

文章编号:1006-3471(2004)01-0046-05

锂离子电池碳负极中的相互作用研究

陈昌国*, 张洪敏, 陈佳, 余丹梅

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 应用量子化学 DV-X 方法对储锂的单锂嵌套模型, LiC_6 模型, LiC_2 模型进行计算. 分析电荷密度差值图发现锂离子在碳材料中有“吸”电子效应, 其所得电子一般来自它所正对的苯环碳平面. 计算表明, 石墨插层化合物 LiC_6 能够稳定存在, 而 LiC_2 则较难稳定存在.

关键词: 锂离子电池; 石墨插层化合物; DV-X 方法

中图分类号: O 646

文献标识码: A

从分子电子水平上阐明碳材料储锂机理对获得稳定性能的锂离子电池具有一定的参考价值, 人们已在这方面开展了一系列工作. Hartwigsen^[1]等用 *ab initio* 对一阶碱金属插层化合物 LiC_6 和 XC_8 ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的晶格常数和原子位置进行了优化. Ermilov^[2]等则用 *ab initio* 对锂碳嵌套化合物模拟模型 $(\text{C}_6\text{H}_6)_n \dots \text{Li}_m$ 体系进行了研究, 认为多苯锂体系中, 锂不可能完全离子化. 日本学者^[3]通过 MNDO 计算指出锂首先插入碳层, 然后吸附在碳层表面. 完全离子化的锂离子可以自由地嵌入和脱嵌, 是锂离子电池可逆容量的主要来源, 而且在碳平面上吸附的锂离子化的小型锂簇, 它们的部分离子化造成了锂电池的不可逆容量损失. Wang^[4]等提出了“层-边端-表面”的储锂机理, 与 Dahn^[5]的研究结果一致. 此外, 还有研究者通过实验测得锂在碳层中既非原子也非完全离子化, 或者是碳材料中既有原子形式又有“分子”形式^[6]. 为了进一步探讨碳负极储锂机理, 本文采用量子化学 DV-X 方法, 分别对 3 种嵌锂模型进行了研究.

1 计算基组和参数的选取

1.1 碳氢原子和基组

本文选用自由原子(或离子)的数值基组, 同时考虑到自由原子哈密顿只有极少数空间特性适合于描述分子性质的束缚态波函数, 高能级的激发态弥散太远, 对此在自由原子哈密顿上加了一势阱, 通过选择性计算得到碳原子和氢原子的势阱半径, 深度和最大半径, 依次分别为 (0.21 nm, - 54.4 eV, 0.32 nm) 和 (0.32 nm, - 27.2 eV, 0.53 nm).

收稿日期: 2003-04-14, 修订日期: 2003-07-04

* 通讯联系人, Tel: (86-23) 65104415, E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

高等学校重点实验室访问学者基金 (2002[3-2]) 资助

1.2 补偿氢

当以用多苯芳香烃模拟石墨体系时,边界碳原子有不少悬键,本文应用氢原子饱和法^[7],即补偿氢法处理,并对 C-H 键长进行优化,取 C-H 键长为 0.21 nm.

2 计算模型

虽然高储锂碳材料的结构复杂,碳层紊乱,但具有微晶石墨结构,经测定,碳材料的主要成分是多环芳香碳氢化合物.所以本文即以多层多环芳香烃的石墨模型模拟碳材料,同时考虑到外层影响和边界效应,计算中采用两层碳平面,并依据锂在碳层中的分布,在其紧邻的苯环周围环绕一圈苯环.未嵌锂时层间距为 $d = 0.354 \text{ nm}$,嵌锂后层间距为 $d = 0.370 \text{ nm}$ ^[8].

3 单锂嵌套模型

先讨论单个锂的嵌套模型,以便寻求如何从计算结果来分析最终研究体系 LiC_6 和 LiC_2 的嵌锂模型.

选取单个锂离子嵌在两层 $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ 中心,以此作为模型分子(如图 1a),经计算得到锂离子的电荷为 0.874,说明锂离子嵌入后得到了 0.126e. 根据该模型嵌锂前后的中间平面电荷密度差值图(中间平面即两层碳平面之间的平行平面,锂离子位于该平面的中心),可以看出:对未嵌锂的 $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ 体系,两层平面的相互作用很小,电荷密度差也相当小,仅约 $5 \times 10^{-4} \text{ e}/a_0^3$ (a_0 为玻尔半径),且其中各苯环的 π 键相互连成平面大 π 键.当锂离子嵌入后,锂离子所在的电荷密度明显增加.锂离子的加入破坏了平面大 π 键,但对苯环自身的 π 键则影响不大.又从碳平面上的电荷密度差值图分析可知:在 $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ 体系的碳平面上,中间的各个苯环仍基本相同;嵌入锂后,与锂离子正对着的苯环和其它苯环不一样,C-C 之间的成键电子向锂离子中心迁移,几乎连成环形.这说明该处苯环中心的锂是利用平面大 π 键得到电子的.

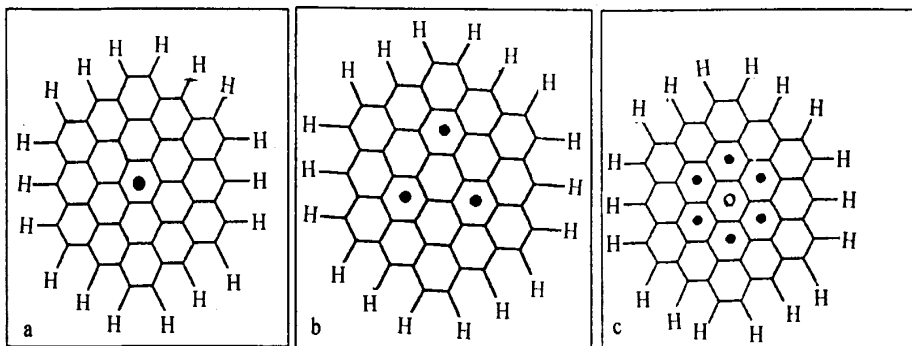


图 1 $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}^+$ (a), $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_3$ (b) 和 $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_7$ (c) 的平面图

Fig. 1 The ichnography of $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}^+$ (a), $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_3$ (b) and $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_7$ (c)

4 石墨层间化合物 LiC_6 的计算

实验检测到锂离子在石墨中可以 LiC_6 形式存在,即每 3 个苯环存储一个锂,Hiroki 等^[3]通过量化计算,表明这种锂位于苯环正上方较之处处于其它部位存储(如键上方,原子上方)的体

系更为稳定. 为此本文选取 $2C_{54}H_{18}Li_3$ (见图 1b, 3 个锂均位于中间平面) 作为模型分子计算.

计算结果发现 $2C_{54}H_{18}Li_3$ 中 Li 的电荷为 0.895, 与前面 $2C_{54}H_{18}Li^+$ 的锂离子相比, 电荷有小幅增加, 说明锂与锂之间有相互作用但较弱. 据图 2、图 3 可看出, 在 $2C_{54}H_{18}Li_3$ 中 3 个锂的嵌入破坏了苯环之间形成的大 π 键, 故可以想象对真实的 LiC_6 将会形成有锂离子参与的另一种大 π 键, 其电子结构与图 2 或图 3 中 3 个锂离子之间的成键较为相似. 体系中由于锂的嵌入形成了两类苯环: (1) 锂正对的苯环, 此时 C - C 键的电子向中心偏移, 并在锂离子周围形成了如图 2 中所示的半月状电子云. (2) 无锂的苯环, 其 C - C 键电子均匀分布, 但电荷密度稍有减小, 说明锂离子的嵌入使碳平面上的电子重新分配.

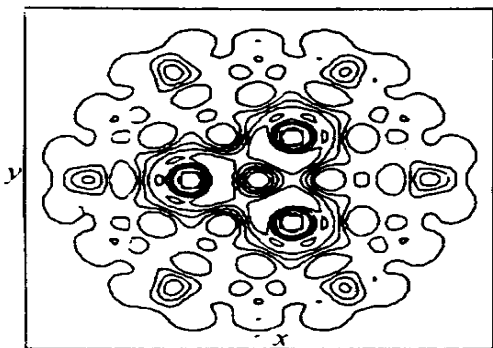


图 2 $2C_{54}H_{18}Li_3$ 的中间平面电荷密度差

Fig. 2 Charge density difference in middle plane of $2C_{54}H_{18}Li_3$

range of values: [0.0001, 0.001]

space of equivalence: 0.0002

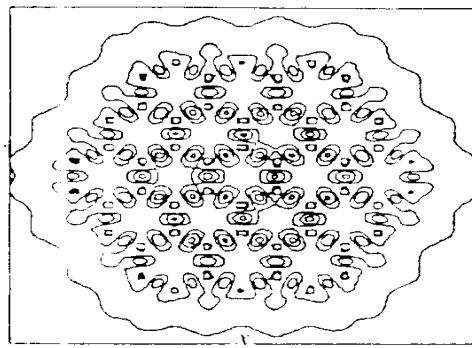


图 3 $2C_{54}H_{18}Li_3$ 的碳平面电荷密度差

Fig. 3 Charge density difference in carbon plane of $2C_{54}H_{18}Li_3$

range of values: [0, 0.05]

space of equivalence: 0.02

在 $2C_{54}H_{18}Li_3$ 中, 锂离子之间相距为 3 倍的 C - C 键长, 即 0.425 nm, 以 k 表示静电常数.

据此, 则锂离子之间的静电排斥力为: $F = k \cdot \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} = k \cdot \frac{0.895 \times 0.895}{0.426^2} = 4.14 k$ (1)

5 “锂分子” LiC_2 的计算

在某些极端条件下形成的高储锂碳材料的容量可达到 LiC_2 的程度, 为说明这一层间高密度储锂的特征, 再选取 $2C_{54}H_{18}Li_7$ (见图 1c, 其中心苯环有一锂离子, 周围苯环中心上方有六个锂原子) 作为模型计算.

计算表明, 中心锂离子的电荷为 0.176, 周围锂原子的电荷为 0.874, 这说明中间锂离子不但从碳平面上, 而且还从周围锂原子得到了电子. 从图 4 可看出, 中心锂离子与周围锂原子之间的电荷密度增加比周围两锂原子之间要大些, 但变化梯度没有后者大. 由此可知, 成键主要发生在中间锂离子和周围锂原子之间, 这从中间平面上通过 3 个锂的直线电荷密度差变化即可看出这种成键作用, 因为中间锂离子和周围锂原子之间出现了电荷密度增加区域.

在 $2C_{54}H_{18}Li_7$ 中, 锂离子与锂原子以及锂原子与锂原子之间的距离均为 0.123 nm, 仿照

式(1)计算方法,可得到图 1c 中锂离子与锂原子之间的静电斥力为:

$$F = k \frac{0.874 \times 0.176}{0.123^2} = 10.17 \text{ k} \quad (2)$$

而锂原子与锂原子之间的静电斥力为:

$$F = k \frac{0.874 \times 0.874}{0.123^2} = 50.49 \text{ k} \quad (3)$$

显然,这里的静电斥力要比 $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_3$ 大得多,尤其是周围锂原子之间.因此,“锂分子” LiC_2 一般要在极端条件下才会形成.

6 结 论

1) 锂离子在碳材料中有“吸”电子效应,其所得电子一般是来自它所在正对的苯环碳平面,并导致碳平面上的电子重新分配.

2) 嵌入的锂与锂之间有一定的相互作用,在 LiC_6 模型中相互作用较弱,而对 LiC_2 模型则中间锂离子和周围锂原子之间有较明显的成键作用.

3) LiC_6 中,锂离子之间的相互作用较小,静电斥力也比“锂分子”中的要小得多,可以稳定存在.而 LiC_2 的储锂过于紧密,一般在极端条件下才能稳定存在.

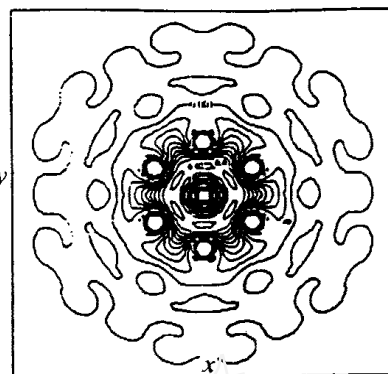


图 4 $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_7$ 中间平面电荷密度差

Fig. 4 Charge density difference in middle plane of $2\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}_7$
range of values: [0.001, 0.02]
space of equivalence: .001

The Interaction in Doping Lithium of Carbonaceous Anode in Lithium Ion Battery

CHEN Chang-guo^{*}, ZHANG Hong-min, CHEN Jia, YU Dan-mei

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The quantum chemical DV-X method was used to calculate the lithium-doped models from one-Li-dopant to LiC_6 and LiC_2 . It was found that Li^+ has a tendency to attract electrons from the carbon plane through the C_6 hexagons lying above or below it by the graph of charge-density difference. It was shown that LiC_6 can exist steadily, while LiC_2 can not exist steadily.

Key words: Lithium ion battery, Graphite intercalation compound, DV-X method

References :

- [1] Hartwigsen C ,Witschel W ,Spohr E. Ab initio study of structural properties of stage-1 : alkaline grahite inter-cacation compounds[J]. Ber Bunsen Ges. ,1997 ,101(5) :859 ~ 862.
- [2] Ermilov A Y ,Pupyshev V I , Stepanov N F. Change of the geometric parameters of the benzene molecule in $(C_6H_6)_n \dots Li_m$ systems [J]. Iiv Arad Nank , Ser Fiz. ,1977 ,61(9) :1 822 ~ 1 826.
- [3] Hiroki Ago , Koji Nagata , Kazunari Yoshizawa ,et al. Theoretical study of lithium-doped polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn. ,1977 ,70 :1 717 ~ 1 726.
- [4] Wang S ,Matsumura Y ,Maeda T. Synth. Met. ,1995 ,270 :590.
- [5] Dahn J R , Tao Z , Liu Y H , et al. Mechanism for Li insertion in carbonaceous materials[J]. Science , 1995 , 270 :590.
- [6] Sato Kenji ,Noguchi Minoru , Demachi Atsushi. Science ,1994 ,264 :376.
- [7] Kenton A C ,Ribarsky M W. Ab initio calculation on hydrogen-bounded silicon cluster [J]. Phy. Rev. B ,1981 , 23(6) :2 897 ~ 2 910.
- [8] Jiang Zhi Yu. Recent progress in the study of lithium ion batteries[J]. Batterty ,1997 ,27(6) :225 ~ 258.