.17 鳞片石墨（2#）第一次充电过程中不同电极电位测得的交流阻抗图谱
 A 3.2V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V,
 $f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 6.8 鳞片石墨 (2#) 交流阻抗测试—充过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu F)$
0.8V	2.5	17.70	35.9	----	----
0.6V	2.8	7.49	6.2	10.20	98.7
0.4V	3.8	6.20	10.2	7.50	1337.7
0.2V	3.0	3.23	3.1	7.41	33.9
0.05V	3.1	2.88	2.2	7.12	141.6

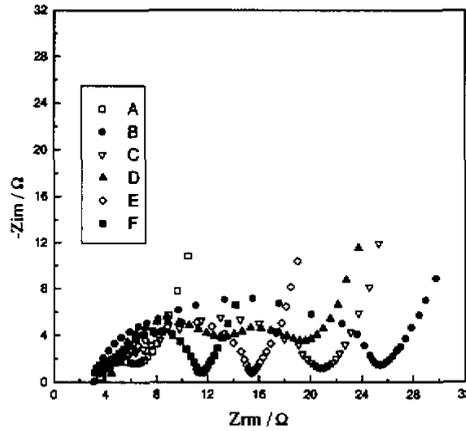


图 6.18 鳞片石墨 (2#) 第一次放电过程中不同电极电位测得的交流阻抗图谱

A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V,

$f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 6.9 鳞片石墨 (2#) 交流阻抗测试—放过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^I(\mu F/\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu F/\text{cm}^2)$
0.8V	3.1	21.92	28.9	----	----
0.6V	4.7	7.81	5.1	13.21	76.1
0.4V	3.4	6.33	10.1	12.60	795.6
0.2V	3.6	3.43	2.9	9.72	26.1
0.05V	3.1	2.88	2.2	7.10	141.6

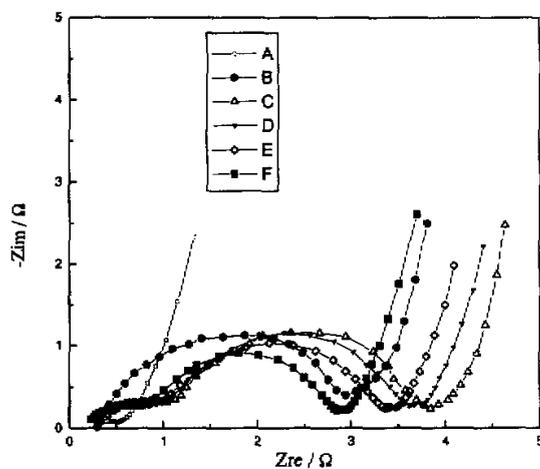


图 6.19 人造石墨处理后 27#第一次充电过程中不同电极电位测得的交流阻抗图谱, A 3.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f=100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 6.10 人造石墨处理后 27#交流阻抗测试一充过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$Z_{cpc}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpc}^{II}(\mu F)$
0.8V	0.3	2.73	3680	----	----
0.6V	0.4	1.08	14.70	2.62	2421.0
0.4V	0.3	1.02	1.55	2.44	103.5
0.2V	0.3	0.97	1.61	2.38	106.0
0.05V	0.2	0.76	2.08	2.04	78.1

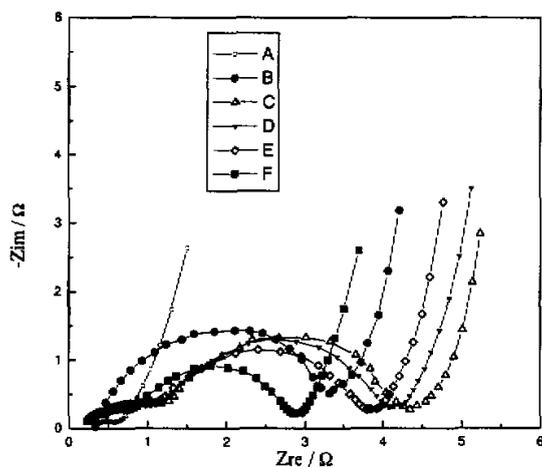


图 6.20 人造石墨处理后 27#第一次放电过程中不同电极电位测得的交流阻抗图谱, A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f = 100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E=5\text{mV}$

表 6.11 人造石墨处理后 27#交流阻抗测试一放过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{cl}(\Omega)$	$R_t(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu F)$	$R_{cl}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu F)$
0.8V	0.3	3.06	3283	----	----
0.6V	0.5	1.10	14.90	3.32	1909.0
0.4V	0.3	1.04	1.52	3.02	83.7
0.2V	0.3	0.99	1.58	2.88	87.7
0.05V	0.2	0.76	2.08	2.04	78.1

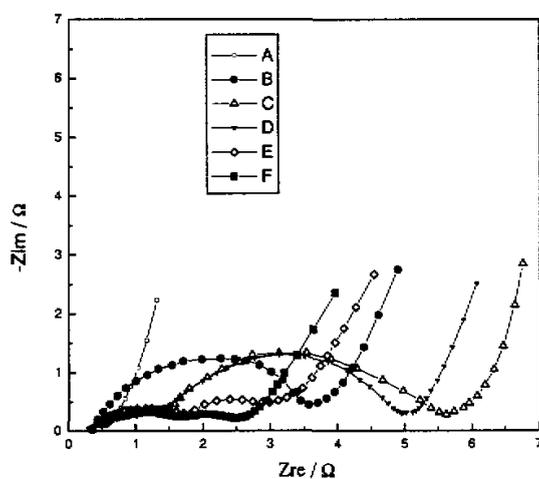


图 6.21 鳞片石墨处理后 28#第一次充电过程中不同电极电位测得的交流阻抗图谱, A 3.2V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V , $f = 100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E = 5\text{mV}$

表 6.12 鳞片石墨处理后 28#交流阻抗测试一充过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu F)$
0.8V	0.3	3.27	3072	----	----
0.6V	0.5	1.26	20.1	4.25	1492
0.4V	0.4	1.25	20.1	3.68	69
0.2V	0.5	1.23	205.6	2.02	7884
0.05V	0.6	1.20	21.1	1.20	2102

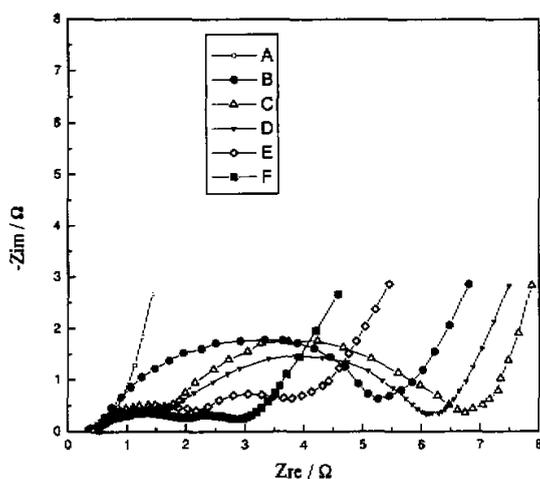


图 6.22 鳞片石墨处理后 28#第一次放电过程中不同电极电位测得的交流阻抗图谱, A 1.4V B 0.8V C 0.6V D 0.4V E 0.2V F 0.05V, $f = 100\text{KHz}-10\text{mHz}$, $\Delta E = 5\text{mV}$

表 6.13 鳞片石墨处理后 28#交流阻抗测试一放过程不同电位下的电化学参数

Potential(V)	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$Z_{cpe}^I(\mu\text{F})$	$R_{ct}(\Omega)$	$Z_{cpe}^{II}(\mu\text{F})$
0.8V	0.5	4.91	2046	----	----
0.6V	0.6	1.56	16.2	5.48	2046
0.4V	0.5	1.32	19.1	4.78	53
0.2V	0.7	1.28	197.0	2.23	7141
0.05V	0.6	1.20	21.1	1.20	2102

由表 6.7-6.13 的数据分析可得出, 与 1#、28#交流阻抗数据相比, 2#、27#对应的 SEI 膜电阻、电荷迁移反应的电阻都有所降低, 这与在恒电流充放电测试中 2#、27#的首次充电容量较小, 放电容量及充放电效率较高是相符的。1#、2#在第一次充放过程中, 交流阻抗电化学参数值的变化趋势是一致的: 随电位的

较低, 0.6V-0.2V 的电位区内 R_f 值迅速降低, 0.2-0.05V 区间 R_f 值降低缓慢。而 27#、28# R_f 值在 0.6V-0.05V 的电位区内随电位变化缓慢, SEI 膜趋向稳定。 R_{ct} 值都随电位的下降而减小。 Z_{cpe}^I 、 Z_{cpe}^{II} 的变化规律差, 可能是由多孔性电极的复杂性引起。与修饰前的 1#、2#相比, 修饰处理后 27#、28#交流阻抗数据中, SEI 膜电阻、电荷迁移反应的电阻都有所降低, 这表明修饰处理后样品的电化学性能有所提高, 用于生成固体电解质膜的反应容易进行, 不可逆容量减小, 锂离子嵌入反应容易进行。与恒电流充放电的测试结果是相符的。用阻抗测试的方法又一次证实了本文中所用的修饰处理过程对提高石墨的首次充放电效率是有效的。

五 小结

本章针对锂离子电池中石墨负极在第一次充放电过程中不可逆容量损失较大的问题, 对人造石墨 (1#) 和鳞片石墨 (2#), 使用球磨、气相和液相中化学氧化的方法来提高石墨材料的首次充放电效率及循环性能。系统化地研究了修饰石墨的制备条件、结构表征和电化学嵌脱锂行为。得到以下结论:

1) 认为经过球磨、酸洗、碱洗、 CO_2 气氛中煅烧为最佳的处理条件。运用 XRD、SEM、BET 方法来表征修饰前后的石墨样品。石墨的微晶尺寸和 $d(002)$ 值略有增长, 表面出现了不规则结构, BET 比表面积减小。表明修饰处理后的样品, 有更大的嵌锂量。表面出现的缺陷结构, 在充电过程中防止碳层的剥离, 减小用于碳层剥落而消耗的电量, 可降低不可逆容量。另外, 较小的表面积也是不可逆容量减小的原因。证实了本文中所用的修饰处理过程对提高石墨的电化学性能是有效的。

2) 人工石墨的首次充放电效率从 70%提高到了 96%, 鳞片石墨从 77%提高到了 90%, 循环稳定性也提高了。经过十次循环后, 27#样品的容量还剩 328mAh/g, 衰减了 30mAh/g (1#样品剩 265mAh/g, 衰减了 36mAh/g); 28#样品的容量还剩 330mAh/g, 衰减了 36mAh/g (2#样品剩 275mAh/g, 衰减了 43mAh/g)。

3) 在循环伏安测试中, 修饰处理后样品第一周 0.5V 处的阴极峰电流面积减少, 锂离子脱出的阳极峰电流面积增加, 十次扫描曲线的重复性较好。表明

修饰后样品首次充电过程用于形成钝化膜所消耗的电量降低, 锂离子脱出的容量增加了, 且循环性能有所提高。在电化学交流阻抗测试结果中, R_f 、 R_{ct} 值都随电位下降而减小, Z_{cpe}^I 、 Z_{cpe}^{II} 的变化规律差, 可能是由多孔性电极的复杂性引起。修饰处理后的样品, 用于形成 SEI 膜的电量减小, 电荷迁移反应电阻减小, 表明经过修饰缩小了石墨的不可逆容量。

六 参考文献

- [1] K.Suzuki, T.Hamada, T.Sugiura. *J.Electrochem.Soc.*,146(1999)890
- [2] Martin Winter, *Battery Letters*, 1 (1999) 129
- [3] R.Fong, U.Von Sacken, and J.R.Dahn. *J.Electrochem.Soc.*,137(1990)2009
- [4] D.Aurbach, Y.Ein-Eli, O.Chusid, Y.Carmeli, M.Babai, and H.Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994)603
- [5] Z.X.Shu, R.S.McMillan, and J.J.Murray, *J.Electrochem.Soc.*,149(1993)922
- [6] A.N.Dey and B.P.Sullivan, *J.Electrochem.Soc.*,117 (1970)222
- [7] J.D.Besenhard, M.Winter, J.Yang, and W.Biberacher, *J.Power Sources*, 54(1995)228
- [8] M.Inaba, Z.Shiroma, Z.Ogumi, T.Abe, Y.Mizutani, and M.Asano, *Chem.Lett.*, 66(1995)
- [9] Y.Matsumara, S.Wang, and J.Mondori, *J.Electrochem.Soc.*,142 (1995)2914
- [10] N.Imanishi, H.Kashiwagi, T.Ichikawa, Y.Takeda, O.Yamamoto. and M.Inagaki, *J.Electrochem.Soc.*,140(1993)315
- [11] M.Kikuchi, Y.Ikezawa, and T.Takamura, *J.Electroanal. Chem.*,396 (1995)451
- [12] H.Fujimoto, A.Mabuchi, K.Tokumitsu, and T.Kasuh, *J.Power Sources*, 54(1995)440
- [13] Y.Mastumura, S.Wang, and Mondori, *J.Electrochem.Soc.*,142 (1995)2914
- [14] W.Xing, J.S.Xue and J.R.Dahn, *J.Electrochem.Soc.*,143 (1996)3046
- [15] E.Peled. *J.Electrochem.Soc.*,126 (1979)2047
- [16] M.Terasaki, H.Yoshida, T.Fukunaga, H.Tsukamoto, M.Mizutani and M.Yamachi, *GS News Tech.Rep.*,53(1994)23

- [17] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 李建军, *电化学*, 4(1998)286
- [18] D.Aurbach, B.Markovsky, A.Shechter, Y.Ein-Eli and H.Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996)3809
- [19] E.Peled, C.Menachem, D.Bar-Tow, et al. *J.Electrochem.Soc.*, 143(1996) L4
- [20] Y.Ein-Eli, V.R.Koch, *J.Electrochem.Soc.*, 144 (1997) 2968
- [21] 马树华, 景遐斌, 王佛松, *电化学*, 3 (1997)293
- [22] D.Aurbach et al, *J. Power Sources*, 43(1993)47
- [23] Z.X.Shu, R.S.MCMillan and J.J.Murray. *J.Electrochem.Soc.* 140 (1993)L101
- [24] Z.X.Shu, R.S.MCMillan and J.J.Murray. *J.Electrochem.Soc.* 140 (1993) 922
- [25] Yuichi Sato, Takeshi Nakano, Koichi Kobayakawa et al. *J. Power Sources*, 75 (1998) 271
- [26] Fauteux.D.G. 1996,04,30, *US Patent U.S.512392*
- [27] F.Disma, L.Ay0mard. L.Dupont, and J.-M.Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996)3959
- [28] J.R.Dahn, A.K.Sleigh, J.N.Reimers, Q.Zhong, B.M.Way, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1179
- [29] J.Biscoe, B.E.Warren, *J.Appl.Phys.*, 13(1942)364

附 录

博士期间已发表和待发表的文章:

- [1] 锂在平板和多孔性高有序热解石墨电极中的扩散系数
努丽燕娜, 万传云, 严曼明, 庄继华, 江志裕, 高等学校化学学报, (已录用)
- [2] Intercalation Reaction of Lithium Ions into Graphite Electrodes
(I) Highly Oriented Pyrolytic Graphite Plane Electrode
Zhiyu Jiang, Yanna Nuli, Chuanyun Wan, Manming Yan. *Journal of Electroanalysis Chemistry*. (revised)
- [3] Intercalation Reaction of Lithium Ions into Graphite Electrodes
(II) Prous Grphite Electrode
Zhiyu Jiang, Yanna Nuli, Chuanyun Wan, Manming Yan. *Journal of Electroanalysis Chemistry*. (revised)
- [4] The Diffusion Coefficient of Lithium Ions into Highly Oriented Pyrolytic Graphite
Yanna Nuli, Chuanyun Wan, Zhiyu Jiang. 高等学校化学学报, 12 (增刊) (2000)311
- [5] Preparation of spinel LiMn_2O_4 by a spray-drying method
Chuanyun Wan, Yanna Nuli, Zhiyu Jian, 高等学校化学学报, 12 (增刊) (2000)309
- [6] 掺稀土的 $\text{LiM}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料
万传云, 努丽燕娜, 严曼明, 庄继华, 江志裕, 高等学校化学学报, 已提交
- [7] Nano- LiMn_2O_4 prepared by a Sol-Gel, Spray-Drying method
Chuanyun Wan, Yanna Nuli, Jihua Zhuang, Zhiyu Jiang. *J. Power Sources* (submitted)
- [8] Synthesis of Spinel LiMn_2O_4 using Direct Solid State Reaction
Chuanyun Wan, Yanna Nuli, Zhiyu Jiang, *Journal of Solid State Chemistry*, (submitted)
- [9] 锂在石墨电极中的嵌入反应
努丽燕娜, 周尉, 江志裕, 第十届全国电化学会议论文集 B106, 11 (1999)
- [10] 石墨电极嵌锂过程的电化学行为
努丽燕娜, 江志裕, 第四届上海市化学化工研究生学术报告会论文集 (1999), 获优秀论文,

致 谢

本论文是在江志裕教授的悉心指导下完成的。感谢江老师和严老师三年来，对我生活上、学习上各方面的关心和照顾。江老师博大的胸怀、崇高的人格、渊博的知识、严谨的学风，特别是活跃创新的思维方式，使弟子感受颇深，并将受益终生。

就读期间，得到了复旦大学化学系物化组、催化组老师在样品表征方面给予的帮助，严曼明老师在红外和拉曼测试中给予的帮助和指导，电化组的柳厚田老师、庄继华老师和李诚芳老师在我的研究工作中给予了多方面的指导和帮助，使我的工作能顺利进行，在此表示深深的谢意。

感谢在我复旦生涯中和我一起并肩作战、携手共进的同仁们，他（她）们是：崔晓莉博士后、张红平博士后、万传云同学、王海红同学、赵崇军同学、王涛同学、熊朝寿师傅、杨美权师傅、徐俊峰同学、周尉同学、顾元同学、祁玉兰同学、赵毅同学、刘方贞同学、梁海河同学、杨春晓同学、杨炯同学。三年时光，深情难忘，友谊长存。

最后，感谢我的父母和家人，没有他们的支持和关心，我无以完成此文。
谨以此文献给所有关心我的亲人、朋友、同学。

努丽燕娜

二零零一年五月于复旦