

石油沥青包覆对石墨负极电化学性能的影响

杨绍斌, 费晓飞, 綦瑞萍, 王欢, 孟丽娜, 焦健

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁阜新 123000)

摘要: 将沥青煤油溶液过滤后, 与天然球化石墨充分混合, 蒸发溶剂后真空炭化, 获得锂离子电池用沥青包覆天然石墨负极材料, 实验研究发现当沥青包覆量在一定范围内时, 可明显降低天然石墨的比表面积, 提高石墨负极材料的循环性能, 同时石墨负极材料的可逆容量及首次充放电效率明显提高。当包覆量为 8% 时, 炭化温度为 1 100 °C, 首次充电比容量为 367 m Ah/g, 首次库仑效率为 94.5%, 循环 20 次后可逆容量保持率为 92%。可见沥青包覆改性后, 天然石墨材料的电化学性能得到明显改善。

关键词: 锂离子电池; 石墨; 负极材料; 石油沥青; 包覆

中图分类号: TM 912.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-087 X (2008)11-0745-03

Influence of petroleum pitch coating graphite on electrochemical performance of lithium ion battery

YANG Shao-bin, FEI Xiao-fei, QI Rui-ping, WANG Huan, MENG Li-na, JIAO Jian

(Institute of Materials Science and Engineering of Liaoning Technical University, Fuxin Liaoning 123000, China)

Abstract: Natural graphite anode material was obtained by dissolving and filtering pitch in kerosene, mixing it sufficiently with spherical natural graphite, distilling solvent, and being carbonified in vacuum, then was coated with a thin film of disordered carbon. Within the determined range of pitch percent, the specific surface area of natural graphite decreased. The first reversible capacity and the cycle capability of the coated graphite were improved. With pitch percent of 8%, and heat-treatment at 1 100 °C, the first charge capacity was 367 m Ah/g, the first coulomb efficiency was 94.5%. At the same time, after 20 times circulation, the hold ratio of reversible capacity was 92%. It was obvious that the electrochemistry performance of natural graphite was improved after pitch coating.

Key words: lithium ion battery; graphite; anode material; petroleum pitch; coating

锂离子电池具有工作电压高、比能量高、放电电压平稳、低温性能好、自放电小、无记忆效应、对环境友好及长工作寿命等优点, 是近年来电化学界研究热点之一^[1-2]。目前的商品锂离子电池中, 负极材料大都采用石墨类材料^[3]。石墨材料主要包括人造石墨和天然石墨, 二者在电池中均有采用。其中天然石墨由于石墨化程度高, 比容量高, 是制备高容量电池的首选材料, 但是天然石墨与有机溶剂电解液相容性差, 在充放电过程中, 容易发生锂离子溶剂化共嵌入反应, 从而导致材料充放电效率低和循环性能不理想。如何克服上述不足成为锂离子电池负极材料开发的热点之一^[4-5]。采用沥青包覆石墨的方法, 旨在改善石墨材料的电化学性能。

1 实验

1.1 包覆石墨的制备及表征

取一定量的石油沥青, 加入 30 mL 煤油溶解, 配制成不同

收稿日期: 2008-04-03

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目 (20072206); 辽宁省教育厅科学技术研究项目 (05L168)

作者简介: 杨绍斌 (1963—), 男, 辽宁人, 教授、博士、博士生导师, 主要研究方向为锂离子电池制备工艺及储能材料, 功能碳材料。

Biography: YANG Shao-bin (1963—), male, professor

浓度的沥青煤油溶液, 双层定性中速滤纸过滤, 加入 20 g 球形天然石墨 (SNG), 搅拌均匀后, 将混合物中残留的溶剂蒸发, 得到的包覆石墨放入管形电阻炉中, 抽真空高温下炭化。炭化的最高温度分别为 700、850、1 100 °C。炭化后的样品经过粉碎、筛分, 以备。

包覆石墨样品记录方法: 如 PC2-700 样品, 其中 PC 表示用沥青包覆, 2 表示包覆量为 2%, 700 表示样品的最高炭化温度为 700 °C。未包覆的天然石墨记为 SNG。

包覆石墨材料的比表面积用全自动氮吸附比表面仪 (BET) 测试, 表面形貌用日本岛津制作所的 SSX-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 测试表征。

1.2 电极极片的制备

以上述制备的包覆石墨样品作为活性物质, 与导电炭黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比为 90:2:8 混合, 分散于 N,N-二甲基吡咯烷酮溶剂中制得固体含量为 50% 的悬浮液, 用刮膜器将其均匀地涂覆在铜箔集电极上, 烘干, 在 10 MPa 下压片后, 切取极片的直径为 1 cm, 得到实验所需工作电极, 然后在 110 °C 下真空干燥 12 h 以上备用。极片中活性物质的质量约为 5 mg。

1.3 电池的组装和电化学性能测试

采用自制的两电极模拟电池测试材料的电性能。模拟电池的组装是以金属锂片为对电极，碳电极为工作电极。以 Celgard2400 聚丙烯为隔膜，1 mol/L LiPF₆/(EC+DEC+DMC) (体积比为 1:1:1) 为电解质溶液，在充满氩气的手套箱内，完成电池的组装。

实验电池的电能测试条件为：充放电电压变化范围 0.03~2.0 V，计算机控制恒电流充放电测试，充放电电流密度为 20 mA/cm²。整个过程保持在 25 °C 左右。

2 结果与讨论

2.1 沥青包覆对表面形貌的影响

原料石墨和 PC8-850 试样的表面形貌见图 1。从图 1 可以看出，在石墨表面包覆了一层沥青后，沥青覆盖了石墨颗粒层体的侧面边缘，使石墨表面变得更加圆滑，这样既有利于减小石墨的表面积，又可避免原始天然石墨表面与电解液的直接接触，改善其与电解液的相容性。

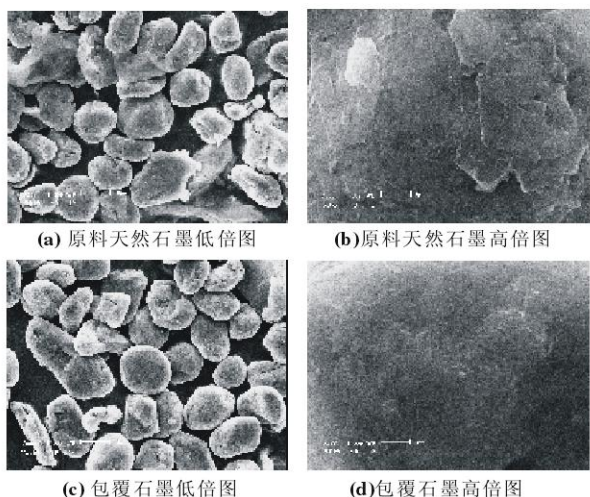


图 1 原料天然石墨和包覆石墨的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of original natural graphite and coated natural graphite

2.2 沥青包覆对比表面积(BET)的影响

表 1 列出了样品的比表面积。由表 1 可以看出，在热处理温度为 850 °C，其他条件相同时，随着沥青包覆量的增加，试样的比表面积逐渐下降，但是当包覆量增加到 12% 时，比表面积反而升高到 6.5 m²/g，包覆在石墨表面的沥青，经过高温碳化后，会在石墨表面形成一层无定形碳^[9]。当包覆量为 2% 时，石墨表面的微孔没有完全被包覆，仍有部分裸露的天然石墨表面存在，因而比表面积降低的幅度不大，随着包覆量的增加，达到 8% 时，石墨表面的微孔完全被包覆，此时颗粒的比表面积降到最低，再增加包覆量，比表面积呈现增大的趋势，引起这一变化的原因，可能为包覆量增大，导致部分石墨颗粒粘结合在一起，形成较大的颗粒，在过筛粉碎的过程中，要将颗粒较大的粉碎，导致石墨的边缘重新暴露出来，因而比表面积增大。不过对于这一问题还需要做进一步探讨。当包覆量为 8% 时，热处理温度越高，比表面积越小。沥青包覆量为 8%，炭

表 1 不同改性条件的比表面积分析

Tab.1 Analysis of specific surface area at different modification conditions

样品编号	改性条件		比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
	包覆量/%	炭化温度/°C	
PC2-850	2	850	4.8
PC4-850	4	850	3.2
PC8-850	8	850	2.1
PC12-850	12	850	6.5
PC8-700	8	700	2.7
PC8-1100	8	1100	1.9
SNG	—	—	6.2

化温度为 1100 °C 时，比表面积最小，可达到 1.9 m²/g，这主要是因为复合炭材料高温下在人造石墨表面形成了一层比表面积较小的无定形炭。

2.3 沥青包覆对材料电性能的影响

2.3.1 炭化温度对材料电性能的影响

当包覆量为 8% 时，不同炭化温度下的样品与原料石墨的首次充放电曲线见图 2。从石墨的首次充电曲线看，在 0.8~0.7 V 处有一小的电压平台 I，0.7~0.2 V 段曲线缓慢下降，0.2~0.03 V 段出现另一电压平台 II。随炭化温度的升高，平台 I 段长度缩短。当炭化温度为 1100 °C 时，平台 I 已基本消失。从石墨的放电曲线看，SNG 首次放电比容量为 330 mAh/g，首次充放电效率为 81.3%，PC8-700 首次放电比容量为 334 mAh/g，首次充放电效率为 86.7%，PC8-850 首次放电比容量为 348 mAh/g，首次充放电效率为 90.1%，PC8-1100 首次放电比容量为 367 mAh/g，首次充放电效率为 94.5%。

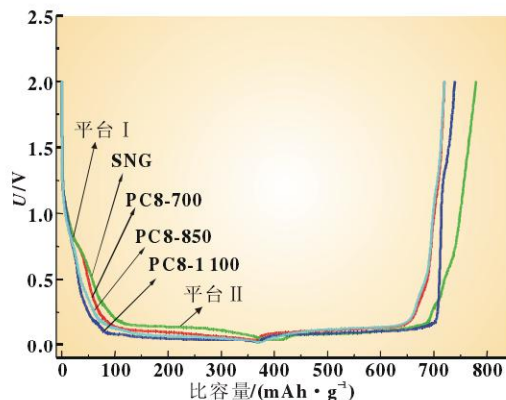


图 2 包覆前后样品的首次充放电曲线

Fig.2 1st charge-discharge curves of SNG and coated natural graphite

由此可知，炭化温度是影响沥青包覆石墨负极材料电性能的主要因素，首次充放电效率随炭化温度升高而升高，容量也随炭化温度的升高而增大。在首次充电过程中，石墨与电解液首先在 0.8 V 左右发生分解形成 SEI 钝化膜，出现平台 I，而经沥青包覆后，避免了石墨与电解液直接接触，从而减少了锂离子的消耗。同时由于炭化温度的提高增加了石墨表面包覆炭层结构的有序性，进一步减小了内部氢原子的含量^[9]，因此首次充电形成 SEI 膜消耗的锂离子逐渐减少，不可逆容量减小，首次库仑效率增大。

2.3.2 包覆量对材料电性能的影响

包覆量对样品材料首次充放电效率和循环性能的影响见图3和图4。由图3可知,随着样品包覆量的增加,石墨负极材料的首次充放电效率增大,当包覆量为8%时,样品PC8-1100首次充放电效率为94.5%,包覆量大于8%时,首次充放电效率开始下降;随着包覆量的增加,裸露的天然石墨表面减少,锂离子的溶剂化共嵌入反应减少,不可逆容量降低,首次充放电效率升高。至包覆量为8%时,天然石墨裸露表面可能降至最低,不可逆容量降至最低,首次充放电效率出现最大值。而当包覆量高于8%时,虽然沥青包覆减少了锂离子的溶剂化共嵌入反应,可使不可逆容量降低。但是由于包覆量的继续增加,石墨比表面积反而增大,石墨的不可逆容量升高,另一方面,由于包覆量的增大还使壳层材料在复合材料中占的比例相对增大,且壳层材料本身具有比较大的不可逆容量,因而导致包覆炭材料的不可逆容量整体呈上升趋势,首次充放电效率降低。

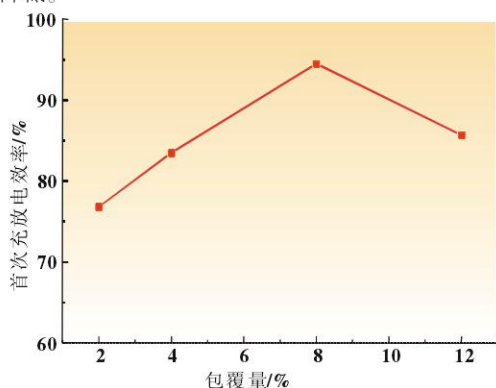


图3 包覆量与首次充放电效率的关系

Fig.3 Relation of coating amount and charge-discharge efficiency

对包覆量为2%~8%的样品与原料石墨做了循环性能的测试,结果见图4。

由图4可以看出,包覆后样品的循环性能要高于包覆前的样品,并且样品的循环性能随着沥青包覆量的增大而提高,其中PC8-1100循环20次时比容量为337 mAh/g,容量保持率达到了92%。

由上可知,沥青包覆的作用不仅在于可以避免原始天然石墨表面与电解液的直接接触,还可以有效地降低石墨的比

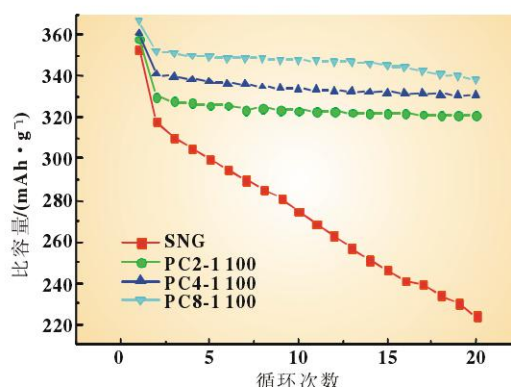


图4 包覆前后样品的循环性能

Fig.4 Circulation capability of graphite and coated graphite

表面积。根据文献[4],在表面性质类似时,比表面积越小石墨材料的不可逆容量越低,因此沥青包覆有利于石墨材料不可逆容量的降低,从而改善其作为电池负极材料的电化学性能。

3 结论

采用浸渍方法制备的沥青包覆天然石墨,当沥青包覆量在一定范围内时,可明显降低天然石墨的比表面积,提高石墨负极材料的循环性能,同时石墨负极材料的首次可逆容量及充放电效率明显提高。当包覆量为8%,炭化温度为1100℃时,首次充电比容量为367 mAh/g,首次库仑效率为94.5%,循环20次后可逆容量保持率为92%。可见包覆改性后,天然石墨材料的电化学性能得到明显改善。

参考文献:

- [1] TOBISHIMA S, TAKEI K, SAKUIAI Y, et al. Rate capability of natural swedish graphite as anode material in Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2004, 90(7):188-195.
- [2] FONG R, SACKEN U V, DAHN J R. Studies of lithium intercalation into carbons using non-aqueous electrochemical cells[J]. Electrochem Soc, 2003, 137(7):2009-2013.
- [3] WANG J, RAISTRICK I D, HUGGINS R A. Behaviors of some binary lithium alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolytes[J]. Electrochem Soc, 2005, 133:457.
- [4] 蔡瑞萍, 杨绍斌. 沥青包覆石墨用作锂离子电池负极材料的研究[J]. 炭素, 2007, 130(2):16-19.
- [5] 周友元, 李新海. 沥青包覆天然石墨性能的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(6):955-957.



(上接第744页)

放电比容量达1311 mAh/g,效率高于60%,放电平台较平稳,50次循环后放电比容量仍保持250 mAh/g。

氮化锡作为一种新型薄膜锂电池负极材料比容量较高,充放电性能稳定,具有良好的应用前景,但是其首次较高的不可逆容量和较快的衰减速率仍有待改进,需要进一步深入研究。

参考文献:

- [1] PARK Y J, KIM J G, KIM M K, et al. Fabrication of LiMn₂O₄ thin films by sol-gel method for cathode materials of microbattery[J]. Journal of Power Sources, 1998, 76:41-47.
- [2] PARK K S, PARK Y J, KIM M K, et al. Characteristics of tin nitride

thin-film negative electrode for thin-film microbattery[J]. Journal of Power Sources, 2001, 103:67-71.

- [3] BATES J B, DUDNEY N J, NEUDECKER B, et al. Thin-film lithium and lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2000, 135:33-45.
- [4] MARUYAMA T, MORISHITA T. Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media[J]. Applied Physical Letters, 1996, 69:890-891.
- [5] LIMA R S, DIONISIO P H, SCHREINER W H. Magnetron sputtered tin nitride[J]. Solid State Communications, 1991, 79:395-398.
- [6] MARUYAMA T, MORISHITA T. Tin nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77:6641-6645.
- [7] INOUE Y, NOMIYA M, TAKAI O. Physical properties of reactive sputtered tin-nitride thin films[J]. Vacuum, 1998, 51:673-676.