

包覆处理对提高人造石墨负极材料性能的研究

张晓波,叶学海

(中海油天津化工研究设计院,天津 300131)

摘要:通过对石墨化后的人造石墨负极材料进行包覆处理,提高其用于锂离子电池负极材料的容量、效率和循环性能。结合X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、电化学性能测试等手段研究发现:未经过包覆处理的人造石墨材料的首次效率为82.4%,扣式电池经过50周循环后容量保持率为82.2%;而经过15%(质量分数)的高温沥青包覆处理后,其首次效率达到96.2%,扣式电池经过50周循环后容量保持率为94.5%。结果表明,采用沥青对石墨化后的人造石墨材料进行包覆处理能够很好地改善人造石墨的电化学性能。

关键词:人造石墨;沥青;包覆

中图分类号:TQ127.1 文献标识码:A 文章编号:1006-4990(2015)08-0080-03

Research on improvement of properties of synthetic graphite anode battery material by doping treatment

Zhang Xiaobo, Ye Xuehai

(CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: The discharge capacity, discharge efficiency, and capacity retention of synthetic graphite used for anode material of lithium ion batteries were improved by doping treatment. The properties of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electrochemical property tests. Results revealed that the initial discharge efficiency and capacity retention for 50 cycles of undoped sample (button cell) were 82.4% and 82.2% respectively. While the sample was doped with high temperature and 15% (mass fraction) asphalt, the initial discharge efficiency and capacity retention for 50 cycles were 96.2% and 94.5% respectively. Results showed the asphalt doping had a promising application in improving the electrochemical performance of synthetic graphite for lithium ion batteries.

Key words: synthetic graphite; asphalt; doping

石墨类碳负极材料具有充放电电压平台低、成本低以及放电容量高等优势,是目前商业化锂离子电池主要采用的负极材料。石墨类碳负极材料主要包括天然石墨和人造石墨。天然石墨由于其存在发达的层状结构,在锂离子嵌入时易发生电解液溶剂的共嵌入^[1],引起石墨层状结构的破坏,且循环性能较差^[2]。而人造石墨晶体结构主要为3R型,可以抑制溶剂化锂离子共嵌入石墨层中,循环性能好,倍率性能也较天然石墨优异,目前广泛用于高端3C产品电池和动力电池领域^[3-4]。

人造石墨生产一般以生焦、煨后焦为原料,原料中大量挥发分、硫分、灰分等杂质的存在,不但影响材料石墨化过程^[5],而且亦可造成材料在石墨化的过程中产生大量裂纹、孔洞等结构缺陷,使比表面积增大,还会导致负极材料首次充放电效率降低,影响负极材料容量发挥^[6]。笔者以石墨化的生焦为材料,

通过高温沥青的包覆对其进行表面改性,显著提高了其电化学性能。本方法工艺简单,易于实现工业化。

1 实验部分

1.1 原料

生焦(中国石油化工股份有限公司提供),高温沥青(盘锦北方沥青股份有限公司提供)。

1.2 制备工艺

1.2.1 人造石墨样的制备

将生焦用气流磨粉碎过筛后,在整形机中处理5h,过筛至粒径小于45 μm ,得到石墨化原料。将原料置于石墨化炉中先以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至2000 $^{\circ}\text{C}$,再以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至2800 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温10h,降至室温后得到石墨化样品,将制得的样品编号为TAG-0。

1.2.2 人造石墨包覆样的制备

将人造石墨样品 TAG-0 分别和质量分数为 7.5%、10%、12.5%、15%、17.5%、20% 的高温沥青混合,加入到小型包覆机中,升温至 300 °C 并维持 1 h,降温至室温,再在碳化炉中惰性气氛保护下升温至 1 200 °C 碳化 1 h,降温。样品编号分别为 TAG-1、TAG-2、TAG-3、TAG-4、TAG-5、TAG-6。

1.3 表征手段

采用 Ultime 型 X 射线衍射仪(XRD)对材料的微观结构进行分析;采用 S-4800 型扫描电镜(SEM)对材料的表面形貌进行观察;采用比表面测试仪对材料的比表面进行测试;采用粒度分析仪测量材料的粒度分布。

1.4 电性能的测试^[7]

将制得的材料、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑按质量比 90:5:5 充分搅拌,加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)调制成浆料,将浆料均匀地涂覆在铜箔上,烘干后裁成直径为 10 mm 的圆形极片。将极片在 80 °C 下真空干燥 24 h,再在真空手套箱中组装电池,其中以金属锂作对电极,隔膜为 Celgard 2300 聚丙烯膜,电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC+DMC[其中 EC 为碳酸乙烯酯,DMC 为碳酸二甲酯, $m(\text{EC}):m(\text{DMC})=1:1$]。采用 BT-2000 型测试仪进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为包覆前后人造石墨样品的 XRD 谱图。

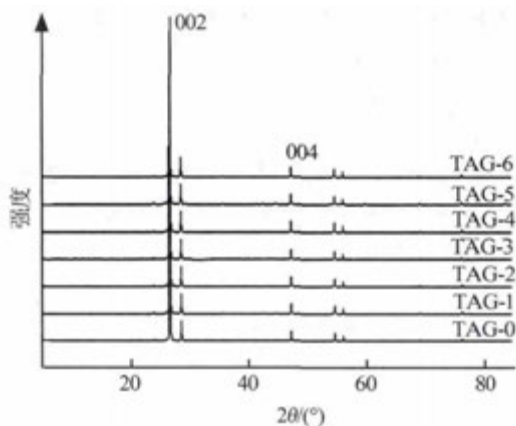


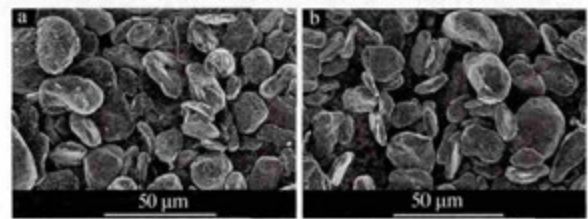
图 1 包覆前后人造石墨样品的 XRD 谱图

由图 1 可知,包覆后样品的衍射特征峰与未包覆的人造石墨样品基本相同,并没有发生明显的偏移,表明表面包覆改性对人造石墨的结构并没有明显的影响,包覆比例对人造石墨内部结构影响不大。

由图 1 中还可知,包覆后样品(002)与(004)特征峰的强度有部分降低,这表明确实是一层无序碳包覆在人造石墨的表面。

2.2 SEM 分析

图 2 分别为样品 TAG-0 和 TAG-6 的 SEM 照片。由图 2 可见,人造石墨在包覆前后颗粒大小和形貌几乎没有变化,包覆物不是独立存在。另外,没有包覆的人造石墨颗粒表面比较粗糙,有部分裂纹和孔洞;而包覆后的人造石墨表面相对比较光滑,说明采用高温沥青包覆后,及时修复了石墨材料在石墨化过程中形成的裂纹、孔洞等结构缺陷,减小了材料的比表面积。



a—TAG-0;b—TAG-6

图 2 包覆前后人造石墨的 SEM 形貌照片

2.3 比表面和粒度分布分析

表 1 为人造石墨包覆前后的粒度分布和比表面积情况。由表 1 可以看出,经过包覆处理后,人造石墨的比表面积降低,这是因为包覆后形成的无定形碳填补了先前的裂缝和孔洞,使材料表面变得相对光滑。包覆后材料的粒度分布有不同程度的提升,这是因为在包覆的过程中,人造石墨粒子和沥青部分黏连在一起,造成粒度变大。从表 1 还可以看出,随着包覆量的增多,粒度分布越来越大,当 $D_{50}>23 \mu\text{m}$ 时就会影响浆料的匀浆和涂布,因此实验确定包覆量应该在 20% 以下。

表 1 包覆前后人造石墨样品的粒度分布和比表面积情况

| 样品编号 | 粒径/ μm | | | 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-------|-------------------|----------|----------|--|
| | D_{10} | D_{50} | D_{90} | |
| TAG-0 | 4.43 | 16.61 | 45.1 | 7.8 |
| TAG-1 | 5.52 | 17.72 | 46.4 | 6.4 |
| TAG-2 | 5.93 | 18.43 | 48.3 | 5.9 |
| TAG-3 | 6.01 | 19.16 | 49.6 | 5.6 |
| TAG-4 | 6.34 | 19.57 | 53.2 | 5.5 |
| TAG-5 | 6.76 | 22.38 | 56.2 | 5.5 |
| TAG-6 | 6.94 | 23.84 | 58.4 | 5.4 |

2.4 电化学性能分析

表 2 和图 3 分别为包覆前后的人造石墨首次放电的电化学性能及循环性能。由表 2 可知,包覆后的人造石墨的首次充电比容量先增加后有小部分减

小,充放电效率逐渐增加。分析认为这是包覆后形成的无定形碳包覆在人造石墨表面,修复了石墨材料在石墨化过程中形成的裂纹、孔洞等结构缺陷,改善了其表面形态,同时形成的核-壳结构避免了人造石墨材料与电解液的直接接触,从而使不可逆容量降低,充放电效率提高,同时倍率性也有提高。在随着包覆量的增加后期容量又有小部分减小,分析认为是包覆层过厚,部分阻碍了锂离子的传输。研究结果表明,并不是包覆量越多越好,应该在容量和循环性方面寻找一个平衡点。

表 2 包覆前后人造石墨样品的容量和倍率

| 样品编号 | 首次充电容量 (0.1 C)/(mA·h·g ⁻¹) | 首次效率/% | 倍率(1 C)/ (mA·h·g ⁻¹) | 备注 |
|-------|---|--------|-------------------------------------|----------------|
| TAG-0 | 348 | 82.4 | 342 | 5 颗扣式电池 平均值 |
| TAG-1 | 354 | 90.7 | 351 | |
| TAG-2 | 357 | 93.5 | 354 | |
| TAG-3 | 360 | 95.4 | 357 | |
| TAG-4 | 362 | 96.2 | 359 | |
| TAG-5 | 359 | 96.3 | 357 | |
| TAG-6 | 356 | 96.5 | 354 | |

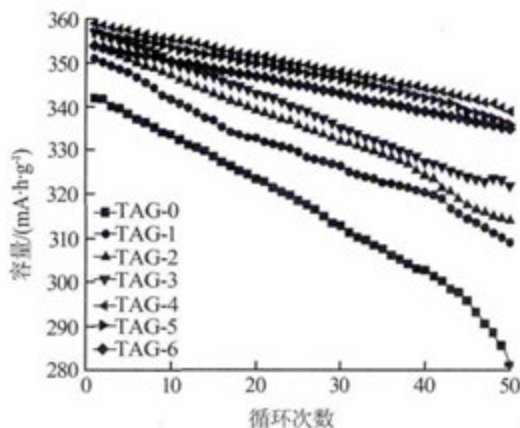


图 3 包覆前后人造石墨样品的循环性能

从图3可以看出,随着包覆量的增加,材料的循环性能有提升,这是因为在充放电过程中,包覆在人造石墨表面的热解碳层起到了缓冲作用,石墨结构不会因为充放电而反复膨胀收缩导致剥落,从而改

善其循环性能。但是综合首次容量和效率,优选包覆量为 15%(质量分数),其 50 次循环后容量保持率达 94.5%。

3 结论

1)采用高温沥青在人造石墨的表面包覆一层无定形碳,可以显著改善人造石墨的表面缺陷,起到表面修复的作用;2)高温沥青包覆人造石墨后会形成核-壳结构,并没有改变人造石墨的结构和形貌;3)人造石墨经过包覆后,首次容量、效率和循环性能均有提升。综合粒度分布、首次充电容量、首次效率和循环性能等方面,以包覆 15%(质量分数)的高温沥青为宜。

参考文献:

- [1] 陈召勇,鲁盼盼,朱华丽.沥青包覆改性天然石墨[J].电源技术,2013,37(12):2112-2115.
- [2] Yair Ein-Eli, Boris Markovsky, Doron Aurbach, et al. The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(17): 2559-2569.
- [3] 吴宇平,万春荣,姜长印,等.锂离子二次电池碳负极材料的改性[J].电化学,1998,4(3):286-292.
- [4] Yamamoto D, Imamishi N, Takeda Y, et al. Rechargeable carbon anode [J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 54(1): 72-75.
- [5] 齐仲辉,徐有红,刘洪波,等.整形和表面改性对人造石墨负极材料性能的影响[J].碳素技术,2012,31(1):1-5.
- [6] 王九洲,刘雪省,钱锋,等.碳包覆天然石墨用于负极材料的研究[J].电源技术,2014,38(6):1034-1037,1054.
- [7] 叶冉,詹亮,张秀云,等.酚醛树脂包覆石墨化针状焦用作锂离子电池负极材料的研究[J].华东理工大学学报:自然科学版,2010,36(4):518-522.

收稿日期:2015-02-17

作者简介:张晓波(1977—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为锂离子电池正负极材料,已公开发表文章 17 篇。

联系方式:zxb0631@163.com

俄罗斯出口中止或导致全球性磷矿石供求紧张

作为全球主要磷矿石生产基地之一的俄罗斯,受国际经济制裁等方面因素的影响,其磷矿石出口被迫中止。与之相对,全球相关行业对磷矿石,尤其是高品位矿石的需求量逐年增长,这势必令供求紧张的局面进一步加深。在当前局势

下,磷矿石另一主要产地南非已率先掀起涨价热潮。可以预见,随着对俄经济制裁的长期化,今后一段时间国际磷矿石的价格将继续攀升。

贾磊译自《化学工业日报》.2015-07-13