

文章编号: 1007-8827(2014)06-0503-05

采用固体废弃物兰炭末制备锂离子电池负极材料

江行国, 程晓华, 文华, 柳永宁

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 以固体废弃物兰炭焦末为原料, 通过硼(B)掺杂及高温处理制备出改性兰炭粉末材料。研究B掺杂量对其作为锂离子电池负极材料的影响。结果表明, B掺杂质量分数为8%时, 经2300℃高温处理, 兰炭的电化学性能达到最佳, 首次脱锂容量为361 mAh/g, 在1 C电流密度下经300次循环后, 容量为314 mAh/g, 表现出较为优良的循环性能。

关键词: 锂离子电池负极材料; 石墨; 兰炭; 掺杂; 热处理

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

收稿日期: 2014-06-25; 修回日期: 2014-12-08

基金项目: 国家科技支撑计划(2009BAA20B02)。

通讯作者: 柳永宁, 教授, 博士。E-mail: ynliu@mail.xjtu.edu.cn

Fabrication of anode materials for a lithium-ion battery with waste semi-coke carbon powder

JIANG Xing-guo, CHENG Xiao-hua, WEN Hua, LIU Yong-ning

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Waste semi-coke powder generated in semi-coke production and transportation was doped with 8 mass% boron by a high temperature treatment at 2300 °C. Results indicate that the doping overcomes the shortcomings of low coulombic efficiency, short cycle life, and there are no charge and discharge platforms due to a high content (15 mass%) of impurity in the raw materials. The first discharge capacity is 361 mAh/g at a rate of 0.1 C and the reversible capacity is 314 mAh/g after 300 cycles at charge and discharge rates of 1 C, showing excellent cycling performance.

Keywords: Anode materials of lithium battery; Graphite; Lan carbon; Doping; Heat treatment

Foundation item: National Science and Technology Support Plan of China (2009BAA20B02).

Corresponding author: LIU Yong-ning, E-mail: ynliu@mail.xjtu.edu.cn

1 前言

锂离子电池具有能量密度高、输出电压高、循环寿命长、自放电小、无记忆效应、绿色环保等优点, 是继 Ni/H 电池之后的新一代绿色二次电池。碳质材料尤其是石墨材料因其具有稳定性好、电极电位低、能形成良好的插锂化合物等优点, 是商业化锂离子电池负极材料的中坚力量与研究热点^[1-6]。根据来源的不同, 石墨又可分为天然石墨和人造石墨两种: 天然石墨直接开采自天然石墨矿, 人造石墨则是由石油焦、沥青等碳质材料经炭化及高温石墨化所得。天然石墨可逆容量高, 电位基本上与金属锂接近, 且成本较低, 但天然石墨对电解液较为敏感, 尤其是与含有丙烯碳酸酯(PC)的电解液的兼容性较差^[7], 高倍率充放电性能与循环性能差。人造石墨具有良好的锂离子脱嵌能力, 循环性能以及与电解液的兼容性均优于天然石墨, 但是也存在着成本高、放电容量

较低等问题。Jang 等^[3]以化学气相沉积的方式在天然石墨上沉积了一层炭纳米纤维, 该材料在 1 C 倍率下充放的首次最高容量可达 359 mAh/g, 经长达 300 次的循环后可逆容量已让保持在 90% 以上。郝向阳等^[8]对天然石墨进行整形处理后, 出现球形化趋势, 并表现出较好的综合负极性能, 有取代中间相炭微球的潜力。Cameán 等^[9]用易造成环境污染的粉煤灰作为碳负极材料, 研究其电化学性能。将不同无烟煤基的粉煤灰经一系列高温的处理发现, 2700℃处理后材料在 0.1 C 下循环 50 圈, 容量可保持在 310 mAh/g, 为固体废弃物粉煤灰的处理提供了一种较好的方法。

目前中国陕晋宁蒙甘地区煤炭储量约为 5×10^{12} 吨, 主要为低变质的侏罗纪煤, 不能用于炼焦, 适于低温干馏生产兰炭。而兰炭性硬而脆, 在生产及运输的过程中会产生大量的焦末, 其中粒径在 3 mm 以下的兰炭焦末约占总量的 10% 左右, 这些

焦末是兰炭分级后不能直接利用的角料。由于粒径较小,一般作为低级燃料处理或弃置与地头、河道,不仅浪费了资源、影响兰炭的经济价值,也对环境造成了污染。基于此,笔者对兰炭焦末进行 B 掺杂和高温处理,旨在开发高性能、高性价比的锂离子电池负极材料。

2 实验

2.1 材料制备

随机称取一定量的兰炭焦末,按球料质量比 4:1 球磨 5 h,球磨结束收集粉料。将球磨后的兰炭末掺杂一定量的 B 粉后在高温石墨化炉中加热到 2 300 °C 并恒温 1 h 得到改性兰炭末。

2.2 电极制备及测试

电极以铜箔为集流体,将改性兰炭末、导电剂 Super-p、黏结剂 PVDF(PVDF 预先调制成 2.5% 的溶液,溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP))按质量比 84:6:10 混合均匀并用 NMP 调节浆料至适当黏度。将调制好的浆料涂布在铜箔上,70 °C 干燥至少 12 h。电池的组装是在充满氩气的手套箱(Mikrouna,水分 $< 5 \times 10^{-7}$,氧 $< 5 \times 10^{-7}$)中进行。以 1 mol/L 的 LiPF_6 (溶于体积比为 1:1:1 的 EC、DEC、DMC 混合溶液)溶液作为电解液,以锂片为对电极在手套箱中组装扣式电池。循环性能测试采用深圳新威尔电池测试仪。前 5 次循环电流为 0.1 C,从第六次循环开始电流换为 1 C 倍率电流,且每隔 50 个循环穿插 5 次 0.1 C 倍率电流循环。测试电压窗

口为 0.01 ~ 2 V,测试在室温下进行。材料的组成及形貌观察通过 XRD 及 SEM 表征。

3 结果与讨论

3.1 原始兰炭

图 1 为分别取两次球磨的兰炭粉末,进行 X 射线衍射分析。由图 1 可知,兰炭的在 20 ~ 30° 存在一个较大的峰包,显示出兰炭无定形程度高,另外先后两次测试的 XRD 谱图不完全一致,说明兰炭的成分分布不均匀。

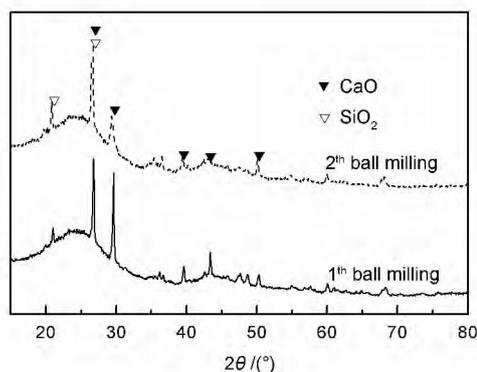


图 1 两次球磨的兰炭粉末 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the Lan carbon powder after ball milling twice.

表 1 为用全光谱半定量分析方法定量测定的兰炭主要杂质成分表。从表 1 可以看出,兰炭的主要杂质多为金属和非金属氧化物, SiO_2 的含量达 9.08%。 SiO_2 硬度大,难以球磨成粒径合适的粉末,且大量 SiO_2 的存在会影响负极材料的导电性。

表 1 兰炭主要杂质成分

Table 1 Composition of the raw Lan carbon powder.

Impurities	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO
w / %	9.08	2.5	2	0.8	0.3	0.2	0.2

图 2a, b 分别为原始兰炭首次充放电曲线及循环曲线。由图 2a 可以看出原始兰炭的首次充电比容量高达 791 mAh/g,但首次放电比容量仅为 312 mAh/g,库伦效率低,无明显的充放电平台。图 2b 显示原始兰炭循环容量曲线,在 10 圈循环中,容量由 312 mAh/g 减小到 250 mAh/g 左右,已衰减量约为 20%。

3.2 改性兰炭

图 3a, b 分别为 8% B 掺杂 2 300 °C 高温处理的兰炭粉末扫描电镜及电子背散射图谱。可以看

出,兰炭颗粒粒径小于 2 μm ,颗粒表面变得较为光滑,表面出现圆化现象。表面球型化可以使锂离子沿球的各个方向发生嵌脱锂反应,有助于提高材料的循环性能。

图 4a 为不同 B 掺杂量的兰炭试样经 2 300 °C 热处理的 X 射线衍射图。可以看出,兰炭的衍射峰明显增强,与图 1 相比杂质峰比较少,只有较微弱的 SiC 杂质峰出现;石墨的特征晶面如 (002)、(100)、(101)、(004)、(110) 等的衍射峰较明显,这表明兰炭已具有较高的有序性,且杂质比较少。在图 4a 中

并未出现硼及其化合物的衍射峰, 而从图 4b 放大后的局部曲线中可以看到随着 B 含量的增加, (002) 晶面衍射峰左移。由此判断, B 原子嵌入进了晶面

间, 使得晶面间距加大, 从而出现晶面衍射峰左移现象。

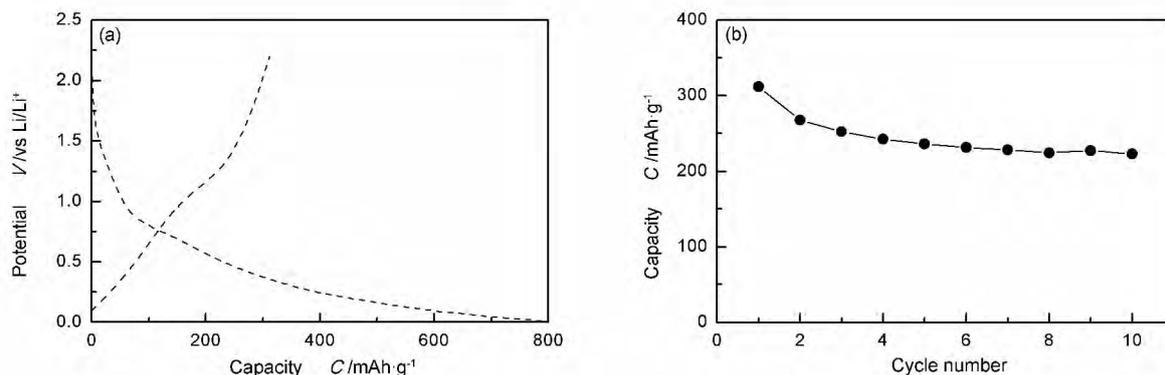


图 2 原始兰炭电化学性能: (a) 原始兰炭首次充放电曲线及 (b) 原始兰炭循环曲线

Fig. 2 The electrochemical properties of the raw Lan carbon powder:

(a) the first charge and discharge curves of raw Lan carbon powder, (b) the cycle curve of the raw Lan.

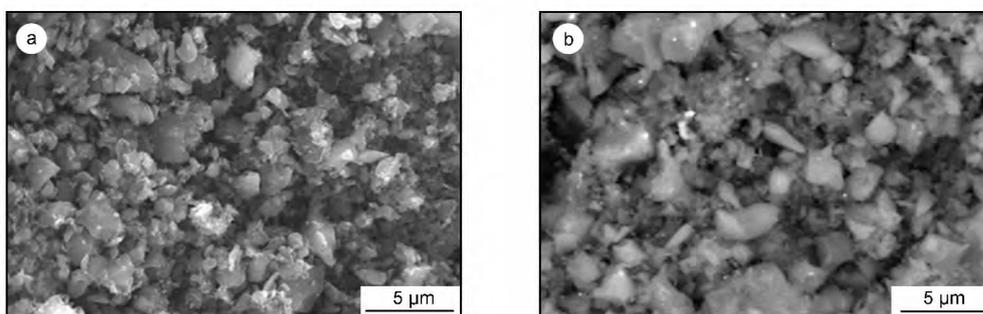


图 3 2 300 °C 高温处理掺杂兰炭(8% B 掺杂) 的微观形貌

Fig. 3 (a) SEM and (b) EBSD images of 8% wt boron doped Lan carbon powder treated at 2300 °C.

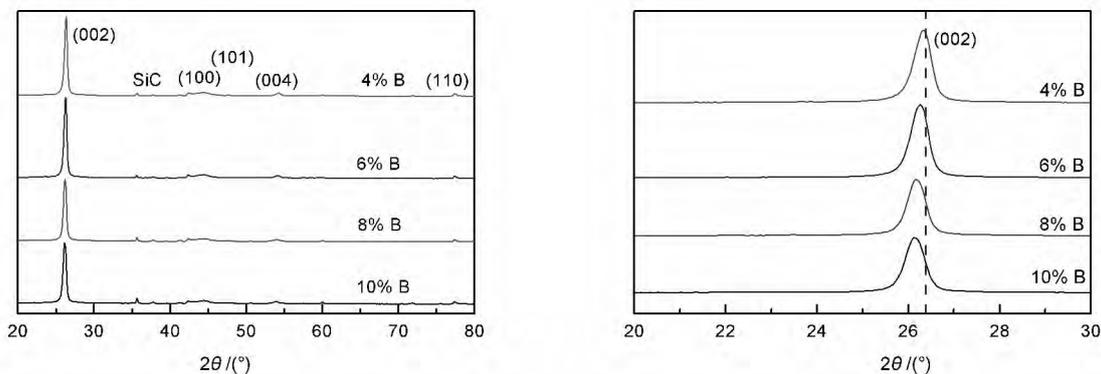


图 4 2 300 °C 处理的不同 B 掺杂的兰炭试样 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the Lan carbon powder with different dopings and treatment at 2300 °C.

图 5 为掺杂 8% B 的兰炭经 2 300 °C 处理后的首次充放电曲线, 首次嵌锂容量达到 437 mAh/g, 首次脱锂容量为 361 mAh/g。与原始兰炭比较, 充放电曲线有明显的平台, 平台电位在 0.1 V 左右, 同时库仑效率提高到 82.6%。不同掺杂量的首次充放

电性能见表 2。4 个 B 掺杂量的兰炭首次充放电性能都明显提高, 库仑效率都大于 80%, 相比之下, 掺杂量为 8% 的样品首次脱锂容量最大。

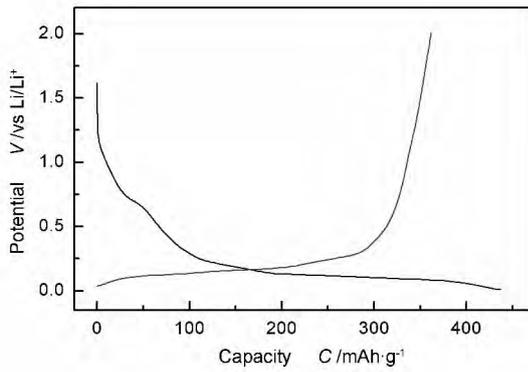


图5 2 300 °C处理掺杂8% B 的兰炭充放电曲线
Fig. 5 Charge and discharge curves of 8% B doped Lan carbon powder and treated at 2 300 °C.

图6为2 300 °C高温处理的不同B掺杂量300次循环后可逆容量曲线。图中每条曲线的最高5个点为0.1 C对应可逆脱锂容量,其余分别为0.5 C和1 C下可逆容量。倍率电流从0.1 C增大到高倍率电流时,容量突减。在倍率电流为0.5 C时,掺杂量的改变对容量保持率的影响不太明显,300次循环后容量没有明显衰减。然而倍率电流增加到1 C时,循环性能显示出差别,掺杂8% B的试样1 C下循环300次后可逆容量为314 mAh/g,且循环曲线平稳。

表2 2 300 °C热处理不同试样循环性能对比

Table 2 Comparison of cycling properties of samples treated at 2 300 °C.

Sample	First Li intercalation(mAh/g)	First de-intercalation(mAh/g)	Coulomb efficiency (%)	Reversible capacity after 300 cycles at 0.5 C (mAh/g)	Reversible capacity after 300 cycles at 1 C (mAh/g)
4% B	419	337	80.4	320	219
6% B	399	340	85.2	327	286
8% B	437	361	82.6	337	314
10% B	371	303	81.6	-	273

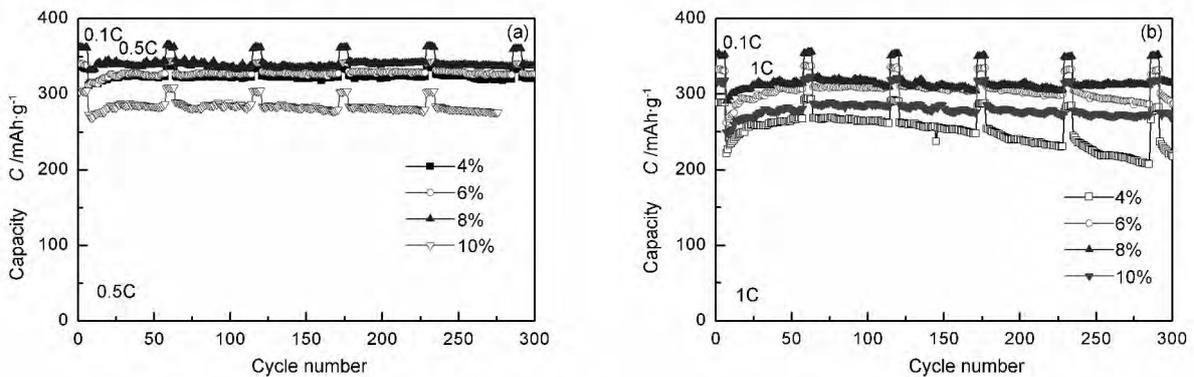


图6 不同B掺杂量循环性能曲线

Fig. 6 Cycling curves of lan carbon powder with different B doping: (a) 0.5 C , (b) 1 C.

4 结论

原始兰炭为无定形结构,含有较多的杂质,电化学性能较差,没有明显的脱嵌锂平台,库伦效率低,容量衰减快,不能直接作为锂离子电池负极材料。掺杂一定量的B并经2 300 °C的高温处理后兰炭的可逆容量及循环性能均明显提高,B掺杂量为8%时,兰炭综合性能达到最佳:首次脱锂容量为361 mAh/g,库伦效率82.6%。在0.5 C及1 C的电流密度下经300次循环后可逆容量分别为337 mAh/g和314 mAh/g,循环性能及倍率性能良好。

参考文献

[1] Bonino F, Brutti S, Piana M, et al. Structural and electrochemical studies of a hexaphenylbenzene pyrolysed soft carbon as anode material in lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(17): 3407-3412.

[2] Jang Sang-Min, Miyawaki Jin, Tsuji Masaharu, et al. Preparation of a carbon nanofiber/natural graphite composite and an evaluation of its electrochemical properties as an anode material for a Li-ion battery[J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(2): 89-96.

(Jang Sang-Min, Miyawaki Jin, Tsuji Masaharu, 等. 炭纳米纤维-天然石墨复合材料的制备及其作为锂离子电池阳极材

- 料的电化学性能[J]. 新型炭材料, 2010, 25(2): 89-96.)
- [3] Cameán I, Lavela P, Tirado J L, et al. On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries [J]. Fuel, 2010, 89(5): 986-991.
- [4] Takada K, Inada T, Kajiyama A, et al. Solid-state lithium battery with graphite anode [J]. Solid State Ionics, 2003, 158(3-4): 269-274.
- [5] Zhang Q, D' Astorg S, Xiao P, et al. Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2914-2917.
- [6] Wu Y P, Jiang C, Wan C, et al. Anode materials for lithium ion batteries by oxidative treatment of common natural graphite [J]. Solid State Ionics, 2003, 156(3-4): 283-290.
- [7] Aurbach D, Ein-Eli Y, Chusid O, et al. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li-Carbon intercalation anodes for rechargeable 'rocking-chair' type batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(3): 603-611.
- [8] 郝向阳, 盖国胜, 杨玉芬, 等. 锂离子电池用天然石墨颗粒的整形 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 167-169. (Hao Xiang-yang, Gai Guo-sheng, Yang Yu-fen, et al. The Shape Modification of Nature Graphite Powder Used in Lithium Ion Batteries [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(1): 167-169.)
- [9] Cameán I, Garcia A B. Graphite materials prepared by HTT of unburned carbon from coal combustion fly ashes: Performance as anodes in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(10): 4816-4820.