

文章编号:1674-2974(2016)06-0070-06

真空-液相法制备沥青炭包覆 人造石墨负极材料的研究*

刘洪波,李富营,何月德[†],陈玉喜

(湖南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410082)

摘要:以两种煤沥青的四氢呋喃溶液作包覆剂,采用真空-液相法对人造石墨进行沥青炭包覆改性处理,将得到的样品与人造石墨分别进行扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)分析测试,并组装电池进行电化学性能测试。结果表明:沥青炭不仅包覆在人造石墨颗粒的表面,而且会填充到其孔隙中使平均孔径减小;沥青炭包覆导致人造石墨近表面区域的无序度增大,但不会改变人造石墨的晶体结构;改质沥青炭包覆人造石墨样品的比表面积从 $4.27 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $1.65 \text{ m}^2/\text{g}$,首次库伦效率提高 3.5% ,不可逆容量降低 10.9 mAh/g ,循环性能也有所改善。

关键词:负极材料;人造石墨;沥青;包覆

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

Study on the Pitch Carbon-coated Artificial Graphite Anode Materials by Vacuum-liquid Phase Method

LIU Hong-bo, LI Fu-ying, HE Yue-de[†], CHEN Yu-xi

(College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: Two types of pitch carbon-coated artificial graphite were prepared in the vacuum liquid impregnation method, while the coating agents were medium pitch and modified pitch dissolved in THF solutions. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the structure of the carbon-coated graphite and artificial graphite. Li-ion batteries were assembled and their electrochemistry performances were evaluated. The results have shown that the pitch carbon has been coated on the surface of the artificial graphite particles. Meanwhile, the average pore diameter decreases due to the carbon coating. The carbon coating increases the disorder degree on the surface of the artificial graphite. However, the crystal structure of the artificial graphite remains the same. The BET specific surface area of the carbon-coated artificial graphite derived from the modified pitch decreases from $4.27 \text{ m}^2/\text{g}$ to $1.65 \text{ m}^2/\text{g}$. Its initial coulombic efficiency increases by 3.5% , and its irreversible capacity decreases by 10.9 mAh/g . Meanwhile, the cyclic performance has been enhanced.

Key words: anode materials; artificial graphite; pitch; coating

* 收稿日期:2015-06-23

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51472083);国土资源部公益性行业科研专项资助项目(201011031)

作者简介:刘洪波(1958-),男,湖南郴州人,湖南大学教授,博士生导师

[†] 通讯联系人, E-mail: heyuede@163.com

锂离子电池具有比容量高、无充放电记忆效应、绿色环保、无污染等优点,不仅广泛应用于便携式电子产品中,还被应用于航天航空、军事、电动汽车和储能等领域^[1-2]。人造石墨材料具有比容量高、循环性能好、嵌脱锂平台低、成本低廉等优点,成为最具有商业价值的动力锂离子电池负极材料^[3]。

经过整形和分级处理的人造石墨,虽然粒径分布较窄、颗粒形状接近球形、比表面积大幅度降低,但由于不可避免地保留了原石墨中的孔洞、沟槽、裂纹等缺陷^[4],因此存在比表面积偏高、首次库仑效率偏低等问题,通常需要进行表面炭包覆改性处理^[5-6]。目前商业化的人造石墨负极材料大多采用“干法”包覆沥青炭^[7-11],即采用气流磨将沥青研磨至5 μm以下,再与经过整形和分级处理的人造石墨均匀混合,然后在隔绝空气或N₂气氛下进行炭化处理。“干法”包覆必须采用软化点高于200℃的高温沥青或中间相沥青,存在超细沥青粉团聚和沥青粘流温度窗口窄而导致的沥青炭包覆不均匀等问题。

为提高沥青炭包覆的均匀性,进一步改善人造石墨负极材料的性能,本文采用真空-液相包覆法对人造石墨进行沥青炭包覆,考察了软化点不同的中温沥青和改质沥青炭包覆对人造石墨结构、形貌和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 原料与试剂

人造石墨:含碳量(质量分数)99.60%,灰分0.10%,振实密度0.93 g/cm³,由湖南星城石墨科技股份有限公司提供;

四氢呋喃:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

中温沥青(Z)和改质沥青(G):由江西正拓新能源科技股份有限公司提供,性能参数见表1。

表1 煤沥青的性能参数

Tab. 1 Properties of the coal-tar pitch

| Sample | SP /°C | TS /% | QI /% | TI-QS /% | Coke yield /% |
|--------|-----------|----------|----------|-------------|------------------|
| Z | 83.4 | 83.49 | 6.74 | 9.77 | 50.19 |
| G | 105.3 | 72.40 | 10.27 | 17.33 | 59.21 |

注:表1中SP为软化点,TS为甲苯可溶物,QI为喹啉不溶物,TI-QS为甲苯不溶喹啉可溶物(β树脂)。

1.2 炭包覆人造石墨试样制备

分别称取50 g经整形处理的人造石墨(AG),置于2个三口烧瓶中,抽真空至-0.1 MPa,并维持20 min。称取9.96 g中温沥青和8.44 g改质沥青分别溶于50 mL四氢呋喃中,搅拌均匀。通过直型二路活塞将溶解后的沥青分别吸入三口烧瓶中,在真空状态下搅拌30 min,使沥青渗入人造石墨的微孔中并均匀包覆在其表面。然后将三口烧瓶置于75℃水浴中加热蒸发并回收四氢呋喃,取出后经过100℃炭化处理即得到中温沥青炭包覆人造石墨试样(AGZ)和改质沥青炭包覆人造石墨试样(AGG)。根据表1中沥青的残炭率可计算出2种试样的炭包覆率均为10%。

1.3 结构分析

采用JSM-6700F型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌;采用Tristar II 3020型比表面积分析仪,以N₂为吸附介质,77 K下测定样品的孔径分布;利用HYL-2076型激光粒度仪测定样品的粒度分布;采用D8-Advance型X射线衍射仪对样品进行晶体结构分析,扫描速度4°/min;采用Labram-010型激光拉曼光谱分析仪对样品进行表面结构分析,分辨率为3 cm⁻¹。

1.4 电池组装及电化学性能测试

将样品、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按照质量比89:3:8混合,加入1-甲基-2-吡咯烷酮后磁力搅拌6 h制得浆料。利用涂布机将浆料均匀涂覆在铜箔集流体上,85℃下真空干燥1 h,滚压后切片制成工作电极。以锂片作为对电极,电解液为1 mol/L LiPF₆/(EC+EMC+DMC)(体积比为1:1:1),隔膜为日本旭化成公司锂电池隔膜,在充满高纯Ar的手套箱中组装成CR2016型纽扣电池。

采用CT2100A型电池测试系统对电池进行恒电流充放电测试,充放电电压为0.001~2.000 V。使用上海辰华CHI660A型电化学工作站对电池进行循环伏安和交流阻抗的测试:循环伏安扫描速率0.000 1 V/s,扫描范围0~1.2 V;交流阻抗交流信号幅度5 mV,频率范围10⁵~10⁻² Hz。

2 结果与讨论

2.1 炭包覆对试样表面形貌、粒径、比表面积及孔径的影响

从3个试样AG,AGZ和AGG的SEM形貌

(图1)可见,人造石墨原料 AG(图1(a),(b))具有较大的长径比,为典型的石墨化针状焦,中温沥青炭包覆人造石墨 AGZ(图1(c),(d))表面包覆效果较差,包覆层疏松多孔且表面大量裸露.改质沥青炭包覆人造石墨 AGG(图1(e),(f))表面包覆效果较好,包覆层致密光滑.这是由于含有较多 β 树脂的改质沥青,使沥青炭更均匀地包覆在人造石墨颗粒表面.

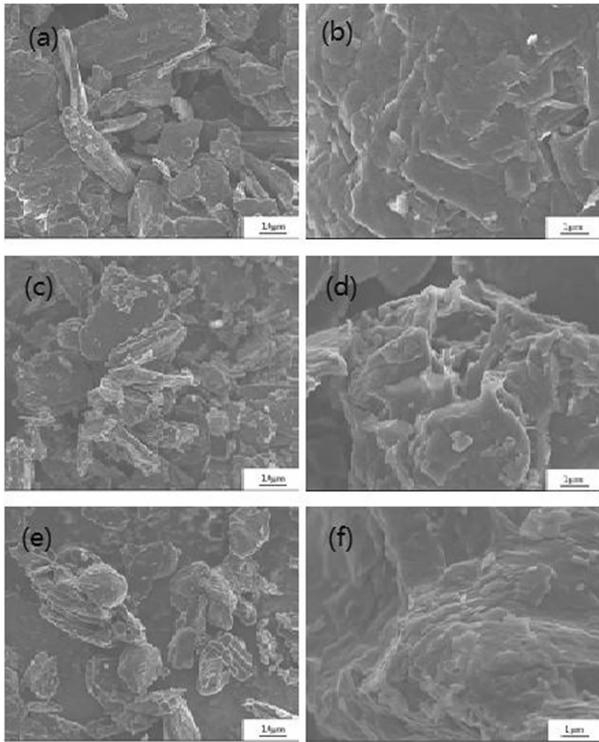


图1 AG(a,b),AGZ(c,d)和AGG(e,f)的SEM照片
Fig.1 SEM images of AG(a,b), AGZ(c,d) and AGG(e,f)

表2列出了3个试样AG,AGZ和AGG的粒径(D_{50})、BET比表面积和平均孔径.由表2可知人造石墨包覆沥青炭后粒径有所增大,其原因为:一方面包覆一层沥青炭使粒径增大,另一方面沥青的粘结性使部分小颗粒人造石墨相互粘附在一起.中温沥青炭包覆人造石墨AGZ的BET比表面积增大,这是因为中温沥青中含有较多的轻组分——甲苯可溶物(TS,又称之为 γ 树脂)(见表1),而 γ 树脂降低了沥青炭的机械强度,导致沥青炭未能完整地包覆在人造石墨表面,且结焦过程中产生大量微孔、裂缝及部分沥青炭碎屑(见图1(c),(d)),因此中温沥青炭包覆样品的比表面积明显增大;改质沥青炭包覆人造石墨AGZ的BET比表面积有所减小,这是因为改质沥青含有较多的 β 树脂,而 β 树脂有利于增

加煤沥青的粘结力和沥青炭的强度,使沥青能完整包覆在人造石墨表面(见图1(e),(f)). β 树脂是中间相的前驱体,同时改质沥青中的次生QI有利于煤沥青炭化时中间相的形成,改质沥青炭化产物的微晶发育优于中温沥青炭化产物^[12],与中温沥青炭相比,改质沥青炭更容易形成软炭(易石墨化炭),而软炭微晶排列紧密,减少了沥青炭中的微细孔.此外,沥青炭除了包覆在石墨颗粒表面外,还会填充到石墨颗粒的开口孔隙中,因此两种沥青炭包覆人造石墨的平均孔径均有所减小.

表2 3个试样的平均粒径、BET比表面积和平均孔径

Tab.2 Particle size, BET specific surface area and average pore size for samples

| 试样 | D_{50} / μm | BET比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均孔径 / nm |
|-----|-----------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|
| AG | 23.68 | 4.27 | 13.11 |
| AGZ | 45.03 | 54.02 | 2.44 |
| AGG | 41.85 | 1.65 | 4.81 |

2.2 炭包覆对试样晶体结构的影响

图2是3个试样AG,AGZ和AGG包含Si内标的XRD谱.由图2可见3个试样的XRD谱完全相同,(002)衍射峰没有明显变化,表明沥青炭包覆并没有改变人造石墨原有的晶体结构.表3对比列出了AG,AGZ和AGG的 d_{002} 、 L_c 和石墨化度,其中 d_{002} 是将(002)衍射峰位(根据Si内标进行校正)带入布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$ 所得, L_c 是将(002)衍射峰的半高宽代入谢乐公式 $L_c = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta}$ 所得,石墨化度

是将 d_{002} 代入富兰克林公式 $g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\%$ 所得.由表3可知,沥青炭包覆后人造石墨的层间距略微增大,石墨化度和平均晶粒尺寸略微减小.值得指出的是,在实验条件下的表面炭包覆不可能改变人造石墨的晶体结构,出现上述结果的原因,显然是由于XRD反映的是材料晶体结构的平均值.由于包覆在人造石墨颗粒表面的沥青炭为无定形结构炭,层间距较大,微晶尺寸较小,因此经表面炭包覆的AGZ和AGG的平均层间距增大,石墨化度和平均晶粒尺寸 L_c 减小.这一结果也进一步证明人造石墨颗粒的表面确实包覆了一层无定形炭.

采用Raman光谱分析了包覆前后人造石墨近表面区域的结构变化,结果如图3所示.从图3中可以看出,3个试样在给定的波数范围内均出现了2

个峰,分别为 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处尖锐的 G 峰 (E_{2g} 振动模式)和 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 附近强度较弱的 D 峰 (A_{1g} 振动模式),说明包覆前后的人造石墨样品中均含有少量无序结构,但仍以有序的石墨结构为主,这与 X 射线衍射分析的结果一致. R 值 ($R = I_D/I_G$) 定义为 D 峰与 G 峰强度的比值,用于表征炭材料近表面区域的无序度^[13]. 根据图 3 计算的 R 值由 0.42 分别增至 0.60 和 0.49,这不仅表明包覆沥青炭后石墨近表面区域的无序度增大,还表明改质沥青炭的有序度比中温沥青炭高.

表 3 3 个试样的微晶结构参数
Tab. 3 Parameter of microcrystalline structure for samples

| 试样 | d_{002} /Å | L_c /nm | 石墨化度 /% |
|-----|-----------------|--------------|------------|
| AG | 0.335 85 | 37.18 | 94.72 |
| AGZ | 0.336 01 | 33.21 | 92.94 |
| AGG | 0.335 90 | 35.86 | 94.13 |

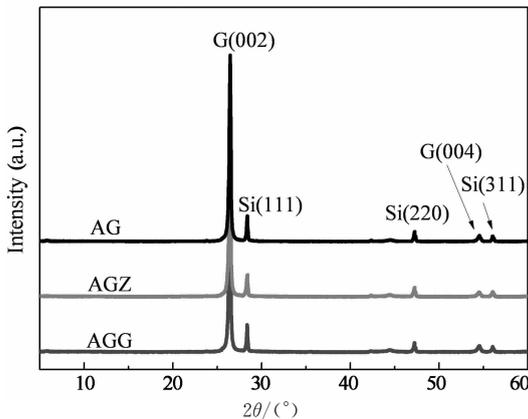


图 2 AG, AGZ 和 AGG 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of AG, AGZ and AGG

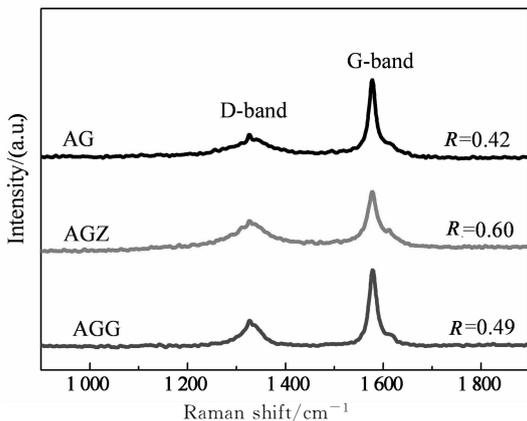


图 3 AG, AGZ 和 AGG 的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of AG, AGZ and AGG

2.3 炭包覆对试样电化学性能的影响

图 4 是 3 个试样 AG, AGZ 和 AGG 的循环寿命曲线. 由图中可以看出 3 个试样的库伦效率经过前几个循环后均能达到 100%, 可逆容量随着循环次数的增加先缓慢上升, 达到最大值后不断下降. 表 4 中列出了 3 个试样 AG, AGZ 和 AGG 的比容量、不可逆容量、首次库伦效率和第 48 次容量保持率, 与 AG 相比, AGZ 不可逆容量增加了 9.8 mAh/g, 首次库伦效率降低了 2.5%, 表明包覆中温沥青炭未能减少 SEI 膜的形成; AGG 不可逆容量减少了 9.9 mAh/g, 首次库伦效率提高了 3.5%, 表明包覆改质沥青炭抑制了 SEI 膜的形成, 这与比表面积测定结果相吻合. AGZ 和 AGG 第 48 次容量保持率都有所提高, 则表明包覆沥青炭可以改善人造石墨的循环性能.

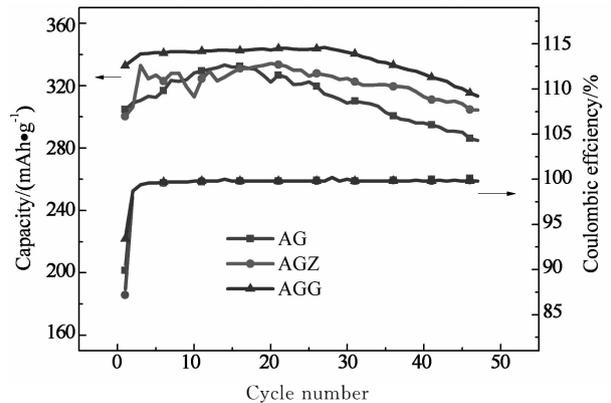


图 4 AG, AGZ 和 AGG 的循环寿命曲线
Fig. 4 Cycle life profiles of AG, AGZ and AGG

表 4 3 个试样的电化学性能
Tab. 4 Electrochemistry performances for samples

| 试样 | 比容量 /(mAh · g ⁻¹) | 不可逆容量 /(mAh · g ⁻¹) | 首次库伦 效率 /% | 第 48 次容量 保持率 /% |
|-----|----------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|
| AG | 333.3 | 34.4 | 89.9 | 85.5 |
| AGZ | 333.6 | 44.2 | 87.2 | 91.2 |
| AGG | 343.8 | 23.5 | 93.4 | 91.1 |

图 5 是 AG, AGZ 和 AGG 首次充放电曲线. 从图中可以看出 AG 和 AGZ 在 0.7 V 附近出现了明显的电位平台, 而 AGG 在相应电位附近的电位平台明显减弱了, 这一电位平台表征 SEI 膜的形成, 说明改质沥青炭包覆减少了 SEI 膜的形成.

图 6 是 3 个试样 AG, AGZ 和 AGG 的循环伏安曲线. 从图 6(a) 中可以看出, 首次扫描时 AG 和 AGZ 在 0.3~0.8 V 之间出现了生成 SEI 膜的还原

峰,并且 AGZ 的还原峰较强,这也能说明中温沥青炭包覆没有减少反而增加了 SEI 膜的形成;AGG 在相应电位内并没有出现明显的还原峰,说明改质沥青炭减少了 SEI 膜的形成,此结果与表 4 中首次库伦效率结果相符. 3 个试样均出现明显的氧化峰,与 AG 的氧化峰相比 AGG 的氧化峰向左移动,氧化峰位变小,说明锂离子在较低的电位下就可以从石墨层中脱出. 从图 6 (b)中可以看出,在第 2 次循环伏安扫描过程中,3 个试样在 0.3~0.8 V 之间的还原峰均已消失,这是因为在首次循环中已经基本形成了完整的 SEI 膜. 各个试样在 0~0.2 V 之间出现一个明显的还原峰,这是由于经过第 1 次循环后锂-石墨层间化合物阶结构的形成特征更加明显所造成的^[14].

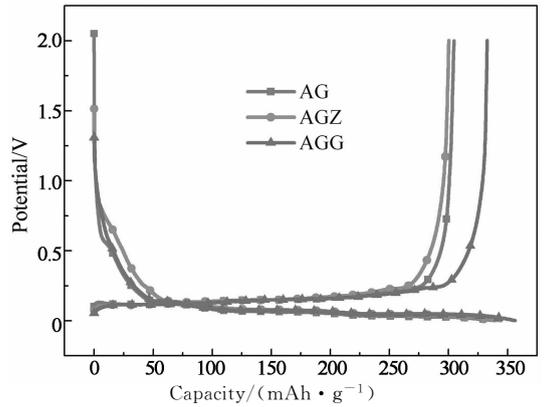


图 5 试样 AG,AGZ 和 AGG 的首次充放电曲线
Fig. 5 First charge-discharge curves of AG, AGZ and AGG

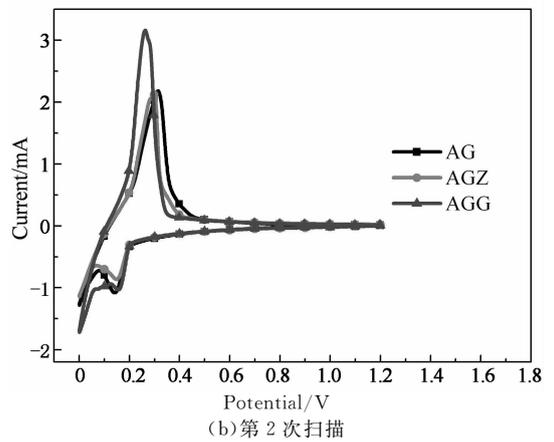
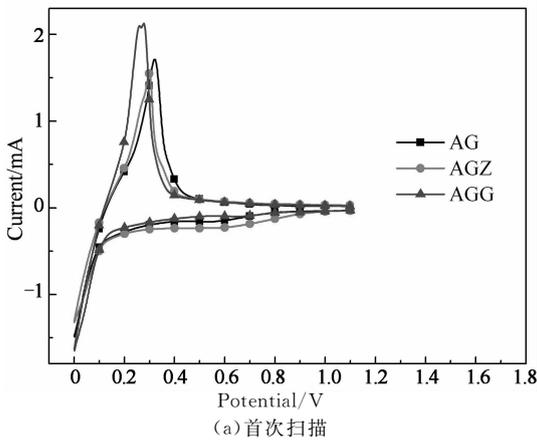


图 6 试样 AG,AGZ 和 AGG 循环伏安曲线
Fig. 6 Cycle voltammograms of AG, AGZ and AGG

图 7 为 3 个试样 AG,AGZ 和 AGG 的交流阻抗曲线. 3 个试样的交流阻抗曲线均由 3 部分组成: 高频区的小半圆,中频区的大半圆和低频区的直线段. 高频区的半圆与锂离子通过 SEI 膜扩散迁移的阻抗有关,中频区的半圆反映了电荷传递阻抗,而低

频区的直线段是由锂离子在活性物质颗粒内部的扩散导致. 由图中可以看出,沥青炭包覆人造石墨的扩散迁移阻抗和电荷传递阻抗均有所减小,且改质沥青炭包覆后扩散迁移阻抗和电荷传递阻抗下降更多,表明包覆改质沥青炭更有利于提高人造石墨的电化学性能.

3 结论

1)采用真空-液相法制备的沥青炭包覆人造石墨不仅表面包覆一层沥青炭,而且沥青炭会填充到人造石墨颗粒的孔隙中使平均孔径减小. 沥青炭包覆导致人造石墨近表面区域的无序度增大,但不会改变人造石墨的晶体结构.

2)中温沥青炭包覆人造石墨表面粗糙疏松,比表面积增大,首次库伦效率由 89.9%降低到 87.2%,包覆效果不明显.

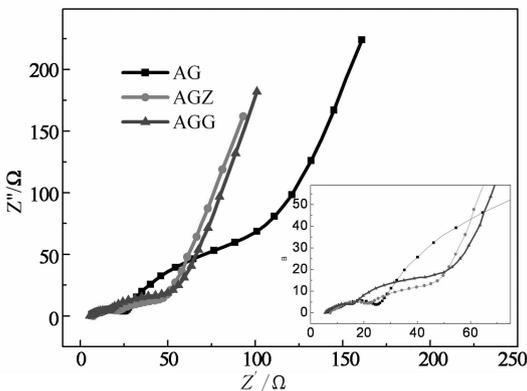


图 7 AG,AGZ 和 AGG 交流阻抗曲线
Fig. 7 EIS spectrum of AG, AGZ and AGG

3)改质沥青炭包覆人造石墨表面光滑致密,比表面积减小,首次库伦效率由 89.9% 提高到 93.4%,第 48 次容量保持率由 85.5% 提高到 91.1%,电化学循环性能有所改善。

参考文献

- [1] KANG K, MENG Y S, BRÉGER J, *et al.* Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *Science*, 2006, 311(5763): 977-980.
- [2] BRANDT K. Historical development of secondary lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3): 173-183.
- [3] PELED E, MENACHEM C, BAR-TOW D, *et al.* Improved graphite anode for lithium-ion batteries chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): L4-L7.
- [4] AURBACH D, MARKOVSKY B, SHECHTER A, *et al.* A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(12): 3809-3820.
- [5] MA C, ZHAO Y, LI J, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of artificial graphite as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2013, 64(1): 553-556.
- [6] 王春梅, 赵海雷, 王静, 等. 有机物热解碳包覆人造石墨负极材料的改性研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(23): 3208-3212.
WANG Chun-mei, ZHAO Hai-lei, WANG Jing, *et al.* Modification on artificial graphite anode material by coating with organic pyrolytic carbon[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(23): 3208-3212. (In Chinese)
- [7] YOSHIO M, WANG H, FUKUDA K, *et al.* Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1245-1250.
- [8] OHTA N, NAGAOKA K, HOSHI K, *et al.* Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Graphite substrates for carbon coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(2): 985-990.
- [9] TSUMURA T, KATANOSAKA A, SOUMA I, *et al.* Surface modification of natural graphite particles for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1): 209-212.
- [10] LEE H Y, BAEK J K, JANG S W, *et al.* Characteristics of carbon-coated graphite prepared from mixture of graphite and polyvinylchloride as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101(2): 206-212.
- [11] IMANISHI N, ONO Y, HANAI K, *et al.* Surface-modified meso-carbon microbeads anode for dry polymer lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(2): 744-750.
- [12] 许斌, 张雪红, 吴碧英, 等. 中国炭材料用煤沥青的生产 and 应用[J]. *炭素技术*, 2006, 24(5): 20-27.
XU Bin, ZHANG Xue-hong, WU Bi-ying, *et al.* Production and application of coal-tar pitches used for manufacture of carbon materials in China[J]. *Carbon Techniques*, 2006, 24(5): 20-27. (In Chinese)
- [13] GUOPING W, BOLAN Z, MIN Y, *et al.* A modified graphite anode with high initial efficiency and excellent cycle life expectation[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(9): 905-909.
- [14] DAHN J R. Phase diagram of Li_xC_6 [J]. *Physical Review B*, 1991, 44(17): 9170-9177.