

文章编号: 1007-8827(2013)05-0385-06

天然石墨负极的氧化改性

赵琢, 贾晓川, 李晶, 李秀平, 张园, 王华

(天津出入境检验检疫局 工业产品安全技术中心, 天津 300191)

摘要: 针对天然石墨负极的脱嵌锂过程中体积效应和表面活性基团的不利影响, 通过硫酸(98%)-双氧水(30%)(1:1 v/v)氧化和900 °C高温煅烧3 h处理制备石墨插层化合物中间体和适度膨胀的石墨样品以改善其倍率和循环寿命。结果表明, 膨胀石墨样品石墨层剥离, 平均晶粒尺寸从26.8 nm增大至35.2 nm; 改性后的石墨样品其倍率性能和循环稳定性均得到明显改善, 改性后第50周的容量保持率由45.7%提高到81.3%。

关键词: 天然石墨; 负极; 改性; 氧化; 轻度膨胀石墨

中图分类号: O646.5 **文献标识码:** A

收稿日期: 2013-04-23; 修回日期: 2013-09-16

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2011IK088)。

作者简介: 赵琢, 高级工程师。Tel: +86-22-23617343, Fax: +86-22-23617343, E-mail: zhaozhuo@tjciq.gov.cn

Oxidative modification of natural graphite for use as the anode of a lithium ion battery

ZHAO Zhuo, JIA Xiao-chuan, LI Jing, LI Xiu-ping, ZHANG Yuan, WANG Hua

(Technical Center for Safety of Industrial Products, Tianjin Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Tianjin 300191, China)

Abstract: Natural graphite was modified by oxidation with a mixture of sulfuric acid (98%) and hydrogen peroxide (30%) with a volume ratio of 1:1, followed by a heat treatment under argon at 900 °C for 3 h to overcome its disadvantages of the presence of active surface groups and volume changes produced by the intercalation/deintercalation of Li ions. Results showed that the graphitic layers of the expanded graphite were exfoliated and grain size increased from 26.8 to 35.2 nm after the modification. Constant current charging-discharging and cyclic voltammetry indicated that its high rate performance and cyclic stability were improved. The capacity retention ratio increased from 45.7% for the natural graphite to 81.3% for the modified one in the 50th cycle.

Keywords: Natural graphite; Anode; Modification; Oxidation; Lightly expanded graphite

Foundation items: AQSIQ Science and Technology Project(2011IK088).

Author Introduction: ZHAO Zhuo, Senior engineer. Tel: +86-22-23617343, Fax: +86-22-23617343,

E-mail: zhaozhuo@tjciq.gov.cn

1 前言

天然石墨具有成本低、可逆脱嵌锂电位低和可逆容量较大等特点作为负极材料, 适用于锂离子二次电池^[1-4]。然而循环稳定性差等缺点限制了其实际应用^[5, 6]。导致循环性能衰减的主要原因是锂离子从石墨负极嵌入和脱出时, 会引起石墨晶胞体积约10%的膨胀和收缩^[7, 8]。另外, 天然石墨的表面活性基团也是影响石墨电化学性能的重要因素。膨胀石墨可解决石墨层脱嵌锂的体积效应问题, 但低密度(约0.01 g/cm³)会降低负极的体积能量密度^[9-12]。因而石墨的适度膨胀即可解决脱嵌锂过程中的体积效应问题, 同时也不会降低材料的体积比能量密度。对表面活性基团的处理即对天然石墨进

行适度氧化, 热解炭包覆和氧化物沉积等方法改性^[1, 6, 13-19]。酸化处理可以使石墨膨胀, 再利用高温煅烧可制备轻微膨胀的改性石墨。硫酸具有强酸和强氧化性, 其成本较低, 还可回收利用。因此硫酸酸化、辅以双氧水辅助氧化、高温煅烧具有工艺简单, 成本较低, 易于大规模使用等优势。笔者针对天然石墨负极的体积效应以及表面活性基团的不利影响, 采用双氧水打开边层, 硫酸酸化和高温煅烧的方法拟改善石墨负极材料的循环稳定性及倍率性能。首先用双氧水氧化打开石墨边层, 然后用硫酸插入石墨层生成石墨层间化合物(Graphite intercalation compounds, 简称GICs)同时氧化去除石墨表层活性基团。再通过较长时间的高温煅烧使石墨膨胀后继续石墨化, 以制备轻度膨胀的石墨。

2 实验

2.1 制备方法

将 20 mL 双氧水(质量分数 30%,天津市永大化学试剂)在磁子搅拌下加入到 20 mL 的浓硫酸(质量分数 $\geq 98\%$,新元化工试剂厂)混合均匀。然后加入 2 g 天然石墨(纯度 $\geq 99.5\%$,天津汇英化学试剂,平均粒径 300 目)。悬浮液采用磁子搅拌 1 h,然后过滤。滤饼用大量去离子水洗涤至溶液 pH 值至 7,再将产物离心分离。悬混物在 100 °C 下烘干 24 h 得到插层化合物中间体。在 Ar 气保护下于 900 °C 下煅烧 3 h,冷却至室温后研磨得到改性石墨。

2.2 材料结构和电化学性能测试

对所制中间体和改性石墨分别进行 XRD (Rigaku, D/max-2500PC) 和 SEM (Hitachi, S-3500N) 等结构测试。研究电极由样品、乙炔黑和黏结剂 PTFE 以 80:10:10 的质量比擀压成片(约 3 mg)。模拟电池采用不锈钢制扣式模拟电池。隔膜为微孔聚丙稀隔膜(Celgard 2300),电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆/EC+DEC(1:1, v/v)。金属锂片作为对电极和参比电极。铜箔为正负极集流体。组装完毕静置 24 h 后进行电化学测试。恒电流充放电以及倍率性能测试(武汉 land, 2001C)截止电位为 0.02-3.0 V (vs. Li⁺/Li)。循环伏安测试(天津 lanlike, 2005)扫描速率:0.1 mV/s。以上测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

样品的粉末晶体 XRD 衍射谱如图 1 所示。天然石墨、插层中间体和膨胀石墨样品均含有 2 个衍射峰, 2θ 分别为 26.35° 和 54.5°, 可归属为石墨的

(002) 和 (004) 晶面。

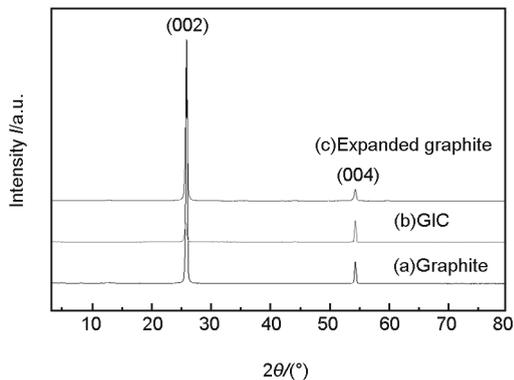


图 1 (a) 石墨、(b) 中间体和 (c) 膨胀石墨的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD of (a) graphite, (b) GIC and (c) expanded graphite
(Note: GIC denoted as graphite intercalation compound).

由 jade 5.0 对 (002) 衍射峰拟合可得到其衍射角、晶面间距 d 和半峰宽及平均粒径具体见表 1。天然石墨原材料属于 P6₃/mmc 空间群,晶面参数为 $a = b = 0.24686 (0.00065)$ nm, $c = 0.67455 (0.00003)$ nm。

由表 1 可知,氧化生成的中间体(002)晶面间距略有增大,粒径减小。表明硫酸可以进入石墨层间形成插层化合物,同时双氧水和硫酸的氧化作用,使石墨片层碎化,降低了天然石墨的粒径。900 °C 煅烧 3 h 后的样品其(002)晶面间距与天然石墨相近,粒径增大。表明高温煅烧使层间的硫酸脱出,并且晶粒增长,石墨化程度增加。中间体和膨胀石墨样品在 $2\theta = 10^\circ$ 处均未发现氧化石墨的衍射峰,表明中间体和膨胀石墨并没有生成大量 C—O 键存在的氧化石墨^[20]。中间体的晶面间距大于原材料和最终产物,表明中间体经较长时间煅烧发生塌缩,膨胀程度降低。实验最终获得轻度膨胀的膨胀石墨样品。

表 1 样品(002)晶面的衍射峰参数

Table 1 Parameters of (002) crystal face of samples

Samples	$2\theta / (^\circ)$	d -spacing / nm	$\beta / (^\circ)$	Size D / nm
Natural graphite	26.350 (0.003)	0.33796 (0.00009)	0.258 (0.004)	26.8 (0.7)
GIC	26.215 (0.005)	0.33967 (0.00012)	0.350 (0.007)	17.2 (0.5)
Expanded graphite	26.329 (0.002)	0.33822 (0.00005)	0.281 (0.003)	35.2 (1.2)

Note: β denoted as peak width at half height, the deviation is in parentheses.

图 2 为三种样品的 SEM 照片。天然石墨氧化后的中间体粒径明显减小,900 °C 煅烧后粒径增大。

同时也发现天然石墨片在氧化后以及煅烧后厚度变薄,表明氧化时的插层反应使石墨层间膨胀而分离。

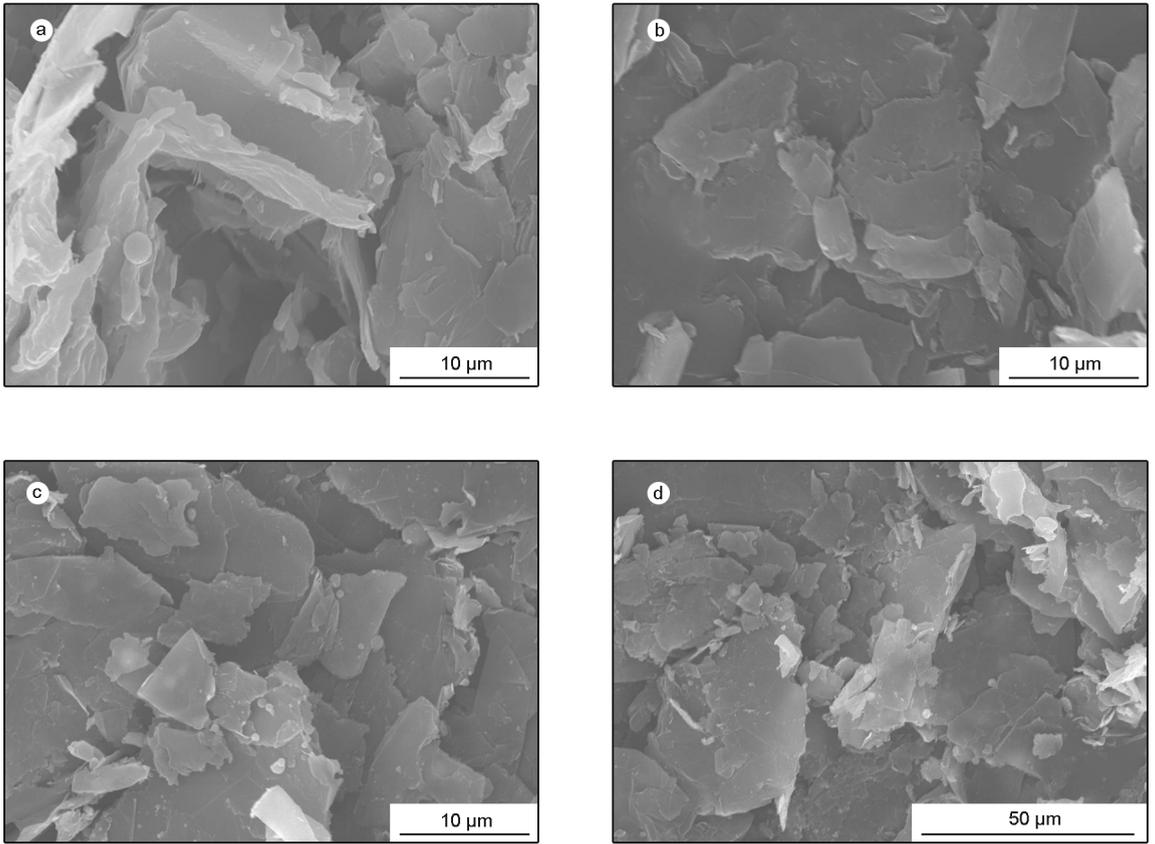


图2 (a)天然石墨、(b)中间体和(c,d)膨胀石墨的SEM照片

Fig. 2 SEM images of (a) natural graphite, (b) GIC and (c,d) expanded graphite.

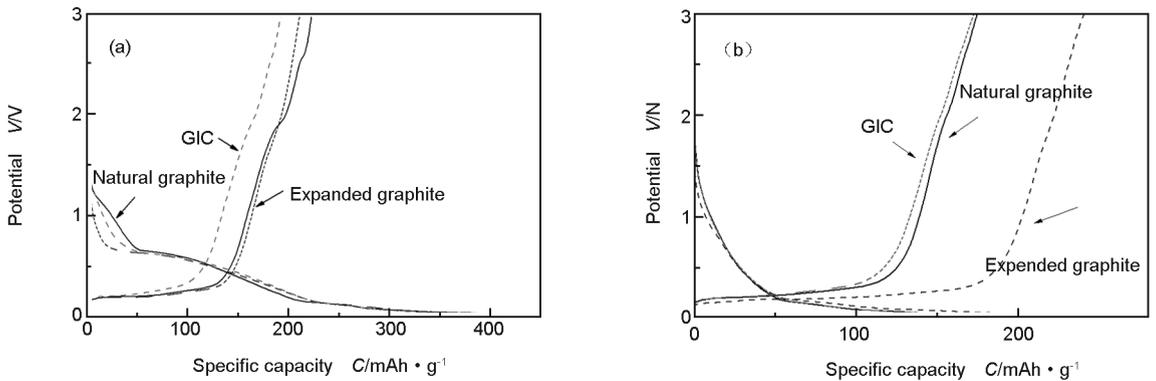


图3 天然石墨、中间体和膨胀石墨的(a)首周和(b)第11周充放电曲线在0.5 C倍率

Fig. 3 (a) Initial and (b) 11th charge-discharge curves of natural graphite, GIC and expanded graphite at a rate of 0.5 C.

图3显示了天然石墨、中间体和膨胀石墨的首次和第11周充放电曲线。三个样品首周放电都有两个明显的放电平台,分别位于0.75 V和0.20 V,与石墨首次嵌锂过程的典型电压平台相对应。0.75 V放电平台对应于首次嵌锂过程中电解液EC的分解在石墨电极表面形成SEI膜,这是石墨负极材料不可逆容量损失的主要组成部分。0.6 V倾斜

的直线部分为石墨颗粒表面层的副反应。0.20 V放电平台归属于锂离子在石墨层间的嵌入反应^[10]。需要注意的是天然石墨在1.4 V存在一个较小的平台,归属为石墨表层活性基团的还原^[21]。中间体和膨胀石墨1.4 V平台的消失,表明氧化插层处理后天然石墨表面结构得到改善,表面活性基团减少。从首周充电容量可以看出膨胀石墨具有更高的首周充电容量,表明膨胀石墨具有更高的可逆容量。三

个样品首周充放电以及首周不可逆容量见表 2。结合表 1 的粒径分析,可以得出粒径越大首周不可逆容量越小的结论,与文献一致^[22]。中间体首周放电容量最大,而首周充电容量最小,表明首周放电包含了更多的不可逆容量。结合图 3 的放电容量可以看到中间体在 0.25 V 以上的放电容量明显高于其他两个样品,尤其是位于 0.75 V 的平台容量。因此中

间样品首周 SEI 膜生成而引起的不可逆容量可能有石墨层间硫酸的影响。膨胀石墨展示了与天然石墨接近的首周充放电性能。由图 3b 所示的第 11 周三个样品的充放电曲线,可明显看出膨胀石墨具有更高的循环容量(250 mA·g⁻¹)。这意味着天然石墨经氧化轻度膨胀后,具有更好的循环性能。

表 2 天然石墨、中间体和膨胀石墨的首周充放电容量
Table 2 Initial charge-discharge capacity of the three samples

Samples	Discharging at 1 st cycle	Charging at 1 st	Irreversible capacity
	C/mAh·g ⁻¹	cycle C/mAh·g ⁻¹	at 1 st cycle C/mAh·g ⁻¹
Natural graphite	412.8	258.4	164.4
GIC	388.3	213.9	174.4
Expanded graphite	439.5	260.3	179.2

图 4 为天然石墨、中间体和膨胀石墨的 0.5 C 倍率循环性能。天然石墨的可逆嵌锂容量随着循环不断衰减,50 周循环后可逆嵌锂容量由第二周的 258.4 mAh·g⁻¹ 衰减为 118.2 mAh·g⁻¹,容量保持 45.7%。与天然石墨材料相比,膨胀石墨经过 50 周充放电循环之后其可逆嵌锂容量衰减明显得到改善,第二周的 260.3 mAh·g⁻¹ 下降到 211.6 mAh·g⁻¹,容量保持为 81.3%。中间体其可逆嵌锂容量从 213.9 mAh·g⁻¹ 下降到 120.6 mAh·g⁻¹,容量保持为 56.4%。通过以上比较,可以看出天然石墨经双氧水,硫酸氧化插层及高温煅烧后得到的轻度膨胀石墨的循环稳定性得到显著的改善。

通过高温煅烧后石墨层间剥离,有效地增大了表面积,提供了更多的锂离子传输通道。煅烧后石墨层明显被剥离,但颗粒粒径增大,煅烧后膨胀石墨的石墨化程度也应该增加。同时氧化处理减少了石墨表面的活性基团,可明显改善石墨脱嵌锂过程的循环稳定性。

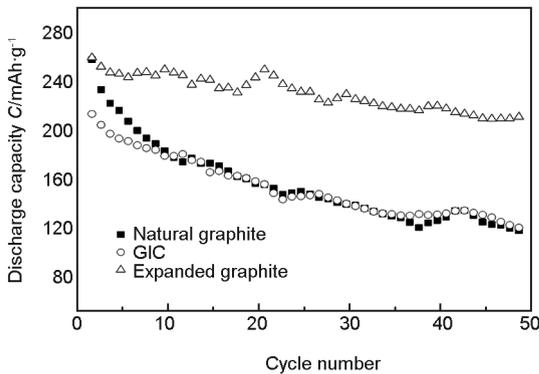


图 4 天然石墨、中间体和膨胀石墨的充放电循环性能 0.5 C 倍率
Fig. 4 Cyclic capacity of natural graphite, GIC and expanded graphite at a rate of 0.5 C.

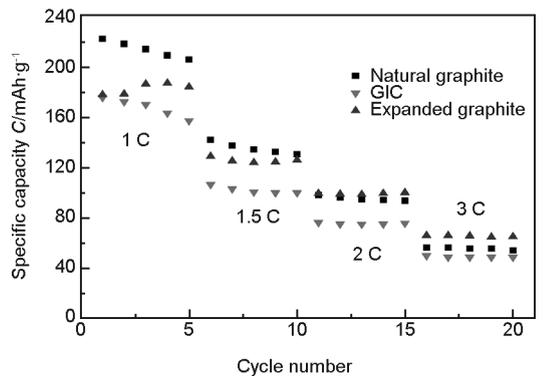


图 5 天然石墨、中间体和膨胀石墨的大倍率循环充放电性能
Fig. 5 High rate performance of natural graphite, GIC and expanded graphite (After activation of 2 cycles at the rate of 0.1 C, the charge-discharge rate is 1, 1.5, 2 and 3 C).

图 5 为天然石墨、中间体和膨胀石墨的大倍率循环性能。其中膨胀石墨大倍率放电容量略高于其他两种样品。说明由高温煅烧制备的膨胀石墨改善了石墨的电化学性能。可能是由于石墨插层化合物

采用循环伏安法研究天然石墨和膨胀石墨的充放电过程中锂离子的嵌入-脱出过程。图 6a 和 b 为天然石墨和膨胀石墨的前三周的循环伏安曲线。首周循环中,与天然石墨样品一样,膨胀石墨在 0.2 V 都有一对氧化还原电流峰,对应于锂离子在石墨片层中的嵌入-脱出电位。首周还原过程都存在着一个位于 0.6 V 的还原峰,可归属为碳颗粒表面基团的副反应。认为天然石墨表面含有能参与氧化还原反应的官能团。此还原峰在第二周后消失,表明反应的不可逆。在随后两周,天然石墨在 0.9 V 存在

一对较小的氧化还原峰,并随着循环逐渐消失,归属为电解液分解以及石墨电极表面形成SEI膜的反应,这两个反应是同时进行的^[21]。第二周后的循环过程,中间体和膨胀石墨的样品并未出现0.9 V的

还原峰,表明氧化及高温处理可以改变天然石墨的表面结构,抑制循环过程电解液的持续分解和SEI膜的生成。

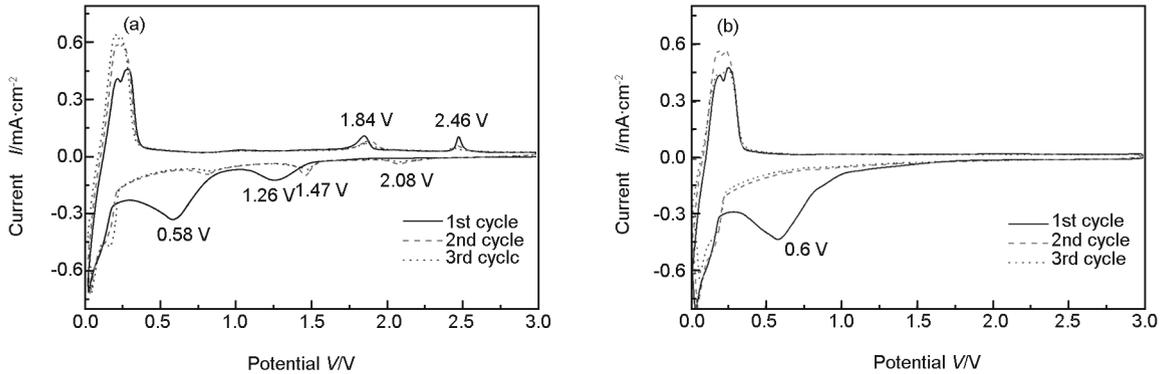


图6 (a)天然石墨和(b)膨胀石墨的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of (a) natural graphite and (b) expanded graphite.

4 结论

通过硫酸-双氧水氧化插层得到石墨插层化合物,利用高温煅烧制备出轻度膨胀的膨胀石墨,并应用于锂离子电池负极材料进行研究。经硫酸-双氧水氧化处理后,石墨层间距增大;此外,高温处理后石墨粒径明显增大。天然石墨经上述方法改性后,其循环稳定性可明显改善。较之于原材料,改性样品在第50周放电仍保持 $211.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率由45.7%提高至81.3%,且倍率性能也有所提高。氧化插层高温煅烧的处理方法可剥离石墨层提高活性物质利用率,进而改善可逆嵌锂容量。其较高的石墨化程度以及去除表面活性基团有利于锂离子的脱嵌,改善了循环性能,因而石墨的氧化插层和煅烧处理制备膨胀石墨是石墨表面改性处理,改善石墨电化学性能的有效途径。

参考文献

[1] 李玉峰,朱世富,王磊. 微波非热效应改善天然石墨提纯效果[J]. 新型炭材料, 2012, 26(6): 476-480.
(LI Yu-feng, ZHU Shi-fu, WANG Lei. Purification of natural graphite by microwave assisted acid leaching[J]. New Carbon Materials, 2012, 26(6): 476-480.)

[2] Lu M, Tian Y Y, Huang B, et al. Effects of hydrothermal oxidation temperature on the performance of natural graphite as an anode for lithium-ion cells [J]. J New Mater Electrochem Syst, 2011, 14(3): 153-157.

[3] Zheng H, Jiang K, Abe T, et al. Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-

based ionic liquid electrolytes [J]. Carbon, 2006, 44(2): 203-210.

[4] Park Y S, Bang H J, Oh S M, et al. Effect of carbon coating on thermal stability of natural graphite spheres used as anode materials in lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2009, 190(2): 553-557.

[5] Wu Y P, Rahm E, Holze R. Carbon anode materials for lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2003, 114(2): 228-236.

[6] Fu L J, Liu H, Li C, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries [J]. Solid State Sciences, 2006, 8(2): 113-128.

[7] 杨绍斌,费晓飞,蒋娜. 增大层间距对天然石墨可逆储锂性能的影响研究[J]. 化学学报, 2009, 67(17): 1995-2000.
(Yang S B, Fei X F, Jiang N. Influences of increasing interlayer space on the properties of lithium storage of natural graphite [J]. Acta Chim Sinica, 2009, 67(17): 1995-2000.)

[8] Zou L, Kang F, Li X, et al. Investigations on the modified natural graphite as anode materials in lithium ion battery [J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69(5-6): 1265-1271.

[9] Kaskhedikar N A, Federov V, Simon A, et al. Expanded graphite as anode for lithium ion battery [J]. Z Anorg Allg Chem, 2008, 634(11): 2050-2050.

[10] Makovika J, Sedlářková M, Arenillas A, et al. Expanded graphite as an intercalation anode material for lithium systems [J]. J Solid State Electrochem, 2009, 13(9): 1467-1471.

[11] Ka B H, Oh S M. Electrochemical activation of expanded graphite electrode for electrochemical capacitor [J]. J Electrochem Soc, 2008, 155(9): 685-692.

[12] Kaskhedikar Nitin A, Cui G, Maier J, et al. Superfine expanded graphite with large capacity for lithium storage [J]. Z Anorg Allg Chem, 2011, 637(5): 523-529.

[13] Lu M, Tian Y, Yang Y. A comparison of electrochemical per-

- formance of natural graphite sulfurized by ball-milling and heat-treating as an anode for lithium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(27): 6792-6796.
- [14] Placke T, Siozios V, Schmitz R, et al. Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to “non-basal plane” surface area and on the anode performance in lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2012, 200(0): 83-91.
- [15] Zou L, Kang F, Zheng Y-P, et al. Modified natural flake graphite with high cycle performance as anode material in lithium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(15): 3930-3934.
- [16] Peled E, Menachem C, Bar-Tow D, et al. Improved graphite anode for lithium-ion batteries chemically [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): L4-L7.
- [17] Wang H, Umeno T, Mizuma K, et al. Highly conductive bridges between graphite spheres to improve the cycle performance of a graphite anode in lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2008, 175(2): 886-890.
- [18] 王光, 刘红缨, 朱英, 等. 氧化石墨掺杂的电化学活性自支撑聚苯胺膜 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(02): 366-371
- (Wang G, Liu H Y, Zhu Y, et al. High electrochemical activities of polyaniline doped with graphene oxide free standing Film [J]. *Chem J Chinese Universities*, 2011, 32(02): 366-371.)
- [19] Yoshio M, Wang H, Fukuda K, et al. Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4): 1245-1250.
- [20] 韩志东, 王建祺. 石墨氧化过程的 XRD/XPS 研究 [J]. *无机化学学报*, 2003, 19(12): 1366-1370.
- (Han Z D, Wang J Q. XRD/XPS study on oxidation of graphite [J]. *Chinese J of Inorg Chemistry*, 2003, 19(12): 1366-1370.)
- [21] Yoon S, Kim H, Oh S M. 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.
- [22] 陈继涛, 周恒辉, 常文保, 等. 粒度对石墨负极材料嵌锂性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(03): 278-282.
- (Chen J T, Zhou H H, Chang W B, et al. Effect of Particle Size on Lithium Intercalation Performance of Graphite Anode [J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2003, 19(03): 278-282.)

《新型炭材料》2011年~2012年优秀论文评选结果揭晓

经《新型炭材料》编辑、顾问委员会全体成员无记名投票,按得票多少选出《新型炭材料》2011年~2012年优秀论文如下:

2011年

No	姓名	所在单位	文章标题	期;页码
1	王斌等	国家纳米科学中心 北京科技大学	高产量制备石墨烯及其优异的重金属离子检测性能	1: 31-35
2	徐艺军等	Fritz Haber Institute of the Max Planck Society, Germany	碳纳米管的表征和重金属阴离子吸附性能	1: 57-62
3	魏伟等	天津大学	高浓度石墨烯水系分散液及其气液界面自组装膜	1: 36-40
4	康飞宇等	清华大学	碳质材料对磷酸铁锂正极材料物理和电化学性能的影响	3: 161-170
5	唐丽等	华东理工大学	双电层电容器用中孔炭微球/活性炭复合电极的制备	3: 237-240
6	万武波等	大连理工大学	柠檬酸钠绿色还原制备石墨烯	1: 16-20

2012年

1	Gyanaranjan Prusty 等	North Orissa University, India	纳米石墨片/共聚物复合材料及其耐热、导电和气密性	4: 271-277
2	梁峰等	武汉科技大学	添加炭黑和碳纳米管对酚醛树脂热解炭的结构及抗氧化性的影响	4: 283-287
3	金双玲等	华东理工大学	用作双电层电容器电极材料的三维层次孔结构多孔炭的合成	2: 87-92
4	李克智等	西北工业大学	化学气相沉积低温热解炭的微观组织结构与沉积模型	2: 81-86
5	宋金亮等	中科院山西煤化所	高密度石墨泡沫及其石蜡复合材料的热物理性能	1: 27-34