

锂离子电池负极碳材料的表面改性与修饰

II. 具有“核壳”结构的碳及其对电池性能的影响

马树华* 国汉举 李季 梁洪泽 景遐斌 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 以具有气相碳化形式的精制煤焦油沉积碳为壳层材料, 人造石墨(AG)及中间相石墨微球(2800)为核材料制备了核壳结构的碳及碳电极。核壳结构碳及核壳结构碳电极的充放电研究表明碳负极的稳定充放电容量及首次充放电效率都得到了较大的改善。循环伏安研究表明在 $0.7\text{ V (vs Li}^+/\text{Li)}$ 左右用于形成碳电极表面钝化膜的溶剂的还原分解峰显著减小, 显示了核壳结构碳材料电极对电极表面钝化膜的影响作用, X射线衍射研究揭示了石墨及石墨电极上的无定形碳壳层的存在。

关键词 锂离子电池, 碳材料, 负极, 改性与修饰, 核壳结构

影响负极碳材料锂离子电池性能的两个最关键因素是碳材料的石墨化程度及其在首次充电时由于溶剂及电解质盐的还原分解而在碳电极表面所生成的钝化膜的致密程度^[1]。碳材料的石墨化程度越大, 越能够容纳大量锂离子的嵌入, 越有利于碳材料电极容量的提高。然而, 碳材料的石墨化程度越大, 由于基底表面碳微晶边缘之间存在一定的差别, 以致不利于碳电极表面的致密钝化膜的生成, 使得实际的充放电容量、首次充放电效率很低, 并且也滞后了稳定循环状态的达到, 甚至反而不如半石墨类的碳材料电极。石墨化程度小(如无定形类碳材料), 虽可生成比较致密的钝化膜, 但碳基底内部的可供锂离子嵌入脱出的石墨片层结构的含量(intercalatable graphene content)却很少, 电极的容量也很低。折中这一矛盾普遍采用的方法是选用中等石墨化程度的半石墨类碳材料或采用不易分解或分解反应较慢、比较稳定的溶剂及电解质盐所构成的电解液体系。目前已小批量生产的松下、三洋、索尼等三家公司的产品都是采用这种方法的^[2]。另一个巧妙的方法就是制备具有核壳结构的碳材料, 即以高锂离子嵌入量的石墨类碳材料为核材料, 而以具有可生成较致密钝化膜的无定形类碳材料为壳材料, 将这两个极端结合在一个碳材料中, 各取其优点, 从而拓宽了人们的思路。

1994年5月, 日本A & T 电池公司的 I. Kuribayashi 和 M. Yamashita 等人在 Boston 的第七届国际锂电池会议上首次报告了这一新颖想法的有效性^[3]。他们采用天然石墨、球状的介相石墨及多面体状的人造石墨为核材料, 而以改性的酚醛树脂(modified phenol resins)为壳材料, 在惰性气氛中加热到 1200°C , 以制备核壳结构的碳材料。他们的实验结果表明, 表面覆有无定形类碳材料的石墨碳已完全可以使用含溶剂 PC 的电解液(1.5 ML BF₄ PC/EC/BL

(25/25/50)), 并且得到了较高的容量(200~ 320 mA h/g).

基于上述的基本想法, 我们也进行了核壳结构碳材料的制备及其电池性能的研究工作.

1 实 验

1.1 具有核壳结构的碳粉制备

将粒径小于 40 μm (约 500 目) 的人造石墨或 M C M B 28 (mesophase microbeads, 2 800) 石墨粉与精制煤焦油分别置于两个石英舟, 并同置于管式炉石英管中, 以高纯氮气(或氩气) 吹扫石墨粉样品, 在上述惰性气氛中程序升温至 980 , 保温 5 h, 待冷却后, 取出, 研磨, 压片制成碳膜电极

1.2 具有核壳结构的碳膜电极的制备

将压在镍网上的 M C M B 28 膜电极与装有精制煤焦油的石英舟同置于管式炉石英管中的恒温区, 同上过程, 制备具有无定形碳壳层的核壳结构碳膜电极

2 结果与讨论

2.1 核壳结构碳的制备及其相关方面

有机物的碳化一般说来有气相碳化、液相碳化及固相碳化之分. 碳原子数目为 15~ 20 左右的链烷烃、烯烃或芳香族化合物, 其沸点通常都在 200 以下, 故在通常条件下都以气相的形式碳化; 低分子量的芳香族化合物通常采取液相碳化^[4]. 而一些高分子物质则采取固相碳化, 如聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚丙烯腈(PAN) 等链状乙烯系高分子, 聚苯(PP), 即由芳香环之间的联苯键形成的高分子等, 苯酚甲醛树脂(PF), 即含有芳核的三维结构的高分子以及纤维素等. 对于实际的有机材料, 这三种碳化形式一般说来兼而有之, 不过是以哪种为主罢了.

I Kuribayashi 和 M. Yamashita 等人^[3]所使用的壳材料前驱体系以改性酚醛树脂作为固相碳化, 这种碳化形式虽有利于真正核壳结构碳的形成, 但需要适当的溶剂并且壳层的厚度及均匀性难于掌握. 我们的工作采取以气相碳化的精制煤焦油为壳层材料

2.2 核壳结构碳材料的电池性能研究

我们利用精制煤焦油为壳材料分别对人造石墨及 M C M B 28 膜电极制备了核壳结构的碳(其中, M C M B 28 也同时以碳粉末的形式制备了核壳结构的碳样品). 各核壳结构碳材料及碳材料电极与原始的非核壳结构碳材料的充放电性能分别示于表 1、2 中. 图 1、2 分别为具有核壳结构的人造石墨膜电极在含溶剂 PC 及不含溶剂 PC 的电解液中的容量~ 循环次数曲线

由表 1 及图 1、2 可见, 具有核壳结构的人造石墨膜电极的稳定充放电容量、首次充放电效率相对于原始的非核壳结构碳电极都得到了大幅度的提高, 并且对含溶剂 PC 的电解液几乎没有选择性, 在这两种电解液中, 电池的性能相近, 表明核壳结构的制备是比较成功的, 已有效地改善了碳材料电极的电池性能. 图 3、4 分别显示了 M C M B 28 碳材料以碳粉末及膜电极形式制备的核壳结构, 其电效率虽有提高, 但提高的幅度不如人造石墨电极, 估计这是由于 M C M B 28 碳材料所特有的球状碳微晶或碳颗粒所造成的, 因为球状的碳颗粒不利于涂覆一层致密的无定形类的壳层碳材料, I Kuribayashi 和 M. Yamashita 等人^[3]也观察到了同样的结果, 但他们没有指出产生这种差别的原因. 对比由碳粉末及膜电极分别制备的两种核壳结构碳的充放

表 1 核壳结构制备前后的人造石墨(A G)电极的充放电性能比较

Tab 1 Comparison of cell performance between A G of core/shell structure and A G

		人造石墨/碳黑(由精制煤焦油而得)		人造石墨(A G)	
		PC/DM E/L iClO ₄	EC/DEC/L iClO ₄	PC/DM E/L iClO ₄	EC/DEC/L iClO ₄
第 1 次循环	充电容量(mA h/g)	549.0	452.7	76.1	368.5
	放电容量(mA h/g)	250.4	290.9	8.8	104.9
	效率(%)	45.6	64.3	11.6	28.5
第 2 次循环	充电容量(mA h/g)	240.4	247.5	48.6	307.1
	放电容量(mA h/g)	217.6	218.0	40.9	115.7
	效率(%)	90.5	88.1	84.2	37.7
第 3 次循环	效率(%)	93.5	90.3	85.3	51.9
第 10 次循环	效率(%)	97.3	99.2	88.6	97.6
充放电循环次数		20	20	10	10

表 2 核壳结构制备前后的中间相石墨微球(M C M B, 2 800)电极的充放电性能比较

Tab 2 Comparison of cell performance between M C M B 28 of core/shell structure and M C M B 28 in electrolyte of IM L iClO₄ PC/DM E

		M C M B 28/ 碳黑(由精制煤焦油而得)		M C M B 28
		由碳粉制备的核壳结构	由膜电极制备的核壳结构	
第 1 次循环	充电容量(mA h/g)	218.1	266.1	202.5
	放电容量(mA h/g)	121.6	163.2	86.2
	效率(%)	43.3	61.3	42.6
第 2 次循环	充电容量(mA h/g)	129.6	158.0	93.9
	放电容量(mA h/g)	122.4	137.8	86.7
	效率(%)	94.4	87.2	92.3
第 3 次循环	效率(%)	96.5	95.7	95.3
第 10 次循环	效率(%)	98.9	98.4	96.8
循环次数		15	15	10

电性能, 后者的电池性能改善幅度较大, 表明这种膜电极的壳层更紧密, 对石墨碳基底的覆盖程度更好, 这可能是气相碳化的精制煤焦油气化分子在粉末状的碳颗粒球表面上其碳化涂覆的完整性及致密性不如在膜电极平面上的好而导致的。但它们的差别不是很大, 说明以气相碳化方法沉积制备核壳结构的碳材料与采用固相碳化方法也同样有效。由膜电极方法制备的 M C M B 28 核壳结构碳材料循环伏安图示于图 5。与原始的非核壳结构碳材料电极的循环伏安曲线对比, 在含溶剂 PC 的电解液中, 对应于形成钝化膜的溶剂或电解质盐的还原分解峰相对地减小了, 说明由于碳颗粒及碳电极表面有机地涂覆了一层无定形类的碳材料而大大地改善

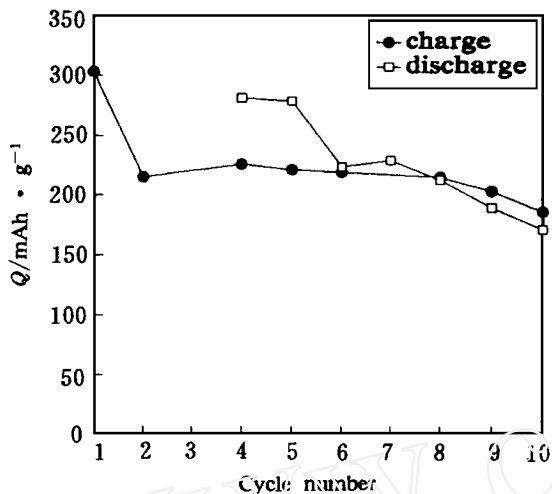


图 1 具有核壳结构的人工石墨膜电极在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中的容量(C)-循环次数(n)曲线, 充放电电流密度: 0.2 mA/cm²

Fig 1 Capacity-cycle number (n) curve of artificial graphite film electrode of core/shell structure prepared by coal tar in 1M LiClO₄ EC/DEC, current density: 0.2 mA/cm²

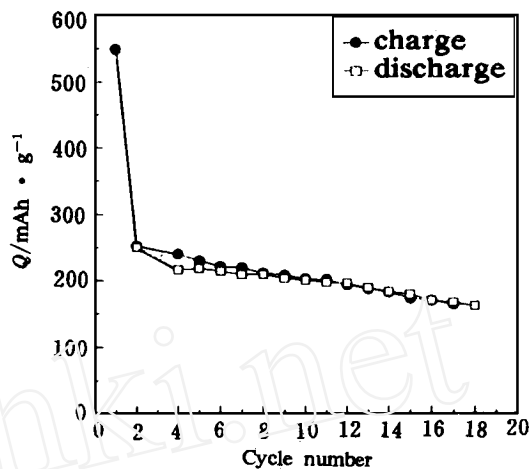


图 2 具有核壳结构的人工石墨膜电极在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中的容量(C)-循环次数(n)曲线, 充放电电流密度: 0.2 mA/cm²

Fig 2 Capacity-cycle number (n) curve of artificial graphite film electrode of core/shell structure prepared by coal tar in 1M LiClO₄ PC/DME, current density: 0.2 mA/cm²

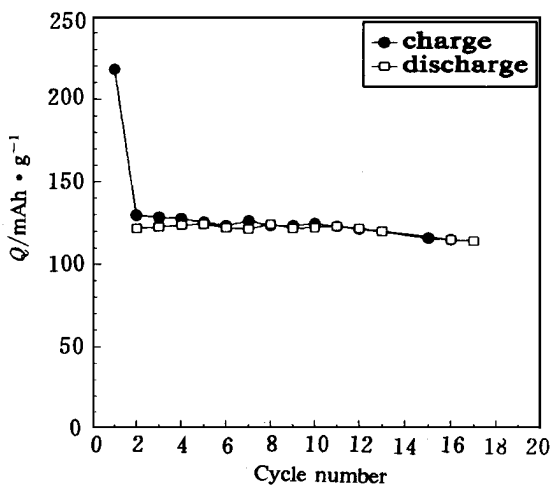


图 3 具有核壳结构的中间相石墨微球(MCMCB, 2800)粉末电极在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中的容量(C)-循环次数(n)曲线, 充放电电流密度: 0.2 mA/cm²

Fig 3 Capacity-cycle number (n) curve of MCMCB28 powder electrode of core/shell structure prepared by coal tar in 1M LiClO₄ PC/DME, current density: 0.2 mA/cm²

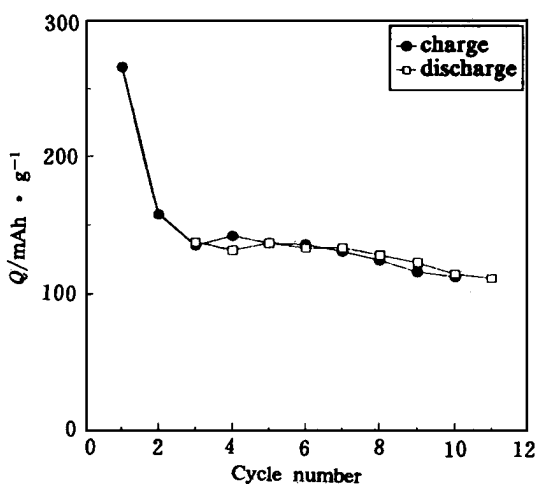


图 4 具有核壳结构的中间相石墨微球(MCMCB, 2800)膜电极在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中的容量(C)-循环次数(n)曲线, 充放电电流密度: 0.2 mA/cm²

Fig 4 Capacity-cycle number (n) curve of MCMCB28 film electrode of core/shell structure prepared by coal tar in 1M LiClO₄ PC/DME, current density: 0.2 mA/cm²

了碳电极基底表面的不均匀反应性质,在充放电过程中,生成钝化膜的溶剂分解反应能够比较均匀地进行,对极易还原分解的溶剂 PC 的选择性变差,几乎不再具有选择性,所生成的钝化膜的致密性质得到了改善,因而使得电极的稳定充放电容量及首次充放电效率都得到了改善与提高

由图 6 可见,在经过无定形类碳材料的涂覆即核壳结构的制备以后, X 射线衍射谱图上的 002 衍射峰大幅度地降低,表明有一层无定形类的碳材料涂覆在石墨类的碳材料颗粒基底表面,使得石墨类碳材料的石墨片层结构的 002 衍射峰强度大幅度地减小。由图可见,核壳结构碳材料的 002 衍射峰虽大幅度地减小但仍有一定的强度,表明这层无定形类碳材料的壳层还不是很完整、致密,仍有裸露的石墨类碳材料基底存在,这是与 MCMB28 核壳结构碳材料电极的电池性能的改善幅度不是很大的实验结果相对应的。可见,核壳结构这种改性与修饰方法的改善程度

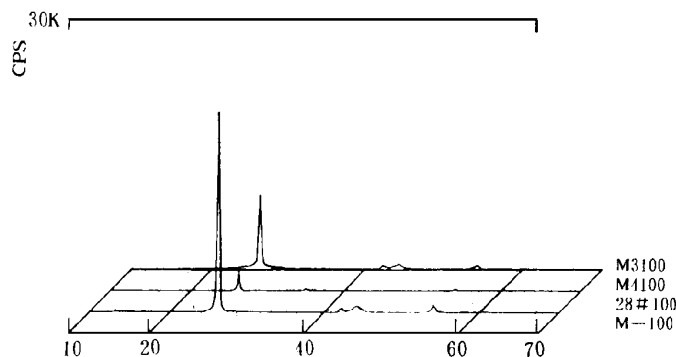


图 6 碳材料的 X 射线衍射图, M-1100: 精制煤焦油, 28# 100: 原始的 MCMB28 碳材料, M-4100: 具有核壳结构的 MCMB28 (氮气氛下制备), M-3100: 具有核壳结构的 MCMB28 (氩气氛下制备)

Fig 6 X-ray diffraction patterns of carbon materials, M-1100: refined coal-tar, 28# 100: MCMB28 (2 800), M-4100: MCMB28 (2 800) of core/shell structure prepared in N_2 , M-3100: MCMB28 (2 800) of core/shell structure prepared in Ar

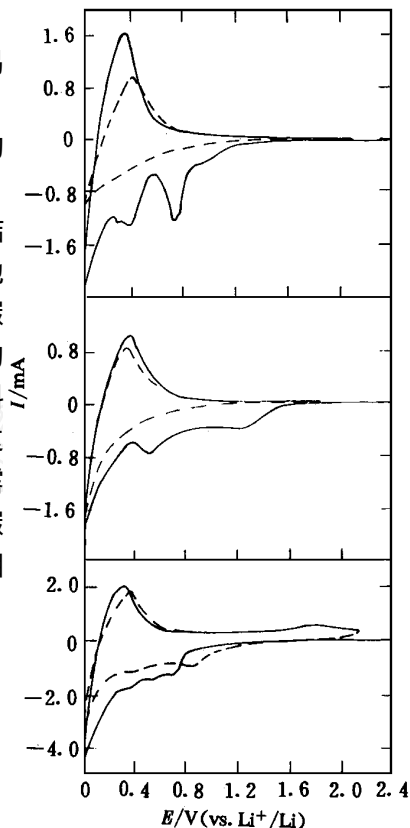


图 5 中间相石墨微球电极和核壳结构膜电极的循环伏安曲线 (A) MCMCB (2 800), 电解液 IM $LiClO_4$ PC/DME, (B) 电极同 (A), IM $LiClO_4$ EC/DEC, (C) 具有核壳结构的 MCMCB (2 800) 膜电极, 1 M $LiClO_4$ PC/DME, 扫描速度: 1 mV/s, —: 首次循环, ---: 第二次循环

Fig 5 Cyclic voltammograms of MCMB28 electrode in (A) IM $LiClO_4$ PC/DME and (B) IM $LiClO_4$ EC/DEC, and of MCMB28 film electrode with core/shell structure prepared by coal tar (C) in IM $LiClO_4$ PC/DME

与这层无定形类碳材料壳层的完整性、致密性是紧密相关联的。因此, 要想通过这种改性方法更大幅度地提高碳电极的电池性能, 使其容量接近于石墨电极的理论容量, 对核壳结构的制备方法及其过程(如壳层材料的碳化方式、碳化气氛等)的进一步研究是非常必要的。

3 结 论

1) 在石墨粉颗粒或石墨膜电极上气相沉积一层无定形碳的壳层, 可以有效地改善石墨作为非水溶液锂电池负极的电极行为。

2) 基底石墨颗粒的形状、分布、堆积形式(如杂乱堆积或制成膜电极)及沉积的气氛影响气相沉积无定形碳壳层的完整性及致密性, 进而影响电极性能的改善程度。

Surface Modifications of Carbon Materials Used as Anode of Lithium Ion Battery

II. The Carbon Material with Core-Shell Structure and Its Positive Effect on Cell Performance of Graphite Anode

Ma Shuhua* Guo Hanju Li Ji Liang Hongze Jing Xiabin Wang Fosong
Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The carbon powders and film electrode with core-shell structure were prepared by carbonization in gas state with using refined coal as shell material and Artificial Graphite and Mesocarbon Microbeads (2800) graphite as core material. Galvanostatic charge/discharge measurement showed that both steady charge/discharge capacity and first charge/discharge efficiency were improved. Cyclic voltammetry indicated that the peak at about 0.7 V vs. Li^+/Li characteristic of decomposition of electrolyte got weakened, and a more compact film was formed. X-ray diffraction measurement suggested the existence of amorphous carbon shell on the carbon powders and carbon film.

Key words Lithium ion battery, Carbon material, Anode, Modification, Core-shell structure

References

- 1 马树华. 作为锂离子电池负极的碳材料的结构、性能与改性(博士学位论文). 中国科学院长春应用化学研究所, 1996, 5
- 2 汪继强. 第六届国际锂电池会议及德国参观综述. 成都: 第二十届全国化学与物理电源会议论文集(摘要), 1992: 232
- 3 Kuribayashi I, Yokoyama M, Yamashita M. Seventh International Meeting on Lithium Batteries Boston, Massachusetts, USA, May 15-20, 1994, Extended Abstracts: 1
- 4 大谷杉郎, 真田雄三著, 张名大, 杨俊英译. 炭化学基础. 中科院沈阳金属研究所, 兰州炭素厂研究所, 1985: 43