

锂离子二次电池炭负极材料 ——沥青包覆石墨改性研究

宋文生 胡成秋 尚尔超
(天津大学化工学院) (鞍山热能研究院)

摘 要 以煤沥青包覆天然鳞片石墨, 在惰性气氛下以不同的炭化条件对包覆材料进行炭化处理, 将所制备的复合材料作为锂离子二次电池的负极, 以金属锂片作为对电极, 在 1mol/L LiPF_6 (EC+DEC) (1:1) 电解液中考察了其恒电流充放电特性。同时, 对部分复合材料进行了元素组成、真密度、X 射线衍射分析。

关键词 锂离子二次电池 炭负极 天然鳞片石墨 煤沥青 包覆 炭化

STUDY ON COMPOSITE MATERIALS PREPARED BY COAL PITCH COATING ON NATURAL FLAKE GRAPHITE USED AS CARBON CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

Song Wensheng Hu Chengqiu Shang Erchao
(Tianjin University) (Anshan Research Institute of Thermo-energy)

Abstract The natural flake graphite (NFG) was coated with coal pitch and then carbonized according to different conditions of carbonization in inert gas. When metal lithium was the opposite electrode, the charging-discharging behavior of this kind of composite materials used as carbon cathode materials for lithium ion secondary batteries was studied. At the same time, elemental composition, real density and X-ray diffraction of some composite materials were analyzed.

Keywords lithium ion secondary batteries carbon cathode natural flake graphite coal pitch coating carbonization

1 前言

开发锂离子二次电池的主要任务之一是寻找一种特殊的负极材料来取代金属锂, 目的是减少金属锂作负极时存在的严重缺陷, 此种特殊的负极材料应具有高的工作电压, 同时又具有足够高的锂嵌入量和很好的锂脱嵌可逆性, 以保证高电压、大容量和循环寿命长的要求。在众多的负极材料中, 炭素材料应用最为成功, 如: 石油焦、煤焦、石墨、中间相炭微球及有机物裂解炭等。石墨作为锂离子二次电池负极材料的主要优点是: 结晶度高, 放电平台

较平稳, 插锂容量高, 其一阶石墨层间插入化合物 LiC_6 的理论插锂容量可达 372mAh/g。然而, 其作为负极材料也存在明显的不足^[1]: 与电解质溶液的相容性和高倍率充放电性能较差, 表现在首次插锂过程中, 溶剂化锂离子会在石墨表面形成良好的固体电解质相界面膜 (SEI 膜) 之前插入石墨层间, 还原分解产生气体, 从而引起石墨层剥落, 致使首次充放电效率不高, 同时也影响到电池的稳定循环性能。综合考虑石墨材料的优缺点, 作者对石墨进行了改性处理, 在石墨外包覆了一层煤沥青

后进行炭化处理, 炭化后在石墨表面形成软炭包覆层。改性后的石墨不仅保持了石墨的特点, 仍具有较高的插锂容量, 而且首次充放电效率得到了提高, 循环稳定性得到了明显的改善。

2 实验

2.1 炭负极材料的制备

采用天然鳞片石墨作为核心, 让其浸渍在作为包覆材料的煤沥青中, 恒温搅拌数小时, 然后采用特定的方法从煤沥青中分离出粗制沥青包覆石墨。在粗制沥青包覆石墨中再加入有机溶剂, 恒温加热洗涤数小时, 接着进行过滤、干燥, 得精制沥青包覆石墨试样。将精制沥青包覆石墨试样装入瓷舟内, 置于炭化炉的恒温段, 以 0.3L/min 的流量通入高纯 N₂。由 AI-808 型人工智能程序控温仪控制以 0.5 ~ 2 °C/min 的不同升温速度加热, 加热至 700 ~ 1000 °C, 恒温数小时后, 停止加热。待炭化炉冷至室温后, 取出炭化样, 制得粒径 ≤ 50 μm 的包覆石墨炭负极材料。并对其进行元素组成、真密度及 X 射线衍射分析。

2.2 电池组装及测试条件

电性能检测通过模拟电池来进行, 模拟电池的组装包括以下步骤: 制备炭电极, 将 60% 的聚四氟乙烯水乳液作为粘结剂与包覆石墨炭负极材料混合均匀后, 均匀涂覆在铜箔上, 放置于 150 °C 真空干燥箱内干燥 24h 以上, 降至室温后, 取出, 冲压, 制成炭电极; 为考察包覆石墨炭负极材料的电性能, 选用金属锂作为对电极; 电解液为 1mol/L LiPF₆/(EC+DEC) (1:1); 槽体为 PTFE; 隔膜采用聚丙烯微孔膜, 在充有氩气的干燥手套操作箱中完成电池的组装, 制成 Li/C 电池。

电池的充放电性能测试在蓝电恒电流充放电仪上进行, 数据由计算机采集, 充放电制度为: 充电终止电压为 0V, 放电终止电压为 2.0V, 充放电电流在 0.3 ~ 0.6mA/g 之间。

3 实验结果与讨论

表 1 元素组成与真密度分析结果

项目	石墨	实验 5 沥青包覆石墨炭负极材料
C/ %	97.49	98.84
H/ %	痕量	痕量
N、O、S/ %	2.01	0.76
灰分/ %	0.50	0.40
真密度/g·m ⁻³	2.53	2.30

3.1 包覆石墨炭负极材料与石墨比较

(1) 元素组成与真密度

由表 1 可知, 沥青包覆石墨炭负极材料与石墨相比炭含量增加, 原因在于采用的包覆剂沥青灰分仅为 0.4%, 而且沥青炭化后残余物主要由碳构成。

由表 1 真密度分析结果得知, 包覆石墨炭负极材料的真密度较单纯石墨的真密度为低, 原因在于沥青炭化物属低结晶型炭, 其密度较石墨的密度明显低。至于包覆石墨炭负极材料的真密度较单纯石墨的真密度低的程度受包覆量的影响很大, 随包覆量的增大而降低。可推断出, 包覆石墨炭负极材料的表面确实有一层非石墨材料构成, 包覆石墨炭负极材料的形状已非完全的石墨片层, 此分析可由电镜照片得以证实。

(2) X 射线衍射结果讨论

由表 2 可知, 石墨经沥青包覆炭化处理, 包覆石墨炭负极材料的 d₀₀₂ 值及峰半高宽均较单纯的石墨为大, 主要原因在于表面包覆层的石墨化程度远较内部为低, 表面包覆层的

表 2 X 射线衍射分析结果 × 10⁻¹ nm

序号	样品名称	d ₀₀₂ (内标)	峰半高宽
1	石墨	3.353	0.20968
2	沥青包覆石墨炭负极材料	3.355	0.21441
3	沥青包覆石墨炭负极材料	3.355	0.22181
4	沥青包覆石墨炭负极材料	3.355	0.22153
6	沥青包覆石墨炭负极材料	3.355	0.21741
7	沥青包覆石墨炭负极材料	3.355	0.22290
8	沥青包覆石墨炭负极材料	3.355	0.22311

微晶平面分子层间距较大, 致使包覆石墨炭负极材料的 d_{002} 值及峰半高宽增大, 说明石墨表面确实包覆了一层非石墨材料。

3.2 炭化工艺条件与首次充放电效率的关系

通过沥青包覆石墨炭炭化工艺条件实验 Lg (4^3) 来确定最佳炭化工艺条件。由图 1 可以看出: 在温度、升温速度、恒温时间三个因素中, 温度是影响沥青包覆石墨炭负极材料电性能首次充放电效率的主要因素, 首次充放电效率随炭化温度升高而升高; 升温速度及恒温时间的影响次之。最佳炭化工艺条件为: 温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、升温速度 $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 、恒温时间 2.5 h 。

试验中的包覆材料炭化, 实质是对包覆剂煤沥青的炭化, 煤沥青的炭化遵循有机物的炭化机理。其实质是有机物的热解过程, 包括热分解反应和热缩聚反应, 在整个过程中, 前期以热分解反应为主, 后期则以热缩聚反应为主。在高温加热条件下, 有机化合物中所含的氢、氧、氮等元素组成的化合物被分解, 碳原子不断环化、芳构化, 结果使氢、氧、氮等原子不断减少, 碳不断富集。

通常, 煤沥青在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生热分解反应。 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 热分解反应暂时终止, 以剧烈的热缩聚反应为主。加热到 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 缩合芳香族环系周边的大部分氢和碳氢化合物被驱除, 生成类似石墨的小微晶 ($2\pm 0.5\text{ nm}$), 这些小微晶形成了石墨状的网平面堆积, 但没有形成像石墨单晶那样相互直接结合结构, 仅为“乱层结构”。加热到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 形

成初步的微晶结构。因此, 炭化温度不仅影响炭化物的收率、强度、密度, 还影响到炭化物的元素组成、比电阻和炭化物的结晶形态。煤沥青在不同的炭化阶段有不同的结晶状态, 由于结晶状态的不同, 沥青炭化物的比电阻值有着明显差异: $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $10^6\sim 10^3\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$; $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $10^2\sim 10^{-1}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$; $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时仅为 $10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$; 温度高于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 沥青炭化物的比电阻值变化很小, 几乎保持恒定。

据此可以认为, 提高炭化温度可以提高包覆石墨炭负极材料的电性能, 即: 降低表面包覆层的比电阻, 使锂脱嵌时的通道增多, 脱嵌变得容易进行, 相应的提高了包覆石墨炭负极材料的首次充放电效率。控制炭化温度可以控制炭化物的晶格发育, 使包覆石墨炭负极材料达到既具有一定导电性, 又可以减少不可逆容量损失的双重效能。

升温速度对被炭化材料的影响, 以较慢的升温速度炭化: ①有利于炭化反应均匀、充分地进行, 使被炭化物中的挥发分及反应产生的气体缓慢的逸出; ②有利于形成较多的初始微孔, 提供嵌锂空间; ③有利于提高炭化收率保证包覆量; ④有利于提高炭化物的强度, 炭化物强度的增加将会抑制石墨表面与电解液中溶剂的反应, 减少石墨表面剥落现象的发生。由于本实验中所选择的升温速度均为低升温速度, 所以升温速度对包覆石墨炭负极材料首次充放电效率的影响并不显著。

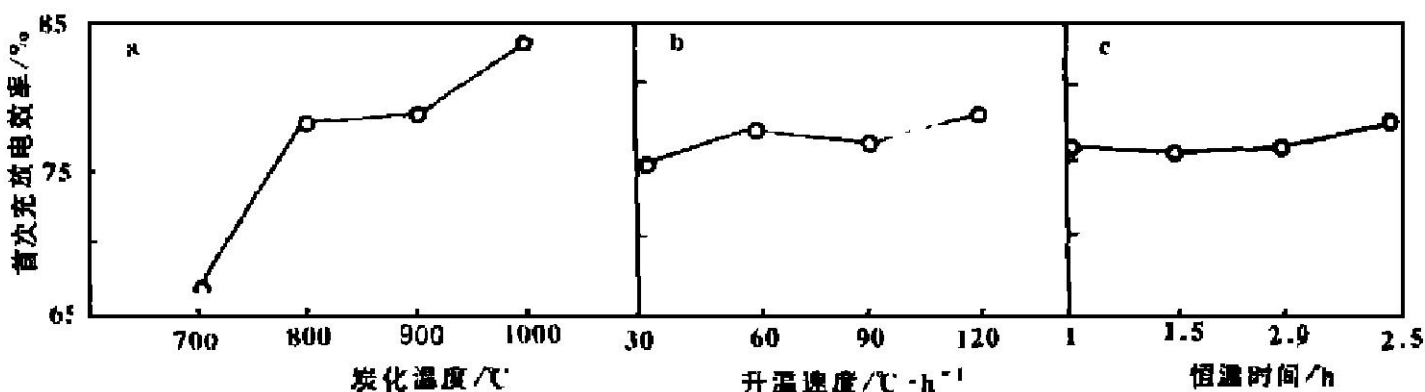


图 1 炭化工艺条件与首次充放电效率的关系

恒温时间对被炭化材料的影响, 由于被炭化材料温度在抵达最高控制温度时, 几乎所有该脱除的小分子物质都已脱除, 届时小分子物质的脱除量不会再随恒温时间的延长而明显的增加, 致使炭化材料的性能几乎处于恒定状态, 表现在对炭化材料的首次充放电效率影响上更加不明显。

3.3 包覆量与首次充放电效率的关系

由表 3 可以看出: 尽管包覆量不同, 但彼此的放电容量、效率均较石墨的放电容量、效率为高, 表现为: 首次放电容量均大于 313mAh/g, 首次充放电效率均大于 76.2%; 且最高首次放电容量为 341mAh/g, 最高首次充放电效率为 84.1%; 达到国外文献^[2]报道的首次放电容量 303 ~ 370mAh/g、首次充放电效率 80.4% ~ 90.1%。可以认为石墨经沥青包覆并经炭化处理后, 在其表面包覆了一层软炭材料, 当作为负极材料进行充放电时, 减

表 3 不同包覆量的首次充放电性能测试结果

实验序号	精制沥青包覆石墨包覆量/%	首次充放电性能		
		充电容量 mAh/g	放电容量 mAh/g	效率 %
1	石墨	449	285	63.5
2	8.32	420	320	76.2
3	12.49	416	323	77.6
4	13.02	447	345	77.2
5	15.83	390	328	84.1
6	17.0	408	337	82.6
7	21.11	382	321	84.0
8	23.95	407	329	80.8
9	26.36	405	313	77.3

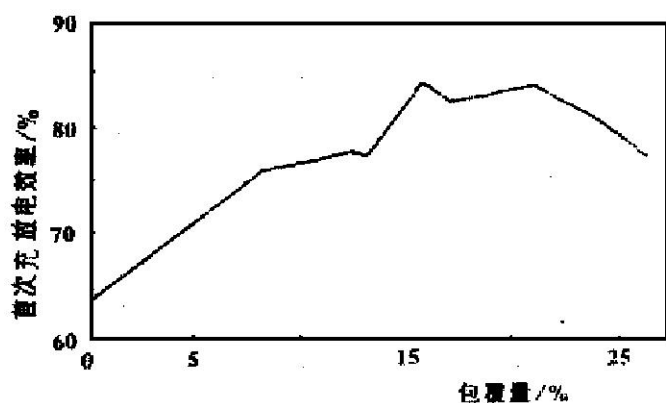


图 2 包覆量与首次充放电效率的关系

少了石墨与电解液中溶剂的反应, 使得石墨的有效量不会随充放电过程的进行而减少, 既保证了高的锂嵌入量, 又降低了锂嵌入时不可逆容量损失, 使得炭负极材料的整体性能得到提高^[3]。尽管包覆量与电性能关系的规律不十分明显, 但就首次充放电效率而言, 由图 2 可以看出: 包覆量约在 16% ~ 24% 之间时, 首次充放电效率趋于平稳, 显示较大值; 包覆量低于 16% 时, 首次充放电效率随包覆量的下降而下降; 包覆量高于 24% 时, 首次充放电效率则随包覆量的增加又呈下降趋势, 至包覆量为 26.36% 时, 首次充放电效率仅为 77.3%。

对图 2 可作如下解释: 包覆量低时, 由于石墨表面仍有部分裸露的石墨面存在, 在充放电时石墨会与电解液中溶剂发生反应, 使首次充放电效率不高; 包覆量高时, 虽减少了石墨与电解液中溶剂发生反应的可能性, 但由于壳层在炭化物复合材料中占的比例相对较大, 且壳层具有比较大的不可逆容量 (即: 材料本身固有的不可逆容量, 与电解质溶液关系不大)。使得包覆石墨炭负极材料整体不可逆容量增加, 因此首次充放电效率也不高; 包覆量适中时, 可能会消除此两方面影响, 使首次充放电效率比较高。

3.4 包覆石墨炭负极材料循环次数与电性能的关系

由表 4 及图 3 可以看出, 所有选择的沥青包覆石墨炭负极材料循环性能均较单纯石墨的循环性能为佳, 表现在经过 5 次循环后, 石墨的放电容量仅为 76mAh/g; 而沥青包覆石墨炭负极材料的放电容量均在 266mAh/g 之上, 高者达到 308mAh/g。原因在于: 采用包覆技术在石墨表面包覆沥青炭化后制备的包覆石墨炭负极材料结合了石墨和低结晶型炭材双方的优点, 在嵌脱锂过程中既保证了高的锂嵌入量, 又使生成的钝化膜致密且薄, 降低了炭负极材料在嵌锂过程中与电解质溶液中溶剂间作

表 4 部分沥青包覆石墨炭负极材料充放电性能循环结果

次数	项 目	实验 1	实验 3	实验 6	实验 7	实验 8
1	充电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	449	416	408	382	407
	放电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	285	323	337	321	329
	效率/ $\%$	63.5	77.6	82.6	84.0	80.8
2	充电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	311	338	332	320	337
	放电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	247	315	321	312	324
	效率/ $\%$	79.4	93.2	96.7	97.5	96.1
3	充电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	222	330	312	306	329
	放电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	166	306	302	296	311
	效率/ $\%$	74.8	92.7	96.8	96.7	94.5
4	充电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	124	323	296	287	315
	放电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	104	302	290	281	308
	效率/ $\%$	83.9	93.5	98.0	97.9	97.8
5	充电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	88	323	287	272	316
	放电容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	76	299	281	266	308
	效率/ $\%$	86.4	92.6	97.9	97.8	97.5

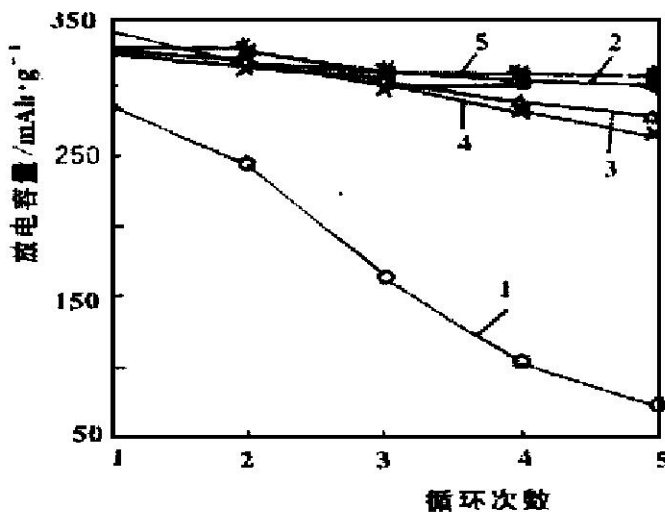


图 3 循环次数与放电容量的关系

1——实验 1 2——实验 3 3——实验 6
4——实验 7 5——实验 8

用引起的不可逆容量损失, 相应的增加了可逆容量, 即放电容量。由此说明石墨经沥青包覆炭化后所得包覆石墨炭负极材料的电性能得到明显的改善。

4 结论

(1) 石墨经沥青包覆并经炭化处理后, 所得不同包覆量的沥青包覆石墨炭负极材料放电容量、效率及循环性能均明显好于石墨。沥青包覆石墨炭负极材料的首次充放电性能表现为: 首次放电容量均大于 313mAh/g , 首次充放电效率均大于 76.2% ; 且最高首次放电容

量为 341mAh/g , 最高首次充放电效率为 84.1% ; 达到国外文献报道的首次放电容量 $303\sim 370\text{mAh/g}$ 、首次充放电效率 $80.4\%\sim 90.1\%$ 水平。经过 5 次循环后, 其放电容量均在 300mAh/g 左右。

(2) 在沥青包覆石墨炭化过程中影响因素最显著的是炭化时的温度, 升温速度与恒温时间虽有影响但并不显著。

(3) 沥青包覆石墨最佳包覆量在 $16\%\sim 24\%$ 之间, 届时沥青包覆石墨炭负极材料的首次充放电效率在 $80.8\%\sim 84.1\%$ 之间。

致谢: 本论文的实验是在鞍山热能研究院炭素材料研究所完成的, 在实验过程中得到马军旗、李树军、李辉、胡博、张汉东、丁晓阳等人的帮助与指导, 在此表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- 1 Nakamura H, Komatsu H, Yoshio M. Suppression of electrochemical decomposition of propylene carbonate at graphite anode in lithium-ion cells. *J Power Sources*, 1996; 62: 219
- 2 WO 97/18160
- 3 Kuribayashi I, Yokoyama M, Yamashita M. Seventh International Meeting on Lithium Batteries. Boston, Massachusetts USA, May 15 ~ 20, 1994, Extended Abstracts: 1

(收稿日期: 2001 年 8 月)

张长保 编辑