

锂离子电池负极碳材料的表面改性与修饰

III. 人工施加的固体电解质膜对锂碳负极电池性能的改善^①

马树华* 景遐斌 王佛松
(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 研究了人工施加的无机固体电解质晶体膜对锂碳负极电池性能的影响作用,结果表明碳电极的容量及首次充放电效率相对于未改性电极都得到了一定程度的提高,显示了以这层外界人工施加的晶体膜替代由电极体系本身所形成的钝化膜之有效性.扫描电子显微镜的研究直观地显示了这层人工施加膜的均匀、致密性质.

关键词 锂离子电池,碳材料,负极,改性与修饰,固体电解质晶体膜

无论是对碳材料的表面进行化学还原处理^[1],还是核壳结构的碳材料或碳材料电极的制备^[2](即在石墨基碳材料的表面涂覆一层完整而致密的无定形类碳材料),目的都是为了减缓碳电极表面的不均匀反应性质,以使得在碳电极表面生成钝化膜的溶剂或电解质盐的还原分解反应能够均匀地进行,从而在碳材料电极表面能够得到一层均匀、薄而致密、不易脱落(特别在锂离子脱出时)的钝化膜.以往,我们的着眼点都在于对碳材料或碳电极基底本身进行改性与修饰,或者寻找更加难于还原分解或还原分解反应速度较慢的新的电解液体系,但这只是解决问题的一种途径或方面.在此我们将转换一下思维方式,从另一个角度进行碳电极的表面改性与修饰,即在碳电极上人工沉积、施加一层锂离子导通的固体电解质薄膜.这层由外界人工化学沉积所制得的薄膜,完全可以制备得薄而致密,达到对电子及溶剂化的锂离子绝缘,而仅对去溶剂化的裸锂离子导通的状态,起到与由电池本身自发形成的钝化膜一致的作用,即阻挡溶剂化的锂离子共嵌入.这层沉积膜的制备不受碳材料的本质或石墨化程度即碳微晶的大小,边、面之间差别的影响,所沉积的膜的质量只取决于实验操作的熟练程度.这种改性方法摒弃了电池体系(电极基底、电解液体系等)本身各自所具有的内在缺陷的影响,对于锂离子电池碳负极性能的改善可谓是别辟蹊径,提出了在另一种观念、意义上的解决办法.

1 实验

在一定的条件下,分别从 Li_2CO_3 、 LiOH 水溶液中于介相微球石墨(MCMB, 2800°C)电极上沉积、结晶生成一层晶质的 Li_2CO_3 或 LiOH 膜,然后真空、程序升温到 160°C ,保温 48 h 以除去电极中的游离、吸附水.

2 结果与讨论

这种改性与修饰技术的关键在于沉积所得到的锂离子导通固体电解质膜的质量即它的结晶

① 本文 1996-06-21 收到, 1996-07-31 收到修改稿

度与厚度.结晶度不高时,在碳电极表面所得到的只不过是一层固体电解质盐的粉末堆积,极易粉化、脱落,起不到阻挡膜的作用;沉积膜太厚时,其与碳电极基底的附着性较差,也易于脱落,而且较厚的沉积晶体膜也易于龟裂,起不到阻挡膜的作用,况且锂离子通过膜时迁移的距离较长,电阻较大,也不利于大电流密度下的充放.因此一个结晶度高,薄而均匀、致密、无龟裂的晶质锂离子导通固体电解质膜的制备是这一改性方法有效与否的关键.图 1 为 MCMB28 电极在未改性,改性没有成功,其电性能未得到大幅度的提高以及改性取得成功,电极性能被大幅度地提高时的电极表面 SEM 形貌图.可见,经过改性修饰但电极性能没有得到提高的电极,表面上所沉积的固体电解质膜结晶程度较差,厚而不均匀、有龟裂,宛如一层杂乱堆积的瓦砾,没有起到阻挡膜的作用;而经过改性与修饰,电池性能得到了大幅度提高的电极,表面晶体膜比较均匀、致密、平滑,高低轮廓清晰,沉积的晶体膜层随着碳电极基底本身的起伏而起伏,与电极基底的附着比较紧密,基本没有龟裂产生.

原则上,只要是锂离子导通的固体电解质晶体盐,并且在所使用的电解液中不溶就都可以用作沉积膜材料,在此我们只研究了 LiOH Li_2CO_3 沉积晶体膜的改性与修饰作用.经 LiOH Li_2CO_3 沉积晶体膜改性与修饰的 MCMB28 电极在含有溶剂 PC 的电解液中,其充放电的电池性能(即容量~循环次数)变化曲线分别示于图 2 3,为便于比较,未经改性修饰的 MCMB28 电极在含溶剂 PC 的电解液中的充放电结果也一并示于图中.由图可见,这两种固体电解质晶体膜的沉积都大幅度地提高了电极的稳定充放电容量,对以 LiOH 及 Li_2CO_3 沉积晶体膜的改性,电极的稳定充放电容量分别由改性前的 80 mAh/g 左右提高到改性后的 270 mAh/g 和 210 mAh/g 左右,表明因溶剂化锂离子的共嵌入而导致的碳材料石墨层的崩溃已被大大地遏制了,锂离子基本上以去溶剂化离子的形式通过钝化膜嵌入,极易还原分解的溶剂 PC 的影响也已基本

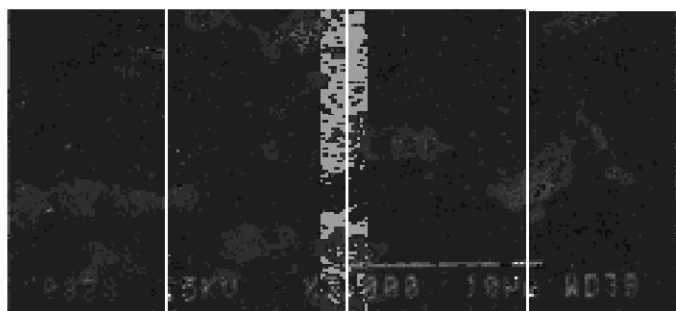


图 1 MCMB28 电极不同表面状态的 SEM 形貌
A. 表面未经过改性修饰的电极, B. 表明经过改性修饰但性能没有得到提高的电极,
C. 表面经过人工沉积 Li_2CO_3 膜改性修饰,
性能得到大幅度提高的电极

Fig. 1 Surface morphology of mesocarbon microbeads graphite (MCMB28, 2 800 $^{\circ}\text{C}$) electrodes

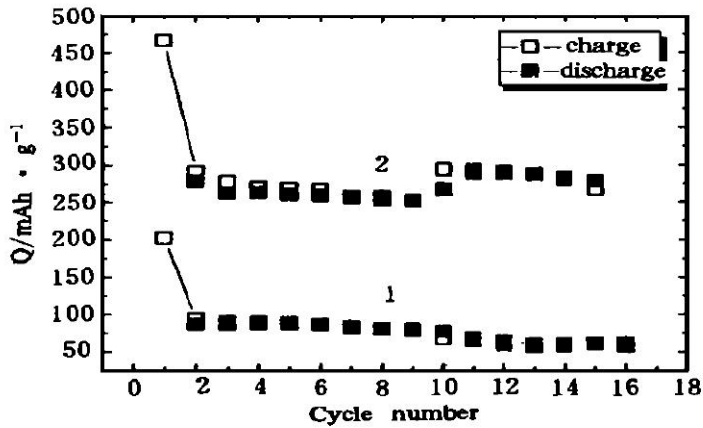


图 2 MCMB28/1 mol/L LiClO₄ PC-DME/Li 模型电池的容量循环次数曲线

1. 表面未经过改性修饰的电极, 2. 表面经过施加 LiOH 固体电解质 Li⁺ 导通膜改性修饰的电极

Fig. 2 Capacity-cycle number curves of mesocarbon microbeads graphite electrodes

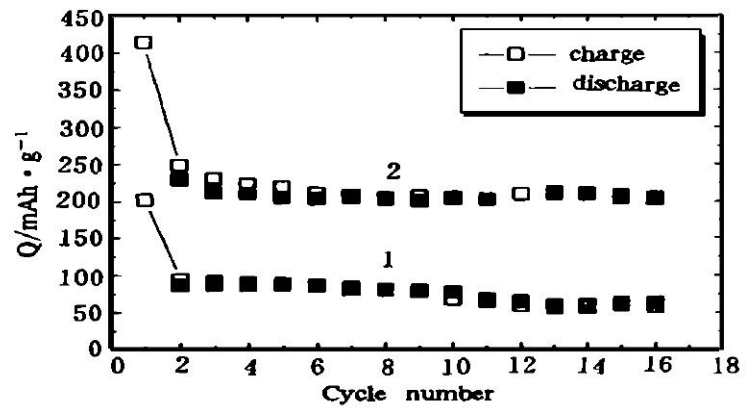


图 3 MCMB28/1 mol/L LiClO₄ PC-DME/Li 模型电池的容量循环次数曲线

1. 表面未经过改性修饰的电极, 2. 表面经过施加 Li₂CO₃ 固体电解质 Li⁺ 导通膜改性修饰的电极

Fig. 2 Capacity-cycle number curves of mesocarbon microbeads graphite electrodes

上被消除;但首次充放电效率的提高幅度却不是很大,对于 LiOH 及 Li₂CO₃ 沉积晶体膜,电极的首次充放电效率分别由改性前的 42.64% 提高到改性后的 59.7% 和 55.6%,说明这层沉积膜仍具有很大的缺陷,如其完整性、致密性等从微观的、分子的角度来看仍存在着一定的问题,主要是存在着一定量的裸露的碳基底,但这对电极稳定容量的改善与提高影响不大,因为经过电池体系自身的溶剂还原分解反应的修补,钝化膜很容易快速达到电子绝缘的状态而阻挡溶剂化锂离子的共嵌入,因此仍然可以避免由于溶剂化锂离子的共嵌入而导致的碳材料的石墨层崩溃的现象的发生^[3,4],从而能够大幅度地提高电极的比容量.可见,要有效地提高电极的首次充放电效率,降低首次不可逆容量,还需要对作为沉积膜材料的电解质盐的结晶、成膜机制进行深入的研究,以期制备质量更好的、分子或纳米级别致密的晶质固体电解质盐阻挡膜.

3 结 论

1) 人工外界施加的 LiOH 及 Li₂CO₃ 晶质膜对 MCMB(2 800 °C) 石墨电极在含有溶剂 PC 电解液的电池性能具有一定的改善作用,其中容量的提高比较显著,而首次充放电效率的改善不大.估计这层外界施加膜不只是起到替代原钝化膜的作用,也改善了碳基底本身的反应性,从而使得进一步生成的沉积膜有利于锂离子的可逆嵌入与脱出.

2) 一层薄而均匀、结晶性较好的人工施加膜的生成对于改性的成功与否是至关重要的.

Surface Modifications of Carbon Materials Used as Anode of Lithium Ion Battery

III. Improvement of Artificially Imposed Solid Electrolyte Film on Cell Performance

Ma Shuhua* Jing Xiabin Wang Fosong

(Changchun Inst. of Applied Chem., Chinese Acad. of Sci., Changchun 130022)

Abstract The improving effect of solid electrolyte film artificially imposed on carbon electrode was investigated. The result showed that both the charge/discharge capacity and first charge/discharge efficiency, to a certain extent, were enhanced, and the result also suggested the effectiveness of the substitution of the artificially imposed solid electrolyte film for the inherent passivating film which was formed on the surface of the carbon electrode while inserted in the electrolyte during charging or discharging. The Scanning Electron Microscope result displayed the compact and well-defined morphology of the artificially imposed crystalline film.

Key words Lithium ion battery, Carbon material, Anode, Modification, Artificially imposed solid electrolyte film

References

- 1 Ma Shuhua, Guo Hanju, Li Ji et al. Surface modifications of carbon materials used as anode of lithium ion battery part I . influences of oxidation and reduction pretreatment on anode performance. *Electrochemistry*, 1996, 2(4): 413
- 2 Ma Shuhua, Guo Hanju, Li Ji et al. Surface modifications of carbon materials used as anode of lithium ion battery part II . the carbon material with core-shell structure and its positive effect on cell performance of graphite anode. *Electrochemistry*, 1997, 3(1): 86
- 3 Dahn J R, Fong R, Spoon M J. Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. *Physical Review B*, 1990, 42(10): 6 424
- 4 Fong R, Von Sacken U, Dahn J R. Studies of lithium intercalation into carbon using nonaqueous electrochemical cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(7): 2009