

空心碳半球锂离子电池负极的高倍率性能研究

张光辉, 闫早学, 邹红丽, 沈培康*

(中山大学 广东省低碳化学和过程节能重点实验室, 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 以聚苯乙烯球为模板, 通过水热法包裹硬碳层, 又用微波法迅速引发聚苯乙烯核裂解的两步反应, 制备了高比表面的空心碳半球. 采用扫描电镜和透射电镜观察材料形貌, 并测试该负极的电化学性能. 在高倍率充放电条件下, 与石墨、中间相碳微球电极相比, 空心碳半球显现出了更高的容量和优异的寿命.

关键词: 空心碳半球; 负极材料; 高倍率充放电; 电极寿命

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

石墨常被用作锂离子电池负极材料, 其理论容量为 372 mAh/g ^[1]. 石墨是完整的层状结构, 在锂离子嵌脱过程中难免伴随电解质有机溶剂共嵌于其层间. 由于有机溶剂的还原, 在大电流下产生气体膨胀, 致使石墨片层剥落, 尤其在含 PC 电解液中, 造成 SEI 膜的不断破坏和重生, 使循环稳定性下降^[2-3]. 另外高倍率充放电时, 锂离子在石墨中的低传输速率也减缓了共嵌脱入速率^[4]. 因而石墨材料难以应用在高倍率充放的动力锂离子二次电池. 而近年来, 具有潜力的动力锂离子电池负极材料又倍受关注.

石墨表面包覆处理可以获得电性能良好的碳复合材料, 一般采用热解碳^[5-6]. 所形成的硬碳通常由某些高分子材料在低温下裂解而获得, 前驱体有酚醛树脂、含氧异原子的呋喃等^[7-8]. 硬碳的结晶度(石墨化)较低, 比容量和库仑效率也低, 但与电解液有较好的相容性, 况且其中的碳原子片层互相“钉扎”^[9], 作为包覆材料可以有效提高复合材料的整体结构稳定性和循环寿命^[10].

本文采用聚苯乙烯球(PS 球)作模板, 由水热法低温热解获得硬碳包裹的壳核结构的纳米材料, 然后经交替微波法^[11]快速引发聚苯乙烯核的高温裂解, 形成石墨化程度相对较高的内层, 制得了高比表面、形状均匀的空心碳半球. 以其作为锂离子电池负极, 并研究该电极高倍率充放电性能.

1 实验

空心碳半球合成: 在内衬聚四氟乙烯胆的高压反应釜(容积 50 mL)内盛入 1: 2 (by mass) 的聚苯乙烯球与葡萄糖, 适量的去离子水, 搅匀, 置于烘箱 180 °C 保温 12 h. 冷却, 将浆料用水和乙醇抽滤洗涤, 干燥, 微波炉中交替加热 3 min, 得到空心碳半球.

改性石墨(顺德精进能源公司), 中间相碳微球(台湾中钢公司).

电极制备: 将活性材料空心碳半球、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按 80: 10: 10 (by mass) 的比例混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅匀, 将混合液均匀地涂覆在铜箔上, 然后真空干燥至半干, 用压机压片, 120 °C 真空干燥 12 h.

半电池组装: 以研究电极(上述活性空心碳半球电极)、锂片(直径 16 mm)、隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP 三层微孔复合膜), 在充满氩气的干燥手套箱中组装半电池, 电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 溶液.

物相分析使用 JEM-2010HR 型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, 日本电子株式会社), 加速电压 200 kV. JXA-8800R 扫描电镜(日本电子公司)观察样品颗粒形貌. 二次电池充放电测试(深圳电新威尔)作电池的循环容量测试, 电压范围为 0 ~ 3.0 V. 循环伏安测试与交流阻抗等测试均使用

IM6e-X 电化学工作站(德国 Zahner-Electrik 公司). 两电极体系,参比电极和对电极均为锂片,扫描速率 0.2 mV/s,阻抗测试频率范围 0.1 Hz ~ 500 kHz.

2 结果与讨论

2.1 材料形貌

图 1 给出了空心碳半球的扫描电镜照片. 可以看出,形成的空心碳半球外径约 1 ~ 1.2 μm ,内径 0.5 ~ 0.6 μm ,外壁较粗糙. 这可能是水热反应时附着在聚苯乙烯球表面的葡萄糖发生热解覆盖在球表面硬碳层造成的. 内壁相对光滑,微波反应主要使硬碳包裹的聚苯乙烯球快速裂解形成趋于石墨化的碳化层.

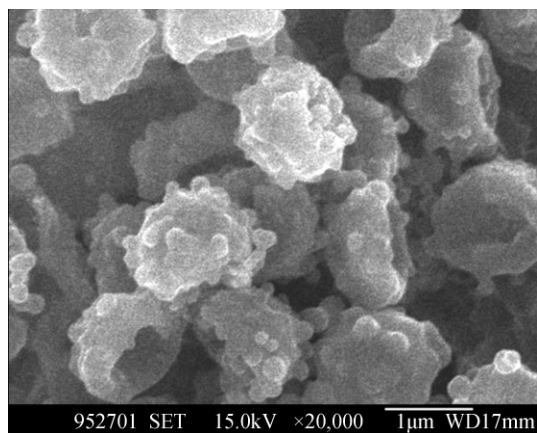


图 1 空心碳半球 SEM 图

Fig. 1 SEM micrograph of carbon hollow hemispheres

空心碳半球粒径分布均匀化,有利于提高电极倍率性能. 若材料粒径分布不均,在大电流密度充放电下,容易造成小颗粒的过充现象,导致材料结构破坏,容量迅速衰减. 锂离子嵌入碳过程主要受固相扩散阻抗的影响^[12],尤其对高倍率充放电. 锂离子在固相中的传输速率制约着锂离子嵌脱过程. 颗粒度越小,相应比表面越大,嵌入锂离子就越多. 所以颗粒粒径分布均匀化能有效改善倍率性能^[13].

图 2 为空心碳半球透射电镜照片. 从照片看出半球内壁存在若干有序化区域,一定程度上表明了微波反应使裂解聚苯乙烯产生的内壁碳化层趋于石墨化,因而形成了外壁硬碳和内壁石墨化程度较高碳化层构成的双层空心半球结构.

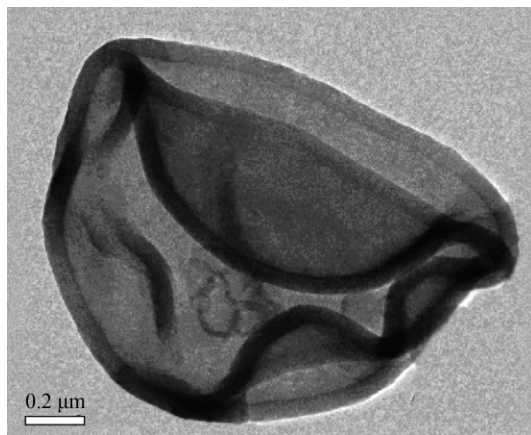


图 2 空心碳半球 TEM 图

Fig. 2 TEM image of carbon hollow hemispheres

2.2 电极电化学性能

1) 空心碳半球电极循环伏安曲线

图 3 是空心碳半球电极的循环伏安曲线. 如图,该电极嵌锂平台起始于 0.5 V 附近,略高于石墨电极,这有利于提高倍率放电的安全性,可有效避免电解质在低电压下的分解而导致电池爆炸.

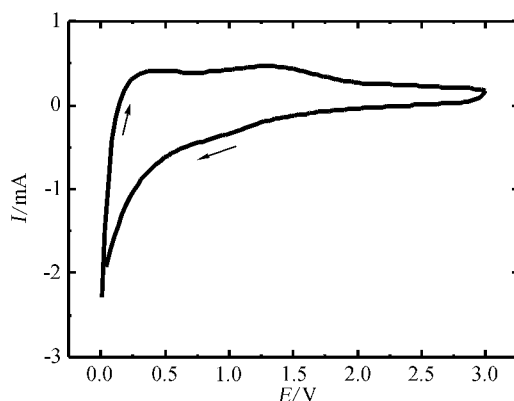


图 3 空心碳半球材料的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of HCHs sample electrolyte: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$, scan rate: 0.2 mV/s

2) 空心碳半球电极充放电曲线

图 4 是空心碳半球锂离子电池的充放电曲线. 由图可知,倍率增大,电极放电容量降低,放电平台仍相对稳定. 1C 倍率,电极初始放电容量达 1374 mAh/g; 5C 倍率,电极初始放电容量为 753 mAh/g; 而 10C 倍率,电极初始放电容量为 463 mAh/g; 当倍率增至 30C,电极初始放电容量仍保持 390 mAh/g. 前期循环电极容量逐渐上升,而后

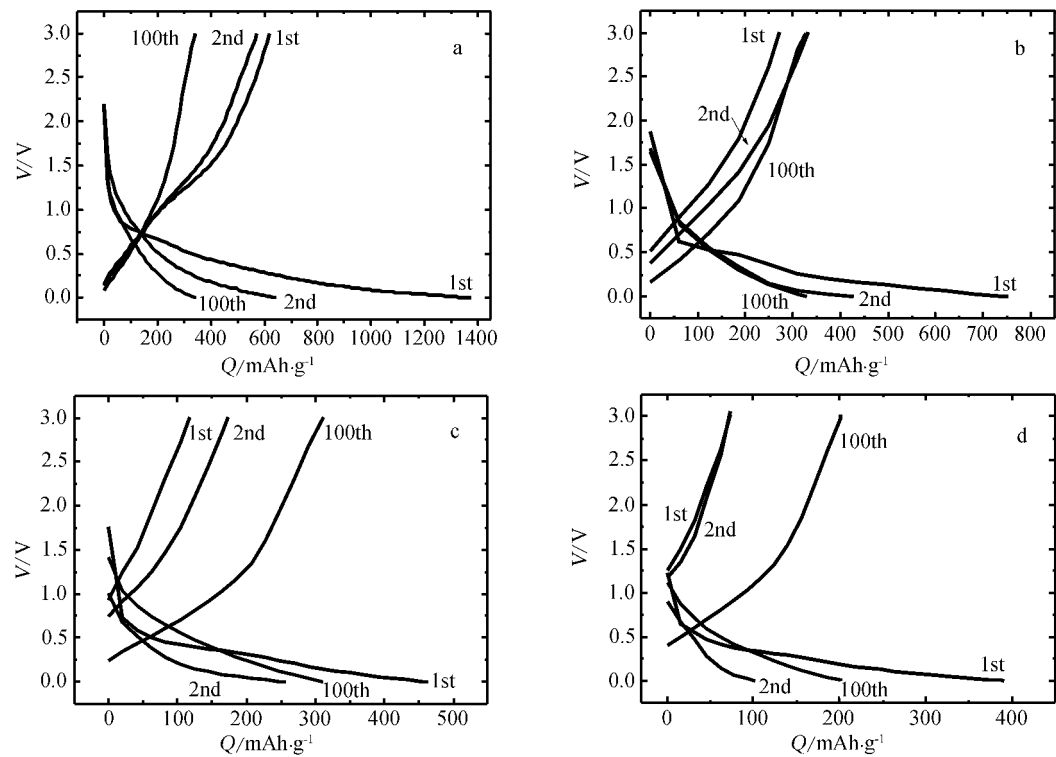


图 4 空心碳半球电极充放电曲线 电解液: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$,倍率: 1C(a) 5C(b) 10C(c) 30C(d)
Fig.4 Voltage profiles of HCHs electrode electrolyte: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$,rate: 1C(a) 5C(b) 10C(c) 30C(d)

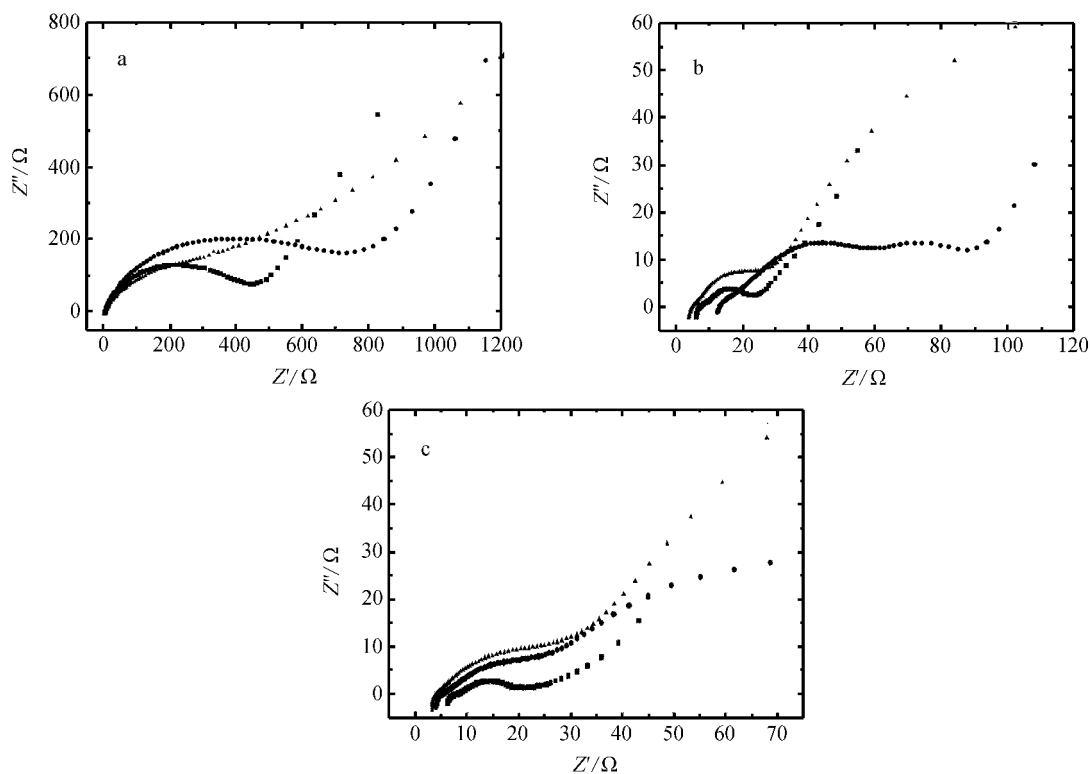


图 5 空心碳半球、石墨和中间相碳微球电极交流阻抗图谱 电解液: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$,未充放电(a) 、5C 倍率 500 次充放电(b) 、10C 倍率 500 次充放电(c) (■空心碳半球; ●石墨; ▲中间相碳微球)
Fig.5 Electrochemical impedance spectra of HCHs graphite and MCMB electrode electrolyte: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$, before cycling test(a) after 500cycles at 5C rate(b) after 500cycles at 10C rate(c) (■HCHs; ●graphite; ▲MCMB)

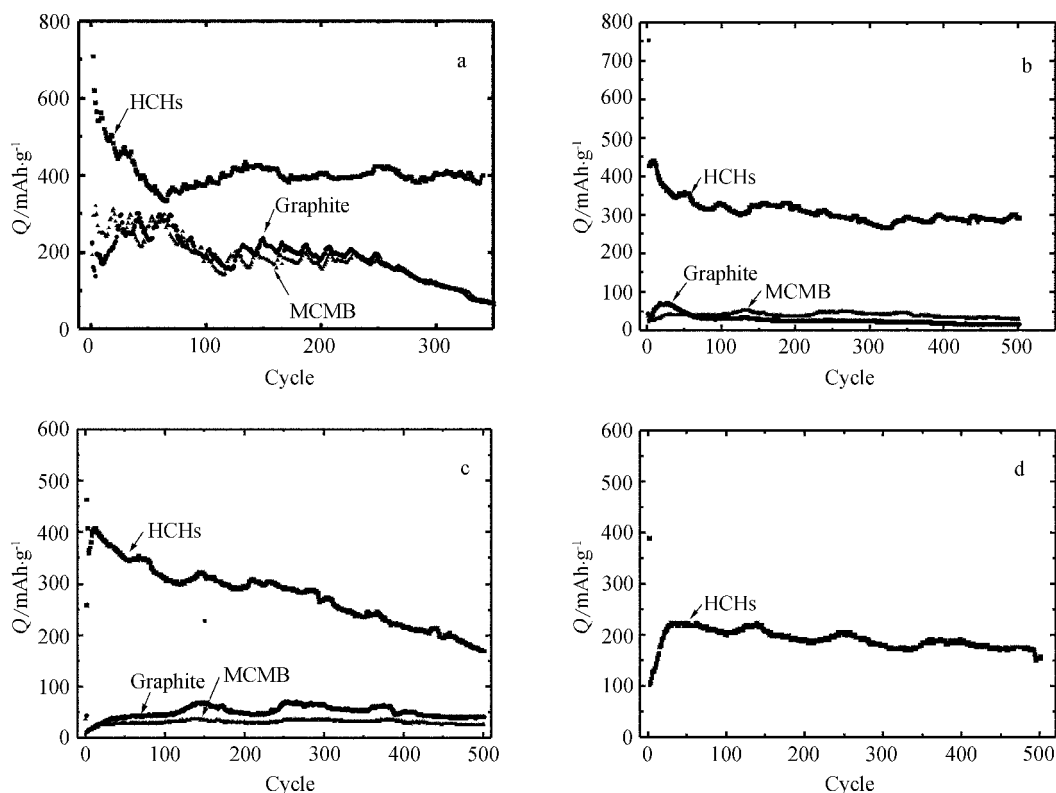


图6 空心碳半球、石墨和中间相碳微球的放电寿命曲线 电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DMC}$, 倍率: 1C (a) 5C (b) , 10C (c) 30C (d) (■空心碳半球; ●石墨; ▲中间相碳微球)

Fig. 6 The cycling life curve of the HCHs, graphite, MCMB electrolyte: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DMC}$, rate: 1C (a) 5C (b) , 10C (c) 30C (d) (■HCHs; ●graphite; ▲MCMB)

趋于稳定. 100 次循环后, 10C 倍率电极的放电容量仍有 310 mAh/g ; 30C 倍率电极的放电容量为 201 mAh/g , 表现出了优异大电流充放电性能.

3) 空心碳半球电极交流阻抗

图5 分别给出空心碳半球、石墨、中间相碳微球电极未放电 (a) 及以 5C、10C 倍率 500 次循环的交流阻抗图谱 (b, c), 频率范围 $0.1 \text{ Hz} \sim 500 \text{ kHz}$. 如图, 阻抗图谱由 3 部分组成, 高频区半圆对应锂离子穿越 SEI 膜的阻抗, 中频区半圆对应于活性物质界面的电化学反应阻抗, 低频区的直线对应锂离子的扩散系数. 未放电时 (a) 空心碳半球电极反应电阻的容抗弧最小, 这与其致密规整的半球形结构有关, 由于其高比表面, 增加导电通道, 从而减小了电极反应的电阻, 有效降低了电极极化. 经不同倍率放电并多次循环后 (b, c), 空心碳半球电极反应电阻的容抗弧更远远小于其他两种电极, 这可归结于空心碳半球外壁的无定形碳表面已形

成致密的 SEI 膜, 保证结构稳定性, 经历 500 次如此多的倍率循环后仍能保持原结构, 避免了如石墨与中间相碳微球电极在大电流充放电过程引起的材料失效. 此外, 从低频区的斜线也可分析出空心碳半球电极有较好的扩散性能.

4) 空心碳半球电极寿命

图6 为空心碳半球、石墨、中间相碳微球电极在不同倍率下放电的循环寿命. 石墨是常见的锂离子电池负极, 中间相碳微球也是广泛使用的负极材料, 与空心碳半球电极有一定的可比性. 如图所示, 1C 倍率, 350 次循环空心碳半球电极容量稳定于 400 mAh/g , 石墨、中间相碳微球电极容量只有约 75 mAh/g . 5C 倍率, 500 次循环空心碳半球电极容量仍可达到 300 mAh/g , 而石墨电极则由初始容量 43 mAh/g 降至 16 mAh/g , 中间相碳微球电极容量也只有 28 mAh/g . 10C 倍率, 空心碳半球电极经历 250 次循环其容量有 292 mAh/g , 500 次循环

还剩余容量 170 mAh/g; 在 30C 倍率下经 500 次循环充放电, 该电极容量仍保持 158 mAh/g; 而石墨和中间相碳微球电极则均已失效。10C、30C 倍率空心碳半球电极容量随放电次数稍有增加, 又趋于稳定, 尔后其容量缓慢下降。在高倍率放电条件下, 电极反应剧烈, 因而, 当部分锂离子还来不及脱嵌或者穿越界面时, 其充电或放电的电极过程就已提前终止。随着充放循环的进行, 当电极形成较完整的 SEI 膜后, 锂离子得以自由穿透, 其容量就逐渐得到了提升^[13]。

空心碳半球外壁是经历长时间水热反应产生的低温热解碳, 碳层较致密, 其表面可形成致密的 SEI 膜。低温热解碳具有较大的层间距和较小的层平面, 锂离子在层间扩散速率较快, 适于高倍率充放电。且无定型碳比表面大, 含有更多的极性基团, 与电解液能有更好互容性, 有效阻止溶剂分子与锂离子的共嵌入^[9]。空心碳半球内壁是由聚苯乙烯球经过高温快速裂解形成石墨化的碳, 在反应过程中, 因生成气相物而使这一材料中存在着纳米级孔隙缺陷, 可吸附锂, 增加储锂量^[15]。由此可见, 水热法碳包裹和微波法引发聚苯乙烯球裂解两步反应即可实现低温热解碳层与趋石墨化碳化材料的牢固结合。

只有大扩散系数的电极材料才能保证极短时间内锂在电极中嵌脱, 空心碳半球材料拥有高的比表面和均匀的粒径, 更有利于锂离子嵌脱, 同时避免诸如各向异性类石墨材料的溶胀和塌陷, 该材料更适宜于高倍率充放电。

3 结 论

以聚苯乙烯球作模板, 应用水热法和微波法两步反应制备的空心碳半球材料, 拥有高比表面积与双层碳化结构, 作为锂离子二次电池负极, 30C 倍率充放电 500 次循环, 其容量均保持 158 mAh/g。该材料与磷酸铁锂等正极材料匹配可望研制出高性能的动力锂离子电池。

参考文献(References):

- [1] Fischer J E. Chemical physics of intercalation [M]. New York: Plenum Press, 1987, B 172: 47-50.
- [2] Flandrois S, Simon B. Carbon materials for lithium ion rechargeable batteries [J]. Carbon, 1999, 37 (2): 165-180.
- [3] Aurbach D, Markovsky B, Weissman I, et al. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li-ion batteries [J]. Electrochim. Acta, 1999, 45: 67-86.
- [4] Zhuang Q C (庄全超), Wei G Z (魏国祯), Dong Q F (董全峰), et al. Influence of binder on the performance of graphite anode [J]. Battery Bimonthly (电池), 2009, 39: 120-122.
- [5] Hong Y W, Yoshio M. Carbon-coated natural graphite prepared by thermal vapor decomposition process, a candidate anode material for lithium ion battery [J]. J Power Sources, 2001, 93 (1/2): 123-129.
- [6] Song H Y, Han J K, Seung M O. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries [J]. J Power Sources, 2001, 94 (1): 68-73.
- [7] Kikuchi M, Ikezawa Y, Takamuruet al T. Surface modification of pitch based carbon fiber for the improvement of electrochemical intercalation [J]. J Electrochem Soc, 1995, 396: 451-455.
- [8] Xue J, Dahn J. Anode performance of vapor grown fibers in secondary lithium ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 1090-1096.
- [9] Hu J, Li H, Huang X J. Influence of micropore structure on Li storage capacity in hard carbon spheres [J]. Solid State Ionics, 2005, 176 (11/12): 1151-1159.
- [10] Guo B K (郭炳焜), Shi J (舒杰), Tang K (唐堃), et al. Nano Sn/hard carbon composite as anode material for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry (电化学), 2009, 15 (1): 5-8.
- [11] Shen P K, Tian Z Q. Performance of highly dispersed Pt/C catalysts for low temperature fuel cells [J]. Electrochim Acta, 2004, 49: 3107-3111.
- [12] Zaghi K, Brochu F, Guerfi A, et al. Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite [J]. J Power Sources, 2001, 103 (1): 140.
- [13] Tian Z H (田志宏), Zhao H L (赵海雷), Wang Z F (王治峰), et al. Sucrose Modification on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material [J]. Electrochemistry (电化学), 2008, 14 (3): 330-333.

- [14] Shu Z X ,Mcmillan R S ,Murray J J. Electrochemical intercalation of lithium into graphite [J]. J Electrochem Soc ,1993 ,140: 922-927.
- [15] Zhang W(张文) ,Gong K C(龚克成) . Carbonaceous negative materials for Li-ion battery [J]. Battery Bi-monthly(电池) ,1997 27: 132-135.

High-Rate Cyclic Properties of Hollow Carbon Hemisphere as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

ZHANG Guang-hui , YAN Zao-xue , ZOU Hong-li , SHEN Pei-kang*

(*The Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province ,
The State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies , Sun Yat-Sen University ,
Guangzhou 510275 , China*)

Abstract: High surface area hollow carbon hemispheres (HCHs) covered with hard carbon layers have been synthesized by using polystyrene spheres (PSs) as templates under hydrothermal method combined with the intermittent microwave heating (IMH) method. The morphologies of the materials are characterized by SEM and TEM. The electrochemical properties of the HCHs are tested. Comparing with graphite and mesocarbon microbeads (MCMB) , the HCHs show higher capacity and excellent cyclic life performance.

Key words: hollow carbon hemispheres; Li-ion batteries; anode material; cyclic life