

· 实验研究 ·

整形和表面改性对人造石墨负极材料性能的影响

齐仲辉¹, 徐有红², 刘洪波³, 舒平¹(1. 辽宁方大集团实业有限公司, 北京 100070; 2. 青岛龙诚电源材料有限公司, 山东 青岛 266555;
3. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:在对不同来源人造石墨原料进行理化性能分析的基础上,按照相同的工艺条件制成负极材料,比较了原料来源不同的人造石墨用作锂离子电池负极材料的性能。再以同一来源人造石墨为原料,采用不同设备、不同工艺、不同含量沥青进行整形、炭包覆及表面氧化改性处理,探讨了不同工艺处理对所制备的人造石墨负极材料的粒度分布、振实密度、比表面积和电化学性能的影响。结果表明,整形工艺与设备、炭包覆和表面氧化改性处理对提高负极材料的性能具有重要的作用。

关键词:锂离子电池负极材料;人造石墨;整形;表面改性;性能

中图分类号:TM242;TM911.15

文献标识码:A

文章编号:1001-3741(2012)01-A01-05

The influences of shaping and surface modification on the performance of artificial graphite anode materials

QI Zhong-hui¹, XU You-hong², LIU Hong-bo³, SHU Ping¹

(1.Liaoning Fangda Group Industrial Co.,Ltd., Beijing 100070,China; 2.Qingdao Longcheng Power Supply Material Co.,Ltd., Shandong Qingdao 266555,China; 3. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Hunan Changsha 410082,China)

Abstract: Artificial graphite materials from different sources were used as anode materials for lithium ion batteries. Their electrochemical performance and physicochemical properties were compared. As the raw material, one kind of artificial graphites was treated by shaping, carbon coating and surface oxidation modification, with different equipments and processes. The effects of these above treatments on the distribution of particle size, tap density, specific surface area and electrochemical performance of graphite were investigated. The results show that the shaping process and equipments, carbon coating and surface oxidation modification are important for improving the performance of anode materials.

Key words: Anode materials for lithium ion batteries; artificial graphite; shaping; surface modification; performance

伴随着低碳、绿色、循环经济的迫切需要,新能源动力电池的研究得到了快速发展,而锂离子电池的开发成为当前研究的热点。由于锂离子电池具有工作电压高、高能量密度、放电电压平稳、低温性能好、自放电小、无记忆效应、对环境友好以及工作寿命长等优点^[1-3],广泛应用于移动电话、笔记本电脑等电子产品,并在电动车、航空航天等领域得到广泛推广和应用。炭石墨材料作为锂离子电池储锂的负极活性物质,主要是利用其在充放电过程中可通过锂离子在石墨微晶层间的嵌入与脱出的特性而实现能量储存与释放^[4]。自日本 SONY 公司于 1989 年首先将沥青焦用作锂离子电池负极材料以来,随着锂离子电池的快速发展,炭石墨负极材料的原料

来源也相继延伸至中间相炭微球(MCMB)、硬炭、人造石墨、天然石墨等。由于原料来源不同的炭石墨负极材料的使用性能存在一定的差异,而人造石墨具有较高的比容量、循环性能、低温充放电性能以及较高的性价比,因此已成为目前中低端负极材料的主要原料。

辽宁方大集团拥有全国最大的人造石墨生产企业,每年产生几万吨人造石墨副产品,拥有工业化生产所需的各种热工设备,为研究不同原料人造石墨对负极材料性能的影响,以及选择不同种类人造石墨生产高端负极材料创造了优越的条件。因此,对不同来源的人造石墨原料进行了理化性能分析,并按照相同的工艺条件制成负极材料,比较了原料来源不同的人造石墨用作锂离子电池负极材料的性能。在此基础上,探讨了整形工艺与设备、炭包覆和表面氧化改性处理对所制备的人造石墨负极材料的粒度分布、振实密度、比表面积和电化学

作者简介:齐仲辉 男 1965年8月出生,研究生学历,现任辽宁方大集团实业有限公司副总工程师,E-mail: qizhonghui@hexiefangda.com。

收稿日期:2011-12-19

性能的影响。

1 试验

1.1 不同来源人造石墨负极材料的性能试验

选择炭素企业生产的不同来源的人造石墨,采用气流涡旋微粉机、整形机、分级机进行磨粉、整形、分级处理后,在实验室组装成半电池测试其比容量和首次放电效率。

1.2 人造石墨表面炭包覆改性

人造石墨经磨粉、整形、分级处理后,加入不同比例的中温沥青进行表面包覆,在烧结炉中炭化处理后,通过分散机破碎,再装入石墨坩埚进行高温石墨化处理。经分散、筛分后,取样组装成半电池进行比容量和首次效率测试。

1.3 人造石墨表面氧化改性

人造石墨经气流涡旋微粉机、整形机、分级机进行磨粉、整形、分级处理后,在烧结炉或在石墨化炉中经高温处理,再经打散、筛分后组装成半电池进行比容量和首次效率测试。

1.4 结构与性能分析

人造石墨负极材料的粒度分布采用欧美克 LS-POP 激光粒度测试仪进行测定;颗粒形貌采用德国徕卡 DM4000M 金相显微镜进行观测;振实密度采用 FZS4-4 振实密度仪进行测定;比表面积测试采用北京比奥德 SSA-3500 型比表面积测试仪;石墨化度采用荷兰帕纳科公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪测试;半电池容量测试采用武汉市蓝电电子 CT2001A 型电池测试柜。

将人造石墨负极材料试样按石墨:CMC:SBR:Super-P=95.0:1.5:2.5:1.0 的比例制成浆料,涂在铜箔上,经烘干、压实后制成负极片,采用 1M-LiPF₆/EC/DMC/EMC 的电解液,与金属锂片组装成 LIR2025 型扣式半电池,测试 LIR2025 型扣式半电池的比容量。

测试条件为:恒流放电(0.1 C,0.005 V),静置(1 min),恒流充电(0.1 C,2.000 V),静置(1 min),经 5 个充放电循环后结束测试。

2 结果与讨论

2.1 人造石墨负极材料的电化学性能

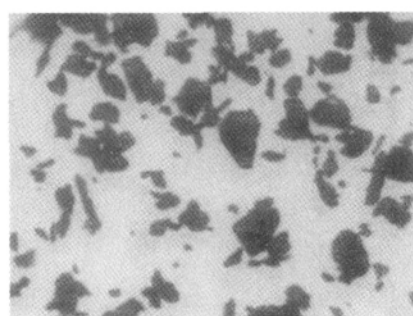
表 1 列出了所选择的 8 种人造石墨原料的理化性能。可见除 2 号样外,其他石墨试样的灰分都较低。

对来源不同的人造石墨原料进行制粉、整形和分级处理,整形处理前后的颗粒表面形貌见图 1,整形、分级后各试样的理化性能如表 2 所示,可见石

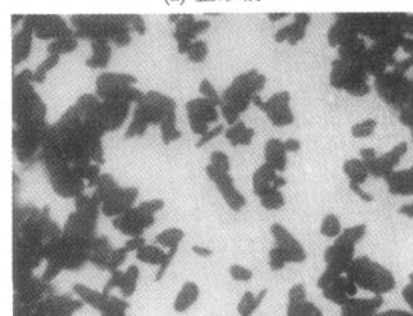
表 1 来源不同的人造石墨的理化指标分析结果

Table 1 Physico-chemical performances of artificial graphite with different sources

试样号	灰分/ %	挥发分/ %	水分/ %	真密度/ g/cm ³	电阻率/ μΩ·m	硫分/ %
石墨 1	0.15	0.25	0.06	2.23	277.8	0.05
石墨 2	1.35	0.34	0.05	2.24	298.1	0.05
石墨 3	0.30	0.30	0.05	2.22	313.8	0.06
石墨 4	0.23	0.26	0.04	2.22	278.8	0.03
石墨 5	0.23	0.15	0.06	2.22	278.0	0.04
石墨 6	0.10	0.39	0.06	2.23	277.9	0.03
石墨 7	0.18	0.29	0.05	2.23	283.6	0.04
石墨 8	0.13	0.22	0.06	2.23	254.4	0.04



(a) 整形前



(b) 整形后

图 1 整形处理前后人造石墨颗粒的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of artificial graphite before and after shaping

表 2 来源不同的各种人造石墨粉体性能测试结果

Table 2 Performances of artificial graphite powder with different sources

试样号	粒度/μm				振实 密度/ g/cm ³	石墨 化度/ %	比表 面积/ m ² /g
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{max}			
石墨 1	8.22	16.20	24.98	43.9	0.83	89.6	6.867
石墨 2	8.70	17.80	28.08	52.0	0.85	86.8	5.718
石墨 3	8.25	17.19	27.47	52.0	0.88	86.4	5.381
石墨 4	9.05	17.70	27.14	52.0	0.86	89.9	5.876
石墨 5	9.05	16.81	24.93	43.9	0.90	87.7	6.600
石墨 6	8.78	17.77	27.85	52.0	0.85	91.1	6.597
石墨 7	8.08	16.66	26.43	52.0	0.83	87.0	6.101
石墨 8	10.65	21.73	34.24	61.5	0.95	88.2	5.932

表 3 人造石墨负极材料的比容量和首次充放电效率
Table 3 Specific capacity and initial charge-discharge efficiency of artificial graphite as anode materials

试样号	充电比容量/ 放电比容量/		首次充放 电效率/%	备注
	mA·h/g	mA·h/g		
石墨 1	330.8	322.6	91.2	
石墨 2	334.7	327.1	92.5	4 只半电
石墨 3	333.2	326.3	92.4	池,5 次充
石墨 4	343.1	335.9	92.5	放电循环
石墨 5	345.8	338.6	92.5	测试结果
石墨 6	330.7	323.8	92.6	的平均值
石墨 7	328.7	322.7	93.8	
石墨 8	334.7	328.2	93.1	

墨颗粒的尺寸较均匀,棱角较少。除个别样品外,大部分样品的粒度分布都控制在以下范围: $D_{10}=(10\pm 2)\mu\text{m}$, $D_{50}=(18\pm 2)\mu\text{m}$, $D_{90}=(28\pm 2)\mu\text{m}$, $D_{\text{max}}\leq 53\mu\text{m}$,但振实密度较低,比表面积过大。

表 3 列出了上述 8 种不同来源人造石墨试样的充放电比容量和平均首次充放电效率。可见,放电比容量和首次充放电效率仍偏低。

2.2 整形工艺对人造石墨负极材料性能的影响

针对上述整形、分级处理后的人造石墨负极材料仍存在振实密度较低的问题,对整形、分级工艺进行了适当改进。表 4 列出所采用的工艺及实验结果。

从表 4 可看出,工艺 1 适当增加了制粉时的过

机次数,产品的振实密度有所提高,经过专用整形设备整形后石墨的振实密度有较大提高;从工艺 3 可看出,整形时间对产品振实密度有一定影响,适当延长整形时间可提高石墨的振实密度。但整形时间过长,会使产品粒度过细,影响产品的收率。如果要将人造石墨的振实密度提高至 1.0 g/cm^3 以上,磨粉时石墨的过机次数要增加,整形时石墨的整形时间要加长。

在显微镜下观测,可以看出以生产现有产品的石墨为原料,采用工艺 2 处理的试样粒径较均匀,无细粉,片状、羽毛状等不规则颗粒很少,球形化度也有所提高(图 2)。振实密度也由 0.85 g/cm^3 提高至 0.97 g/cm^3 ,提高了 10% 以上。

2.3 表面改性对人造石墨负极材料电化学性能的影响

2.3.1 炭包覆人造石墨试样制备工艺

人造石墨表面炭包覆工艺流程如图 3 所示,包覆过程:

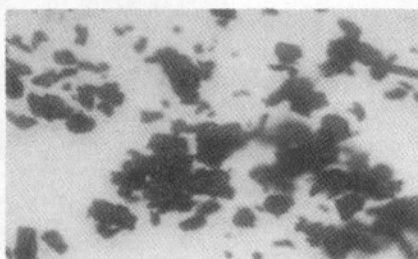
(1)将人造石墨磨粉、整形、分级后作为沥青炭包覆处理的原料,记作 AG。

(2)将 AG 分别用不同量的煤沥青进行包覆处理,煤沥青包覆量不同或采用不同包覆设备制备的试样如表 5 所示。其中对比试样 AGM 仅进行了表面氧化处理,未包覆煤沥青;AG-1 采用设备 包覆,其他试样均采用设备 进行包覆。所采用的煤

表 4 不同整形、分级工艺制备的人造石墨负极材料的性能

Table 4 Performances of artificial graphite as anode materials by shaping and grading

工艺	粒度/ μm				振实密度/ g/cm^3	松装密度/ g/cm^3	
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{max}			
1	增加制粉次数,并整形	13.47	22.14	26.38	52.0	0.90	0.57
	分级处理	20.55	25.69	29.12	52.0	0.94	0.64
2	新型制粉设备试验	13.78	19.95	25.26	31.3	0.97	0.65
3	制粉后整形 10min	10.64	21.16	32.79	61.5	0.91	0.54
	制粉后整形 20min	8.37	18.89	26.73	61.5	0.95	0.61
	分级处理	13.94	22.14	29.74	61.5	1.06	0.69
	筛分处理	13.78	22.10	29.86	61.5	1.06	0.69



(a)现有产品



(b)试验产品

图 2 不同整形工艺制备的石墨负极材料的颗粒表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of artificial graphite as anode materials by shaping



图3 人造石墨表面炭包覆工艺流程

Fig.3 Carbon coating processes for artificial graphite

表5 煤沥青包覆量不同或采用不同包覆设备制备的试样
Table 5 Samples coated by different amount pitches or different devices

序号	名称	包覆量/%	备注
1	AG	0	原料
2	AGM	0	表面氧化改性
3	AG-1	a+2	设备 包覆
4	AG-2	a	设备 包覆
5	AG-3	a+2	设备 包覆
6	AG-4	a+4	设备 包覆

表6 包覆用中温煤沥青的理化指标分析结果 %
Table 6 Physicochemical parameters of medium temperature pitch for carbon coating %

软化点/ ℃	挥发分	水分	灰分	甲苯不 溶物	喹啉不 溶物	结焦值
84.5	65.26	0.14	0.13	20.35	6.83	50.54

沥青的理化性能指标见表6。

(3)将 AG-1、AG-2、AG-3、AG-4 进行炭化、石墨化处理。

2.3.2 煤沥青用量对炭包覆人造石墨负极材料形貌与性能的影响

煤沥青包覆试样和煤沥青包覆、炭化、石墨化处理后人造石墨试样的颗粒形貌变化如图4所示。

可见,包覆煤沥青特别是经过炭化和石墨化后,石墨微粒尖锐的棱角变得钝化圆滑,原本清晰的石墨颗粒的轮廓开始变得模糊,表明石墨颗粒表面的缺陷得到修复^[5]。表面改性前后人造石墨负极材料性能测试结果如表7所示。可见,人造石墨进行沥青炭包覆后,比表面积从炭包覆前的大于 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到小于 $2 \text{ m}^2/\text{g}$,且随着沥青用量的增加,炭包覆人

造石墨试样的比表面积逐渐降低,说明炭包覆可明显降低人造石墨试样的比表面积;未包覆石墨试样进行颗粒表面氧化改性处理也可降低其比表面积,但比表面积下降的幅度低于炭包覆处理。

经炭包覆并高温石墨化处理,振实密度从 $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 提高至 $0.91 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上,甚至接近 $1.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。这显然是因为石墨化处理会进一步提高石墨的真密度。

此外,实验结果中表面氧化处理试样的振实密度比未包覆试样的振实密度大,这主要是因为 AGM 选用的原料为生产中经整形的料,其在表面氧化前振实密度就在 $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ 左右。表面氧化改性处理后比表面积有所降低。

经炭包覆并高温处理后,人造石墨的比容量从 $323.8 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 增加到 $330.3 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以上,首次放电效率从 92.6% 提高到 94.3% 以上,这说明对电极材料进行表面氧化、高温热处理,有利于在氧化过程中形成缺陷和纳米级缝隙,可在一定程度上改善电极表面的 SEI 膜,增强稳定性与循环特性,减少不可逆容量,增大充放电效率^[2,6-7]。与仅进行表面氧化处理的试样 AGM 相比,炭包覆试样比容量提高的幅度较小,则可能与包覆技术不成熟,形成的核壳结构不完善,导致试样与电解液的相容性不好有关。此外包覆设备的选择,也可能对炭包覆的效果有一定的影响。

表7 表面改性处理后石墨试样的性能
Table 7 Performances of graphite samples by surface oxidation modification

名称	振实密度/ g/cm^3	比表面积/ m^2/g	首次放电比 容量/ $(\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g})$	首次库仑 效率/%
AG	0.85	6.597	323.8	92.6
AGM	0.98	3.696	342.8	93.7
AG-1	0.98	1.530	324.8	94.5
AG-2	0.91	1.688	327.3	93.7
AG-3	0.91	1.608	331.9	94.0
AG-4	0.92	1.245	330.3	94.3

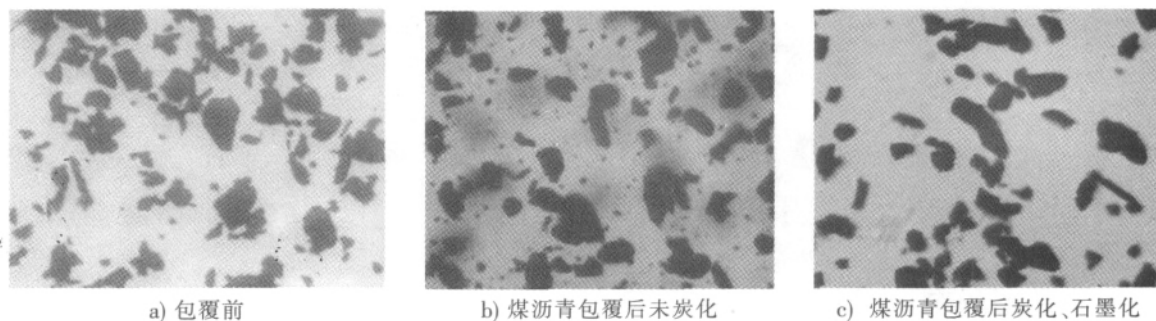


图4 煤沥青包覆前后人造石墨颗粒的形貌

Fig.4 Surface morphologies of artificial graphite before and after coating by coal pitch

3 结论

1) 人造石墨原料的来源及整形、分级工艺对其用作锂离子电池负极材料的性能有较大的影响。优化石墨颗粒的粒度分布及颗粒形貌可提高人造石墨负极材料的比容量和首次充放电效率。

2) 炭包覆和表面氧化改性可降低人造石墨负极材料的比表面积,对提高其振实密度、比容量和首次充放电效率具有明显的作用,是提升人造石墨负极材料等级的重要技术手段。

3) 人造石墨负极材料的炭包覆和表面氧化改性等方面的技术和装备还需不断完善,才能满足锂离子电池对人造石墨负极材料高容量和高循环性能等方面的要求。

参考文献:

[1] 康飞宇,贺艳兵,李宝华,等.炭材料在能量储存与转化中的应用[J].新型炭材料,2011,26(4):246-251.

- [2] Menachem C, Peled E, Burstein L, et al. Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 68 (1/2): 277-283.
- [3] Nozaki H, Nagaoka K, Hoshi K, et al. Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors [J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(1): 486-493.
- [4] 黄可龙,王兆翔,刘素琴.锂离子电池原理及关键技术[M].北京:化学工业出版社,2010:130.
- [5] 张宝刚,王成扬,闫裴.石墨微粒的表面化学沉积包覆[J].新型炭材料,2010,25(3):215.
- [6] Yoon S, Kim H, M Oh S. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001(1):68-73.
- [7] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82(1): 95-111.

“一步到位”将碳纤维变成石墨烯量子点

据美国物理学家组织网 1 月 13 日(北京时间)报道,美国莱斯大学研究人员开发出一种可将普通碳纤维制成石墨烯量子点的新方法。这种一步到位的技术比现有的石墨烯量子点研制工艺更为简化,所得到的量子点不足 5 nm,具有高溶解性,大小可以通过设定制造时的温度来加以控制。未来在电子、光学和医学领域将有巨大的应用潜力。相关研究发表在本月美国化学学会杂志《纳米快报》网络版上。

量子点的概念是在上世纪 80 年代提出的,是一种半导体纳米结构,带隙取决于大小和形状,可用于研制计算机、发光二极管、太阳能电池、激光器以及医疗成像设备。

莱斯大学的研究人员选择性地让碳纤维发生氧化,并用透射电子显微镜进行观察。他们看到的石墨烯斑点,更确切地说应该是从化学处理过的碳纤维中提取的纳米级氧化石墨烯。参与研究的莱斯大学研究生高薇(音译)说:“我们称它们为量子点,但它们是二维的,因此我们实际上获得的是石墨烯量子盘。”

用其他如化学分解或电子束光刻等技术获得的量子点价格昂贵,且制造一小批石墨烯量子点需要数周时间。新方法的巨大优势在于,只需一个步骤就能得到大量量子点,且所用原料价格便宜,是很容易买到的碳纤维。

进一步实验显示,这些量子点的大小以及与此相关的光致发光特性可以在相对较低的制造温度下进行控制。在 120 ℃、100 ℃和 80 ℃时,可获得发蓝色、绿色和黄色冷光(荧光)的量子点。

高薇说,发冷光(荧光)的特性使得这些石墨烯量子点在成像、蛋白质分析、细胞跟踪和其他生物医学领域应用前景广阔。在休斯顿 MD 安德森癌症中心和贝勒医学院对两个人类乳腺癌细胞系进行的测试显示,这些量子点很容易进入细胞的细胞质中,并且不会影响细胞的增殖。

该研究论文的合著者、莱斯大学研究生、同时就读于 MD 安德森癌症中心的丽贝卡·罗梅罗·阿伯特说:“与荧光体相比,石墨烯量子点的优势是发出的荧光更稳定,不会出现光漂白,因而不易失去其荧光性。这可能成为进一步探索生物成像的一个有趣途径。未来,这些石墨烯量子点可能发挥更大的作用,因为它们也可以应用于传感领域。”

研究人员还发现,这些量子点的边缘往往表现为锯齿状。而石墨烯片的电学性质是由其边缘形状决定的,锯齿状表明它们具有半导体特性。

[摘自《中国化工信息网》]