

锂离子电池负极材料表面的改性

杨黎春 付丽君 刘浩 李晨 曹千 吴宇平* 吴浩青

复旦大学化学系上海 200433

摘要: 最近的研究结果表明负极材料的表面结构对其电化学性能具有明显的影响。我们在这里讲述该方面的最新进展。负极材料包括碳材料和非碳材料。碳材料的改性方法主要有轻微氧化法、沉积金属或金属氧化物、包覆其它碳材料和包覆聚合物等。通过这些改性,碳材料的表面结构得到了改进,电化学性能能够得到明显提高。非碳负极材料则主要是形成在外面形成碳壳结构,得到具有新型电化学性能的复合负极材料。然而,还有许多表面科学问题有待于进一步探讨,例如表面包覆层的作用机理和不同包覆材料的作用。另外,对于负极材料表面改性的一些新方向也进行了说明。

关键词: 锂离子电池、负极材料、表面改性

锂离子电池从20世纪90年代初期诞生之日起,发展就非常迅速。因其相对于传统的二次电池系统具有显著优点,被广泛用作许多小型贵重的电子产品的动力能源。近来,人们研究发现,负极材料的表面结构对于负极材料结构的稳定性和与之相关的电化学性能具有非常重要的影响,因此,表面改性是一种有效提高电化学性能的好方法。本文分别对两种负极材料:碳材料和非碳材料进行说明。

1 碳负极材料改性

对于碳材料,必须在其表面形成SEI膜以防止电解液与活泼的负极材料直接接触。碳材料的表面结构对于这层膜的形成至关重要,因此近来对碳材料表面改性的研究开展得如火如荼,主要方法包括:轻微氧化法、沉积金属或金属氧化物、包覆其它碳材料和包覆聚合物。

轻微氧化法能够有效的提高石墨材料第一次循环的库伦效率。石墨材料的边缘面容易移动并易与电解液反应,而轻微氧化能够使这样的过程缓和并使石墨边缘面的活性丧失。氧化剂包括气体如空气、臭氧、二氧化碳等,强氧化剂的溶液如过硫酸铵、硝酸、过氧化氢、硫酸铈等。这些氧化剂在氧化过程中能够形成一层致密的氧化层,如羰基、羧基、羟基,在锂化之后便成为SEI膜的一部分。此外,还形成了纳米通道和/或微孔,它们可以做储锂的“仓库”和锂进出的可逆通道。因为氧化反应发生在液相和固体石墨颗粒的界面上,因此溶液氧化剂比气体氧化剂更优越,它容易在大范围内控制产物的重复性和均一行,并容易避免过氧化或氧化不充分的发生。

沉积金属或金属氧化物可以扩展采用液体电解液的锂离子电池的应用范围。PC的熔点(-49℃)比EC(38℃)的要低,但是石墨在PC电解液中性能却不理想,因为PC电解液不能产生有效的、具有保护作用的SEI膜,导致电解液穿透疏松多孔的膜嵌入石墨中,产生石墨片层的剥离。在石墨表面沉积一层纳米金属(如镍),形成的包覆物能够有效的防止石墨表面与电解液的接触,因此负极的放电性能得到改善。但是,若金属过量会导致金属凝聚,引起不良结果。金属氧化物如SnO、SnO₂、MxO (M = Cu、Ni、Fe和Pb),也可以沉积在石墨化碳材料表面,能够提高容量。但金属氧化物与Li发生不可逆反应生成Li₂O阻碍了其实际应用。

包覆其它碳材料也是一种途径。包覆之后,石墨表面的活性部位被其它碳材料覆盖,而不能直接与电解液接触,很大程度上减小了PC的分解,而形成有效的SEI膜。结果,在与二甲基碳酸酯形成联合溶剂的电解液中,PC体积百分含量可高达30%,而不会导致PC的分解和石墨片层的脱落,从而可以使石墨在低温下的性能得到提高。导电的和具有电活化性能的(如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺)及离子导电的聚合物也可以用作包覆物包在石墨表面,这样的包覆能够减少石墨活性位置与电解液的接触及与之相关的

感谢国家科学基金重点项目(编号:20333040)和上海科委(编号:0352nm079)的资助。
通讯联系人, email: wuyp@fudan.edu.cn

可逆容量，因此能够有效的提高合成物的电化学性能，如第1次循环的充放电效应、可逆容量、循环性能和放电速率等。

2 非碳负极材料的表面改性

当其纳米TiO₂ 粒子被一薄层低温分解所得的碳包覆，就形成新的电极材料，它具有纳米核/壳结构，并有两种储锂位置：即核层TiO₂ 能够储锂和壳层碳能够储锂。前者对应于1.8V 左右的电压平台，后者对应于0~2V 之间的缓慢曲线。

对于其它非碳材料，如新型合金等，在表面改性方面仍然进展甚微，有待于深入研究。

总之，表面结构对于负极材料电化学性能明显很重要。随着表面改性方法的发展和完善，更好或更便宜的负极材料将会在不久的将来研制出来。

参考文献:

1. 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程预江. 锂离子电池—应用与实践. 化学工业出版社, 2004
2. Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, J. Power Sources, 2003, 114: 228.

Modifications on the Surface of Anode Materials for Lithium Ion Batteries

L.C.Yang L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Q. Cao, Y.P. Wu, H.Q. Wu

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract

Recent research demonstrates the importance of surface structural features of anode materials to their electrochemical performance, and the latest progress on this aspect is reviewed here. Anode materials include carbon and non carbon ones. Modifications on carbon anode materials mainly include mild oxidation, deposition of metals and metal oxides, coating with polymers and other kinds of carbons. Through these modifications, the surface structures of the carbon anodes are improved. Non carbon anode materials mainly include a coating of carbon shell, and novel composite anode materials have been obtained. However, many surface science issues are still remaining open e.g. mechanisms of these coatings and different actions of different coatings, and some further directions are suggested for the surface modification of the anode materials.

Keywords: Lithium ion battery, Surface modification, Anode materials