

沥青包覆天然石墨的制备及性能研究

陈 猛, 李金媛, 金江敏

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 介绍了采用液相包覆法, 将沥青裂解碳包覆于天然球形石墨上, 以改善其循环性能。将所制备的改性石墨材料作为锂离子电池的负极, 以金属锂作为对电极做成模拟电池, 测试其电化学性能。分别以 0.1C、0.5C、2C、3C 倍率充放电, 考察其循环性能。同时还对样品材料进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析、电化学阻抗 (EIS) 分析及电镜扫描 (SEM) 分析。结果表明, 沥青包覆改性有效地提高了电池的电化学性能; 最佳实验条件为: 烧结温度 850℃, 沥青含量 10%。

关键词: 锂离子电池; 碳负极; 改性; 包覆; 沥青

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1008-7923(2007)05-0298-05

Research and preparation of coated natural graphite by pitch

CHEN Meng, LI Jin-yuan, JIN Jiang-min

(College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract: The natural graphite was coated by pitch in liquid environment to improve its cycle performance. In order to study the electrochemical performance, the batteries were fabricated with metal lithium as the opposite electrode and the modified natural graphite as carbon anode materials, and then the battery was cycled at 0.1C、0.5C、2C、3C. The materials were characterized by XRD, EIS and SEM. The results showed that the electrochemical performance of natural graphite coated with pitch was improved obviously. And the best experiment condition was that the natural graphite was sintered at the temperature of 850 °C, the content of pitch was 1%.

Key words: Li-ion batteries; carbon anode; modification; coating; pitch

负极材料是锂离子电池实现小型化、高容量化的关键。目前, 商品化锂离子电池的负极材料均为碳材料。其中, 天然石墨因具有较高的比容量、良好的充放电平台、来源广、成本低而得到广泛应用^[1]。但实际使用的天然石墨与电解液的相容性差, 碳负极上发生有机溶剂的不可逆分解和溶剂在石墨层间的共插入都会对电极的行为产生负面影响, 使石墨层发生膨胀和收缩^[2], 导致其剥落, 从而降低循环效

率。另外, 天然石墨的高度取向性, 使其在制备电池极片时不易拉浆制片, 充放电过程中易从电极上脱落, 不利于大电流充放电。因此必须对天然石墨表面进行一定的修饰, 以阻止有机溶剂的共插, 减少导致石墨剥落的因素, 提高其循环性能。

现有的表面包覆方法, 均采用石墨粉末与有机聚合物混合^[3-5], 经热解造粒形成包覆材料。这些方法无一例外都会使包覆石墨粘结成块, 需要经过粉碎才能达到电极材料的粒度要求, 但这也使石墨的活性表面又会重新暴露, 使包覆失去了改性的意义。文章介绍的用沥青对石墨进行液相包覆则不需

收稿日期: 2006-11-26

作者简介: 陈猛 (1965-), 男, 黑龙江省人, 副教授, 博士。

Biography: CHEN Meng (1965-), male, assistant professor, doctor.

粉碎, 这样更好发挥了包覆改性对天然石墨电化学性能的改善作用。

1 实验

1.1 电极材料的前期处理

首先将 5L 的容器放在一定温度的恒温水浴中, 加入一定量的二硫化碳等有机溶剂; 将沥青放入其中, 匀速搅拌至沥青完全溶解, 形成一定质量百分含量的表面修饰溶剂, 沥青的质量百分含量分别为 4%、7%、10%、13%。在高速搅拌条件下, 将经球磨后的球形天然石墨徐徐放入表面修饰溶剂中, 反应 2h 后在一定温度下恒温高速搅拌, 直至有机溶剂完全蒸发。将经上述处理的石墨沥青混合物经烘干、过筛、高温烧结等步骤制备成锂离子电池负极材料备用。高温烧结的温度分别为 750℃、850℃、950℃。

1.2 X 射线衍射 (XRD) 分析

采用日本理学株式会社的 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪, 对所制得的包覆石墨及天然石墨材料分别进行 XRD 测试, 以表征其晶体结构。测试条件如下: 铜阳极 Cu α 射线 (波长为 1.5418Å), 电压 45kV, 电流 40mA, 扫描速度 (2θ) 为 5°/min, 步长 0.02°, 扫描范围为 10°-90°。

1.3 电镜扫描 (SEM) 分析

用日本 JSM-35C 型电镜扫描仪分别对天然石墨、沥青包覆石墨以及沥青裂解碳进行表面形貌分析, 探讨碳包覆对电极表面性质的影响。

1.4 电池的组装及测试条件

电池组装: 将丁苯橡胶 (SBR) 和羧甲基纤维素 (CMC) 溶于蒸馏水后, 与沥青包覆石墨、导电剂在室温下高速搅拌 3.5h, 其质量比例为: 2.5: 1.5: 90: 6。将搅拌好的负极材料涂于铜箔上, 经烘干、压制成片后室温下真空干燥 24h, 与锂片组装成模拟电池; 与 LiCoO₂ 组装成成品电池。电解液采用韩国三星公司所生产的锂离子电池电解液, 为 1mol · L⁻¹ LiPF₆ - EC + DEC + EMC, 隔膜采用 Celgard 2400 微孔隔膜, 电池的组装在充有氩气的手套箱中进行操作。

电化学阻抗谱 (EIS) 的测试: 实验电池采用三电极体系, 以锂片作参比电极和辅助电极, 在上海辰华 CHI760 电化学工作站上进行, 工作频率范围为 10mHz ~ 100kHz, 振幅为 5mV。

循环性能测试: 用广州蓝奇电子产品有限公司 BK-6016AR/2 型可逆电池系统对模拟电池进行可逆

比容量的测试, 电压范围为 0-2V, 以 0.1C 充放电; 对成品电池进行充放电测试, 充放电电压范围为 4.2-3.0V, 分别以 0.5C, 2C, 3C 充放电。

2 结果与讨论

2.1 石墨材料的 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 1 为 850℃ 包覆改性石墨和天然石墨的 XRD 图。a 为天然石墨, b、c、d、e 分别为沥青含量 4% wt、7% wt、10% wt、13% wt 的改性石墨。表 1 为 a、b、c、d、e 石墨样品的晶体结构分析数据。



表 1 各种石墨晶体结构分析

Table 1 Analysis of crystalloid structure for different graphite samples

样品	002 衍射参数		004 衍射参数	
	d_{002}/nm	$2\theta/(\text{°})$	d_{004}/nm	$2\theta/(\text{°})$
a	0.3365	26.46	0.1674	54.58
b	0.3371	26.42	0.1681	54.54
c	0.3368	26.44	0.1681	54.54
d	0.3371	26.42	0.1682	54.52
e	0.3373	26.40	0.1683	54.50

由图 1 及表 1 可知, 表面包覆改性对石墨的结构并没有明显的影响, 它们的 002 的衍射角度均在 26.4°左右, 004 衍射角度均在 54.5°左右, 基本保持着天然石墨的片层结构。另外, 从图 1 可以看出, 六方结构和菱形结构的响度含量几乎没有变化, 说明球磨及包覆的过程中天然石墨的墨片并没有发生滑移^[6], 其层状结构并没有改变。但随包覆含量的增加, d_{002} 值及半峰宽度发生少许增加; 另外在 4 种包覆石墨的 XRD 图中, 衍射角度在 20°~25°之间出现的漫散射峰, 都能说明沥青以无定形碳的形式均匀

包覆在天然石墨的表面,因为在较高包覆温度所得的沥青裂解碳属于低结晶性碳。

2.2 石墨材料电镜扫描(SEM)分析

图2是3种碳材料样品的SEM图,其中A为天然石墨,B为沥青包覆石墨(沥青含量10% wt),C为沥青裂解碳。图A中,石墨表面布满易于剥落的墨片,不利于电极过程的进行;由图B可以看出,天然石墨表面均匀地包覆了一层无定形碳,特别是在石墨层状结构的侧面,包覆的无定形碳更加致密、坚固,它与石墨结合紧密,能有效控制电解液的分解;由图C与图B比较可以看出,图B中石墨表面的这层无定形碳与图C中沥青裂解所得的云状无定形碳是一样的。综上所述,图B中石墨表面的包覆层是沥青裂解碳,与石墨材料的XRD分析结果是一致的。这层无定形碳弥补了石墨材料由于来源、制备过程等的不同,及其本身固有的一些结构缺陷,有效抑制了电解液的分解。



A. 天然石墨 B. 10% wt 沥青包覆石墨 C. 沥青裂解碳

图2 3种石墨样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of three graphite samples

2.3 电化学性能分析

(1) 循环性能分析

图3为不同烧结温度下各种沥青含量的包覆石墨的放电曲线,其中D、E、F分别是烧结温度为750℃、850℃、950℃包覆石墨样品的50次放电曲线图,图中a、b、c、d分别代表沥青含量为4% wt、7% wt、10% wt、13% wt的包覆石墨;图G中,NG、Dc、Ec、Fc分别表示天然石墨和D、E、F图中沥青含量为10%样品的放电曲线。

表2为各温度下首次放电容量最高的沥青包覆材料的首次不可逆容量,NG表示天然石墨,Dd、Ed、Fd分别表示D、E、F图中沥青含量为13%的材料,Fc为F图中沥青含量为10%的材料。

如图3中D、E、F图所示,在3种烧结温度下,包覆石墨的循环性能均随沥青含量的增加呈现先升高后降低的趋势,并且均是沥青含量为10% wt的包覆石墨的循环性能最好。如图G所示,循环50次的容

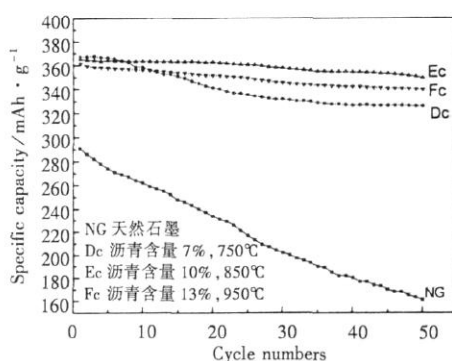
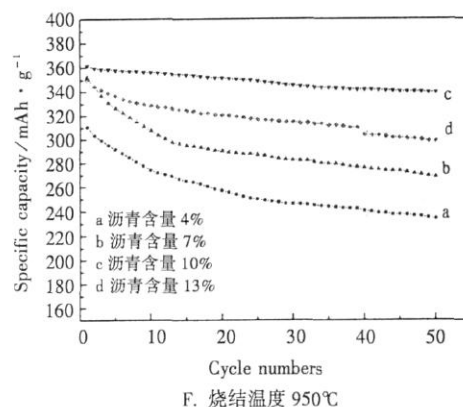
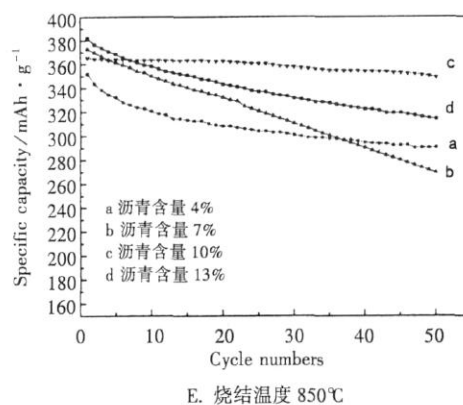
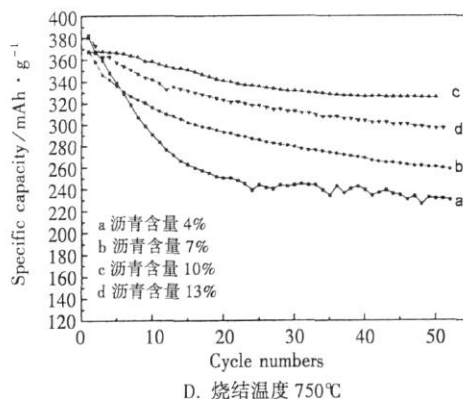


图3 各种沥青含量包覆石墨材料的放电曲线

Fig. 3 The discharge curves of graphites coated with different pitch

量保持率分别为 82.43%、88.64%、93.86%，均高于天然石墨的 55.34%。其原因在于，随包覆层变厚，石墨表面逐渐被包覆完全，无定形碳的钉扎作用发挥到最大，阻止了电解液的公插，降低了石墨在多次的循环过程中因为锂离子的嵌入和脱出造成的片层剥落的可能性^[6]，使石墨保持良好的循环效率。另外，由于沥青裂解过程没有惰性气体保护，空气对其具有氧化作用，从而对其表面进行修饰。无序碳原子和氧原子的增加，表面结构的变化，对循环性能的提高有很大的促进作用。但当包覆层继续加厚时，多余的沥青裂解碳不仅发挥不了钉扎作用，还会增大锂离子进出石墨的阻力，导致一部分锂离子无法从石墨负极中脱出，循环多次后石墨材料的放电容量就会有一定的减小。

就首次放电比容量来讲，如图 3 的 D、E、F 所示，750℃ 和 850℃ 烧结的材料均是沥青含量在 13% wt 的 (d 曲线) 最高，分别为 382.5mAh/g、381.9mAh/g。而 950℃ 烧结处理材料其首次放电比容量最高却是沥青含量为 10% 的 c 曲线，其值为 361.6mAh/g，比天然石墨的 290.8mAh/g 高。其原因可能是，在较低温度下沥青碳化不均匀，使无定形碳没有完全包覆石墨，石墨的疏松结构使锂离子进出石墨变得容易。但这样石墨材料的边缘就会发生电解液的分解反应，形成一破裂的 SEI 膜，造成石墨的首次不可逆容量增加，如表 2 所示。在接下来的循环中，放电容量降低。而当温度达到 950℃ 时，沥青的裂解完全，就不会有上述现象发生，从而使 950℃ 沥青含量为 10% wt 的包覆材料的首次放电比容量最高。综上所述，如图 G 所示，烧结温度为 850℃ 时，沥青含量为 10% wt 的改性石墨材料虽然首次放电比容量 (365.3mAh/g) 不如 750℃ 时 (367.2mAh/g) 高，但循环性能最好。

表 2 5 种样品的不可逆容量

样品代号	不可逆容量/mAh · g ⁻¹
NG	125.2
Dd	37.8
Ed	44.2
Fd	49.6
Fc	32.5

(2) 大电流充放电性能分析

表 3 是天然石墨与烧结温度为 850℃，沥青含量

为 10% wt 改性石墨分别在 2C、3C 倍率下的放电容量与 0.5C 倍率下的放电容量的比值的比较。由表 3 中数据可知，包覆石墨在大电流放电方面的性能与天然石墨相比有了显著的提高，即 2C 放电时的容量与 0.5C 放电时的容量的比值由天然石墨的 82.1% 提高到 93.8%；而 3C 放电时的比值则从 72.2% 提高到 84.4%。这是由于包覆改性在石墨表面形成了一层无定形碳，有效包裹住石墨表面的凹陷，从而使溶剂化锂离子共插入这些位置的几率大大降低^[7]，减少了可导致石墨片层松动的因素。另外，包覆层的钉扎作用有效抑制了天然石墨因大电流充放电而引起的石墨片层剥落，使其大电流充放电性能得到提高。

表 3 两种石墨材料大电流放电比较

Table 3 Performance comparison of two different types of graphites discharged with large current

大电流性能	天然石墨	包覆石墨
$C_{2c}/C_{0.5c}/\%$	82.1	93.8
$C_{3c}/C_{0.5c}/\%$	72.2	84.4

(3) 电化学阻抗 (EIS) 分析

图 4 为烧结温度为 80℃，沥青含量为 10% wt 的包覆改性石墨和天然石墨的电化学阻抗图谱。

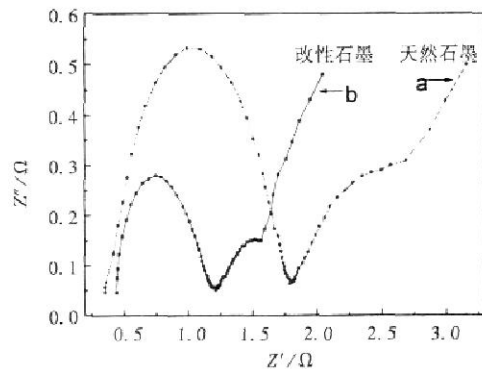


图 4 两种不同石墨材料的电化学阻抗图谱

Fig. 4 The EIS for tow different types of graphite

如图 4 所示，包覆改性处理前后，材料的电化学阻抗图都是由高频区半圆 (HFA)、中频区 1/4 圆弧 (MFA) 和低频区直线 3 部分组成。所不同的是，沥青包覆改性后的石墨材料，无论是 HFA 还是 MFA 的半径都要比天然石墨的半径小得多，也就是说，包覆石墨 SEI 膜的电化学阻抗^[8]和电极过程的阻抗都要远远小于天然石墨的 SEI 膜的电化学阻抗，这是因为

沥青裂解的无定形碳将天然石墨完全包覆,使易发生电解液分解反应的界面不能与电解液自由接触,降低了SEI膜因破裂、修复的反复过程造成其厚度增加的因素,从而减小界面阻抗^[9]。另外,无定形碳材料的层间距比石墨的层间距大,降低了锂离子的扩散阻力,使界面阻抗降低。这样一来,电荷传递及锂离子在石墨中的嵌入和脱出也就容易得多,有利于提高锂离子电池的循环性能,这与循环性能分析中的结论一致。

3 结论

天然石墨经沥青包覆改性后,不可逆容量损失从 125.2 mAh/g 减少到 32.5mAh/g; 比容量从 290.8mAh/g 提高到 365.3mAh/g; 50 次循环后的容量保持率从 55.4% 提高到 93.86%; 有效改善了大电流充放电能力。沥青包覆石墨材料的最佳烧结温度为 850℃,沥青最佳含量为 10% wt。

参考文献:

[1] 俞政洪, 吴锋. 锂离子电池炭负极材料的研究—包覆对天然石墨容量衰减的影响[J]. 新型炭材料, 2002, 17 (4):

29 - 32.

[2] 马军旗, 胡成秋. 提高锂离子电池炭负极材料性能的表面处理方法[J]. 炭素技术, 2000, (5): 22 - 27.
 [3] Bele M, Gaberscek M, Dominko R, et al. Gelatin - pretreated carbon particles for potential use in lithium ion batteries[J]. Carbon, 2002, 40: 1117 - 1122.
 [4] 肖利芬, 李武客, 詹正坤, 等. 表面修饰的天然石墨用作锂离子电池嵌锂阳极 [J]. 华中师范大学学报 (自然科学版), 2004, 38(4): 462 - 465.
 [5] Eishi Endo, Toru Kihira, Shinichiro Yamada. et al Surface treatment of carbon electrodes by electron beam irradiation [J]. J Power Sources, 2001, 93: 215 - 223.
 [6] Wu Y P, Jiang C, Wan C, et al. Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2002, 111: 329 - 334.
 [7] 万传云, 吴敏昌, 李辉. 壳核结构改性天然石墨在电池中的应用[J]. 电池工业, 2006, 11(3): 151 - 153.
 [8] 李建军, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子电池负极材料包覆型石墨的研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 41 (6): 67 - 70.
 [9] 唐致远, 庄新, 玉梅, 等. 锂离子电池酚醛树脂裂解碳负极材料的研究[J]. 电化学, 2000, 6(2): 218 - 221.

欢迎刊登彩色和黑白广告

《电池工业》广告覆盖全行业

《电池工业》广告给您带来无限商机

《电池工业》是经国务院新闻办、国家新闻出版署审核,国内外公开发行的技术类刊物,中国电池工业协会会刊,江苏省和华东地区优秀期刊。《电池工业》已由美国 CA 收录,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、“国家级火炬计划项目”《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊全文收录。发行覆盖国内外电池行业的电池生产厂、原材料厂、零配件厂、机械厂、电池电器经销商和大专院校、科研院所等。《电池工业》以其发行量大、发行范围宽、适用性强等特点赢得电池界的赞誉。利用《电池工业》媒体,扬企业美名,宣传企业产品,一定会给您带来更多商机。

欢迎通过电子邮件、信函或拨打本刊热线电话预定广告版面。

Email: dcgyppress@sina.com

广告联系人: 马扣祥 孟良荣

本刊热线电话: 0512 - 67261874

传 真: 0512 - 67261437