

• 研究论文 •

增大层间距对天然石墨可逆储锂性能的影响研究

杨绍斌* 费晓飞 蒋娜

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院 阜新 123000)

摘要 利用石墨嵌入化合物(GIC)制备技术处理天然石墨, 然后在其表面包覆一层软碳前驱体, 并在惰性气氛下热处理. 所得样品不但层间距保持了拉大的状态, 而且还在天然石墨内部预留了膨胀空间. 成功地找到了在保持天然石墨粒度和碳六角平面直径不显著改变情况下, 提高石墨层间距, 预留膨胀空间的石墨改性方法. 分析表明, 石墨嵌入化合物表面含有的大量含氧官能团, 在软碳前驱体包覆石墨嵌入化合物的过程中, 含氧官能团与沥青之间的反应和石墨嵌入化合物分解产生气体的溢出阻碍了层间距和预留空间的恢复. 将这种材料用于锂离子电池负极材料, 石墨的可逆储锂容量变化不大, 但是倍率放电性能和循环性能得到明显改善. 这主要是因为加大层间距和预留膨胀空间, 拓宽了锂离子扩散通道, 降低了石墨嵌锂膨胀引起的包覆层破裂.

关键词 石墨层间距; 储锂性能; 天然石墨; 石墨层间化合物; 炭包覆

Influences of Increasing Interlayer Space on the Properties of Lithium Storage of Natural Graphite

Yang, Shaobin* Fei, Xiaofei Jiang, Na

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

Abstract The natural graphite was processed with technology of intercalation compounds (GIC), coated with precursor of soft carbon, and heated under inert gas. The interlayer space of the sample was increased, and the room for expanding of the sample was reserved. The improving method of increasing the interlayer space and reserving room for expanding has been found successfully, on condition that the changes of the diameter of carbon hexagonal layer and the particle size were not obvious. The analysis showed that there were a lot of oxygen-containing functional groups on the surface of GIC. In the process of GIC being coated with soft carbon, the recovery of the interlayer space and room for expanding was blocked by the reaction between those functional groups and petroleum pitch, and by the gas emission resulted from GIC pyrogenation. Using this sample as anode material of lithium-ion batteries, the reversible capacity changed little, but the rate discharge performance and cycle performance were improved remarkably. This was because of the increasing of the interlayer space and reserving room for expanding resulted in the enlargement of Li-ion diffusion path and the decrease of the coating layer damage.

Keywords interlayer space; lithium storage; natural graphite; graphite intercalation compound; carbon coating

天然石墨具有石墨化度高、成本低和容量高等优势, 通过纯化和球化, 尤其是进行炭包覆改性后已经成功地

改善了循环性能, 并大量用于常规锂离子电池. 目前改性天然石墨是用于手机电池中性价比最高的石墨负极

* E-mail: yangshaobin@yahoo.com.cn

Received September 15, 2008; revised March 11, 2009; accepted April 29, 2009.

辽宁省自然科学基金(No. 20072206)资助项目.

材料^[1]。但是由于锂离子在天然石墨中的扩散速度慢,以及炭包覆层在石墨膨胀过程中的破裂,使得石墨的倍率放电性能、安全性能和循环性能不能满足动力锂离子电池的需求,至今未在动力锂离子电池领域中应用。

提高倍率放电性能依靠的机理和方法主要有两个方面,机理之一是减小石墨负极材料的粒径。粒径小、固相扩散距离短,倍率放电性能提高。但是粒径过小时,活性物质在极板中的充填密度降低,从而导致电池容量下降。机理之二是扩大石墨材料的层间距,提高锂离子在层间扩散速度,改善倍率放电性能^[2]。由上可知,在保持一定粒度的情况下,扩大层间距是获得倍率放电性能好、活性物质充填密度高、制备电池容量高的石墨负极材料的最佳途径。目前材料科学家已经发展出很多方法对天然石墨进行改性。主要有采用化学氧化剂或空气等进行氧化的氧化法,有利用沥青、酚醛树脂等有机前驱体包覆后进行炭化的包覆改性,还有在石墨表面沉积金属、非金属元素及其氧化物的掺杂改性^[3],这些方法均不能明显提高层间距,不能用于改善石墨基本的倍率放电性能。虽然球磨等机械研磨法可以提高层间距,但是同时造成粒度过小,活性物质充填密度降低。总之对于天然石墨,人们还没有找到保持大粒度、大碳网平面直径情况下,提高层间距的有效途径。

关于在充电过程中防止石墨膨胀引起的炭包覆层破裂,理想的办法是在石墨材料中预留出膨胀空间,减少膨胀对包覆层的破坏。从而提高天然石墨的安全性能和循环性能。

到目前为止,人们还没有找到在石墨粒度不显著改变的情况下,既能够预留出空间,又能够提高层间距的炭包覆的有效办法。本文采用炭包覆天然石墨嵌入化合物的方法对天然石墨进行改性,达成了上述目的,考察了改性对天然石墨结构和可逆储锂性能的影响。

1 实验

1.1 原料

实验原料为球化天然鳞片石墨,粒度 $d_{50}=17.48\ \mu\text{m}$,比表面积 $5.1\ \text{m}^2/\text{g}$,堆密度 $0.91\ \text{g/mL}$ 。10#石油沥青。浓度分别为 85%的甲酸和 68%的浓硝酸(沈阳化学试剂厂生产)。

1.2 材料的制备

取 10 g 天然石墨(记为 SG),加入 100 mL 浓硝酸和 40 mL 甲酸,在水浴锅中于 $30\ ^\circ\text{C}$ 反应 40 min,反应结束后,用蒸馏水将石墨洗至中性,烘干制得石墨嵌入化合物改性样品,记为 GIC。

将样品 GIC 置于管式炉中,在 N_2 保护气氛下以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$

升温至 $880\ ^\circ\text{C}$,冷却后过筛得到微膨胀石墨样品,记为 HGIC。

取 1.6 g 石油沥青溶于 30 mL 煤油中,充分溶解后滤去杂质,得到沥青的煤油溶液。将 20 g SG, GIC, HGIC 样品分别加入到沥青的煤油溶液中,搅拌均匀,静置一段时间,蒸发溶剂,得到沥青包覆石墨。将包覆后的样品在 N_2 保护气氛下以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $880\ ^\circ\text{C}$,保温 2 h,冷却后过筛,得到沥青包覆样品,分别记为 LSG, LGIC, LHGIC。

1.3 结构与形貌测试

采用 Rigaku, D/max-RB 型 X 射线衍射仪(Cu Ka, $\lambda=1.54184\ \text{\AA}$,管电压 35 kV,管电流 30 mA),对样品进行物相分析,扫描步长 0.04° 。采用 SSX-550 型扫描电子显微镜观察材料表面形貌特征。采用 BT-9300H 型激光粒度仪测试样品粒度。采用 BET 法,氮气吸附测试比表面积。采用 PTG-S3 型振实密度计测试样品振实密度。

1.4 电性能测试

半电池检测:将试样 LSG, LGIC, LHGIC 分别与聚偏二氟乙烯(PVDF)、导电炭黑(2%)混合均匀后,用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶解,调成糊状,均匀涂覆在铜箔上,烘干轧制后,得到 $100\ \mu\text{m}$ 左右厚度的膜。取直径为 10 mm 的膜片作为极片。电极膜片在 $120\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h 后,在氩气手套箱中组装成实验半电池。电解液为 $1\ \text{mol/L}\ \text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1:1),再添加体积比为 3%的 VC,以锂片为对电极,测试电流为 0.2 mA,电压测试范围为 $0\sim 3.0\ \text{V}$ 。

实体电池检测:扩大实验样品量,以便制备实体电池。实体电池的正极材料采用钴酸锂,电池型号为 A423440。进行循环性能测试。

2 实验结果与讨论

2.1 石墨的嵌入化合物改性

样品的物理性质见表 1,我们将相同质量石墨膨胀后堆体积和原料石墨堆体积的差值与原料石墨堆体积之比称为膨胀倍数。由表 1 可知,SG 经过石墨嵌入化合物改性后,体积膨胀倍数为原来的 0.18 倍,而经过高温

表 1 石墨样品的物理性质

Table 1 Physical properties of the graphite samples

Sample	SG	GIC	HGIC
Tap density/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.91	0.77	0.85
Expansion multiple	0	0.18	0.07
Size/ μm	17.48	18.71	18.15
BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	5.1	5.27	5.52

处理后, 膨胀倍数略有减小, 为 0.07 倍. 粒度的变化规律与膨胀倍数变化类似, 膨胀倍数的升高引起了粒度变大. 但是样品的比表面积却随着制备嵌入化合物, 和后续的热处理逐渐增大. 热处理后, 粒度减小, 但是比表面积增大. 说明热处理以后, 微孔增加.

样品的表面形貌分析结果见图 1, 从图 1 可以看出, 原料石墨(SG)颗粒形貌为椭球形, 表面较光滑, 裂纹少; 样品 GIC 表面出现裂痕, 表面片层结构遭到轻度破坏, 颗粒略微呈现蓬松状; 样品 HGIC 表面形貌与未热处理样品 GIC 相似. 这些说明氧化和热处理能够打开石墨片层结构, 使其内部结构变得疏松、体积膨胀, 导致振实密度降低, 粒度增加.

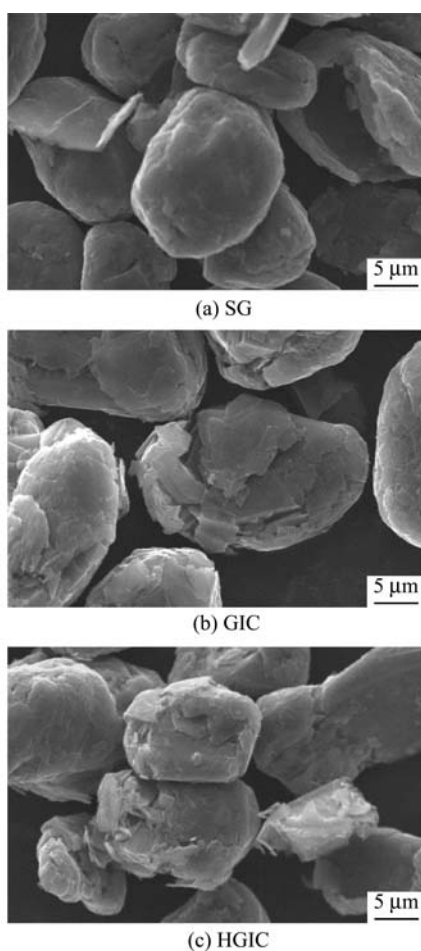


图 1 石墨样品的 SEM 图

Figure 1 SEM photographs of graphite samples

样品的 XRD 分析结果见图 2, 从图 2 可以看出, 样品 SG, GIC, HGIC 的 XRD 图谱基本一致, 物相分析结果显示三者均为石墨结构. 可见经过石墨嵌入化合物改性和后热处理的石墨并没有改变其基本的片层结构和物相组成. 原料 SG 的 d_{002} 值为 0.3354 nm; 样品 GIC 的 d_{002} 值为 0.3393 nm, 比 SG 的显著增大; 经过热处理后的样品 HGIC 的 d_{002} 值为 0.3380 nm, 介于 SG 和 GIC 两样品

之间, 但与样品 GIC 更接近. 可见 GIC 改性技术能够将石墨内部的层间距拉大, 而热处理却使已经拉大的层间距有所减小.

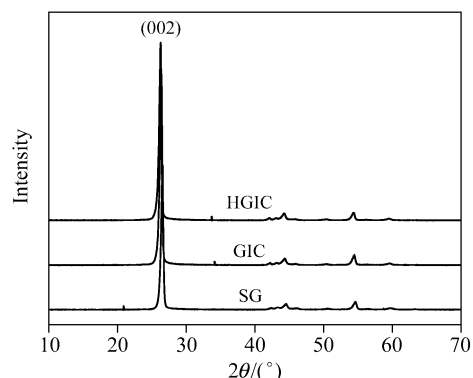


图 2 石墨样品的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of graphite samples

2.2 沥青包覆石墨

包覆石墨的物理性质分析见表 2, 由表 2 可以看出, 样品经过沥青包覆后, 振实密度均较未包覆的增大了. 与天然石墨原料直接进行沥青包覆的 LSG 样品相比, GIC 经过包覆后体积仍然维持膨胀状态, 膨胀了 0.09 倍. 而包覆热处理后的 GIC, 体积没有发生显著膨胀. 粒度的变化与膨胀倍数变化一致. 经过沥青包覆样品 LSG, LGIC, LHGIC 的比表面积均减小, 比包覆前原料 SG, GIC, HGIC 的比表面积低大约一半左右. 这可能是由于沥青充填了原料石墨的部分孔隙造成的. 但是随着被包覆样品比表面积的逐步增大, 包覆产物的比表面积也呈现增大趋势.

表 2 包覆石墨的物理性质

Table 2 Physical properties of the coated graphite samples			
Sample	LSG	LGIC	LHGIC
Tap density/(g·mL ⁻¹)	0.9559	0.8731	0.9526
Expansion multiple	0	0.09	0
Size/μm	19.48	19.71	19.45
BET/(m ² ·g ⁻¹)	2.01	2.26	2.29

样品 LSG, LGIC, LHGIC 的表面形貌分析见图 3, 从图 3 可以看出, 与样品 GIC, HGIC 相比, 经沥青包覆炭化后, 表面层状剥离现象基本消失, 且样品表面与主体结合紧密, 包覆层面均匀且光滑. 说明沥青均匀地覆盖和充填了样品的表面和孔隙, 这与包覆后比表面积降低、振实密度增大的现象一致.

样品 LSG, LGIC, LHGIC 的 XRD 分析结果见图 4, 从图 4 可以看出, 样品 LSG, LGIC, LHGIC 的 XRD 图谱基本相同, 说明包覆后它们的石墨结构没有遭到破坏. 原料天然石墨的沥青包覆样品 LSG 的 d_{002} 值约为

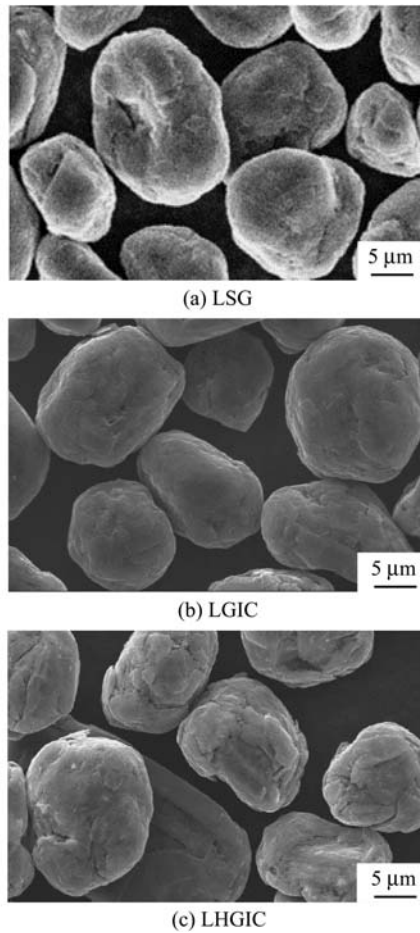


图3 包覆石墨的SEM图

Figure 3 SEM photographs of coated graphite samples

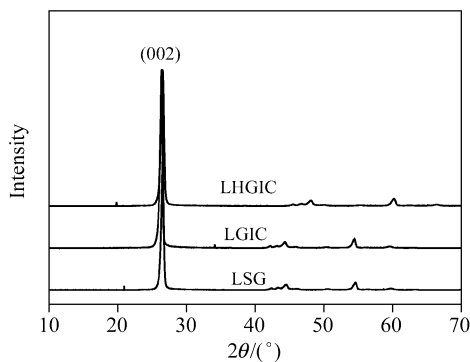


图4 包覆石墨的XRD图谱

Figure 4 XRD patterns of coated graphite samples

0.3355 nm, 与原料石墨的基本相同; 沥青包覆热处理 GIC 所得样品 LHGIC 的 d_{002} 值为 0.3358 nm, 与包覆原料石墨 LSG 的值基本相同, 与原料天然石墨相比未发生显著改变. 而沥青包覆石墨嵌入化合物样品 LGIC 的 d_{002} 值为 0.3391 nm, 与包覆前的 GIC 样品的 0.3393 nm 相比未发生显著改变, 但是与原料石墨 SG 和沥青 LSG 相比却有了明显提高. 综上所述, 沥青包覆 SG 原料与 HGIC, 均不能显著拉大它们的层间距; 而只有沥青包

覆样品 GIC, 才能保持包覆前 d_{002} 值增加的状态, 拉大了天然石墨的层间距.

2.3 包覆天然石墨的电性能

分别将样品 LSG, LGIC, LHGIC 做成半电池测试可逆储锂容量和首次充放电效率, 实验结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 样品 LGIC 的首次放电比容量为 354 mAh/g, 首次充放电效率为 93.7%, 与样品 LSG 和 LHGIC 相比略有增加.

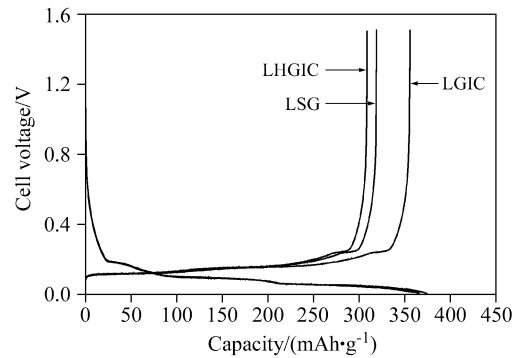


图5 包覆石墨的充放电曲线

Figure 5 Charge-discharge curves of coated graphite samples

分别将样品 LSG, LGIC, LHGIC 做成实体电池测试循环和倍率放电性能, 循环性能测试实验结果见图 6. 从图 6 可以看出, 样品 LGIC 的循环容量均为 3 个样品中最大值, 且 500 次充放电后容量保持率与样品 LSG 相比, 提升约 8%.

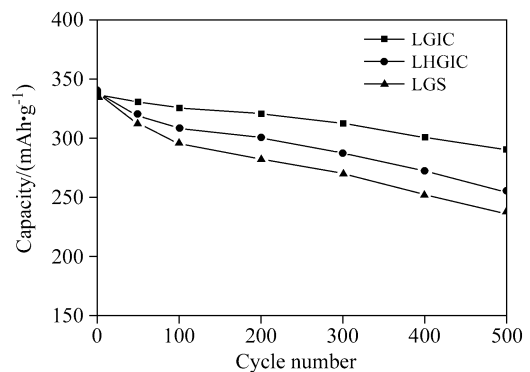


图6 包覆石墨的循环性能

Figure 6 Cycle performance of coated graphite samples

三个样品的倍率放电性能如表 3 所示, 从表中可以看出, 样品 LGIC 在 1 C 放电时, 容量为 336 mAh/g; 5 C 放电时是 1 C 放电容量的 97.5%; 而在 10 C 高倍率放电的条件下, 仍能保持 1 C 时放电容量的 89%, 这与另外两个样品相比倍率性能有了明显提高. 这些都说明以 LGIC 为负极材料的锂离子电池, 具有优良的倍率放电性能.

表3 包覆石墨的倍率特性

Table 3 Rate capacity of the coated graphite samples

Sample	Capacity/(mAh·g ⁻¹)		
	1 C	5 C	10 C
LSG	337	306	285
LGIC	336	327	299
LHGIC	338	303	284

3 沥青包覆石墨嵌入化合物的结构模型

天然石墨为由6个碳原子组成的正六方形片层网状结构,并且若干片层之间相互结合形成片层堆垛.在改性过程中结构变化的模型如图7所示.原料石墨SG的层间距最小,片之间排列最紧密.经过GIC和LGIC改性后,样品XRD测试样品的 d_{002} 增大和SEM分析石墨表面片层堆垛之间的疏松排列,表明样品的层间距加大,而且片层堆垛之间的距离也增大,如图7-GIC和图7-LGIC所示.这是因为对于GIC改性样品,在制备石墨嵌入化合物过程中,石墨层边缘引入了含氧官能团,这种官能团的吸引电子作用使得石墨层带正电,层间排斥力加大、层间距变大,随后由于插层剂进入层间,将拉大的层间距稳定住.而在HGIC形成过程中,由于层间化合物的分解,使得层间距,片层堆垛之间的间距得到小幅度的恢复.

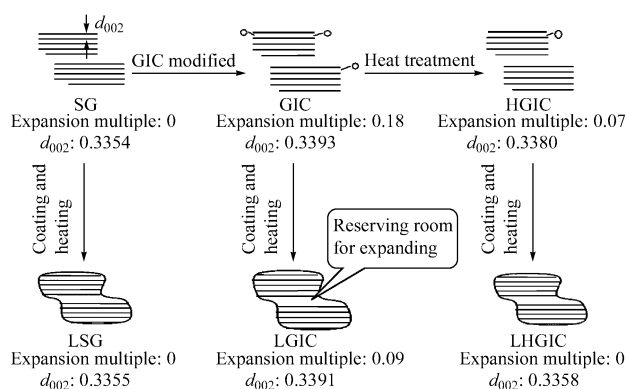


图7 改性过程中的石墨结构改变示意图

Figure 7 The changing of graphite structure in the modification process

文献用XPS分析获得了石墨层间化合物随着热处理温度升高,表面含氧官能团减少的现象.石墨嵌入化合物的表面氧含量是880℃处理膨胀石墨的5倍还多^[4,5].由此可以推测,本文中的GIC表面氧含量要比HGIC高得多,这样在沥青包覆石墨嵌入化合物热处理时,一方面石墨嵌入化合物的分解溢出阻止了层间距的恢复,同时由于表面含氧官能团与沥青反应,可以将大的层间距

固定住,如图7-LGIC所示.而在石墨包覆HGIC时,由于没有层间化合物的分解溢出,以及表面含氧量的减少,使得沥青起到了促进石墨化的作用,从而使石墨结构得以恢复,因此不能制备层间距拉大和预留膨胀空间的天然石墨,如图7-LHGIC所示.由图7可知,如果假设包覆原料石墨LSG的膨胀倍数为0,包覆样品LGIC的膨胀容积增加为原料石墨的0.09倍.而从 d_{002} 值来看,样品LGIC的 d_{002} 值增加仅为原料石墨的0.01倍,这说明由于 d_{002} 值的增大,导致LGIC与原料石墨相比膨胀倍数应该为0.01倍,远远小于0.09倍.这说明除了石墨片层 d_{002} 值增加以外,石墨片层组成的片层堆垛之间的间距也被拉大了,如图7-GIC,从而导致石墨的进一步膨胀,达到0.09倍.这样我们就获得了不但石墨层间距被拉大,同时片层堆垛之间的间隙也被拉大的沥青包覆石墨负极材料.

与软碳包覆天然石墨原料的LSG和层间距没有拉大的LHGIC相比,LGIC样品的层间距拉大.三种材料在其它条件完全相同的情况下,测试表明LGIC电极大电流性能的明显提高,这说明石墨层间距的拉大是导致大电流性能提升的主要原因.文献[6]研究认为,从锂在电极中的扩散而言,当大电流放电时,只有扩散系数大的电极材料才能放出更多的锂.因此LGIC层间距的拉大导致扩散系数的提高,是提高LGIC样品的大电流性能的主要原因.

在反复嵌锂和脱锂的充放电过程中,石墨颗粒会反复膨胀和收缩,这种反复膨胀和收缩引起的软碳包覆层破裂和剥落是天然石墨循环性能下降的主要原因^[7],同时石墨在嵌锂充满电时,层间距的扩大导致的石墨膨胀,其膨胀倍数为原来的110%^[8].因为LGIC样品的层间距已经被拉大一部分,所以在嵌满锂时的膨胀倍数会降低一些,又由于石墨片层堆垛间距离的加大,又会对石墨层间的嵌锂膨胀起到缓冲作用,这种双重作用降低了石墨膨胀时内部应力对软碳包覆层的破坏,从而使材料的循环性能明显提升.

4 结论

(1) 以浓硝酸为氧化剂,以甲酸为插层物质,先利用石墨嵌入化合物(GIC)改性技术处理天然石墨,然后在其表面包覆一层软碳前驱体并进行热处理,所得样品层间距保持了拉大的状态,同时在天然石墨内部预留了膨胀空间.成功地找到了保持天然石墨粒度和碳网平面直径不显著改变的情况下,提高石墨层间距,预留膨胀空间的炭包覆石墨的有效方法.分析表明,在热处理软碳前驱体包覆石墨嵌入化合物的过程中,石墨嵌入化合

物表面含有的大量含氧官能团与沥青之间反应, 和石墨嵌入化合物的分解溢出, 阻碍了层间距和预留空间的恢复.

(2) 将石墨嵌入化合物改性的天然石墨进行热处理后, 分解掉石墨嵌入化合物和减少了表面含氧官能团, 再进行炭包覆, 所得样品层间距不能保持层间距拉大的状态和预留膨胀空间, 恢复到原料天然石墨的状态.

(3) 经 GIC 改性、包覆、热处理制备的石墨样品, 与原料石墨相比, 倍率放电性能、安全性能和循环性能有了明显的提高, 以 1 C 倍率放电时的可逆容量为 336 mAh/g, 10 C 倍率放电时的可逆容量与 1 C 时相比降幅约为 11%. 这是因为本文改性技术加大层间距和预留膨胀空间, 拓宽了锂离子扩散通道和降低了石墨嵌锂膨胀引起的包覆层破裂, 从而改善了锂离子电池的电性能.

References

- 1 Cheng, L. W. *Chin. J. Power Sources* **2007**, *31*, 943 (in Chinese).
(程立文, 电源技术, **2007**, *31*, 943.)
- 2 Zhang, J.; Zheng, Y. P.; Zou, L.; Liu, X.; Shen, W. C. *Battery Bimonthly* **2006**, *36*, 257 (in Chinese).
(张静, 郑永平, 邹麟, 刘旋, 沈万慈, 电池, **2006**, *36*, 257.)
- 3 Zhou, X. Y.; Hu, G. R.; Peng, Z. D.; Liu, K. Y.; Liu, Y. X. *Battery Bimonthly* **2001**, *31*, 146 (in Chinese).
(周向阳, 胡国荣, 彭忠东, 刘开宇, 刘业翔, 电池, **2001**, *31*, 146.)
- 4 Yang, J. G.; Wu, C. P. *Journal of Materials Science & Engineering* **2007**, *25*, 294 (in Chinese).
(杨建国, 吴承配, 材料科学与工程学报, **2007**, *25*, 294.)
- 5 Hontoria-Lucas, C.; Lopez-Peinado, A. J.; Loepz-Gonzalez, J. de D.; Rojas-Cervantes, M. L.; Martin-Aranda, R. M. *Carbon* **1995**, *33*, 1585.
- 6 Wang, H. Q.; Li, Q. Y.; Yan, Z. X.; Zhang, A. N.; Dai, Q. F. *Appl. Chem. Ind.* **2007**, *36*, 646 (in Chinese).
(王红强, 李庆余, 颜志雄, 张安娜, 代启发, 应用化工, **2007**, *36*, 646.)
- 7 Wan, C. Y.; Wu, M. C.; Li, H.; Li, N. M.; Zhang, D. H. *Chin. Battery Industry* **2006**, *11*, 151 (in Chinese).
(万传云, 吴敏昌, 李辉, 李念民, 张殿浩, 电池工业, **2006**, *11*, 151.)
- 8 Yang, S. B. *Ph.D. Dissertation*, Dalian University of Technology, Dalian, **2000** (in Chinese).
(杨绍斌, 博士论文, 大连理工大学, 大连, **2000**.)

(A0809153 Sun, H.; Zheng, G.)