

研究开发

孔道可调控的锂离子电池无定形碳负极材料

潘广宏, 梁文斌, 唐堃, 康利斌, LEMMON PATRICK JOHN
(北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209)

摘要: 为满足储能市场对高功率电池的需求, 开发兼具高容量和高功率性能的锂离子电池负极材料成为必然趋势。本文通过改变煤基沥青在碳化过程中的空速, 考察其对无定形碳材料结构的影响, 提高煤基沥青无定形碳材料的电化学性能。应用 X 射线粉末衍射 (XRD)、拉曼 (Raman)、N₂ 吸附-脱附和扫描电镜对所制备的无定形碳材料进行结构表征。通过比容量、库仑效率、倍率、循环性能评判材料的电化学性能。结果表明: 可以通过改变气体空速来调控无定形碳材料的孔道和碳层无定形度, 实现同步提升容量和倍率性能的效果。当气体空速 ≥ 0.5 m/min 时, 充电容量可达近 260 mA·h/g, 2C 充电容量可达约 137 mA·h/g。

关键词: 无定形碳; 空速; 孔道; 无定形度; 比容量; 倍率

doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2018.0132

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2019) 02-292-05

Amorphous carbon anode with controllable pores for rechargeable lithium-ion battery

PAN Guanghong, LIANG Wenbin, TANG Kun, KANG Libin, LEMMON PATRICK JOHN
(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to satisfy the requirement of distributed energy storage system for high power applications, developing new power anode with high capacity for lithium-ion batteries is necessary. In this paper, a novel anode with controllable pores for rechargeable lithium-ion battery was developed. The structures of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman, N₂ adsorption-desorption and scanning electron microscopy (SEM) methods. The capacity, coulombic efficiency and rate capability were investigated. It has been found that the pores can be controlled by changing the space velocity during carbonization. When the space velocity ≥ 0.5 m·min⁻¹, the amorphous carbon anode achieved a 0.2C capacity of ~ 260 mA·h/g and 2C rate of ~ 137 mA·h/g.

Key words: amorphous carbon; space velocity; pore; amorphous degree; capacity; rate

锂离子电池的负极主要以碳材料为主^[1]。碳负极材料主要有结晶型碳 (如天然石墨和人造石墨) 和无定形碳 (如软碳和硬碳)^[2]。石墨具有规则的层状结构, 理论比容量为 372 mA·h/g。目前仍然是锂电池负极的主要材料^[3]。然而, 在大电流充放电时, 石墨负极的锂离子扩散系数较低^[4], 与电解液的兼容性较差, 倍率性能较差^[5-6]。

目前应用最广泛的高功率负极材料主要有钛酸

锂^[7]和无定形碳。钛酸锂能量密度低、成本高, 限制了其发展^[7-8]。无定形碳材料结构较为杂乱, 锂离子的扩散速率快, 且与电解液兼容性好, 具有较高的倍率性能^[9-10]。无定形碳的容量主要由两部分构成, 第一部分为电压平台曲线的斜坡部分, 容量约为 150~250 mA·h/g, 另一部分为电压平台曲线的平台部分, 这个平台表现的容量为 100~400 mA·h/g, 在大功率充放电的时候, 起作用的只是第一部分, 无定形碳的这部分容量偏低^[1,11-12]。

为了满足储能市场对高功率电池的高容量需求, 本课题组通过改变碳化过程的气体空速^[13-14], 优化了制备工艺, 调控了无定形碳的孔道和无定形

收稿日期: 2018-07-27; 修改稿日期: 2018-12-21。

基金项目: 神华集团项目 (ST930015SH04) 资助。

第一作者及联系人: 潘广宏 (1984—), 女, 硕士, 从事储能材料研发,
E-mail: panguanghong@nicenergy.com。

度,从而提升了该材料的电化学性能,为开发新型高功率负极材料奠定一定研究基础。

1 实验部分

1.1 无定形碳材料的制备

具体合成步骤如下:将煤基沥青通过粉碎机粉碎,得到 $D50=30\mu\text{m}$ 的粉末,在惰性气氛(不同空速)下升温到 1400°C ,烧制 10h。空速指气体分子在单位时间里平均走过的距离(每分钟多少米)。本文考察了 0.002、0.02、0.2、0.5、1 和 2 m/min 六个空速。

1.2 物性表征

X 射线粉末衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 Advance 型衍射仪(Bruker)辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,X 射线辐射源为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=1.54184\text{\AA}, 1\text{\AA}=0.1\text{nm})$,采集步长为 0.02° ,采集 2θ 范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。Raman 采用 HORIBA LabRAM HR 型拉曼光谱仪,激光波长 532.06nm ,狭缝宽度 100mm ,扫描范围 $700\sim 2100\text{cm}^{-1}$ 。SEM 采用 FEI NanoSEM 450 型扫描电子显微镜。孔体积采用麦克公司 tristar II 3020 型 N_2 吸附-脱附仪测定。

1.3 电化学表征

1.3.1 扣式电池和电极的制作

活性材料/导电炭黑 Super P/黏结剂按质量比为 92:3:5 与溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)混合均匀,调成均匀的负极浆料,再用刮刀技术将该负极浆料均匀地涂布到铜箔上,然后置于 80°C 烘箱下真空干燥 24h,待溶剂挥发干以后,用冲孔机冲成直径为 12mm 的负极片,活性材料的负载量为 5mg,然后将该负极片于 80°C 干燥 24 h,转移到 MBraun 2000 手套箱中(Ar 气氛, H_2O 和 O_2 浓度小于 $0.1\mu\text{L/L}$),组装成扣式电池,参比电极用金属锂片。

1.3.2 电化学测试

采用 CT2001 电池测试仪(蓝电电子股份有限公司)进行充放电性能测试,充放电电压范围为 $0.0\sim 3.0\text{V}$ 之间,分别以 0.2C、1C、2C 和 5C(1C= $250\text{mA}\cdot\text{h/g}$)的速率恒流充、恒流放。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为无定形碳材料随空速变化的 XRD 谱图,从图 1 可以看出,当气体空速 $<0.5\text{m/min}$ 时,随着

空速升高,002 峰逐渐变强,当空速等于 0.5m/min 后,002 峰峰强突然增强,当空速继续增加,002 峰峰强基本不变。图 1 中右上角的局部放大图更明显。说明当空速等于 0.5m/min 时,碳层发生了重排,材料体系变得更有序,无序度在降低,结果列于表 1。从表中可以看出,当空速 $<0.5\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,碳层的无序度约为 30%,当空速 $\geq 0.5\text{m/min}$ 时,碳层的无序度约 23%。002 峰的峰位置没有偏移,所以增加空速碳层发生重排时,碳层变得更加有序,但层间距不变。

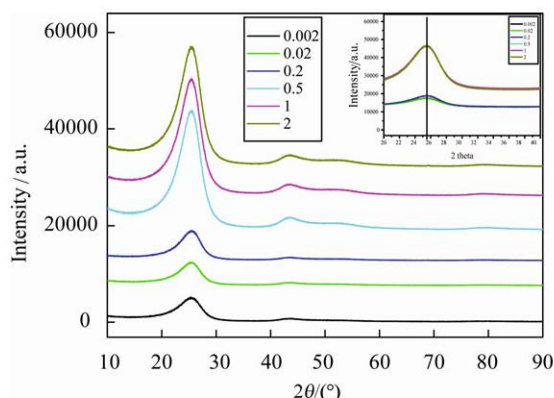


图 1 不同空速下的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of different space velocity

表 1 不同空速下无定形度

Table 1 Amorphous degree of different space velocity

space velocity/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	amorphous degree/%
0.002	31.4
0.02	30.6
0.2	30
0.5	23.7
1	23.3
2	22.8

2.2 拉曼结果

碳材料的拉曼光谱典型散射峰有两个,一个是 D 峰,在 1350cm^{-1} 附近,一个是 G 峰,在 1580cm^{-1} 附近,分别对应于碳的 sp^3 杂化和 sp^2 杂化,其中 D 峰和 G 峰的最高峰峰强比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值越大,说明其碳的有序度越低,无序度越高。图 2 为无定形碳材料随空速变化的拉曼谱图,通过图 2 计算出的峰强比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 列于表 2,从图 2 和表 2 中可以看出,峰强比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 随着空速升高在降低,当空速 $<0.5\text{m/min}$ 时, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 降低不明显约为 1.08,当空速等于 0.5m/min

时, I_D/I_G 突降为 1.047, 继续升高空速, I_D/I_G 降低不明显为 1.04。说明当空速等于 0.5 m/min 时, 碳层发生了重排, 材料体系变得更有序, 无序度在降低。原因可能是随着空速增加, 体相中的小分子逐渐被带走, 空速等于 0.5 m/min 时, 大多数小分子被带走, 碳层发生重排, 继续升高空速, 碳层变化不大, 与 XRD 结果一致。

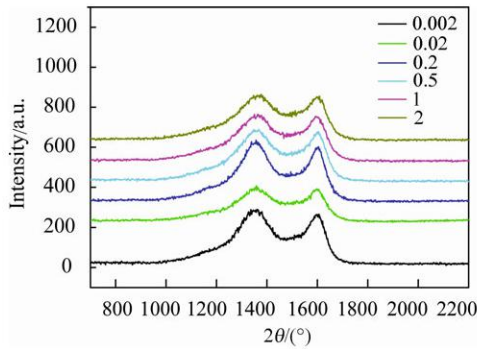


图 2 不同空速下的 Raman 谱图

Fig.2 Raman patterns of different space velocity

表 2 不同空速下 I_D/I_G 值

Table 2 I_D/I_G value of different space velocity

space velocity / m·min ⁻¹	I_D/I_G
0.002	1.087
0.02	1.084
0.2	1.082
0.5	1.047
1	1.041
2	1.038

2.3 N₂ 吸附-脱附结果

图 3 为无定形碳材料随空速的变化的孔体积分

布谱图, 从图 3 可以看出, 当气体空速 < 0.5 m·min⁻¹ 时, 随着空速的升高, 不同孔径的孔体积不同程度的增加, 当空速 ≥ 0.5 m/min 后, 随着空速的增加, 孔体积增加缓慢。结合 XRD 和 Raman 结果可以推测当空速较低时, 体相中的小分子会逐渐被带走, 带走的时候留下孔道, 碳层骨架结构变化不大; 当空速 ≈ 0.5 m/min 时, 大部分小分子被带走, 留下孔道的同时碳层发生重排, 碳骨架变得更有序; 当空速 > 0.5 m·min⁻¹ 后, 可以被带走的小分子都基本已经被带走, 孔道和碳骨架变化均不大了。

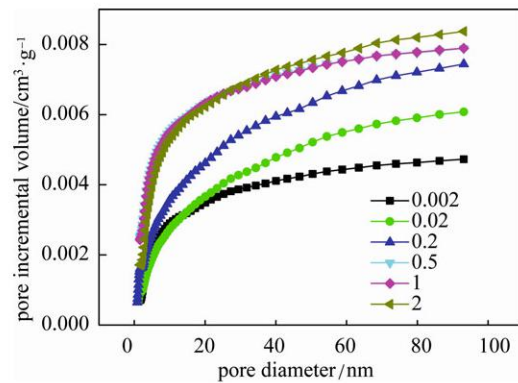
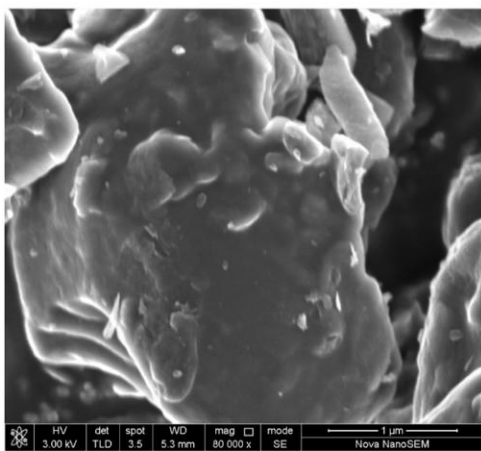


图 3 不同空速下的孔体积

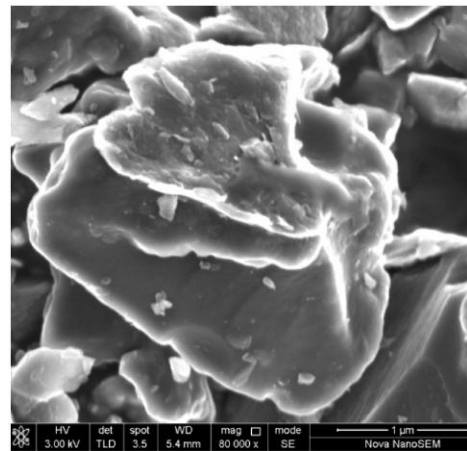
Fig.3 Pore volume of different space velocity

2.4 SEM 结果

图 4 为不同空速下的 SEM 照片。从图中可见, 所有样品形貌类似, 均成颗粒状, 从图 4(a)~(f) 的变化可以看出, 当气体随着空速的升高, 颗粒的表面变得更柔和, 表面褶皱变多, 颗粒外表面增加, 推测这是在小分子被带走时留下的新表面, 同时留下孔道。



(a) 0.002 m/min



(b) 0.02 m/min

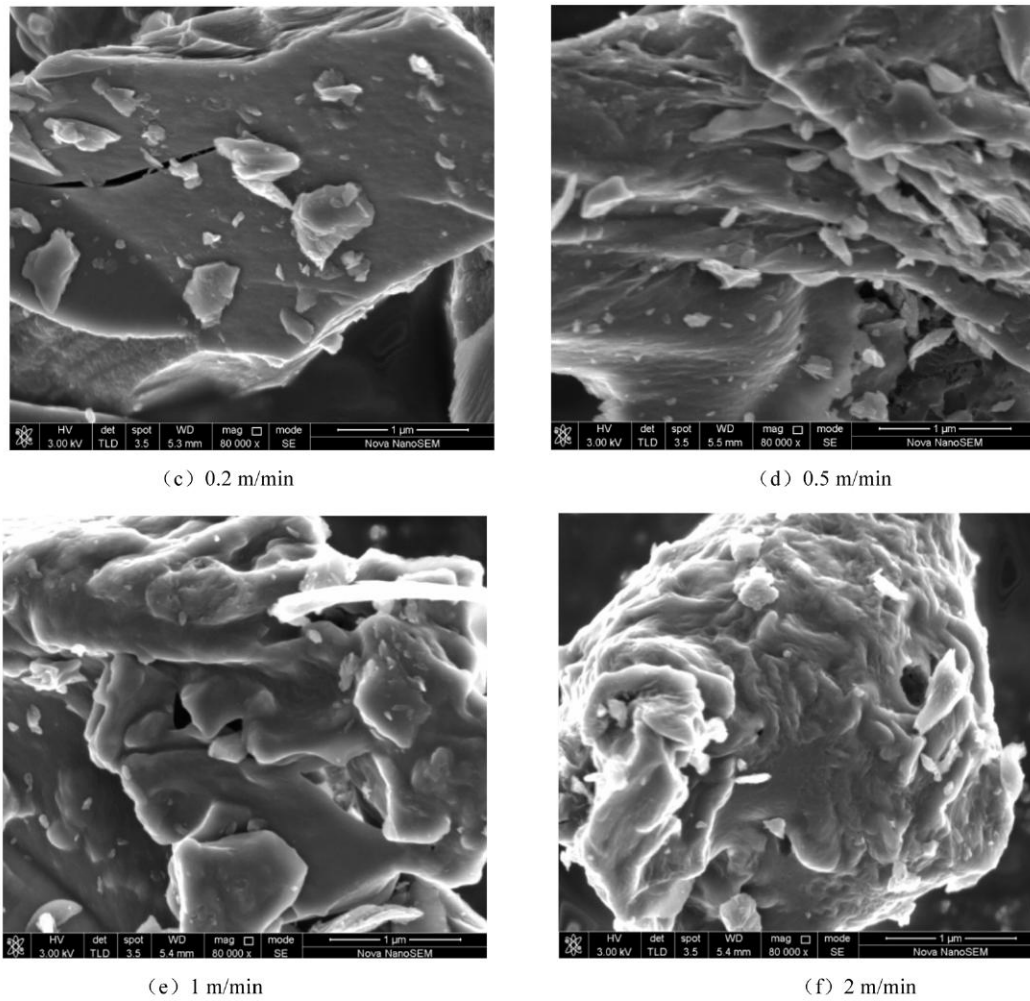


图 4 不同空速下的 SEM 照片

Fig.4 SEM of different space velocity

2.5 电化学表征与结果

2.5.1 容量和库仑效率

图 5 为不同空速下的无定形碳的充电比容量和首次库仑效率，从图 5 可以看出，当空速 <0.5 m/min

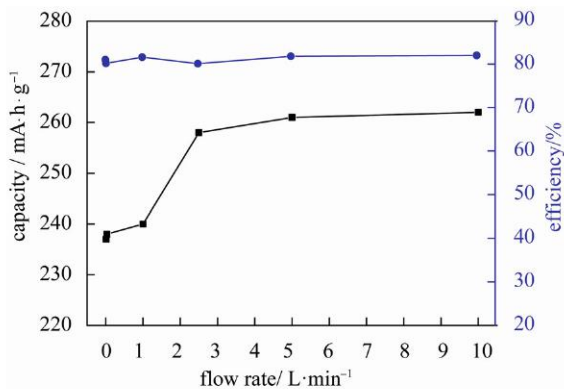


图 5 不同空速下的容量和库仑效率

Fig.5 Capacity and coulombic efficiency of different space velocity

时，充电容量在 $240 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，当空速 = 0.5 m/min 时，充电容量升高到 $260 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，提高了约 8%。再进一步提高空速，充电容量维持在 $260 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。库仑效率基本不变为 82%。

2.5.2 倍率性能

图 6 为不同空速下的无定形碳的倍率性能，从图 6 可以看出，在不同倍率（包括 0.2C、1C、2C 和 5C）下，当空速等于 0.5 m/min 时，充电容量均提高一个台阶，以 2C 倍率为例，当空速 $<0.5 \text{ m/min}$ 时，充电容量约 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，当空速 = 0.5 m/min 时，充电容量升高到约 $137 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，再进一步提高空速，充电容量变化不大。

2.5.3 循环性能

图 7 为空速为 1 m/min 下的无定形碳的性能，从图 7 可以看出，扣式电池 0.2C 循环 100 周后充电容量保持率在 $>97\%$ ，证明该材料的循环寿命良好。

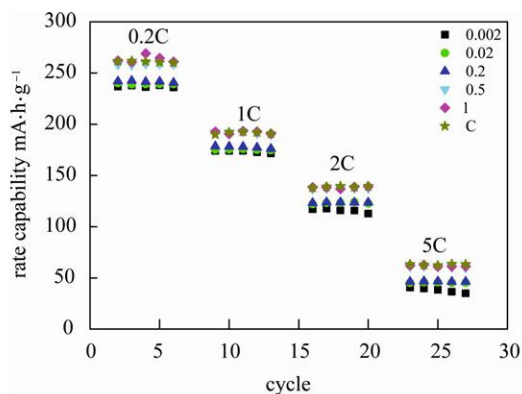


图6 不同空速下的倍率性能

Fig.6 Rate capability of different space velocity

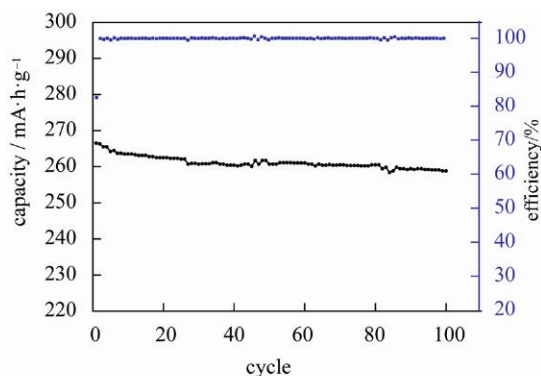


图7 空速为1 m/min下的循环性能

Fig.7 Life at space velocity of 1 m/min

3 结论

可以通过改变碳化过程的空速来调控煤沥青基无定形碳孔道结构和碳层的无定形度,从而提高煤沥青基无定形碳的电化学性能。

当气体空速 < 0.5 m/min时,随着空速的升高,体相中的小分子逐渐被带走,形成孔道。当空速 ≈ 0.5 m/min时,大部分小分子被带走,留下孔道的同时碳层发生重排,碳骨架变得更有序。当空速 > 0.5 m/min时,可以被带走的小分子都基本已经被带走,孔体积增加很缓慢,碳骨架变化不大。XRD、Raman、 N_2 吸附-脱附和SEM结果均印证了这一观点。

煤沥青基无定形碳的电化学性能与其孔道结构和碳层的无序度有直接关系。通过改变空速可以将充电容量由 240 mA·h/g提高到 260 mA·h/g,同时倍率从 120 mA·h/g提高到 137 mA·h/g。 $0.2C$ 循环100周后充电容量保持率在 $>97\%$,循环寿命良好。本文的研究结果对开发低成本、高功率和高容量的锂离子电池负极材料具有有益的参考价值。

参考文献

- [1] 罗飞, 孙洋, 褚赓, 等. 锂离子电池基础科学问题(Ⅷ)——负极材料[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(2): 146-163.
LUO F, SUN Y, CHU G, et al. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (Ⅷ)——Anode electrode materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(2): 146-163.
- [2] KUMAR T P, KUMARI T S D, STEPHAN A M. Carbonaceous anode materials for lithium-ion batteries-The road ahead[J]. Journal of the Indian Institute of Science, 2009, 89(4): 393-424.
- [3] Franklin R E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons[J]. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1951, 209(1097): 196-218.
- [4] 唐致远, 薛建军, 刘春燕, 等. 锂离子在石墨负极材料中扩散系数的测定[J]. 物理化学学报, 2001, 17(5): 385-388.
TANG Z Y, XUE J J, LIU C Y, et al. Determination of the lithium ion diffusion coefficient in graphite anode material[J]. Aca Phys. -Chim. Sin, 2001, 17(5): 385-388.
- [5] DAHN J R, ZHENG T, LIU Y H, et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials[J]. Science, 1995, 270(5236): 590-593.
- [6] ABE T, TAKEDA K, FUKUTSUKA T, et al. Synthesis of highly graphitized carbonaceous thin films by plasma assisted chemical vapor deposition and their electrochemical properties in propylene carbonate solution[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(4): 310-313.
- [7] JIN H, PAN G H, XUN J S, et al. Novel lithium titanate for high power applications[J]. ECS Transactions, 2014, 58(48): 63-69.
- [8] 唐堃, 金虹, 潘广宏, 等. 钛酸锂电池技术及其产业发展现状[J]. 新材料产业, 2015(9): 12-17.
TANG K, JIN H, PAN G H, et al. Lithium titanate battery technology and its industry development present situation[J]. Advanced Materials Industry, 2015(9): 12-17.
- [9] NITIN A KASKHEDIKAR, JOACHIM M. Lithium storage in carbon nanostructures[J]. Advanced Materials, 2009, 21: 2664-2650.
- [10] JUNG-SIK K. Charge/discharge characteristics of the coal-tar pitch carbon as negative electrode in Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98: 70-72.
- [11] PIOTROWSKA A, KIERZEK K, RUTKOWSKI P, et al. Properties and lithium insertion behavior of hard carbons produced by pyrolysis of various polymers at 1000 °C[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102: 1-6.
- [12] 潘广宏, 赵永彬, 张开周, 等. 高功率锂离子电池软/硬复合碳负极材料[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(1): 61-67.
PAN G H, ZHAO Y B, ZHANG K Z, et al. High power soft/hard carbon composite anode for rechargeable lithium-ion battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(1): 61-67.
- [13] XING W, XUE J S, DAHN J R. Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries[J]. Journal of Electrochemical Society, 1996, 143(10): 3046-3052.
- [14] 清水和彦, 前田真理子, 森西秀次, 等. 大电流输入-输出非水电解质二次电池用负极材料、其制造方法和使用该负极材料的电池: 日本, 200580012109.6. [P]. 2005-03-29.