

沥青包覆改性天然石墨

陈召勇, 鲁盼盼, 朱华丽

(长沙理工大学 物理与电子科学学院 材料科学与工程研究所, 湖南 长沙 410004)

摘要:以沥青作为修饰剂对天然石墨进行表面包覆,在 N_2 气氛下高温分解制备炭包覆天然石墨复合材料。分别采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外转换仪、蓝电电池测试系统和电化学工作站等对沥青包覆天然石墨前后的样品进行结构、形貌、表面化学性质和电化学性能分析。XRD分析结果显示,沥青包覆后,样品的 d_{002} 增加、 L_a 和 L_c 均减小,石墨化程度降低,表明沥青成功包覆在天然石墨表面;SEM显示天然石墨表面包覆了一层热解炭;红外测试表明,改性石墨表面有苯环生成;电化学性能测试显示,在沥青质量损失区保温更有利于电化学性能的提高,与天然石墨相比,0.5 C下20次循环后,脱锂比容量由299.9增加至336.0 mAh/g;包覆后,膜电阻和电荷转移电阻减小,交换电流密度增大。

关键词:锂离子电池;负极材料;天然石墨;沥青包覆

中图分类号:TM 912 文献标识码:A 文章编号:1002-087X(2013)12-2112-04

Surface modification of natural graphite by asphalt

CHEN Zhao-yong, LU Pan-pan, ZHU Hua-li

(Research Institute of Materials Science and Engineering, School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan 410004, China)

Abstract: Carbon-coated natural graphite composite was prepared by carbonization of asphalt-coated natural graphite at high temperature with nitrogen atmosphere. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), Land battery test system and electrochemical workstations were used to characterize the crystal structure, morphology, surface chemical properties and electrochemical properties of samples. XRD results show that asphalt is successfully coated on the surface of natural graphite because d_{002} increases, L_a and L_c decreases and graphitization degree reduces. SEM images indicate that the surface of natural graphite is coated with a layer of pyrolytic carbon. FTIR test shows that benzene ring functional group is detected on the surface of asphalt-coated natural graphite and carbon-coated natural graphite composite. The electrochemical performance test results show that it is beneficial to the improvement of the graphite electrochemical performance by heat preservation at weight loss of asphalt. Compared with natural graphite, lithium-deinsertion specific capacity increases from 299.9 mAh/g to 336.0 mAh/g after 20 charge-discharge cycles at 0.5 C. After coating, the membrane resistance R_{SEI} and charge transfer resistance R_c decreases, exchange current density j increases.

Key words: lithium-ion rechargeable batteries; anode material; natural graphite; asphalt coating

炭材料作为锂离子电池负极应用广泛,其种类多且性能差异大。天然石墨具有资源广泛、价格低廉、比容量高等优点;但天然石墨与电解液相容性差,在充放电过程中石墨结构易遭到破坏导致容量衰减,且低温下容量低。针对这些不足,科研人员开展了大量的研究工作^[1],主要有掺杂^[2-3]、表面氧化^[4-5]和包覆^[6-7]等。在包覆改性中,包覆炭主要是无定形炭。无定形炭具有与电解液相容性好、容量高、倍率性能好等优点。无定形炭层间距比石墨的大,锂离子在其中的扩散可较快进行,因

而可以改善石墨的大倍率性能。无定形炭壳层可避免溶剂分子的共嵌入对石墨结构的破坏,减轻石墨层的剥落现象,提高其循环寿命。

本文采用液相法在球型天然石墨表面包覆沥青,研究煅烧工艺对改性天然石墨充放电性能的影响,采用交流阻抗对改性天然石墨进行动力学研究。

1 实验

1.1 样品制备

称取一定质量的沥青置于带有冷凝回流装置的三口烧瓶中,按0.05 g/mL的浓度加入二硫化碳溶剂,常温下搅拌至沥青完全溶解,按1:20的质量比加入天然石墨(NG),常温下搅拌2 h。然后水浴80℃反应2 h,取出在鼓风箱中80℃烘3 h,最后进行热解得到样品。热解工艺为:在 N_2 保护下,以

收稿日期:2013-04-12

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金([2011]1139);湖南省自然科学基金(09JJ3092);湖南省研究生科研创新项目(CX2012B370)

作者简介:陈召勇(1974—),男,湖南省人,教授,主要研究方向为储能材料与器件。

5 °C/min 的速率升温至 300 °C 保温 2 h, 再以 5 °C/min 升温至 1 100 °C 保温 2 h, 然后以 5 °C/min 降温至 200 °C 后自然冷却至室温。特殊热处理工艺增加在 500 °C 保温 1 h 的过程。

实验中沥青与 NG 质量比为 5%。热处理过程中在 500 °C 保温 1 h 的样品记为 NG5, 没有保温的记为 NG'5。

1.2 表征手段

采用 X 射线衍射仪对样品进行微观结构分析, 场发射扫描电镜观察样品形貌, 傅里叶变换红外光谱仪分析样品表面的官能团, 热重分析仪对沥青进行热重 - 差热分析 (TG-DTA)。

1.3 电池组装及性能测试

按负极活性材料: 导电剂: 粘结剂 = 94: 2.5: 3.5 的比例称量, 充分混合制成浆料, 涂覆于铜箔上, 置于真空烘箱 120 °C 保温 4 h 后冲压成直径 10 mm 的圆形极片。以上制作的极片为工作电极, 金属锂片作为对电极, 1 mol/L LiPF₆ (EC+DMC+EMC)(质量比 1: 1: 1) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 在高纯 Ar 气氛的手套箱中组装成 2025 型扣式电池。

用武汉蓝电电池测试仪进行充放电测试。测试温度为 25 °C, 充放电倍率为 0.1 C、0.2 C 和 0.5 C。用电化学工作站进行交流阻抗分析。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为 NG 包覆沥青前后的扫描电子显微镜 (SEM) 图像, (a)、(c) 为 NG 不同放大倍率的图片, (b)、(d) 为 NG5 不同放大倍率的图片。可以看出, 包覆前后颗粒大小和形貌几乎没有变化。在较大的放大倍率下可见包覆前的石墨表面比较粗糙, 而包覆后的表面比较光滑, 说明沥青炭化后的产物包覆在石墨表面。

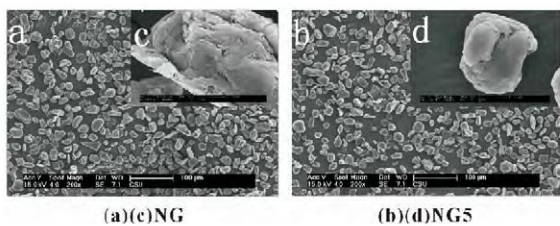


图 1 天然石墨包覆沥青前后的 SEM 图像

2.2 结构分析

图 2 是原始和改性天然石墨的 X 射线衍射 (XRD) 图, 其晶体结构参数见表 1。从图 2 可知, 与原始天然石墨相比, 改性天然石墨的特征峰没有变化但峰强减弱, 说明沥青包覆改性天然石墨并没有改变天然石墨的晶体结构, 峰强减弱说明天然石墨表面包覆了一层沥青热解炭。从表 1 中可看出, 包覆后 XRD 衍射特征峰的峰位趋向于向左稍微移动, 石墨层间距 d_{002} 增大, L_a 和 L_c 总体趋势减小, 说明热解炭的石墨化程度较天然石墨低^[1], 天然石墨表面包覆的热解炭层为无定形炭层, 这与 SEM 扫描结果一致。与 NG'5 相比, NG5 层间距较大。

2.3 红外分析

红外光谱是一种有效表征石墨表面官能团变化的方法。

表 1 各样品的晶体结构参数

样品编号	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	d_{002}/nm	L_a/nm	L_c/nm
NG	26.44	0.336 82	6.866 83	3.321 11
NG5	26.41	0.337 19	5.734 29	2.821 45
NG'5	26.43	0.336 95	5.599 36	2.708 00

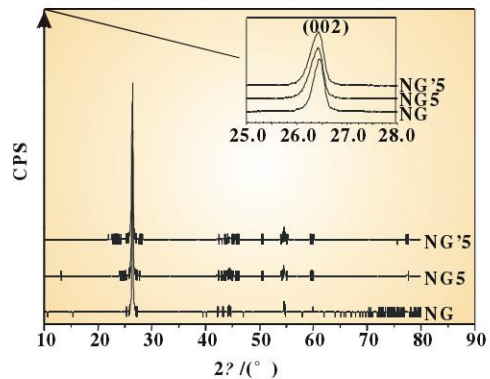


图 2 原始及改性天然石墨的 XRD 图

图 3 是沥青、天然石墨和天然石墨表面包覆沥青煅烧前后的红外光谱对比图。与天然石墨及沥青相比, 包覆沥青煅烧前后均具有沥青的苯环特征峰, 说明沥青成功包覆在石墨表面。包覆后天然石墨表面的 O-H、C=O、C=C 和 C-O 特征峰消失, 说明在包覆及煅烧的过程中发生了复杂的裂解和聚合等反应。每个峰对应的官能团及振动方式如表 2 所示^[8]。

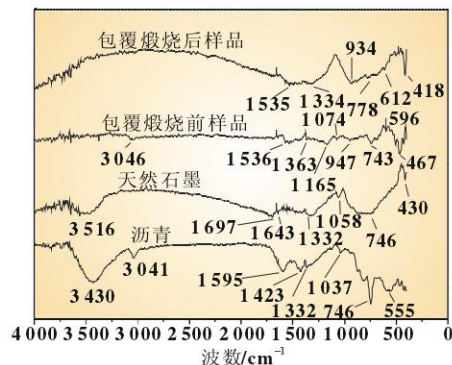


图 3 不同样品的红外光谱

表 2 样品的红外光谱峰位归属表

振动频率/cm ⁻¹				官能团	振动方式
NG	沥青	包覆煅烧前样品	包覆煅烧后样品		
3 516	3 430	—	—	O-H	伸缩振动
—	3 041	3 046	—	C-H	伸缩振动
1 697	—	—	—	C=O	伸缩振动
1 643	—	—	—	C=C	伸缩振动
—	1 595 1 423	1 536	1 535		—
1 332	1 332	1 363	1 334	CH ₂	弯曲振动
1 058	1 037	1 165 1 074	—	C-O	伸缩振动
—	—	947	934	C-H(烯烃)	弯曲振动
746	746	596	778	C-H(芳烃)	弯曲振动
430	555	467	418	—	—

2.4 热重分析

图 4 是沥青的热重曲线, 从图中可看出, 质量损失主要发生在 300~600 °C 之间, 损失量为 30%, 600 °C 对应放热

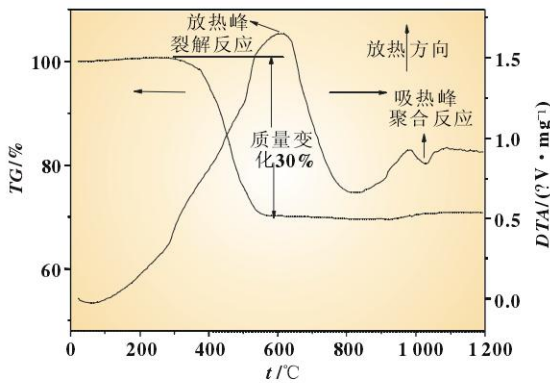


图4 沥青的热重曲线

峰,主要是沥青的裂解反应引起的。600~1 000 °C之间质量几乎没有变化,在1 020 °C处出现吸热峰,质量有稍微增加的趋势,可能是聚合反应的原因。为了研究煅烧工艺对电化学性能的影响,实验中选取了在质量损失的温度处保温和不保温进行对比。

2.5 电化学性能

改性天然石墨与原始天然石墨首次嵌脱锂的电化学性能见表3,循环性能见图5。由表3可知,改性天然石墨的首次嵌脱锂比容量增加,不可逆容量减小,效率增加。热解炭包覆天然石墨表面,改善了其表面的缺陷结构,避免了与电解液的直接接触,从而使不可逆容量降低,效率提高。图5中可看出大倍率性能得到改善,0.5 C下20次循环后,NG、NG5和NG'5的脱锂比容量分别为299.9、336.0和316.2 mAh/g,容量保持率分别为86.8%、96.0%和88.3%,改性天然石墨的循环性能明显优于原始天然石墨。在充放电过程中,包覆在天然石墨表面的热解炭层起缓冲作用,石墨层不会因体积反复膨胀收缩而剥落,从而改善其循环性能和大倍率性能^[1]。NG5的大倍率循环性能优于NG'5,说明在500 °C处保温有利于电化学性能的提高。

表3 0.1 C 样品首次充放电的电化学性能

样品编号	首次嵌锂比容量/(mAh·g ⁻¹)	首次脱锂比容量/(mAh·g ⁻¹)	首次不可逆比容量/(mAh·g ⁻¹)	效率/%
NG	413.1	345.6	67.5	83.66
NG5	416.4	349.9	66.5	84.03
NG'5	422.7	358.2	64.5	84.74

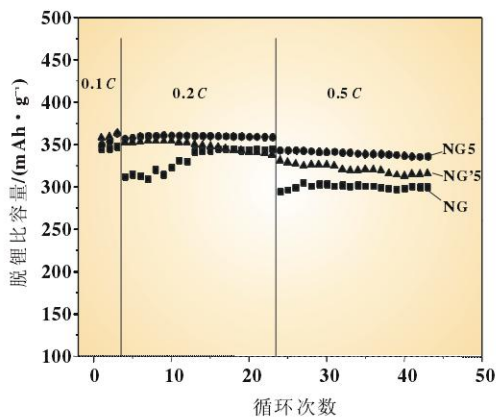


图5 天然石墨样品倍率性能曲线

2.6 交流阻抗

原始与改性天然石墨的实验及模拟交流阻抗图谱如图6(a)所示,可看出拟合曲线和实验曲线几乎重合,说明模拟的电路图可靠。图7是模拟的电路图,由图可知,高频半圆区,主要是电解液阻抗(R_e)、膜阻抗(R_{SEI})和界面电容阻抗(C);中频半圆区,主要是电荷转移电阻(R_{ct})和电双层电容(CPE);低频直线区域,主要是 Warburg 阻抗(W)。锂离子的扩散系数和电流交换密度 j_0 可由式(1)、(2)计算得到^[9]:

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

$$j_0 = \frac{i_0}{A} = \frac{RT}{nFR_{ct}A} \quad (2)$$

式中: R 为气体常数; T 为室温 ($T=298.15$ K); n 为氧化反应过程中每摩尔反应的电子数 ($n=1$); F 为法拉第常数; A 为电极面积 (实验中的电极面积为 0.785 cm²); C 为锂离子的浓度; σ 为 Warburg 因子。

σ 用式(3)计算得到:

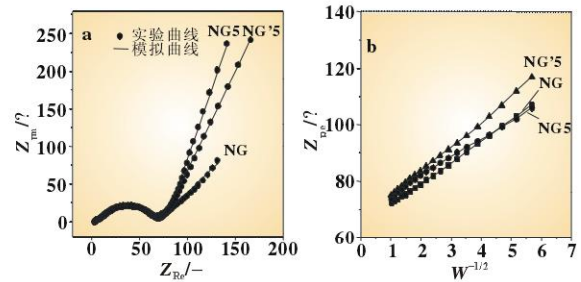
$$Z_{R_{ct}} = R_D + R_L + \sigma W^{1/2} \quad (3)$$

式中: W 为低频区频率。

低频区中, Z_{re} 与频率的平方根的关系如图6(b)所示。根据公式(1)~(3),计算 j_0 、 D_{Li^+} 和 σ ,结果列于表4中。从表4可看出,包覆改性后 R_{SEI} 、 R_{ct} 几乎都减小, j_0 几乎都增大,有利于电化学性能的提高。

表4 交流阻抗参数及锂离子扩散系数

样品编号	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω	$j_0/(10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$s/(O\cdot S^{-1/2})$	$D_{Li^+}/(10^{-10} \text{ cm}^2\cdot S^{-1})$
NG	4.442	59.48	5.502 3	7.449 8	10.811 0
NG5	3.938	53.22	6.149 5	6.663 7	13.512 0
NG'5	4.308	53.33	6.136 8	8.683 0	7.958 2



(a) 天然石墨样品的实验和模拟交流阻抗图谱 (b) 实阻抗与低频区频率平方根关系曲线

图6 天然石墨的交流阻抗图谱



图7 模拟电路图

3 结论

(1) 经沥青包覆后,在500 °C保温得到的层间距较大,且粗糙的石墨表面变得光滑,天然石墨表面具有沥青的苯环特征峰,表明沥青成功包覆在天然石墨表面。

(2) 电化学性能测试表明,在500 °C处热处理的电化学

性能更好,其电化学性能优劣的顺序为 $NG5 > NG'5 > NG$ 。
0.5 C 下 20 次循环后,NG、NG5 和 NG'5 的脱锂比容量分别是 299.9、336.0 和 316.2 mAh/g,容量保持率分别为 86.8%、96.0% 和 88.3%。由电路模拟及交流阻抗参数计算结果得出 R_{SEI} 、 R_{ct} 减小, j_0 增大,对电化学性能的提高起主要的作用。

参考文献:

- [1] 黄可龙,王兆翔,刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] LEE Y T, YOON C S, SUN Y K. Improved electrochemical performance of Li-doped natural graphite anode for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources,2005,139(1/2):230-234.
- [3] FUCHSBICHLER B, STANGL C, KREN H, et al. High capacity graphite-silicon composite anode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources,2011,196: 2889-2892.
- [4] SHIM J, STRIEBEL K A. Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources,2007,164(2):862-867.
- [5] WU Y P, HOLZE R. Anode materials for lithium ion batteries obtained by mild and uniformly controlled oxidation of natural graphite [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003, 8 (1): 73-78.
- [6] OHTAA N, NAGAOKA K. Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: graphite substrates for carbon coating[J]. Journal of Power Sources,2009,194:985-990.
- [7] ZHANG Q, ASTORG S D, XIAO P, et al. Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries[J]. Journal of Power Sources,2010,195:2914-2917.
- [8] 荆煦瑛. 红外光谱实用指南[M].天津:天津科学技术出版社,1992.
- [9] WANG L, ZHAO J S, HE X M, et al. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Li-ion batteries [J]. Int J Electrochem Sci, 2012,7:345-353.



电池材料粉体加工设备

广告

无锡新光粉体科技有限公司

本公司是一家制作搅拌磨,压滤机,震动筛,喷雾造粒塔、粉体加工、三元材料混合设备、包覆改性设备、混粉机、磷酸铁锂混合设备、纳米材料分散机、钴酸锂混合设备等粉体机械的专业生产厂家。2005 年正式授权为“国家特种超细粉体工程技术研究中心试验基地”。公司于 06、07 年度光荣评为无锡市级和江苏省级高新技术企业。

联系电话:0510-83390800 0510-83390111 13912377893

地址:无锡市前洲镇前石路



SP-3超细混合机



真空搅拌机



SX搅拌球磨机



VC-5混合机



QX循环式搅拌球磨机



SM-110超细磨



V型混料机



VS-6融合机



FM-300高效混合机

欢迎洽谈订购