

磺化沥青包覆石墨用作锂离子电池负极材料

张 翠, 王成扬, 陈明鸣
(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要:以水溶性磺化沥青为包覆材料,在其水溶液中完成了对天然鳞片石墨的表面包覆,复合材料制备条件温和,避免了有机溶剂的使用。通过 XRD、SEM 和 TEM 对复合材料的形貌结构进行表征,并研究了复合材料的电化学性能。结果表明,天然鳞片石墨边缘尖锐的棱角和不规则的缺陷被一层无定形炭覆盖,复合材料的首次充放电效率和循环稳定性显著提高。复合材料首次放电比容量为 351.8 mAh/g,首次效率达到 91.9%,40 次循环后容量没有出现明显衰减,容量保持率为 99.6%。

关键词:锂离子电池;磺化沥青;天然鳞片石墨;包覆

中图分类号:TM 912.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-087 X(2015)05-0889-02

Sulfonated pitch coating graphite for anode of lithium ion batteries

ZHANG Cui, WANG Cheng-yang, CHEN Ming-ming

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Natural flake graphite powder was coated by sulfonated pitch in aqueous solutions. The preparation condition is mild, avoiding using organic solvent. XRD, SEM and TEM were used to characterize the morphology and structure. The results show that the surface defects and edge sites of original graphite are uniformly covered by the amorphous carbon layer. Electrochemical measurements were then carried out to evaluate the anode performances. The modified graphite shows an initial efficiency up to 91.9% and discharge specific capacity of 351.8 mAh/g. Meanwhile, its capacity remains as high as 99.6% of initial discharge capacity after 40 cycles charge/discharge tests, evincing good cycle performance.

Key words: lithium ion batteries; sulfonated pitch; natural flake graphite; coating

天然石墨由于其石墨化程度高,可逆容量高,同时具有低且平坦的充放电电压平台,成本低,是锂离子电池负极材料研究开发的重点之一。但由于天然石墨与电解液的相容性较差,在充放电过程中石墨片层易于脱落,使锂离子电池可逆容量下降,循环性能降低。通过气相热分解^[1]、有机溶剂热分解^[2]等方法在石墨材料的表面包覆一层无定形炭材料,制备一种具有核-壳复合结构的炭材料,能够有效地降低石墨材料的不可逆容量,提高其首次效率和循环寿命。在提倡“绿色化学”的现代社会,尤其是在工业化生产中,对于石墨复合材料,人们不仅要求其电化学性能提高,制备成本、能量消耗以及绿色环保等因素也受到广泛关注。因此,提出了一种经济、节能、环保的石墨负极包覆方法已经成为趋势。

磺化沥青主要成分是沥青磺酸钠盐,是由沥青在一定条件下经过磺化、中和及后处理等工序制得。磺化沥青具有水溶性的特点,作为炭前驱体对石墨进行包覆的过程避免了有机溶剂的使用,制备工艺更加节能环保。因为磺化沥青本身具有热固性的特点,包覆后的复合材料在热处理的过程中不会发

生熔融现象,制备过程更加简单。在本文中,我们首次以水溶性磺化沥青为包覆材料,在其水溶液中完成了对天然鳞片石墨的表面包覆,包覆过程简单、易于控制,得到的复合材料首次充放电效率和循环稳定性显著提高。复合材料具有优异的电化学性能,首次放电比容量达到 351.8 mAh/g,首次效率达到 91.9%,并且拥有良好的循环稳定性。与王璠等^[3]利用的包覆材料两亲性炭材料相比,磺化沥青价格低廉、来源广泛,包覆石墨复合材料工业化前景更大。

1 实验

1.1 材料制备

将粒径 30 μm 的天然鳞片石墨(NFG,青岛华泰)加入蒸馏水中,加入微量表面活性剂吐温 80 使其分散均匀。取一定量的磺化沥青(SP,泰州市精细化工厂)加入蒸馏水中配制成磺化沥青溶液,将制备好的磺化沥青溶液与人造石墨悬浊液加入烧杯中,在 80 °C 下搅拌 4 h,水分蒸干,干燥。在 900 °C 炭化 2 h,即得到磺化沥青包覆石墨复合材料 GS900。本实验中天然鳞片石墨与磺化沥青的质量比为 9 : 1。

1.2 结构表征

实验中使用 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行微观结构分析,仪器光源为 Cu K-Alpha($\lambda =$

收稿日期:2014-10-09

作者简介:张翠(1987—),女,湖南省人,硕士生,主要研究方向为水溶性炭材料及其在电化学领域的应用。

通信作者:王成扬教授,E-mail: cywang@tju.edu.cn

0.154 056 nm 单色器) 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 150 mA, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 0.04° 。采用荷兰 FEI 公司 Nanosem 430 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Tecnai G2 F20 型场发射透射显微镜(TEM)对样品形貌结构进行观察。

1.3 材料的电化学性能测试

取 NFG 和 GS900 样品, 按质量比为 95 : 2.5 : 2.5 称取样品、丁苯橡胶、羧甲基纤维素钠均, 与水混合均匀, 调浆, 在铜箔集流体上涂膜, 制备成负极电极片。再以金属锂片为对电极, 1 mol/L LiPF_6 的 EC/DEC 混合液为电解液(EC : DEC 的体积比为 1 : 1), Celgard2400 聚丙烯薄膜为隔膜, 在充满氩气的 ZKX 型手套箱中组装成扣式模拟电池。电化学测试是在武汉 Land CT2001A 型电池测试系统上进行, 充放电电压范围为 0~2.5 V。

2 结果与讨论

2.1 复合材料结构特征

图 1 给出了样品 SP900(磺化沥青 900 $^\circ\text{C}$ 炭化 2 h)、GS900 和 NFG 的 XRD 谱图。从图 1 可以看出, 样品 GS900 和 NFG 具有基本相同的衍射峰, 表现出石墨材料的特征峰, 样品 SP900 表现出无定形炭材料的特征。与未包覆的天然鳞片石墨相比, GS900 的石墨材料特征峰(002, 100, 101, 004)峰强度降低, (002) 峰半峰宽为 0.34 nm, 小于未包覆样品 NFG 的 0.28 nm。这说明包覆后的材料, 石墨微晶 Z 轴方向有序堆积高度 L_c 减小, 平均碳层堆积数减小, 结合 SEM 测试结果(图 2)可知, 天然鳞片石墨表面被一层无定形炭覆盖。

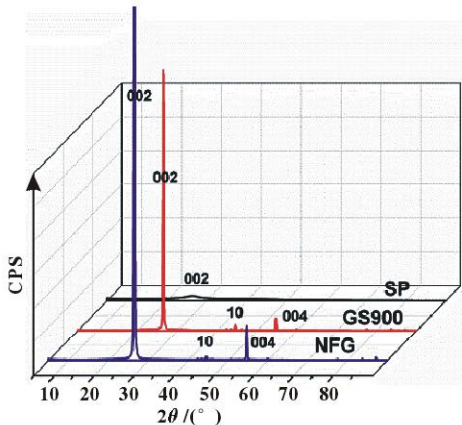


图 1 样品 SP900、GS900 和 NFG 的 XRD 谱图

图 2 给出了样品 SP900(a, b)和 GS900(c, d)的高倍扫描电镜和透射电镜照片。从图 2(a)可以看出, 本实验选取的天然鳞片石墨整体形状较规则, 边缘存在部分尖锐的棱角和不规则的缺陷。由图 2(b)的高倍透射电镜照片可以看出, NFG 具有高度的结晶度, 石墨层间距为 0.336 nm 左右, 与 XRD 计算的数据基本一致。由图 2(c)可知, 包覆前后的鳞片石墨粒径基本一致, 均为 $30 \mu\text{m}$ 左右, 包覆之后的石墨边缘棱角或者缺陷部分被无定形炭覆盖, 形状更规则。透射电镜照片图 2(d)显示复合材料 GS900 表面确实有一层无定形炭, 与 XRD 的结果相互印证。

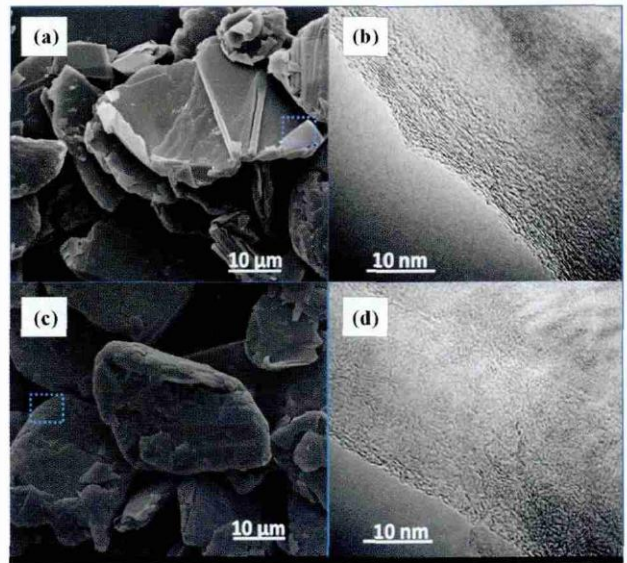


图 2 样品 NFG(a, b)和 GS900(c, d)的高倍扫描电镜和透射电镜照片

2.2 复合材料电化学性能

样品 NFG 和 GS900 的首次充放电曲线如图 3 所示, 充放电性能比较归纳于表 1。从图 3 可以看出, 天然鳞片石墨与复合材料, 随着放电容量的增加, 电压迅速下降至 0.8 V, 在 0.8~0.7 V 处存在一小的电压平台 I, 在 0.7~0.2 V 段电压下降速度变慢, 在 0.2~0.005 V 段出现一个较长的电压平台 II。对于上述现象, A. Naji 等^[9]解释为: 电解液中的碳酸乙烯酯首先在 0.8 V 左右发生分解形成 LiCO_3 钝化膜, 随着放电过程的进行, 开始形成不同的烷基碳酸锂, 即在 0.7~0.2 V 继续形成钝化膜; 在 0.2 V 以下出现的平台则是 Li^+ 插层的过程。复合材料的首次放电曲线与天然鳞片石墨的基本一致, 只是在 0.7~0.2 V 段电压下降速度更快, 不可逆容量更小。这是由于在首次放电过程中, 天然鳞片石墨表面形成了一层无定形炭, 避免了石墨片层的边缘与缺陷直接暴露于电解液中, 减少了烷基碳酸锂的生成。

由表 1 可以看出, 与天然鳞片石墨相比, 复合材料 GS900

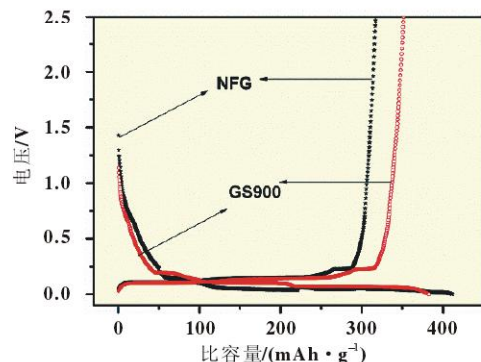


图 3 样品 NFG 和 GS900 的首次充放电曲线

表 1 样品 NFG 和 GS900 的首次充放电性能

样品	充电比容量/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	放电比容量/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	不可逆容量/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	效率/%
NFG	411.1	317.4	93.7	76.4
GS900	382.7	351.8	30.9	91.9

(下转第 924 页)

电压曲线拟合法之所以能够识别出不同 SOH 的电池,是由于电池在不同 SOH 时,其电压表征是不同的。

$$SOH = \frac{t_2 - t_1}{soc_2 - soc_1} \times \frac{I}{C} \quad (1)$$

式中: I 为充电电流; C 为电池总容量。在电池充电时选取 t_1 、 t_2 两个时刻, 获取电压 V_1 、 V_2 , 在图 10 中找出电压对应的电量 SOC_1 、 SOC_2 , 计算出电池的 SOH。估算结果如表 2 所示。

电池组号	估算 SOH/%	实际 SOH/%	误差/%
1	103.6	100.9	2.676
2	99.1	96.3	2.908
3	88.4	89.7	-1.449
4	78.2	80.8	-3.218
5	92.4	91.0	1.538
6	71.8	75.3	-4.648

5 结论

本文在现有电池管理系统研究基础上, 提出了一种具有

成本和技术优势的嵌入式电池管理系统解决方案, 从系统的硬件设计到软件程序设计, 都给出了具体分析。实验数据表明, 该系统精度和可靠性均满足设计要求, 为纯电动汽车的推广奠定了基础^[1-6]。

参考文献:

- [1] 南金瑞, 孙逢春, 王建群. 纯电动汽车电池管理系统的设计及应用[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2007, 47(2): 1813-1834.
- [2] 曹铭, 于永飞, 黄菊花. 基于 Freescale 单片机的电池管理系统设计与实现[J]. 电源技术, 2012, 36(11): 1659-1661.
- [3] 骆华敏. 嵌入式电动汽车电池管理系统设计[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [4] 周立功. SOPC 嵌入式系统实践教程[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2006.
- [5] 李勇, 王丽芳, 廖承林. 电动车锂离子电池健康状态模型研究进展[J]. 电源技术, 2013, 37(5): 863-866.
- [6] 徐文静. 纯电动汽车动力电池健康状态估算方法研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2012.

(上接第 890 页)

首次充放电效率由 76.4% 提高到了 91.9%。GS900 首次放电比容量达到 351.8 mAh/g, 明显高于 NFG 的 317.4 mAh/g。复合材料具有较高的首次充放电效率主要由于石墨表面形成了一层无定形炭, 石墨片层没有与电解液接触。表面无定形炭的存在也提高了复合材料可逆容量, 这主要因为无定形炭是由很多单层碳组成的, 结构中有很多微孔, 在充放电过程中微孔可以储锂; 相对于高度结晶的 NFG 石墨片层, 单层碳两个表面都可以吸附锂离子, 增加了储锂量^[5]。

对样品 NFG 和 GS900 在 20 mA/g 电流密度下进行了 40 次充放电测试, 样品放电容量随充放电次数的变化见图 4。从图中可以看出, 随着充放电次数的增加, NFG 的容量衰减较为明显, 这是由于 NFG 的石墨片层边缘暴露于电解液中, 充电过程中发生电解液的溶剂嵌入, 在充放电过程中, 溶剂的反复嵌入脱除会对石墨层造成不可逆的破坏, 导致石墨层的膨胀、剥离, 造成容量衰减。GS900 表面有一层无定形炭材料包覆层, 阻止了溶剂嵌入石墨片层, 抑制了石墨微晶的膨胀与收缩, 有效地阻止了石墨片层剥落。因此复合材料 GS900 的循环稳定性较高, 40 次循环后容量没有出现明显衰减, 容量保持率为 99.6%。

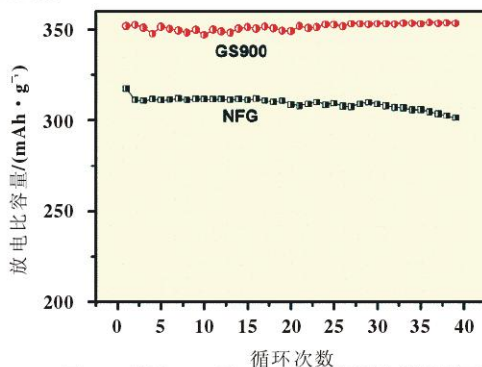


图 4 样品 NFG 和 GS900 的循环性能测试图

3 结论

(1) 首次在水溶液中完成了磺化沥青对天然鳞片石墨的表面包覆, 复合材料制备条件温和, 避免了有机溶剂的使用。XRD、SEM 和 TEM 的表征结果证明, 天然鳞片石墨表面形成了一层无定形炭, 石墨边缘尖锐的棱角和不规则的缺陷被覆盖。

(2) 天然鳞片石墨经过磺化沥青的包覆后, 避免了石墨片层的边缘与缺陷直接暴露于电解液中, 复合材料首次充放电效率明显提高, 首次放电容量达到 351.8 mAh/g, 首次效率达到 91.9%。

(3) 天然鳞片石墨经过磺化沥青的包覆后, 有效阻止了石墨在充放电过程中发生层状剥落, 复合材料循环稳定性得到了很大的提高, 40 次循环后容量没有出现明显衰减, 容量保持率为 99.6%。

参考文献:

- [1] WANG Hong-yu, MASAKI Y. Carbon-coated natural graphite prepared by thermal vapor decomposition process, a candidate anode material for lithium-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2001, 93: 123-129.
- [2] 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: 985-990.
- [3] WANG Jin, CHEN Ming-ming, WANG Cheng-yang, et al. Amphiphilic carbonaceous material modified graphite as anode material for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2010, 64(21): 2281-2283.
- [4] NAJI A, GHANBAJA J, HUMBERT B, et al. Electroreduction of graphite in LiClO₄-ethylene carbonate electrolyte characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy [J]. Journal of Power Sources, 1996, 63: 33-39.
- [5] DAHN J R, ZHENG Tao, LIU Ying-hu, et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials[J]. Science, 1995, 270: 590-593.