

热处理温度对石墨复合负极材料电化学性能的影响

郑安华^{1,2} 杨学林^{*2} 夏冬冬² 吴璇² 温兆银³

(¹ 三峡大学机械与动力学院, 宜昌 443002)

(² 三峡大学材料与化工学院, 新能源微电网湖北省协同创新中心, 宜昌 443002)

(³ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 以球形天然石墨为原料, 柠檬酸为碳源, 通过喷雾造粒及高温热处理得到了高容量石墨复合(G/C)负极材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对样品物相和微观形貌进行表征, 并通过恒流充放电及循环伏安(CV)研究了不同热处理温度对 G/C 材料电化学性能的影响。2 900 °C 制得样品既具有石墨负极电压曲线特性, 又可释放出远高于商品化石墨负极的比容量: 首次循环活化后充电比容量为 423 mAh·g⁻¹, 100 次循环后仍高达 416 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 98%。

关键词: 柠檬酸; G/C; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: O613.71; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1159-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.158

Effect of Heat Treatment Temperature on Electrochemical Performance of Graphite Composite Anode for Lithium Ion Battery

ZHENG An-Hua^{1,2} YANG Xue-Lin^{*2} XIA Dong-Dong² WU Xuan² WEN Zhao-Yin³

(¹College of Mechanical and Power Engineering, Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China)

(²College of Materials and Chemical Engineering, Three Gorges University, Collaborative Innovation Center for Microgrid of New Energy, Hubei Province, Yichang, Hubei 443002, China)

(³Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The graphite composite (G/C) anode was prepared by spray drying and high temperature sintering using natural spherical graphite as raw material and citric acid as carbon source. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) were used to characterize crystal structure and morphology of samples. Galvanostatic charge-discharge tests and cyclic voltammetry (CV) were utilized to study the effect of heat treatment temperature on electrochemical performance of G/C anode. With typical voltage feature of graphite anode, G/C-2900 sample shows higher capacity than commercial graphite anode. The charge capacity of the G/C-2900 after the first activation is 423 mAh·g⁻¹, and the 100th charge capacity is 416 mAh·g⁻¹ with capacity retention rate of 98%.

Key words: citric acid; G/C; lithium-ion battery; anode materials

收稿日期: 2015-03-10。收修改稿日期: 2015-04-15。

国家自然科学基金(No.51272128)和湖北省自然科学基金(No.2014CFB667)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn

自从 1938 年 Rudorff 等^[1]提出用石墨作为锂离子二次电池负极嵌锂材料以来,石墨因其低廉的价格、低的电压平台、高的可逆比容量和良好的结构稳定性等优势^[2]引发了广大学者的兴趣,石墨及改性石墨是目前应用最为广泛的商业化锂离子电池负极材料,但是该类材料也存在着循环性能差^[3]、与电解液相容性差^[4]、倍率性能不好^[5]等缺点。

近年来,针对其缺点采用了一些常用的改性方法如轻微氧化^[6-10]、微膨化^[11-14]、表面包覆^[15-24]等。其中,轻微氧化可通过在石墨表面形成致密的氧化膜,减少表面活性位点,增强石墨的结构稳定性;微膨化可通过增加层间距和形成多孔结构,提高其循环稳定性和可逆比容量;碳包覆不仅可以提高石墨电极的首次效率,同时可以提升其循环稳定性,也可以在一定程度上提高电极的可逆比容量。同时碳包覆是目前最经济、最有效的方法之一。目前常用的碳包覆方法有:气相热分解、化学气相沉积、聚合物热解、有机物热解等。Masaki Yoshio 等^[15]以甲苯为碳源使用气相热分解法进行碳包覆,Yoshimi Ohzawa 等^[18]则报道了以甲烷为碳源使用化学气相沉积的包覆方法,但是这两种方法的成本较高,不便于工业化生产。Heon-Young Lee 等^[21]采用两次包覆的方法:将石墨与聚氯乙烯混合物在一定条件下热处理得到前驱体,再将前驱体与聚氯乙烯混合并在相同条件下热处理得到核壳结构的 G/C 复合负极材料。Songhun Yoon 等^[24]采用石墨微粉和四氢呋喃与丙酮(1:1, V/V)混合液混合,搅拌并热蒸发溶剂,得到包覆石墨。

本工作以球形天然石墨为原料,柠檬酸为碳源,通过喷雾干燥技术以及不同的热处理温度制备石墨复合(G/C)负极材料。通过 XRD、SEM、TEM、Raman、恒电流充放电、CV 等对其物相、形貌和电化学性能进行了分析,并研究了不同的热处理温度对 G/C 负极材料电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 G/C 负极材料的制备

按照化学计量比 9:1 准确称量球形天然石墨(G,宜昌)和柠檬酸(CA,国药集团化学试剂有限公司,分析纯),以去离子水为介质、异丙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)为消泡剂,将其置于混浆机中搅拌均匀。再将浆料在喷雾干燥机中进行雾化、干燥得到粉体物料,然后取适量的物料在氮气气氛下 200 °C 保温 2 h 后,分别在 900、1 200、1 500 和

2 900 °C 下烧结 3 h,研磨、过筛得到碳包覆天然石墨(标记为 G/C, G 为天然石墨, C 为碳包覆层)负极材料,按热处理温度分别标记为 G/C-900、G/C-1200、G/C-1500 和 G/C-2900。

1.2 材料的物相及形貌表征

采用 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, 日本)分析样品的物相,测试采用铜靶, $K\alpha(\lambda=0.154\ 18\ \text{nm})$ 为辐射源(石墨单色器滤波), SC 检测器(计数强度为 $7.0\times 10^6\ \text{counts}\cdot\text{s}^{-1}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,步长 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用场发射扫描电子显微镜(FSEM, JSM-7500F, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 日本)观察材料的微观形貌和结构。采用激光共焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800, 法国)分析合成材料中热解碳的结构,激发光波长为 532 nm,分辨率为 $1\ \text{cm}^{-1}$,曝光时间为 30 s,到达样品表面的功率为 5 mW。

1.3 材料电极的制备及电化学性能测试

以所制备材料(G/C)为活性物质,加入溶有聚偏氟乙烯(PVDF, KYNAR-HSV900, 法国)的 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 国药集团化学试剂有限公司,分析纯)溶液($0.02\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),活性物质和 PVDF 质量比为 9:1。将混合均匀的浆料涂覆在铜箔上,红外灯烘干后冲成直径为 14 mm 的电极片,压片(6 MPa)、真空干燥(120 °C, 12 h)后迅速转移至充满氩气的手套箱(MIKROUNA, Super 1220/750, $<1\ \text{mL}\cdot\text{m}^{-3}\ \text{H}_2\text{O}$, $<1\ \text{mL}\cdot\text{m}^{-3}\ \text{O}_2$)中。以金属锂片为对电极和参比电极, Celgard 2400(美国)为隔膜,泡沫镍为填充物, $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC}, 1:1, \text{V/V})$ 溶液(LB-301, 国泰华荣)为电解液,组装成 2025 型扣式电池进行测试。

电池充放电性能测试在电池测试系统(LAND CT2001A, 武汉蓝电)上进行,测试条件为恒流充放电(电流 0.15 mA,电压范围 0~1.5 V)。样品的循环伏安均在电化学工作站(CHI614C, 上海辰华)上进行,扫描速率 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描电压范围 0~1.5 V。

2 结果与讨论

图 1 为不同热处理温度下制得 G/C 材料的 X-射线衍射图。由图 1 可知,不同温度热处理的样品均仅出现了石墨晶体的(002)、(100)、(101)和(004)等特征衍射峰,且随着热处理温度升高峰位未发生明显偏移,这说明 G/C 复合材料在制备及不同温度热处理过程中未破坏石墨的晶态结构。(002)和(004)衍射峰的强度随着热处理温度的增加而呈现上升趋势,

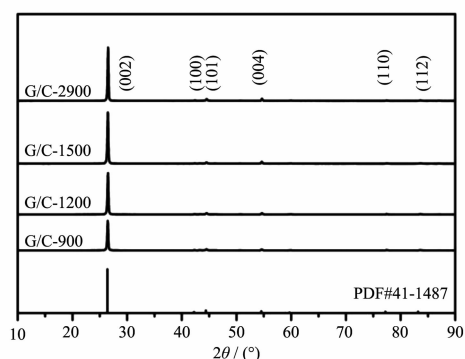


图1 样品 G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 和 G/C-2900 的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 and G/C-2900 samples

这是由于石墨表面的柠檬酸在低温热解时先形成无定形碳,此后随着热处理温度的提高无定形碳发生部分石墨化,从而使得样品衍射峰的强度呈现增加趋势。

为了进一步验证不同热处理温度对包覆层中无定形碳石墨化程度的影响,对样品进行了 Raman 光谱分析(图2所示)。图中在 1350 和 1600 cm^{-1} 附近分别有2个强的宽峰,分别对应于样品中残留的无定形碳(D)和石墨化碳(G)。其中,G峰来源于 sp^2 碳原子键的伸缩振动,是石墨化的特征峰;D峰来源于 sp^3 碳原子键的呼吸振动,与石墨片边缘的晶格对称性破缺、缺陷、晶型的不完整性和无序碳有关^[17,20,25]。D/G 比相对强度的大小与碳材料的石墨化程度有关,D/G 比越低,样品的石墨化程度越高。通过计算可知不同热处理温度样品(G/C-900、G/C-1200、G/C-1500 和 G/C-2900)的 D/G 比分别为: $I_{D/G}=0.432$, $I_{D/G}=0.380$, $I_{D/G}=0.280$, $I_{D/G}=0.071$,这表明随着热处理温度升高,样品中石墨化碳相对含量呈增大趋势,而边缘

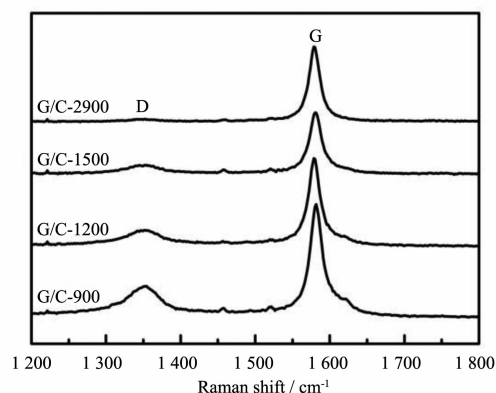


图2 样品 G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 和 G/C-2900 的拉曼图谱

Fig.2 Raman spectra of the G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 and G/C-2900 samples

的缺陷和无序碳减少^[26-29],这与 X-射线衍射分析结果一致。

为进一步验证不同热处理温度对 G/C 复合材料表面碳包覆层结构的影响,对样品进行了比表面积测试。G/C-900 的比表面积为($6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)远大于样品 G/C-1200、G/C-1500 和 G/C-2900 (比表面积依次为 4 、 3 和 $2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。可见,随着热处理温度升高,比表面积不断减少。这表明 G/C 复合材料在热处理时发生了结构重构:柠檬酸热解生成无定形碳时形成的孔洞,在进行高温热处理时部分发生塌陷形成闭孔,使得样品的比表面积有所减小,同时,部分无定形碳随着温度的升高逐渐转变为微晶石墨,与拉曼光谱分析结果一致。

图3为 G/C-2900 样品的 SEM 和 HRTEM 照片。由图3a可知,G/C 复合材料呈土豆状,粒径 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 。由于采用喷雾包覆技术,浆料经雾化、瞬时干燥,使得包覆后的球形石墨未发生团聚和粘连现

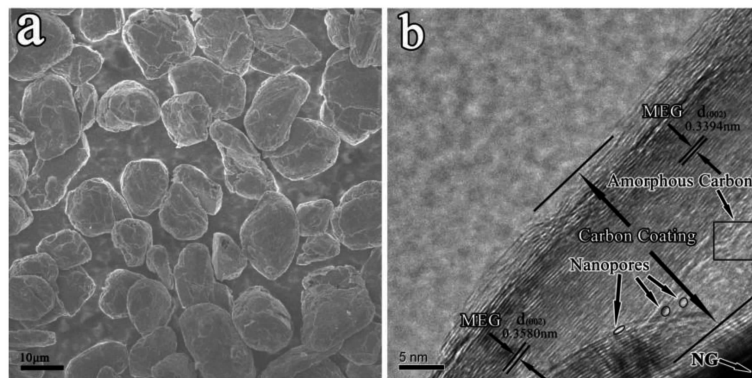


图3 G/C-2900 样品的(a)扫描电镜和(b)高分辨率透射电镜照片

Fig.3 (a) SEM and (b) HRTEM images of the G/C-2900 sample

象,易于过筛,避免了研磨过程中破坏包覆层而使石墨裸露在表面。从图 3b 中可以清晰地看到,天然石墨表面包裹着厚度为 25 nm 左右包覆层,包覆层由“有序化”的微晶石墨和无定形碳构成。最外层有序化微晶石墨(002)晶面间距在 0.339 4~0.358 0 nm 之间,明显大于天然石墨的晶面间距($d_{002}=0.337 6$ nm, PDF 41-1487),次外层为无定形碳,无定形碳中分布有纳米孔洞,纳米孔洞的存在及(002)晶面间距增大有可能为锂离子提供更多储存空间^[13,30]。

图 4 为在不同热处理温度下所得 G/C 复合材料电极的充放电电压曲线,首次放电曲线在 0.7 V 附近均有一个嵌锂平台,其在后续放电过程中消失,对应于电极表面 SEI 膜的形成^[12,31]。除首次充放电曲线外,后续充放电曲线基本重合,表明首次放电形成的 SEI 膜较稳定,并没有因 SEI 膜破裂产生新的不可逆容量。G/C 复合材料电极均在 0.2 V 左右有一个长且平坦的电压平台,这与商品化石墨负极嵌脱锂行为基本一致。随着热处理温度升高,首次循环库伦效率略有上升(G/C-900、G/C-2900 分别为 82%、86%),可逆容量也由 320 mAh·g⁻¹(G/C-900)提高到 420 mAh·g⁻¹(G/C-2900)。库伦效率提高是由于 CA 热

解生成的无定形碳中的微孔,在高温下部分发生坍塌形成闭孔,导致样品比表面积减小,进而使得 SEI 膜形成所需的不可逆锂消耗降低,可逆容量提高则与无定形碳在高温下发生的石墨化转变及形成的纳米孔洞有关。为了排除首次循环中不可逆容量的干扰,表 2 比较了不同复合材料电极第 2 次循环比容量及对应的容量平台率。从中可以看出,充放电容量平台率均随着热处理温度升高而增大,这将有助于保持电池电压稳定及提高电池能量密度。

图 5 为 G/C 复合材料在不同热处理温度下所得样品的充放电循环性能曲线。随着热处理温度的升高,材料的电化学性能得到了明显的提高。100 次循环后,G/C-900、G/C-1200、G/C-1500 和 G/C-2900 样品的充电比容量分别为 289、364、385 和 416 mAh·g⁻¹,对应的容量保持率分别为 81%、91%、94% 和 98%(因 G/C-2900 样品前两次循环为活化过程,容量保持率根据第二次充电容量进行计算)。由图 3b 可知,G/C-2900 包覆层由最外层为“有序化”的微晶石墨和次外层为无定形碳构成。微晶石墨的各向异性不仅对石墨充放电过程中的体积效应有所缓解,而且还能提供额外的储锂位点;无定形碳的存在

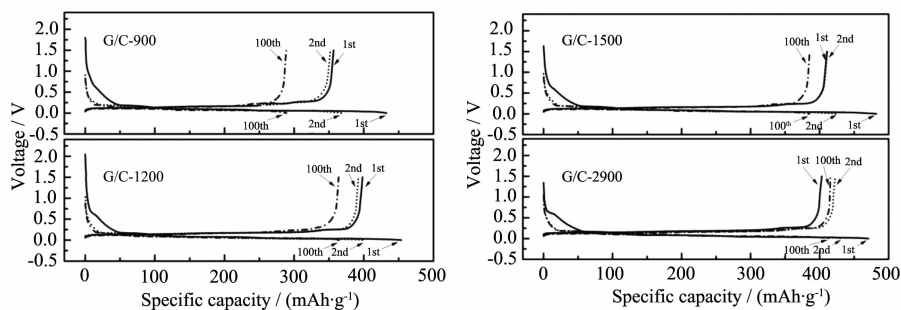


图 4 G/C-900、G/C-1200、G/C-1500 和 G/C-2900 样品的充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge curves of the G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 and G/C-2900 samples.

表 2 G/C-900、G/C-1200、G/C-1500 和 G/C-2900 样品的第二次循环比容量及平台率

Table 2 Charge/discharge capacity and platform rate of the 2nd cycle for G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 and G/C-2900 samples

Samples	Discharge capacity / (mAh·g ⁻¹)	Discharge platform rate / %	Charge capacity / (mAh·g ⁻¹)	Charge platform rate / %
G/C-900	368.1	82.15	351.8	93.95
G/C-1200	400.1	85.92	392.4	94.80
G/C-1500	425.9	88.66	411.2	94.89
G/C-2900	432.9	90.85	422.6	95.10

*Discharge platform rate=Discharge specific capacity (at 0.2 V)/All discharge specific capacity;

Charge platform rate=Charge specific capacity (at 0.25 V)/All charge specific capacity

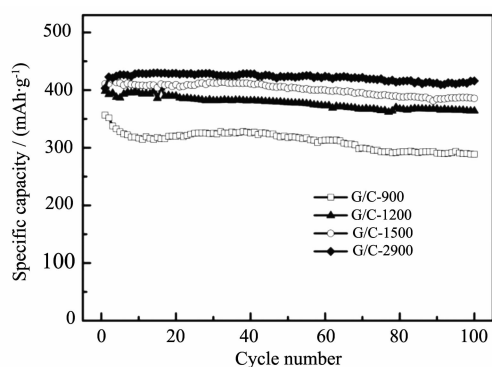


图5 G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 和 G/C-2900 样品的循环性能曲线

Fig.5 Cycling performances of the G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 and G/C-2900 samples

不仅可以改善材料的循环稳定性,分布于无定形碳中的纳米孔洞也可为锂离子嵌入提供额外的空间^[30],最终使得 G/C 复合材料的可逆容量远高于石墨负极理论可逆容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

为了研究材料的倍率循环性能,对 G/C-2900 样品进行了不同电流密度下的循环测试 (如图 6 所示)。由图可知,随着电流密度增大,材料的可逆容量逐渐降低。当电流密度为 0.15、0.3、0.75、1.5 和 3 mA 时,材料的可逆比容量分别为 410、405、340、200 和 75 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在相同电流密度下循环时,材料能够保持较好的循环稳定性;而当电流密度再次恢复到

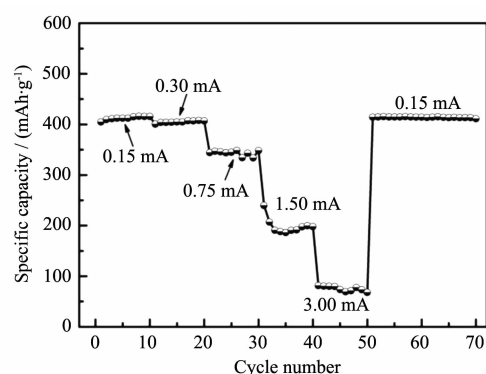


图6 不同电流密度下 G/C-2900 样品的倍率性能

Fig.6 Rate capability of G/C-2900 sample at different current density

0.15 mA 时,材料的可逆容量仍能维持在 $410 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,说明 G/C-2900 具有较好的倍率性能及容量恢复能力。

图 7 为在不同热处理温度下所得 G/C 复合材料的循环伏安曲线。由图可知首次循环嵌锂过程中,在 0.7 V 附近都有一个较小的还原峰,后续扫描过程中消失,其对应于 SEI 膜形成和活性物质颗粒表面层的副反应,这是首次循环不可逆容量的主要来源。0.21、0.16、0.12 和 0.09 V 处的还原峰分别对应于由原相(即石墨)到第四相(LiC_{44-55})、第四相(LiC_{44-55})到第三相(LiC_{25-30})、第三相 $\text{L}(\text{LiC}_{25-30})$ 到第二相(LiC_{12})以及第二相(LiC_{12})到第一相(LiC_6)的可逆转变^[32-34]。由

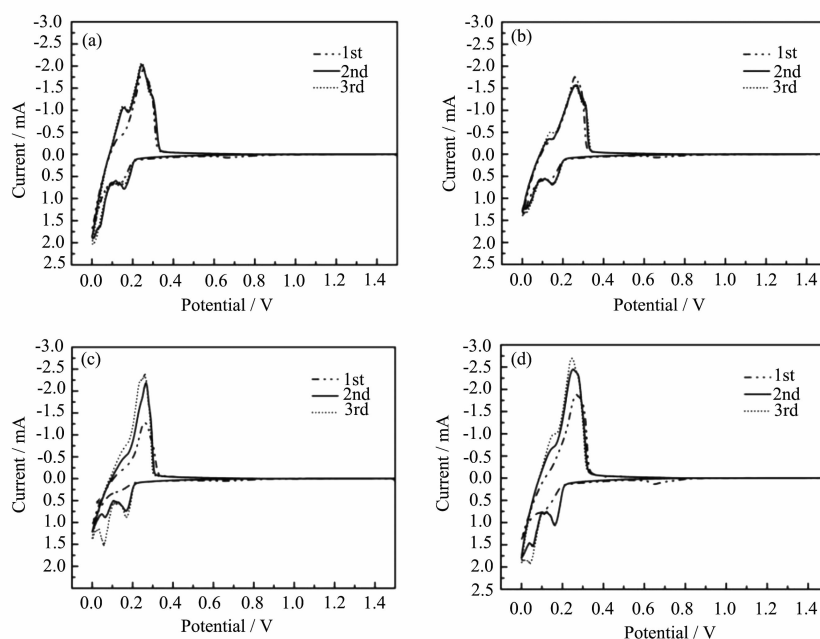


图7 G/C-900, G/C-1200, G/C-1500 和 G/C-2900 样品的循环伏安曲线

Fig.7 CV curves of (a) G/C-900, (b) G/C-1200, (c) G/C-1500 and (d) G/C-2900 samples

图 6c 和 6d 可知, 样品 G/C-1500 和 G/C-2900 在 LiC_{12} 向 LiC_6 转变时 (0.04 V 附近) 增加了一个还原峰, 这与包覆层中纳米孔洞的存在及 (002) 晶面间距增大有关^[13]。G/C-2900 样品电化学性能优于 G/C-900、G/C-1200 和 G/C-1500, 说明提高温度使包覆层中的微晶石墨趋于“有序化”, 但其层间距明显大于天然石墨 (002) 晶面间距 ($d_{002}=0.337\ 6\ \text{nm}$), 晶面间距增大及复合材料颗粒次外层无定形碳中存在大量的纳米孔洞均有利于提高材料的储锂容量。

3 结 论

以球形天然石墨和柠檬酸为原料, 通过喷雾造粒以及高温热处理制备 G/C 复合负极材料。200 °C 预烧时, 柠檬酸热解为无定形碳包裹球形石墨形成核壳结构; 随着热处理温度的升高, 该无定形碳包覆层逐步向微晶石墨转变, 并在最终热处理温度为 2 900 °C 时, 包覆层最外层转变为“有序化”微晶石墨, 次外层仍为无定形碳。微晶石墨和无定形碳中的纳米孔洞均可作为锂离子的嵌入提供了额外的空间, 使得样品的容量大幅提高。微晶石墨的有序化有利于充放电过程中锂离子传输, 无定形碳的存在能缓解充放电过程中的体积效应, 故其循环性能也有所提高。G/C-2900 复合材料以 0.15 mA 恒流充放电 (电压范围 0~1.5 V), 首次效率为 86%, 可逆比容量高达 420 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 次后容量保持率为 98%。

参考文献:

- [1] Rüdorff W, Hofmann U. *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1938**, **238**(1):1-50
- [2] van Schalkwijk W A, Scrosati B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2002**:85-103
- [3] Fujimoto H. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:5019-5024
- [4] Kida Y, Yanagida K, Funahashi A, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **94**(1):74-77
- [5] Wang H, Abe T, Maruyama S, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**:2857-2860
- [6] Peled E, Menachem C, Bar-Tow D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(1):L4-L7
- [7] Wu Y P, Jiang C, Wan C, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **111**(2):329-334
- [8] Wu Y P, Jiang C, Wan C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2000**, **2**(4):272-275
- [9] Wu Y P, Holze R. *J. Solid State Electrochem.*, **2003**, **8**(1):73-78
- [10] Shim J, Striebel K A. *J. Power Sources*, **2007**, **164**(2):862-867
- [11] Bhattacharya A, Hazra A, Chatterjee S, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **136**(2):208-210
- [12] Yang S, Song H, Chen X. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**(1):137-142
- [13] Zou L, Kang F, Zheng Y P, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**(15):3930-3934
- [14] Lin Y, Huang Z H, Yu X, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**, **116**:170-174
- [15] Yoshio M, Wang H, Fukuda K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(4):1245-1250
- [16] Wang H, Yoshio M. *J. Power Sources*, **2001**, **93**(1):123-129
- [17] Wang H, Yoshio M, Abe T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(4):A499-A503
- [18] Ohzawa Y, Yamanaka Y, Naga K, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **146**(1):125-128
- [19] Zhang H L, Liu S H, Li F, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(11):2212-2218
- [20] Natarajan C, Fujimoto H, Tokumitsu K, et al. *Carbon*, **2001**, **39**(9):1409-1413
- [21] Lee H Y, Baek J K, Jang S W, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **101**(2):206-212
- [22] Tsumura T, Katanosaka A, Souma I, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**(1):209-212
- [23] Nozaki H, Nagaoka K, Hoshi K, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **194**(1):486-493
- [24] Yoon S, Kim H, Oh S M. *J. Power Sources*, **2001**, **94**(1):68-73
- [25] Lee J, Park M S, Park Y S, et al. *ChemElectroChem*, **2014**, **1**(10):1672-1678
- [26] Lian P, Zhu X, Liang S, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(12):3909-3914
- [27] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(1):36-41
- [28] Ferrari A C, Robertson J. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**(20):14095-14107
- [29] Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**(11):1276-1290
- [30] Zou L, Kang F Y, Li X L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69**(5):1265-1271
- [31] Yao J, Wang G X, Ahn J, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **114**(2):292-297
- [32] Mabuchi A, Fujimoto H, Tokumitsu K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(9):3049-3051
- [33] Zhou H, Zhu S, Hibino M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(24):2107-2111
- [34] Dahn J R. *Phys. Rev. B*, **1991**, **44**(17):9170