

锂离子电池负极材料用针状焦的石墨化机理及其储锂行为

王邓军¹, 王艳莉¹, 詹亮¹, 张秀云², 刘春法², 乔文明¹, 凌立成¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 上海宝钢化工有限公司, 上海 201900)

摘 要: 通过考察煤系针状焦在 700~2800℃ 热处理过程中石墨微晶结构的变化规律及其电化学性能, 并结合 TG-DTG、XRD、SEM、XPS 表征方法以及充放电、循环伏安曲线特征, 分析了针状焦的石墨化机理及其储锂机制。研究表明, 随热处理温度的升高, 针状焦的类石墨微晶在不断长大的同时, 还存在微晶在径/轴向的排列、石墨层间位错线的消失、晶界间 C-C 六圆环的形成、晶界的消失以及石墨层“褶皱”的平面化等复杂过程, 且每个过程的驱动力不同。针状焦经过 2800℃ 石墨化后, 可获得较低的 Li^+ 充放电电位和稳定的充放电平台, 且反复充放电 40 次后的有效嵌锂容量为 305mAh/g。

关 键 词: 针状焦; 负极材料; 锂离子电池; 石墨化

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

Graphitization Mechanisms and Electrochemical Performance of Needle Coke Anode for Li-ion Battery

WANG Deng-Jun¹, WANG Yan-Li¹, ZHAN Liang¹, ZHANG Xiu-Yun², Liu Chun-Fa², QIAO Wen-Ming¹, LING Li-Cheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Baosteel Group Shanghai Chemical Corporation, Shanghai 200942, China)

Abstract: Effects of heat-treatment temperature on the microstructure and electrochemical properties of coal based needle coke were investigated by TG-DTG, XRD, SEM, XPS analysis and the charge/discharge, cyclic voltammetry curves. The graphitization mechanism of needle coke is suggested as well as the Li^+ extraction-insertion behaviors. With the heat-treatment temperature increasing, the graphite-like crystal grows continuously attended with a complicated process, including the arrangement of crystal along radial/axial direction, dislocation dispersion among graphite layers, hexagonal carbon formation, crystal edge dispersion and folded graphite layer turning to plane. Meanwhile, the driving-forces are far different for different process. When needle coke is graphitized at 2800℃, it exhibits a lower charge/discharge potential and stable charge/discharge platform, and the insertion capacitance of Li^+ can maintain at 305mAh/g even after charge/discharge for 40 cycles.

Key words: needle coke; anode material; lithium ion battery; graphitization

锂离子电池具有能量密度高、环境友好、结构多样化及价格低廉等优异特性, 是未来混合动力汽车、空间技术等高端储能系统的理想电源^[1-3]。锂离子电池由正极、负极、隔膜和电解液组成, 而负极材料的研究始终是新能源材料领域的研究热点^[4-6]。目前, 锂离子电池负极材料主要有中间相碳微球^[7]、天然石墨^[8]和针状焦。其中, 中间相碳微球生产工

艺成熟, 但工艺复杂, 生产成本较高, 且性能提升空间有限; 天然石墨具有较低的充放电电位和稳定的电位平台, 但在充电过程中, 随着溶剂化锂离子的嵌入, 石墨层容易发生剥离, 会导致循环寿命较低; 针状焦作为一种新型炭材料, 因其易于石墨化、电导率高、价格低廉、灰分低等优异特性, 逐渐成为一种优质的锂离子电池负极材料^[9-11], 且已占据

收稿日期: 2010-08-12; 收到修改稿日期: 2010-09-26

基金项目: 国家 863 重点项目(2008AA062302); 国家自然科学基金(20806024, 50672025, 5073003, 51002051); 中央高校基本科研业务费专项基金(WA1014016)

National Natural Science Foundation of China (50730003, 50672025, 20806024, 51002051); China 863 Program (2008AA062302); Fundamental Research Funds for the Central Universities (WA1014016)

作者简介: 王邓军(1984-), 男, 硕士研究生。通讯作者: 詹亮, 副教授。E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn

日本近 60%的市场. 近期, 国内在针状焦的生产技术上取得了较大突破, 实现了规模生产, 但其用作锂离子电池负极材料的研究较少.

一般软炭(如沥青焦、石油焦等)经过 2500~3000℃的高温热处理后, 会转化为石墨结构, 但该过程极其复杂, 既涉及石墨微晶在径/轴向的有序排列、晶界的消失、晶体界面处 C-C 六圆环的形成、晶体的生长, 还涉及石墨层边界处不饱和碳原子的催化反应、碳原子或气体分子的热震动、石墨微晶的各向异性特性、石墨层层间的范德华力等微观热力学或动力学行为. 目前, 热处理温度与材料石墨微晶参数之间的内在关系已得到系统研究, 而石墨化机理的基础研究较少. 本工作以煤系针状焦为原料, 在分析热处理温度对针状焦微结构的影响规律的基础上, 深入研究了针状焦的石墨化机理及其用作锂离子电池负极材料的电极性能和储锂机制.

1 实验部分

1.1 负极材料的制备

将煤系针状焦(上海宝钢化工有限公司提供, 生焦)机械粉碎后, 用 $\phi 45\mu\text{m}$ 筛网进行筛分, 置入炭化炉, 先以 5℃/min 的升温速率分别升温至 700℃、1000℃、1500℃, 并标记为 NC700、NC1000、NC1500; 将样品置于卧式石墨化炉, 先以 15℃/min 的升温速率升至 1500℃, 再以 7℃/min 的升温速率升至 2250℃、2800℃并恒温 30min, 降至室温后得到石墨化样品, 相应标记为 NC2250、NC2800.

1.2 负极材料的结构表征

采用 VarioEL II 型元素分析仪测定针状焦样品的 C、H、N 含量, 由 VG Scientific ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪(XPS)分析材料的表面化学性质; 用美国沃特斯公司生产的 SDT Q600 差热/热重联用型热分析仪来分析材料的热解行为; 采用日本理学 D/max-7500 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的微结构进行分析, 由 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察材料的表面形貌.

1.3 电极的制备及其电化学性能测试

将制得的负极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)和炭黑

按质量比 17:2:1 进行充分混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)调制成浆料, 将浆料均匀地涂覆在铜箔上后, 进行烘干、轧制成 $\phi 10\text{mm}$ 的圆形电极片. 将电极片在 120℃真空干燥 24h, 然后在真空手套箱中组装成扣式电池, 其中以金属锂作对电极, 隔膜为 Celgard 2300 聚丙烯膜, 电解液为 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}(w(\text{EC}): w(\text{DMC})=1:1)$.

在 Arbin 电池测试系统上进行充放电循环性能测试, 电流密度为 50mA/g, 截止电压范围为 0.005~2.0V; 采用两电极体系在 Gamry 电化学工作站上进行循环伏安测试, 循环伏安扫描速度为 0.1mV/s, 扫描电压范围为 0.0~2.0V; 且以 0.01Hz~200kHz 的扫描频率在 Gamry 电化学工作站上进行交流阻抗分析.

2 结果与讨论

2.1 针状焦原料的物化性质分析

由表 1 可见, 针状焦原料的 C 含量高达 94.1%, 而 H、O 含量分别只有 2.7%、2.23%, 说明基体碳主要以 C-C、C=C 饱和键的形式存在, 只有部分边缘 C 与 H 原子或-OH、=O 等含氧基团连接. 另外, 由于针状焦是以净化煤沥青为原料, 所以其灰分较低, 只有 0.07%. 为了进一步研究针状焦中基体碳的存在形式及其表面化学性质, 由 XPS 谱图对含 C 官能团进行了分峰拟合(图 1). 从 XPS 谱图可以看出, 针状焦原料主要是以含 C 官能团为主, 其次含有适量的含 O、含 N 官能团. 因针状焦在形成过程中经历中间相的形成、熔并和分子重排过程, 其主体碳 81.8%是以 C-C 六圆环的形式存在; 由于焦化温度一般为 400~500℃, 因此中间相片层芳香分子的边缘碳仍以-C-OH、-C=O、-C-OOH 的形式存在, 其具体含量如表 1 所示.

从针状焦样品的 TG-DTG 曲线(图 2)可以看出, 其在惰性气氛下, 经 1000℃热处理后, 收率高达 94%; 在 150~300℃、700~950℃范围内出现两个失重峰, 应分别归因于石墨层边缘表面含氧官能团的分解、部分芳香度不高的链烃或芳香烃的裂解.

2.2 热处理温度对针状焦微结构的影响

图 3 是不同温度热处理的针状焦样品的 XRD

表 1 针状焦原料的表面化学性质
Table 1 Surface chemistry analysis of needle coke

Element analysis/%					Composition analysis /%			
C	H	O	N	ash	284.7/eV Graphite(C-C)	286.2/eV C-OH	287.0/eV C=O	288.7/eV C-OOH
94.1	2.7	2.23	0.9	0.07	81.8	8.1	4.4	3.7

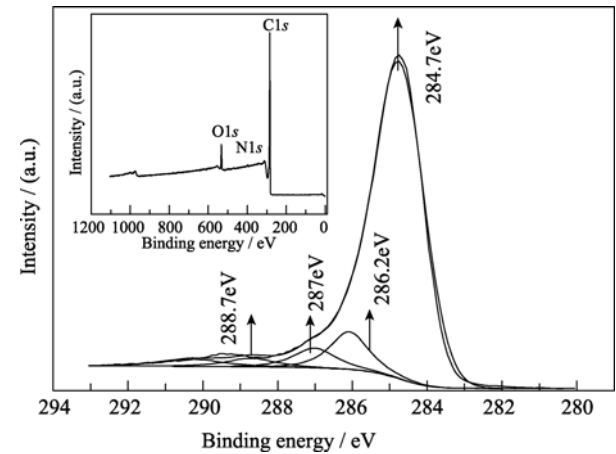


图 1 针状焦原料的 XPS 和 C1s 图谱
Fig. 1 XPS and C1s spectra of raw needle coke

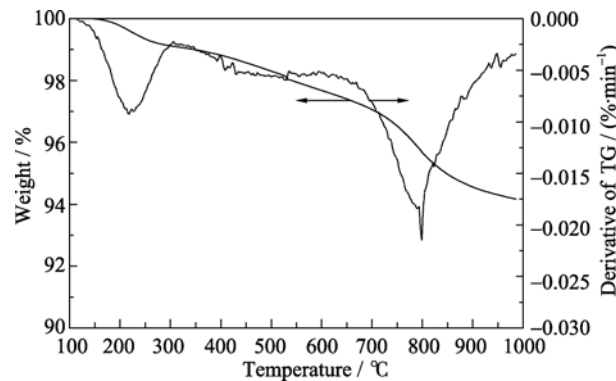


图 2 针状焦原料的 TG-DTG 曲线
Fig. 2 TG-DTG curves of raw needle coke

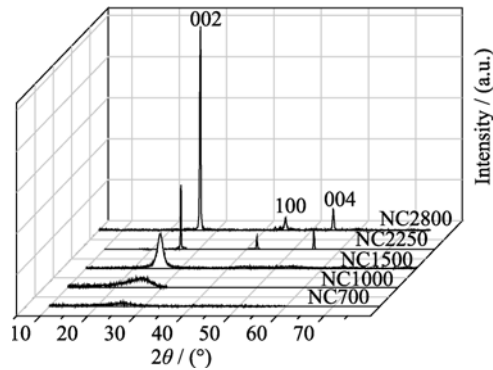


图 3 不同温度热处理的针状焦样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of different needle cokes heat-treated at different temperatures

图谱, 表 2 列出了其石墨微晶的结构参数. 结果表明: 1)虽然 NC700、NC1000、NC1500 样品的 d_{002} 衍射峰的强度随炭化温度的升高不断增大, 峰宽也逐渐变窄, 但 2θ 在 44.3° 、 54.5° 左右并未出现典型的(100)、(004)衍射峰, 说明其石墨微晶之间仍处于无规则的乱堆状态. 2)当热处理温度为 2250°C 时, 出现典型的(100)、(004)衍射峰, 表明石墨微晶沿径向(L_a)、轴向(L_c)的尺寸都在增大; d_{002} 峰的分布变窄,

表 2 针状焦样品的微晶结构参数				
Table 2 Crystal structure data of different needle cokes				
Samples	$2\theta(002)$	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
NC700	25.80°	0.3450	9.47	—
NC1000	25.83°	0.3445	11.47	—
NC1500	25.68°	0.3431	17.31	—
NC2250	25.68°	0.3398	21.02	34.83
NC2800	26.42°	0.3373	27.11	56.05

表明石墨化度增大. 3)当石墨化温度为 2800°C 时, d_{002} 衍射峰($2\theta=26.5^\circ$ 左右)的强度大幅度提高, 表明石墨微晶的 L_a 、 L_c 值在继续增大、 d_{002} 值减小; 其中, 该样品的 d_{002} 、 L_c 值分别为 0.3373、27.11nm, 其石墨层间距接近理想石墨的 d_{002} 值(0.3354nm), 且石墨晶体由 81 层石墨层组成.

图 3 和表 2 的结果表明, 针状焦经过 2800°C 的热处理后, 最终逐步转化成三维有序的石墨结构. 结合相关软炭的固相炭化^[12]、表面含氧(和氮、硫)官能团的热分解行为^[13]以及上述实验结果, 认为针状焦的石墨化机理如图 4 所示. 1)净化煤沥青在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的焦化过程中, 经历中间相的形成、融并和重排过程, 所制针状焦具有一定的类石墨微晶结构, 但石墨微晶的晶体尺寸较小且处于无序堆积状态. 2)在 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 的固相炭化过程中, 石墨微晶内部大部分的脂肪链烃、含氧官能团发生裂解, 逸出 CO 、 CO_2 、 H_2O 等小分子气体; 同时, 石墨微晶在表面能的驱动下, 彼此间沿径向、轴向靠近. 3)在 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ 的高温固相炭化过程中, 类石墨微晶中部分突出的片层分子进一步发生高温裂解, 使得石墨层的边缘碳富余一定的电子, 且活性特别高; 同时, 因部分含氧官能团的存在, 石墨微晶在径向上具有一定的极性, 使得石墨微晶在径向上发生自组装, 造成石墨微晶在径向上平行排列. 4)在 $1500\sim 2250^\circ\text{C}$ 的石墨化过程中, 体系获得更大的能量, 在表面能以及大 π 键的作用下, 石墨微晶沿轴向发生平行排列; 同时, 体系中碳原子的热震动频率增大, 平行于平面网格方向的振幅增大, 使得晶体平面上的位错线和晶界逐渐减少, 并放出潜热. 5)随着石墨化温度的继续升高, 碳的蒸发率以指数式上升, 这时体系中充满各种碳原子或气体分子, 且石墨微晶在径向的间距接近分子水平; 在石墨层边缘碳的自催化以及界面能的推动力作用下, 各种游离的碳原子与相邻石墨微晶的边缘碳发生反应, 形成 C-C 六圆环; 在范德华力作用下, 石墨层的“褶皱”消失, 并趋向平面结构, 最终形成三维有序的石墨化针状焦.

2.3 针状焦负极材料的储锂行为

由图 5 可知, NC700、NC1000、NC1500、

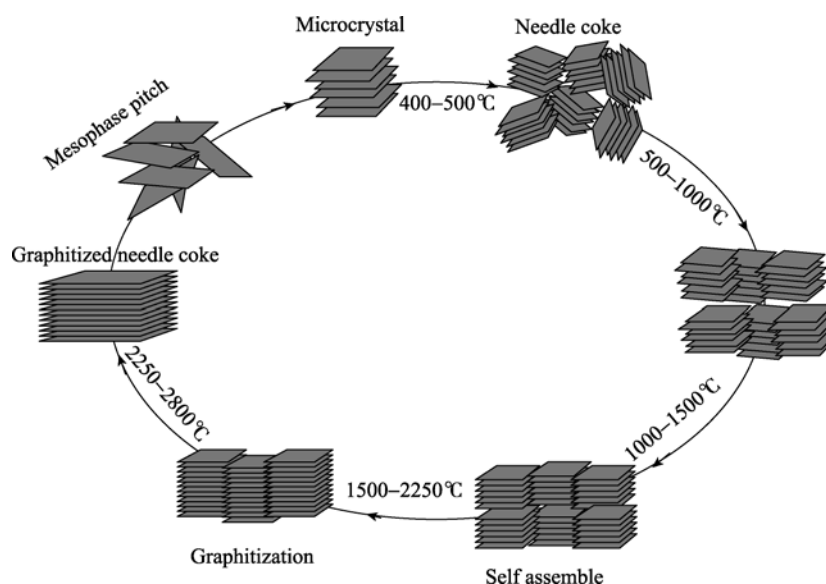


图 4 针状焦的石墨化机制示意图

Fig. 4 Schematic diagram of graphitization mechanisms for needle coke

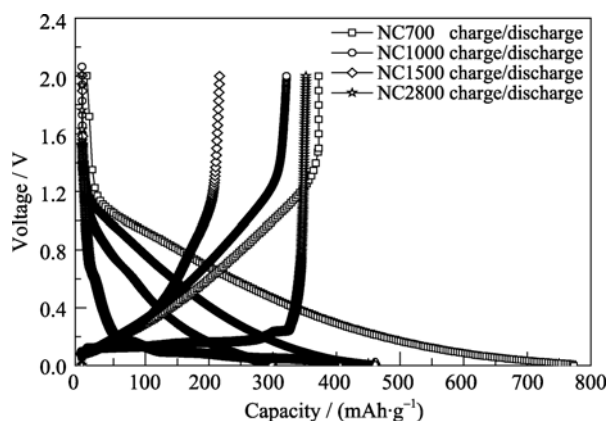


图 5 不同针状焦负极材料的首次充放电曲线

Fig. 5 First charge-discharge curves of different needle coke anodes

NC2800 样品的首次放电(嵌锂)容量分别为 780、460、300、410mAh/g, 其中 NC700 样品的首次放电容量远大于石墨的理论嵌锂容量(372mAh/g); 结合针状焦负极材料的放电曲线特征, NC700、NC1000、NC1500 样品在首次嵌锂过程中, 虽然嵌锂容量随着放电电压的降低而不断增大, 但在 2.0~0V 范围内没有明显的放电平台, 而且随着热处理温度的升高, 嵌锂电位也逐渐降低。虽然 NC2800 样品在 0.2~0.8V 之间存在 SEI 膜的形成过程, 但在 0.2 V 左右出现明显的放电平台, 对应 $6C + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_6$ 的两相化学反应。说明 Li^+ 在针状焦中的嵌锂过程包括三部分: 1) Li^+ 在石墨层中的嵌锂过程, 2) Li^+ 在石墨微晶之间的纳米空间或针状焦的孔隙中的附着过程, 3) Li^+ 与针状焦表面的含氧官能团反应形成固体电解质膜(SEI)的过程, 其中第一部分对应有效嵌锂容量。

由针状焦的充电(脱锂)曲线可知, NC700、NC1000、NC1500、NC2800 样品的首次库仑效率分别为 47%、65%、67%、84%; 同时, 也可看出随着热处理温度的升高, 因针状焦的石墨化度不断提高, 充电电位逐渐降低, 并有稳定的充电平台。

图 6 为四种针状焦样品的充放电循环性能曲线, 其中 NC700、NC1000、NC1500、NC2800 样品的第 40 次放电容量分别为 405、227、198、300mAh/g, 相应库仑效率基本都在 98% 以上。从图可以看出, NC700 的嵌锂容量比石墨化 NC2800 样品高, 但 NC2800 样品在 0.2V 左右有一稳定的充放电平台, 其有效容量却比 NC700 高; 虽然 NC2800 样品的石墨化度较高, 但其稳定嵌锂容量仍低于石墨的理论嵌锂容量(372mAh/g), 表明对石墨或类石墨材料而言, 负极材料的电极性能除受石墨微结构的影响外, 还将受其它因素的制约, 如颗粒形状、颗粒大小、

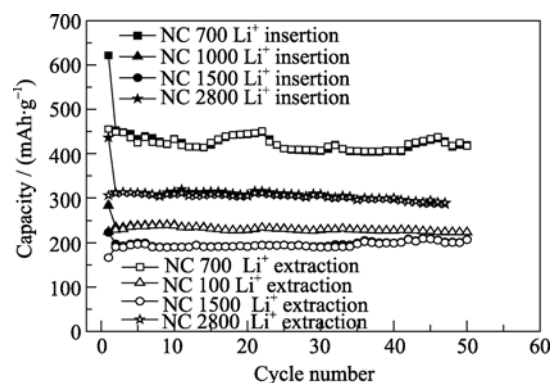


图 6 不同针状焦负极材料的充放电循环性能曲线

Fig. 6 Charge-discharge cycle performance of different needle coke anodes

比表面积、表面化学性质等; NC1500 样品的稳定嵌锂容量最低, 表明 1500℃ 的热处理, 虽然造成针状焦的孔隙在收缩、石墨微晶间的纳米空间在缩小、石墨微晶在长大, 但石墨微晶之间仍处于无序堆积状态, 因此稳定嵌锂容量或有效嵌锂容量都最低。另外, NC700 样品的循环曲线还表明, 其充放电容量不稳定, 在 (405±10)mAh/g 容量范围内波动, 这主要是因为该样品的颗粒表面(图 7(a))有一定的孔隙, 且表面呈无规则形状, Li^+ 极容易在颗粒的棱角处与表面含氧官能团形成 SEI 膜, 但因 SEI 膜的致密性又较差, 非常容易分解, 因此在反复充放电过程中伴随 SEI 膜的形成与分解过程, 导致嵌锂容量不稳定。相比之下, NC2800 样品反复充放电的循环曲线比较稳定, 这主要归因于石墨化针状焦的微结构较为单一, Li^+ 在石墨层中的嵌入、嵌出电位较窄; 同时, 还与石墨化针状焦的比表面积较低、表面相对较为光滑(图 7(b))有关。

图 8 为 NC700、NC2800 样品的循环伏安曲线。由图 8(a)可见, NC700 样品第一次放电时在 1.0~0.2V 之间有一较宽的还原峰, 该峰是 Li^+ 与针状焦表面的含氧官能团反应形成 SEI 的过程, 同时在 0V 左右有一尖锐的 Li^+ 还原峰, 对应 Li^+ 在石墨微晶的石墨层中的嵌入过程; 第 2、3 次放电曲线中, 虽然

1.0~0.2V 之间因形成 SEI 膜的还原峰消失, 但在 1.0~0V 较宽的电压范围内仍存在 Li^+ 的嵌入过程, 应归因于 Li^+ 在针状焦的孔隙或石墨微晶间的纳米空间中的附着过程; 从 Li^+ 的脱出过程可以看出, Li^+ 在 0.2~2V 较宽的电压范围内脱出, 并没有一个明显的氧化峰, 说明 Li^+ 在石墨层中的有效嵌锂容量较低。当 NC700 样品经过 2800℃ 热处理后, 其循环伏安曲线(图 8(b))在 0V 和 0.2V 分别出现明显的 Li^+ 还原峰和氧化峰, 对应着 Li^+ 在石墨层中的嵌入和嵌出过程, 且两峰都很狭窄, 表明 NC2800 样品的石墨化程度很高。

3 结论

以煤系针状焦为原料, 通过考察 700~2800℃ 热处理过程中石墨微晶的转变规律, 并结合相关软炭的固相炭化、表面含氧官能团的热分解行为, 分析了针状焦的石墨化机理。同时, 根据不同微晶结构针状焦的充放电、循环伏安曲线特征, 对针状焦的储锂机制进行了分析, 并得到如下结论: 1) 随热处理温度的升高, 针状焦的石墨微晶在不断长大, 在此过程中存在微晶在径/轴向的排列、晶界的有序化、晶界间 C-C 六圆环的形成、石墨层“褶皱”的

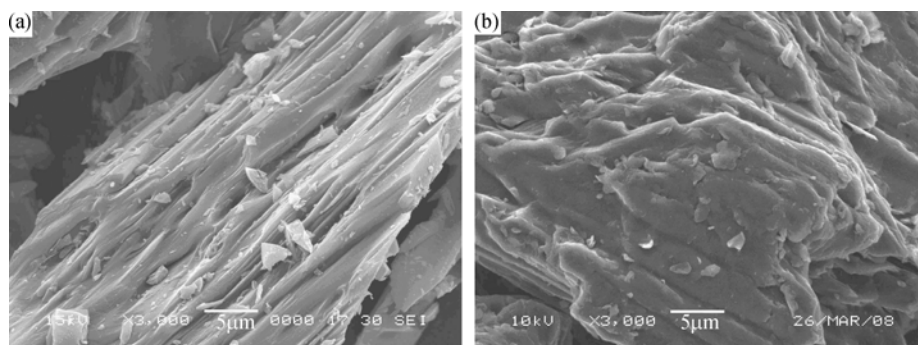


图 7 NC700 (a)和 NC2800 (b)样品的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of NC700 (a) and NC2800 (b) samples

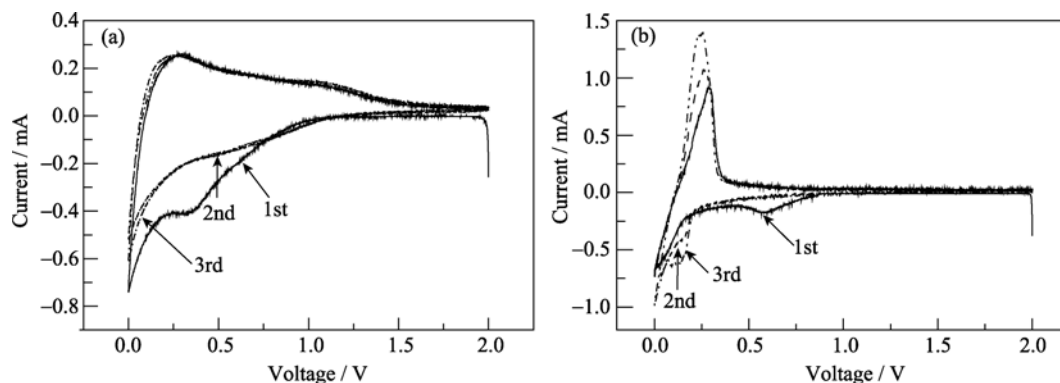


图 8 NC700 (a)和 NC2800 (b)样品的循环伏安曲线
Fig. 8 Cyclic voltammograms of NC700 (a) and NC2800 (b) samples

平面化等复杂过程,且每个过程的推动力不同;2)针状焦用作锂离子电池负极材料时,必须经过高温石墨化才能获得较高的石墨化度,进而获得较低的充放电电位和稳定的充放电平台;3)煤系针状焦经2800℃热处理后,在反复充放电40次后的有效嵌锂容量能稳定在305mAh/g,且循环效率高于98%。

参考文献:

- [1] Du N, Zhang H, Chen B D, *et al.* Porous Co_3O_4 nanotubes derived from $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ clusters on carbon nanotube template: a highly efficient material for Li battery applications. *Advanced Materials*, 2007, **19**(24): 4505–4509.
- [2] Zuo P J, Yin G P, Yang Z L, *et al.* Improvement of cycle performance for silicon/carbon composite used as anode for lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **115**(2/3): 757–760.
- [3] Chan C K, Ruffo R, Hong S S, *et al.* Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(2): 1132–1140.
- [4] Concheso A, Santamaria R, Menendez R. Iron-carbon composites as electrode materials in lithium batteries. *Carbon*, 2006, **44**(9): 1762–1772.
- [5] Lee S, Yoon S, Park C M, *et al.* Reaction mechanism and electrochemical characterization of a Sn-Co-C composite anode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2008, **54**(1): 364–369.
- [6] Zhang S S, Xu K, Jow T R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 2006, **51**(11): 1636–1640.
- [7] Wang G X, Yao J, Liu H K. Characterization of nanocrystalline Si-MCMB composite anode materials. *Electrochem Solid-state Lett.*, 2004, **7**(8): 250–253.
- [8] Ohta N, Nagaoka K, Hoshi K, *et al.* Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Graphite substrates for carbon coating. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(2): 985–990.
- [9] Kang H G, Park J K, Han B S, *et al.* Electrochemical characteristics of needle coke refined by molten caustic leaching as an anode material for a lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2006, **153**(1): 170–173.
- [10] Park C W, Yoon S H, Oh S M, *et al.* An EVS (electrochemical voltage spectroscopy) study for the comparison of graphitization behaviors of two petroleum needle cokes. *Carbon*, 2000, **38**(9): 1261–1269.
- [11] Liu T, Luo R Y, Yoon S H, *et al.* Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(6): 1714–1719.
- [12] Matsumura Y, Wang S, Mondori J. Interactions between disordered carbon and lithium in lithium ion rechargeable batteries. *Carbon*, 1995, **33**(10): 1457–1461.
- [13] Alejandro M, Fanor M, Thanh T N. CO_2 adsorption on carbonaceous surfaces: a combined experimental and theoretical study. *Carbon*, 2001, **41**(1): 29–39.