

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200325071

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧系列化合物的合成、结构和电化学性能的研究

Synthesis, Structure and Performance of Li-Ni-Co-Mn-O
Compounds as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

郭 晓 健

指导教师姓名: 杨 勇 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2006 年 7 月

论文答辩日期: 2006 年 7 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧系列化合物的合成、结构和电化学性能的研究

郭晓健

指导教师 杨勇教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士

目录

锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧系列化合物的合成、结构和电化学性能的研究

Synthesis, Structure and Performance of Li-Ni-Co-Mn-O Compounds as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

中文摘要	A-1
英文摘要	A-3
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池的发展历程	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理	2
1.2 锂离子电池材料	3
1.2.1 负极材料	4
1.2.2 电解质	6
1.2.3 正极材料	8
1.2.3.1 硫化物正极材料	8
1.2.3.2 钒氧化物正极材料	9
1.2.3.3 聚阴离子型化合物正极材料	10
1.2.3.4 层状过渡金属氧化物正极材料	12
1.2.3.4.1 LiCoO ₂ 正极材料	12
1.2.3.4.2 LiNiO ₂ 正极材料	13
1.2.3.4.3 锰系列正极材料	15
1.3 锂镍钴锰氧化物正极材料研究进展	16
1.3.1 LiNi _{1-y-z} Mn _y Co _z O ₂ 正极材料	16
1.3.1 xLi ₂ MnO ₃ (1-x)LiMO ₂ 型富锂材料	22
1.4 本文的研究目的及主要内容	26
参考文献	28
第二章 实验和仪器方法	35
2.1 材料的合成及制备	35
2.1.1 LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ 材料的合成	35
2.1.2 Li[Li _{(1-x)/3} Mn _{(2-x)/3} Ni _{x/3} Co _{x/3}]O ₂ 材料的合成	35
2.1.3 包覆材料的合成	36
2.2 电极材料物理化学性质的表征	37
2.2.1 结构的表征	37
2.2.2 形貌的测定	37
2.2.3 粒径分析	38

2.2.4 傅里叶变换红外光谱技术	38
2.2.5 光电子能谱技术外光谱技术	39
2.2.6 电感耦合等离子体质谱	39
2.3 电极材料电化学性能的测定	40
2.3.1 电极制备	40
2.3.2 电池的组装	40
2.3.3 充放电测试	41
2.3.4 循环伏安技术 (CV)	41
参考文献	42
第三章 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成及结构和性能	43
3.1 引言	43
3.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的制备	44
3.2.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的制备	44
3.2.2 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的制备	44
3.3 不同沉淀温度下合成的前驱体制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的结构和电化学性能	44
3.3.1 不同沉淀温度下合成的氢氧化物前驱体制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 谱图分析	44
3.3.2 不同沉淀温度下合成的氢氧化物前驱体制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能比较	45
3.4 不同 Li:M 比例制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的结构和电化学性能	47
3.4.1 R-1.0、R-1.1、R-1.2、R-1.3 正极材料的 XRD 谱图分析	47
3.4.2 R-1.0、R-1.1、R-1.2、R-1.3 正极材料的电化学性能	49
3.4.3 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料实际锂含量的测定和 XRD 分析	50
3.4.4 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能	52
3.5 本章小结	54
参考文献	56
第四章 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2(0\leq x\leq 0.9)$ 的合成及电化学性能研究	57
4.1 引言	57
4.2 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2(0\leq x\leq 0.9)$ 的结构及电化学性能	58
4.2.1 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2(0\leq x\leq 0.9)$ 的形貌与结构	58
4.2.2 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2(0\leq x\leq 0.9)$ 的电化学性能	63
4-3 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能	68
4.3.1 不同充放电条件下 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能	68

4.3.2 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的循环伏安曲线	69
4.3.3 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的 ex-situ XRD 和 XPS 测试	70
4.3.4 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能	74
4.3.5 TiO_2 包覆对 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能的影响	75
4.4 本章小结	78
参考文献	79
攻读硕士学位期间发表的文章	80
致谢	81

中文摘要

锂离子电池正极材料锂镍钴锰氧系列化合物的合成、结构和电化学性能的研究

近年来，掺杂型的层状锂锰氧化物材料已经引起了人们的广泛关注，特别是 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ，该材料具有价格低、热稳定性好的优势，被认为是目前最有希望取代 LiCoO_2 的候选正极材料之一。本文采用多种结构分析、表面分析、电化学研究方法和实验手段，从合成方法、结构特征、电化学性能等多方面对锂镍钴锰氧化物系列正极材料进行了系统深入的研究，制备出性能良好的锂镍钴锰氧化物系列正极材料，其电化学性能达到了我们所承担国防项目的预期指标。

本文的主要研究结果如下：

1. 采用氢氧化物共沉淀预处理高温固相烧结法合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料，并对其合成条件进行了优化。首先对不同沉淀温度下所制备的沉淀为前驱体合成的正极材料的结构和电化学性能进行了表征和测试。发现控制沉淀温度为 20°C 下合成的正极材料具有最好的电化学性能。然后用该方法合成了一系列具有不同 $\text{Li}:(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ 比例的锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ，并通过 X 射线衍射等手段对其结构、组成进行了表征和测试。采用 CR2025 型扣式电池对样品在不同倍率电流下充放电的电化学性能进行了测试。高温 900°C 的煅烧会造成少量的 LiOH 损失，合成时应适当提高原始反应物中锂盐的比例。在电流密度为 18 mA/g ，电压区间为 $2.0 \sim 4.6 \text{ V}$ 的条件下充放电时，综合容量和循环性能等因素来考虑， $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料具有较好的电化学性能，首次放电容量为 194 mAh/g ，经过 20 次充放电循环后，其容量保持率为 77%。

2. 与掺杂型的层状锂锰氧化物材料相比，含有 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 组分的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ 和 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiM}_2\text{O}_4$ 材料具有较高的充放电容量，但是相对于层状锂锰氧化物材料，该系列材料的电子电导较低，在充电过程中的首次不可逆容量较大。在本文中，我们主要采用氢氧化物共沉淀预处理高温固相烧结相结合的方法合成了一系列 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 型材料，并对其结构、形貌和电化学性能进行了表征和测试，并初步探讨了该系列电极材料的充放电机理。
 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列正极材料在电流密度为 18 mA/g ，电压区间为 $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$ 的条件下进行充放电测试，具有较高的放电比容量，其中， $x=0.6$ 的正极材料的初始放电容量达 250 mAh/g 。采用在不同电压范围内充放电、ex-situ

XRD、ex-situ XPS 等方法初步研究了 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 系列正极材料的嵌脱锂机理, 并推测该系列正极材料中, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 组分中的 Mn^{4+} 经高电位下充放电后具有电化学活性, 在放电过程中 3.6(5) V~2.0 V 之间的放电容量与 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) 材料中由 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 组分中的 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 伴随的 Li^+ 嵌入所引起的容量相近。 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料在电压区间为 2.0 ~ 4.8 V, 电流密度为 90 mA/g 的条件下进行充放电测试, 仍能保持良好的循环性能, 经 100 次循环后放电容量还有 181 mAh/g。本文还研究了 TiO_2 包覆对 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能的影响, 包覆能够抑止电极材料和电解液之间的反应。

关键词: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; 共沉淀; 富锂正极材料; 锂离子电池

Abstract

Synthesis, Structure and Performance of Li-Ni-Co-Mn-O Compounds as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

Li-Ni-Co-Mn-O compounds, especially $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, are promising candidates of cathode materials for lithium ion batteries because of higher capacity, lower material cost than LiCoO_2 and good thermal stability. In this study, many research methods such as structure analysis, surface analysis and electrochemical tests were applied to study the synthetic methods, structure and electrochemical behavior of prepared materials. We successfully synthesized lithium nickel cobalt manganese oxides cathode materials with excellent electrochemical behavior and reached the target of research project.

The main results are summarized as following:

1. In this study, a series of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ were synthesized by a combined hydroxides co precipitation and calcination method. The samples were characterized and tested by means of XRD and electrochemical methods. Effects of synthesized temperature of coprecipitations and the Li:M ratios on structure and electrochemical performance of the materials were studied. The results showed that materials synthesized with coprecipitation at room temperature ($\sim 20^\circ\text{C}$) delivered the best electrochemical performance. Another series of cathode materials $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ with different Li:M ratios were synthesized with this method. The results showed sintering at 900°C could cause loss of LiOH, thus more LiOH in the precursors should be added. It was demonstrated that $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ showed the best electrochemical performance with initial discharge capacity of 194 mAh/g.

2. Compared with layered Li-Ni-Co-Mn-O cathode materials, lithium-rich layered cathode materials like $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ and $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiM}_2\text{O}_4$ which contain $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ component can deliver higher capacity, but the electro conductivity is relatively low, the irreversible capacity of the first cycle is high. In this work, we synthesized a series of $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) by a combined hydroxides co precipitation and calcination method. Structure, morphology and electrochemical performance of the materials were characterized and tested. Electrochemical test results

showed that the as-prepared materials could deliver high specific capacity when charged and discharged between 2.0-4.8 V, at the current of 18 mA/g, the sample with $x=0.6$ delivered the highest capacity (about 250 mAh/g) and performed the best capacity retention. Charging and discharging in different potential range, ex-situ XRD, ex-situ XPS were applied to study lithium insertion mechanism of $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$. It was proposed that the Mn^{4+} in $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ component became electrochemically active when charged at high potential. When $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ material was cycled at 90 mA g^{-1} , it can deliver 180 mA h g^{-1} even after 100 cycles. TiO_2 -coated $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ was studied, it was demonstrated that TiO_2 can prevent the reaction between electrolyte and electrode and resulted in a lower irreversible capacity in the first cycle.

Key words: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; co-precipitation; lithium-rich cathode materials; lithium ion batteries

第一章

绪 论

新能源的开发和利用、环保意识的增强和电子信息技术的迅速发展，人们对便携式能源的需求急剧增长，对其性能要求越来越高。本章简要介绍了锂离子电池的发展历程、特点、工作原理以及锂离子电池正负极材料和电解液的基本研究概况，重点阐述了锂离子电池锂镍钴锰氧化物系列正极材料的结构、性能及其发展状况。最后说明了进行本论文工作的出发点、设想和主要内容。

1.1 锂离子电池简介

1.1.1 锂离子电池的发展历程

在以电能为重要能源形式的现代社会里，电池起到不可替代的重要作用。特别是在信息产业迅猛发展，电子产品日新月异的今天，电池更是深入到千家万户，成为人们日常生活不可缺少的一部分。在众多的电池中，最受青睐的是锂离子电池。

锂离子电池的研究最早始于 20 世纪 60-70 年代的石油危机。商用锂离子电池是在锂金属二次电池的基础上发展起来的新型二次电池。加拿大 Moli Energy 公司在 1987 年向市场推出 Li-MoS₂ 锂金属二次电池，然而，1989 年 8 月该电池在日本电信电话公司汽车移动电话上发生的起火事故使锂金属二次电池几乎与危险品划上了等号。日本 Sony 公司在 1990 年研制出采用石墨结构的碳材料代替金属锂作为负极，以 LiCoO₂ 为正极的第一个商品锂离子电池^[1]，自此揭开了锂离子电池研究和应用的新篇章。锂离子电池具有以下突出的优良特性^[2,3]：[1]工作电压高：商品锂离子电池的工作电压为 3.6 V，是 Ni-Cd、Ni-MH 电池的三倍；[2]比能量大：锂离子电池的比能量已经达到 180 Wh/kg，是 Ni-Cd 电池的 3 倍，Ni-MH 电池的 1.5 倍；[3]循环寿命长：通常具有大于

1000 次的循环寿命，在低放电深度下可以达到几万次，超过其它二次电池；[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，无泄漏现象。图 1.1 是几种二次电池的体积比能量和重量比能量比较^[4]。由此可见，锂离子电池是目前综合性能最好的二次电池体系。

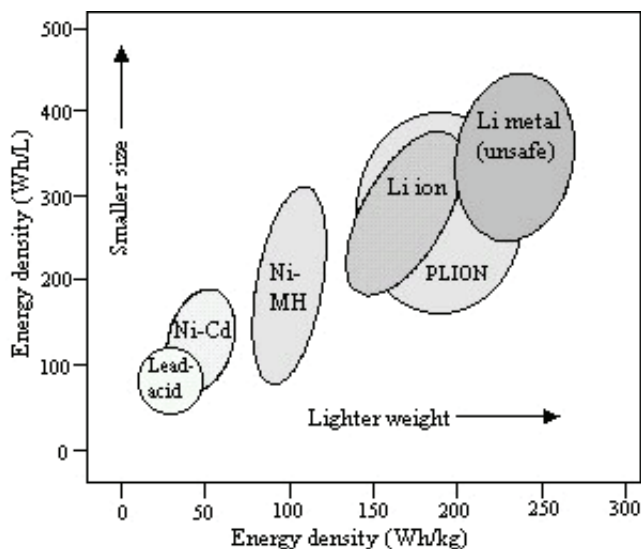


图 1.1 不同二次电池的体积能量密度和质量能量密度比较

锂离子电池的突出优点使之在电子、信息、娱乐等众多领域获得广泛的应用，产量直线上升^[5]，并且锂离子电池作为电动车辆动力能源的研究也在进行。面对电子产品的巨大需求和电动汽车电池等工业大电池潜在的巨大市场，进一步提高电池比能量、降低成本和改善安全性成为今后锂离子电池研究和发展的方向。目前，锂离子电池已经成为世界各国竞相研制和开发的高科技产品，研制和开发高比能量、价格便宜、安全可靠的新一代锂离子电池是化学电源研究领域的热点之一。

1.1.2 锂离子电池工作原理

锂离子二次电池的可充电性主要是依靠锂离子在正负极材料中嵌入与脱出。充电时（如图 1.2 所示）锂从氧化物正极晶格间脱出，迁移通过锂离子传导的有机电解液后嵌入负极中，同时电子的补偿电荷从外电路供给到负极，保持负极的电荷平衡；反之为放电，锂从负极材料中脱出回到正极氧化物中。这种锂嵌入与脱出，一般只引起层间距的变化，而不会破坏晶体结构，伴随充放电的进行，材料的化学结构基本不会发生变化。

电极反应如下：

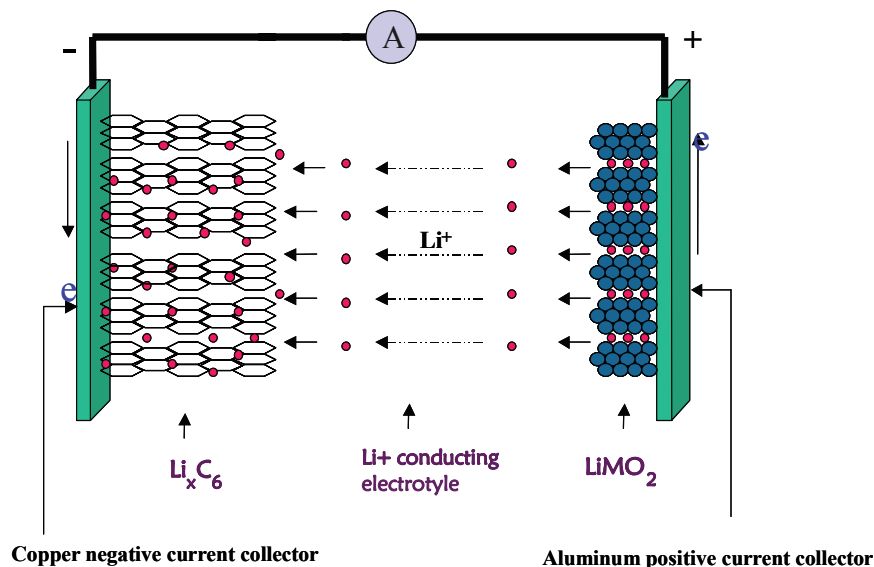
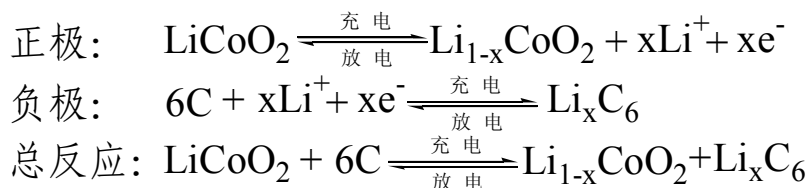


图 1.2 锂离子电池工作原理

1.2 锂离子电池材料

锂离子电池基本上都包括以下组成：正极材料、负极材料、电解液、隔膜、集流体、绝缘材料、密封材料、电池外壳以及一些用于安全保护的附属部件。其中，正负极材料及电解液组成是决定锂离子电池性能的关键因素。锂离子电池的发展过程，就是在各种各样、不同种类的锂离子嵌入脱出材料以及能够传导锂离子的有机电解液或聚合物材料的不断研制和发明的推动下实现的。有关锂离子电池的研究工作，大部分也集中在这三个领域。经过十多年的研究开发，锂离子电池的电极材料和电解液的种类得到极大的丰富，许多不同结构、不同性质、不同类别的无机和有机化合物被考虑应用于锂离子电池。图 1.3 显示了目前已经被采用和研究过或正在研究之中的锂离子电池正负极材料及其电位和容量的比较^[4]。

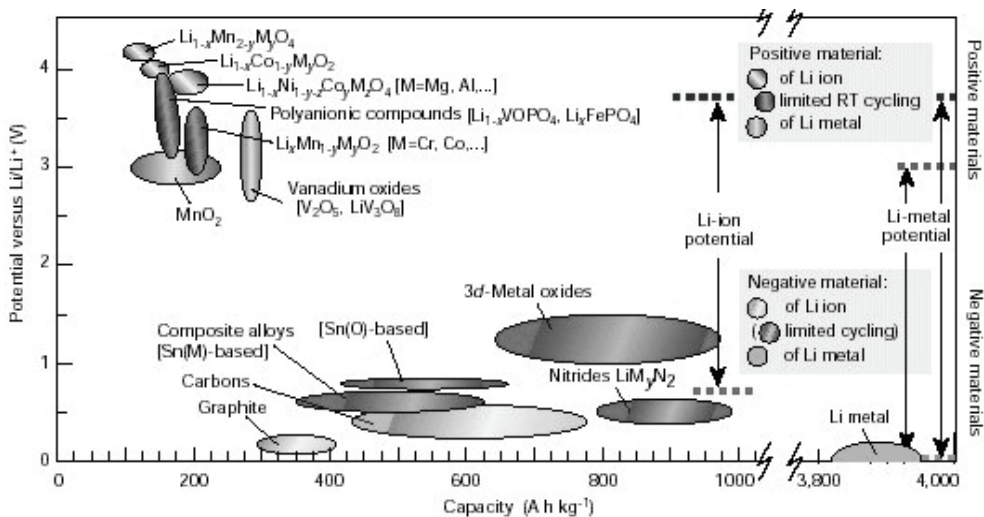


图 1.3 目前已经被采用和研究过或正在研究之中的锂离子电池正负极材料及其电位和容量的比较^[4]

1.2.1 负极材料

锂离子电池的研制成功, 首先应归功于嵌锂碳材料的应用。与锂金属二次电池相比, 锂离子电池由于采用了能可逆的嵌入脱出锂离子的碳材料代替金属锂作负极, 从而提高了电池的安全性和循环寿命。锂离子可以或多或少的嵌入大多数碳材料中, 并且嵌脱锂电位基本与金属锂相接近。Sony 公司推出的第一代锂离子电池采用了一种焦炭材料作为负极, 其实际比容量约在 200 mAh/g 左右, 而 Sanyo 公司直接采用了一种天然石墨材料为负极, 其比容量高达 350 mAh/g 以上。

目前取得广泛应用的负极是一系列的炭材料, 主要有石墨、石油焦、碳纤维、热解炭、中间相炭微球、炭黑、玻璃炭等。处于研究中的有锡合金、Si 和 C 的复合体、氮化物、改性的金属锂等。

石墨具有结晶的层状结构, 在充放电过程中有明显的平台, 且平台电压较低 (0.01~0.2 V vs. Li^+/Li), 可为锂离子电池提供高的平稳的工作电压^[6,7]。由于石墨嵌锂化合物可以达到理论形式 LiC_6 , 其容量高 (理论容量 372 mAh/g), 不可逆容量损失少 (15~20%), 可逆容量可以达到 300 mAh/g 以上^[8], 循环性能良好。石墨是典型的层状化合物, 由 sp^2 杂化的碳原子组成六方形结构构成一个平面 (称之为墨片), 这些面依靠范德华力互相结合堆积成石墨晶体。石墨化碳材料首次不可逆容量损失主要来源于界面保护层 (SEI) 的形成。在于首次放电过程中电解还原分解在石墨负极上形成 SEI 层, SEI 层的形成抑制了电解液的进一步分解^[9,10]。但石墨存在两个缺点: 一是受溶剂

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩