

文章编号: 1001- 8948(2006)04- 0008- 04

# 沥青包覆天然石墨作锂离子电池负极材料的研究

张晓林,王成扬,马铁,王妹先

(天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室,天津 300072)

**摘要:** 将天然鳞片石墨与煤沥青以 7: 3 的比例混合研磨,压力成型并粉碎至大约 20 $\mu$ m 后将其进行炭化得到炭化样品,并取部分炭化样品对其石墨化得到石墨化样品,将得到的炭化、石墨化样品及天然石墨分别进行 XRD SEM 测试,并作为锂离子电池负极材料装配电池后进行电化学性能测试。结果表明,经处理后在石墨表面包覆了一层沥青,电化学性能提高,炭化后的包覆样品首次效率比石墨提高了 10%,但充放电容量偏低,而石墨化后的包覆样品放电容量及首次效率比天然石墨分别提高了 16mAh/g 和 11%,不可逆容量降低了 59mAh/g,稳定后放电容量为 380mAh/g,效率为 99.6%。

**关键词:** 天然鳞片石墨;煤沥青;锂离子电池;包覆

**中图分类号:** TM912.9 **文献标识码:** A

## INVESTIGATION ON PITCH COATED NATURAL GRAPHITE AS THE CATHODE MATERIAL FOR LI- ION BATTERY

Zhang Xiao-lin, Wang Cheng-yang, Ma Tie, Wang Mei-xian

(Key laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School  
Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** Natural flake-like graphite mixed with coal tar pitch at a proportion of 7: 3 was treated by grinding, molding and then was shattered to about 20 $\mu$ m, after that the carbonization and graphitization were carried out. Carbonized sample and graphitized sample and natural graphite are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. Li-ion batteries are assembled with them as the cathode materials and then electrochemical properties are researched. The results show that the natural flake-like graphite is coated by a layer of pitch, the electrochemical properties are improved, the initial efficiency of carbonized sample is higher than natural graphite by 10%, but its capacity of charging and discharging is expected to be higher. The discharging capacity of graphitized sample is higher than natural graphite by 16 mAh/g and its initial efficiency is higher by 11%, its irreversible capacity is lower by 59 mAh/g, after the first cycle its discharging capacity and efficiency are respectively 380 mAh/g and 99.6%.

**Key words** natural flake-like graphite; coal tar pitch; lithium ion battery; coat

收稿日期: 2006- 06- 30

作者简介: 张晓林(1981- ),女,山东人,汉族,2004年毕业于山东大学,现为天津大学化工学院化学工艺专业硕士研究生,主要从事锂离子电池负极材料的研究, E-mail: wdlpx@163.com

通讯作者: 王成扬 Tel: 022- 27890912; Fax: 022- 87890081 Email address: cywang@tju.edu.cn

## 0 前言

锂离子电池的关键技术之一在于对负极材料的探索研究,从而提高电池的性能。要达到高容量和良好的循环性能,要求材料具有好的脱嵌可逆性,更多的嵌锂空间,能够快速脱嵌;较高的放电电压,平坦的放电曲线;好的热力学稳定性;能与电解液较好地相溶;稳定的充放电过程,较小的结构变化。

不同类型炭材料的电化学性能差异较大,其中石墨导电性好,结晶度高,具有良好的层状结构,更适合 Li 离子的嵌入、脱出,并且石墨的来源广泛、价格低廉,因此成为众多研究者关注和开发的热点。石墨类材料主要包括天然石墨和人造石墨。天然石墨成本低,是一种较好的负极材料,并且经过改性后的天然石墨容量较高和循环性能优良,是现阶段希望取代人造石墨的首选材料。但其目前还存在振实密度偏低、首次循环效率偏低、循环稳定性差及倍率充放电特性差等不利因素,对天然石墨的应用有一定的制约,要解决以上问题,目前已尝试过物理方法、石墨表面包覆、石墨表面还原、氧化处理等。这些方法可以改变石墨的电子状态及表面结构,能够提高石墨的性能。研究较多的是对石墨进行表面包覆,如在石墨表面包覆一层高分子炭化膜、环氧树脂热解炭、氢氧化铁层、苯萘二元共聚物、酚醛树脂及用 CVD 法包覆一层无定形炭<sup>[1-6]</sup>等,共同目的都是改善石墨在充放电过程中的不足,宋文生<sup>[7]</sup>等研究将天然鳞片石墨浸渍在煤沥青中,恒温搅拌数小时,从中分离出粗制沥青包覆石墨,再加入有机溶剂,恒温加热洗涤数小时,过滤、干燥得到精制沥青包覆石墨,电化学性能得到改善。

本文采用混合研磨固化的方法在天然石墨的表面包覆沥青,步骤简单,也提高了其电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

将煤沥青与天然鳞片石墨(记为 S)以 3:7 的比例均匀混合研磨,压力成型后在马弗炉中 250℃ 隔绝空气加热两小时使之固化,粉碎至大约 20 μm,放入炭化炉中在氮气保护下固相炭化,得到样品 1(记为 SL),再取部分炭化样品继续对其石墨化得到样品 2(记为 SLS)。

### 1.2 电池组装及测试

将样品、PVDF 炭黑按 89:8:3 的比例混合,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮调制为糊状物,均匀涂覆在铜集流体上,在 120℃ 烘干 24h 后,压制得到工作电极。干燥后放入手套箱中,以金属锂片作为对电极,电解液为 1mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+EMC)(EC+EMC=1:1,体积比),隔膜为 Celgard2400 多孔聚丙烯膜,组装成 CR2032 型纽扣电池,整个装配过程在充有高纯 Ar 的手套箱内进行。利用武汉兰电 CT-2001A 型电池测试仪对电池进行恒电流充放电性能测试,充放电的电流密度为 20mA/g,充放电电压变化范围为 0.005~2.000V,数据由计算机采集,充放电过程在室温进行。并对电池进行循环伏安测试,实验中使用上海辰华仪器公司生产的 CHI604A 型电化学综合分析仪,数据由计算机采集,采集速率为 500kHz,扫描速率为 0.05mV/s。

### 1.3 对样品进行 XRD SEM 测试分析

使用日本理学 D/max-7500 型 X-射线衍射仪对样品进行了结晶参数的测定,Cu 靶的 K $\alpha$  为辐射源,工作电压为 40kV,工作电流为 100mA,扫描范围  $2\theta=3\sim 80^\circ$ ,扫描步长为 0.04,步进时间 1s。使用荷兰 Philips 公司的 XL30 型环境扫描电子显微镜对样品进行 SEM 分析。

## 2 实验结果讨论

### 2.1 对样品进行 XRD SEM 测试分析

图 1 是 S、SL 和 SLS 的 XRD 图谱。对比三条 XRD 曲线,各衍射峰的位置没有明显变化,表 1 列出了微晶的结构参数,包覆后  $d_{002}$  值增大, $L_{a101}$  和  $L_c$  值减小,主要原因在于天然石墨表面形成了无定形的包覆物,使得材料的无序化加大。

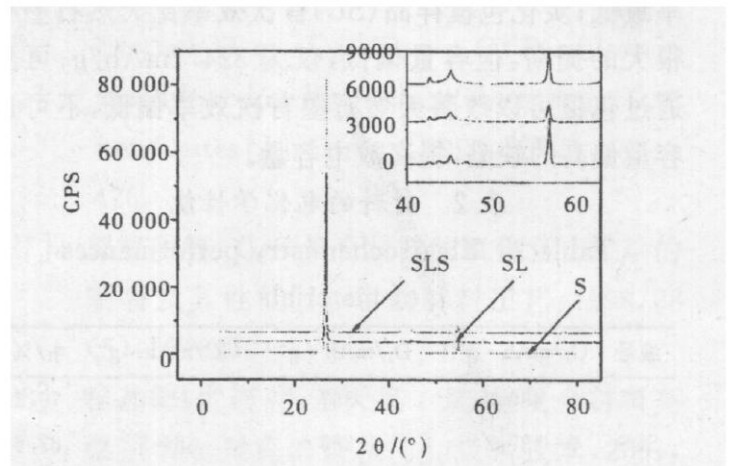


图 1 S、SL 和 SLS 样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of S, SL and SLS

表 1 样品的微晶结构参数

Table 1 Parameter of microcrystalline structure for samples

样品	d <sub>002</sub> /nm	L <sub>c</sub> /nm	L <sub>a101</sub> /nm	G/%
S	0.3358	63.504	34.89	91.7
SL	0.3363	51.654	32.84	89.19
SLS	0.3363	53.81	34.65	89.3

图 2 是天然鳞片石墨和石墨化包覆样品的 SEM 照片,可见天然鳞片石墨的片状结构,在经包覆后,已趋向于球形结构,实现了沥青对石墨的包覆。

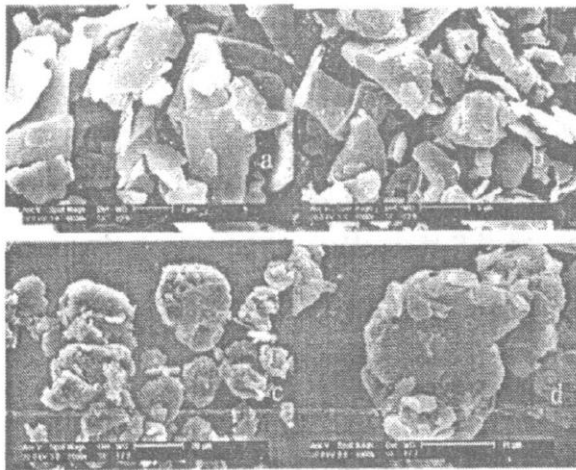


图 2 样品 S 和 SLS 的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of S and SLS  
(a, b) natural graphite  
(c, d) graphitized sample

2.2 对样品的电化学性能分析

图 3 是天然石墨、炭化包覆样品 (SL) 和石墨化包覆样品 (SLS) 的首次充放电曲线,具体数据见表 2,由数据知石墨化包覆样品 (SLS) 的首次放电容量和首次效率最高;天然石墨的首次充电容量最高,但放电容量反而比 SLS 低,不可逆容量最高,首次效率最低;炭化包覆样品 (SL) 首次效率比天然石墨有很大的提高,但容量偏低,仅为 324.2mAh/g;可见通过包覆可以改善天然石墨首次效率偏低,不可逆容量偏高的缺陷,提高放电容量。

表 2 材料的电化学性能

Table 2 Electrochemistry performances of materials

编号	C <sub>i</sub> /mAh <sup>o</sup> g <sup>-1</sup>	D <sub>i</sub> /mAh <sup>o</sup> g <sup>-1</sup>	UC/mAh <sup>o</sup> g <sup>-1</sup>	η <sub>1</sub> /%
S	480.3	367	113.3	76.6
SLS	437.3	383	54.3	87.6
SL	376.4	324.2	52.2	86.2

注: C<sub>i</sub>- 首次充电容量; D<sub>i</sub>- 首次放电容量; UC- 不可逆容量; η<sub>1</sub>- 首次效率

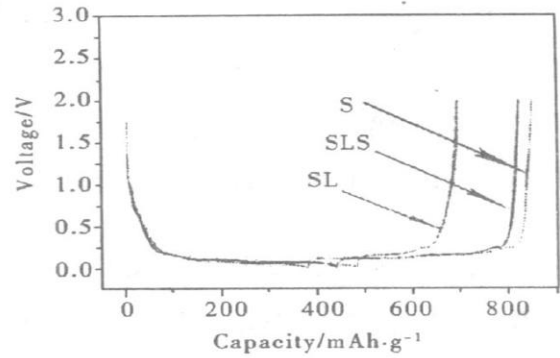


图 3 S SL 和 SLS 样品的首次充放电曲线  
Fig. 3 First charge- discharge curves of S, SL and SLS

图 4 是样品循环效率与循环次数的关系曲线,天然石墨 (S)、炭化包覆样品 (SL) 和石墨化包覆样品 (SLS) 首次循环效率分别为 76.6%、86.2% 和 87.6%,依次增高。之后的循环中充放电稳定,效率分别保持在 95.3%、98.7% 和 99.6% 附近。可以看出, SLS 不仅首次效率比 S 提高了 11%, 之后的循环效率也比 S 高, 将近 100%, 而 S 仅为 95.3%, 说明经过包覆处理后, 不仅可以提高其首次效率, 还可以改善天然石墨循环稳定性差的缺陷。

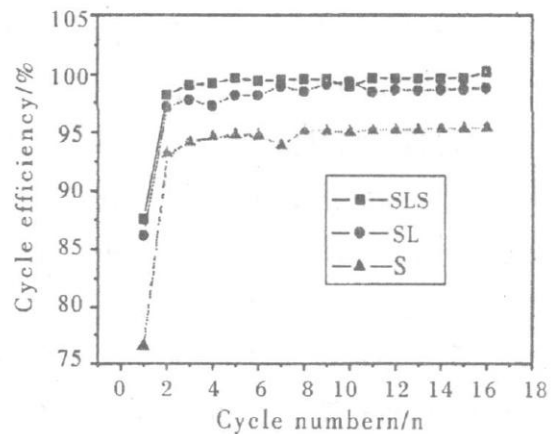


图 4 样品 S SL 和 SLS 的循环效率与循环次数的关系曲线  
Fig. 4 Cycle efficiency vs. cycle number of S, SL and SLS curves

图 5 为充放电容量与循环次数的关系曲线,由图中可以看出石墨的充电容量最高,但放电容量却比石墨化包覆样品 (SLS) 的放电容量低,充放电容量相差很大,而 SLS 的充放电容量相差很小,这是由于包覆在石墨表面的沥青炭膜确实起到了阻止大体积溶剂分子共嵌入的作用,使石墨层只在小范围内可逆的膨胀收缩,而不致迅速塌陷崩溃,从而提高了石墨负极的循环性能,延长了其循环寿命。

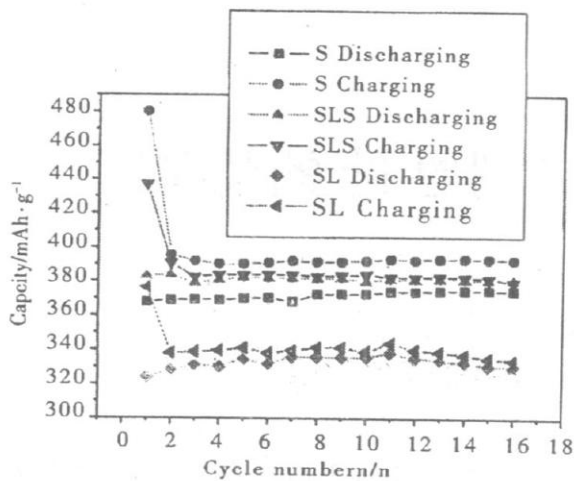


图 5 样品 S SL和 SLS的放电容量与循环次数的关系曲线

Fig. 5 Discharge capacity vs cycle number for S, SL and SLS curves

### 3 结论

沥青与天然石墨经过烧结和石墨化处理后,放电容量及首次效率比天然石墨分别提高了 16mAh/g 和 11%;炭化包覆样品首次效率也提高了 10%,但充放电容量偏低。石墨化包覆样品不仅首次效率比天然石墨高,之后的循环效率也比天然石墨高,将近 100%,而 S 仅为 95.5%,说明经过包覆处理后,改善了天然石墨循环稳定性差的缺陷,这是由于包覆在石墨表面的沥青炭膜确实起到了阻止大体积溶剂分子共嵌入的作用,使石墨层只在小范围内可逆地膨

胀收缩,而不致迅速塌陷崩溃,从而延长了石墨负极的循环寿命。

参考文献:

- [1] 扬书廷,刘立君,吕庆章,等. 修饰石墨用作锂离子电池负极材料的研究 [J]. 功能材料, 2000, 31(4): 436- 438.
- [2] 杜翠薇,赵煜娟,陈彦彬,等. 天然石墨的复合改性研究 [J]. 电池, 2002, 32(1): 13- 15.
- [3] 李建军,万春荣,姜长印,等. 锂离子电池负极材料包覆型天然石墨的研究 [J]. 清华大学学报, 2001, 41(6): 67- 70.
- [4] 陈继涛,周恒辉,常文保,等. 二元共聚物热解炭包覆的石墨负极材料 [J]. 物理化学学报, 2002, 18(2): 180- 182.
- [5] 杨瑞枝,张东煜,张红波,等. 树脂炭包覆石墨作为锂离子电池负极的研究 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(4): 711- 716.
- [6] Y S Ding, W N Li, S laconetti, et al. Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(9): 3041- 3048.
- [7] 宋文生,胡成秋,尚尔超. 锂离子二次电池炭负极材料——沥青包覆石墨改性研究. 冶金能源, 2001, 20(6): 27- 31.

(接第 21 页)

- [21] 曾燮榕等. 防止 C/C 复合材料氧化的  $\text{MoSi}_2/\text{SiC}$  双相涂层系统的研究 [J]. 航空学报, 1997, 18(4): 427- 431.
- [22] 曾燮榕等. 炭/炭复合材料  $\text{MoSi}_2$  涂层的防氧化研究 [J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 37- 40.
- [23] 曾燮榕等. 炭/炭复合材料表面  $\text{MoSi}_2-\text{SiC}$  复相陶瓷涂层及其抗氧化机制 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 8- 15.
- [24] 曾燮榕等. 炭/炭复合材料防护涂层的抗氧化行为研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 42- 45.
- [25] Yamamoto O et al. Oxidation behavior of carbon materials with a couple consisting

of a SiC gradient and a tantalum oxide film coating [J]. J. Mater. Sci. Letter, 1998, 17(4): 327- 329.

- [26] Kowbel W et al. CVD and CVR silicon-based functionally gradient coatings on C/C composites [J]. Carbon, 1995, 33(4): 415- 426.
- [27] 郭海明等. C/C 复合材料防氧化复合涂层的制备及其性能 [J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(5): 37- 40.
- [28] 程基伟,罗瑞盈,王天民. 炭/炭复合材料高温抗氧化研究的现状 [J]. 炭素技术, 2001, (5): 28- 33.