

研究开发

沥青包覆人造石墨炭化处理工艺

冯国飞, 武建国, 刘伟, 徐生华, 林治珠
(山西三元炭素有限责任公司, 山西 朔州 036002)

摘要: 为了提高人造石墨包覆后的炭化收率和电化学性能, 本文采用改性沥青对人造石墨进行包覆, 并经预氧化处理后再炭化。采用激光粒度分布仪、振实密度仪和比表面及孔径测试仪对炭化样品进行表征, 并进一步对其电化学性能进行了研究。结果表明: 炭化过程加入预氧化处理, 有效地改善了结块现象, 并极大的提高了负极材料的电化学性能。

关键词: 包覆; 炭化; 预氧化; 锂离子电池; 负极材料

doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2018.0117

中图分类号: TQ 127.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2019) 03-580-03

Carbonization process of artificial graphite coated with asphalt

FENG Guofei, WU Jianguo, LIU Wei, XU Shenghua, LIN Zhizhu
(Shanxi SanYuan Carbon Co., LTD., ShuoZhou 036002, Shanxi, China)

Abstract: In order to improve the carbonization yield and electrochemical properties of artificial graphite, the artificial graphite is coated with modified asphalt and carbonized after pre-oxidation treatment. The carbonized samples were characterized by laser particle size distributor, densitometer and specific surface and aperture tester, and the electrochemical performance was further studied. The results show that the preoxidation treatment in the carbonization process can effectively improve the agglomeration phenomenon and greatly improve the electrochemical properties of the cathode materials.

Key words: cladding; carbonized; preoxidation; lithium ion battery; anode materials

负极材料作为锂电池四大组成材料之一, 在提高锂电池的容量以及循环性能方面起到了非常重要的作用, 是锂电池产业中游的核心环节。负极材料分类众多, 其中石墨类碳材料一直处于负极材料的主流地位^[1]。石墨分为天然石墨与人造石墨, 目前用于动力电池上占优势的为人造石墨。相对于天然石墨而言, 人造石墨表面粗糙、多孔、比表面较大, 对电解液中的溶剂比较敏感, 因而人造石墨的首次效率和比容量 ($\leq 350 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 都较低^[2]。为了获得性能优良的负极材料, 需要对人造石墨进行表面的改性与修饰^[3]。现有技术中, 有研究者采用沥青等包覆人造石墨并进行炭化, 使得人造石墨的表面形成一层无定形的炭包覆层, 该包覆层既可以阻止

有机溶剂的共嵌入, 又可以阻止石墨胀缩引起的表层脱落, 使得人造石墨保持高容量、低电位及与溶剂相容的特性^[4]。但是, 该现有技术存在炭化过程易结块、收率低、比表面积大等缺陷。

为提高沥青炭包覆改性的效果, 本文采用程序升温方式在炭化之前进行预炭化、预氧化处理, 将包覆层的无定形炭大分子链转化为稳定结构, 使其处于热力学稳定状态, 提高了后续的炭化收率和电化学性能。

1 实验

1.1 原料与试剂

人造石墨: 石墨化度 92%, 灰分 0.09%, 粒度 $13.24 \mu\text{m}$ (D_{50}), 振实密度 1.1 g/cm^3 , 比表面积 $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 山西三元炭素有限责任公司; 改性沥青: 喹啉不溶物 0.021%, 灰分 0.019%, 软化点 $188 \text{ }^\circ\text{C}$, 山西三元炭素有限责任公司; 苯: 分析纯,

收稿日期: 2018-07-09; 修改稿日期: 2019-03-14。

第一作者: 冯国飞 (1986—), 男, 工程师, 研究方向为锂电池负极材料, E-mail: fgf2011@126.com; 联系人: 武建国, 高级工程师, 研究方向为碳材料, E-mail: dujh@hqu.edu.cn。

表1 炭化处理实验设计
Table 1 Experimental design of carbonization treatment

试样	快速炭化样品 (SC)	慢速炭化样品 (LC)	快速预炭化样品 (SPC)	慢速预炭化样品 (LPC)	快速预氧化样品 (SPO)	慢速预炭化样品 (LPO)
2 °C/min 升温		✓		✓		✓
常温~310 °C 处理工艺	✓		✓		✓	
预氧化					✓	✓
310 °C恒温 2 h			✓	✓	✓	✓
2 °C/min 升温		✓		✓		✓
310 ~ 1000 °C 处理工艺	✓		✓		✓	
10 °C/min 升温			✓		✓	
1000 °C恒温 2 h	✓	✓	✓	✓	✓	✓

天津市永大化学试剂有限公司; 四氯化碳: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

称取 20 g 的改质沥青(粉状, 过 100 目筛), 置于 500 mL 烧杯中, 分别量取 50 mL 的四氯化碳和 200 mL 的苯, 加入烧杯中, 在 300 r/min 转速下搅拌 10 min, 称取 180 g 的人造石墨, 加入烧杯, 加热至 80 °C, 继续搅拌, 直至溶剂苯和四氯化碳完全挥发, 包覆完成。

1.3 炭化处理

包覆完成后, 需进行炭化处理, 共设计六组实验, 如表 1 所示。

2 实验结果分析

2.1 不同炭化工艺对负极材料收率的影响

2.1.1 物理性能检测

表 2 是 6 组负极材料样品过 300 目筛后的质量、粒度、振实密度和比表面检测结果。采用丹东百特仪器有限公司 BT-9300S 激光粒度分布仪检测粒度, 采用丹东百特仪器有限公司 BT-301 振实密度仪检测振实密度, 采用贝士德仪器科技有限公司 3H-2000PS1 比表面及孔径分析仪检测比表面积。

2.1.2 结果分析

从过筛后的质量可以看出快速炭化的样品 SC、SPC 和 SPO 比同类的慢速炭化的样品 LC、LPC 和 LPO 的收率和振实密度较低、粒度和比表面积较大。在升温至 310 °C 时加入预炭化过程时, 收率和振实密度有所提高, 粒度和比表面积有所降低, 但并不明显; 在常温~310 °C 加入预氧化过程时, 收率和振实密度提高的幅度以及粒度和比表面积降低的程度尤为明显。

快速炭化过程中有两方面缺陷: ①包覆沥青迅速融化, 易发生融并现象, 使包覆样品产生较大较多的结块, 导致收率降低、粒度偏大, 如进行磨粉破碎等工序, 会使包覆炭壳破损, 降低包覆改性效果; ②炭化过程反应剧烈, 不利于炭化过程的均匀进行, 沥青内的小分子溢出速度过快, 对炭化后

的包覆炭壳造成过多过大的孔隙, 导致振实密度偏低、比表面积较大。降低升温速率, 沥青在炭化过程反应趋于平稳, 结块现象有所改善, 振实密度增大, 比表面积降低。

包覆沥青在 200~380 °C 温度范围内, 分子量较大的组分挥发, 发生非常复杂的缩聚和分解反应, 释放出大量的氢、氧等非炭杂原子, 失重率较大, 因此在 310 °C 时加入了预炭化过程, 可以使沥青充分炭化, 并且有效减缓在这个温度范围内引起的剧烈炭化反应程度, 其物理性能普遍提高。

降低升温速率以及加入预炭化过程, 物理性能虽都有所提高, 但效果不明显。因此在常温~310 °C 范围内, 加入预氧化过程, 在这一过程中发生了大分子链内环化和链间交联反应, 逐步由线形的高分子转化为耐热的梯形结构, 使其在炭化的高温下不溶不燃, 能够保持稳定的核壳结构, 有效地改善了结块现象, 并减少包小分子溢出时造成过多过大的孔隙, 极大地提高了负极材料的物理性能。

2.2 不同炭化工艺对负极材料电化学性能的影响

2.2.1 组装扣式电池及电化学性能检测

分别将六组负极材料样品与黏结剂、导电剂以

表2 6组负极材料样品过300目筛后物理性能
Table 2 Physical properties of six groups of cathode materials after 300 mesh screening

样品名称	SC	LC	SPC	LPC	SPO	LPO
过筛后质量/g	23.5	24.5	24.3	24.9	27.3	28.5
粒度(D50)/μm	17.8	16.6	16.9	15.7	14.5	14.1
振实密度/g·cm ⁻³	0.85	0.93	0.89	0.95	1.03	1.10
比表面/m ² ·g ⁻¹	7.5	4.3	5.3	3.6	3.9	2.4

表3 6组负极材料样品电化学性能
Table 3 Electrochemical properties of six groups of cathode materials

样品名称	SC	LC	SPC	LPC	SPO	LPO
首次放电比容量/mA·h·g ⁻¹	348	349	348	349	358	354
首次充电比容量/mA·h·g ⁻¹	294	300	304	306	308	336
首次效率/%	84	86	87	88	86	92

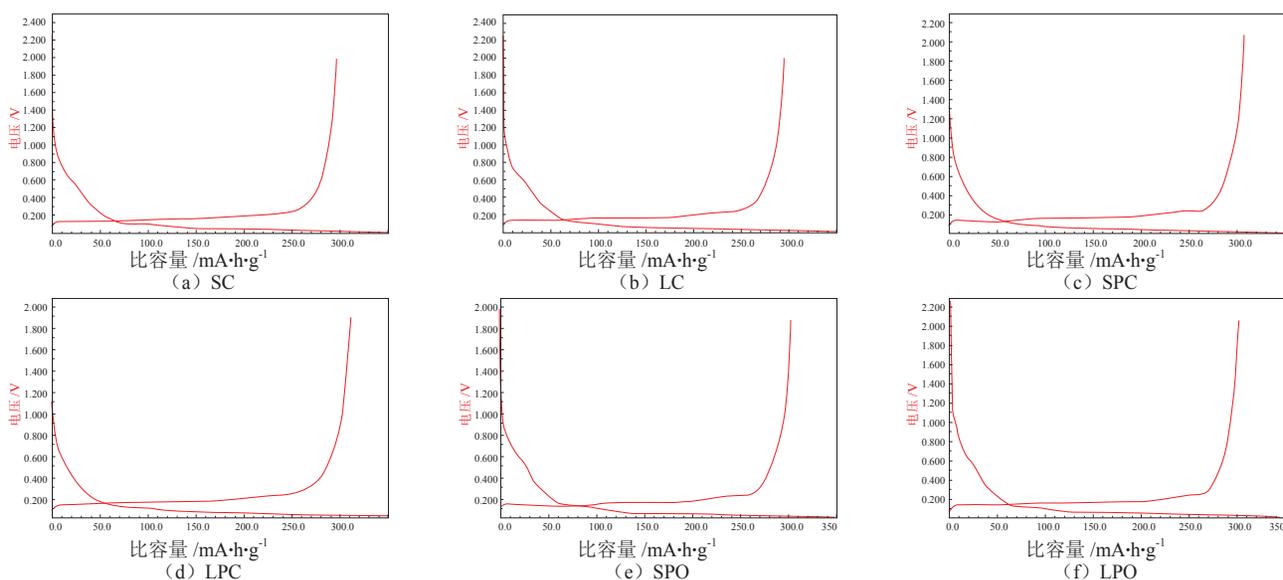


图1 首次循环比容量
Fig.1 First cycle specific capacity

8 : 1 : 1 的比例混合, 添加溶剂, 进行真空搅拌制浆, 涂敷在铜箔上, 110 °C 烘干, 辊压机碾压过后, 再经 110 °C 真空烘干制得。所用的黏结剂为溶于 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的聚偏氟乙烯 (PVDF)。所用电解液是 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}:\text{DMC}$ (1 : 1 : 1), 金属锂片为对电极, 隔膜采用聚丙烯 (PP)。模拟电池组装在高纯氮气氛围下的南京九门 JMS-1X 手套箱中进行。检测扣式电池采用蓝电 8 通道电池测试系统 CT2001A (量程 5 V/5 mA), 充放电电压范围 0.001~2 V, 充放电倍率 0.2 C。

2.2.2 结果分析

从表 2 和图 1 的电化学性能看出快速炭化 SC、SPC 和 SPO 的不可逆容量比同类的慢速炭化的样品 LC、LPC 和 LPO 的高; 在升温至 310 °C 时加入预炭化过程时, 不可逆容量有所降低; 在常温~310 °C 加入预氧化过程时, 不可逆容量降低的程度尤为明显。

快速炭化过程反应剧烈, 沥青内的小分子溢出速度过快, 对炭化后的包覆炭壳造成过多过大的孔隙, 比表面积较大, 形成 SEI 膜的过程中会消耗大量锂离子, 导致首次充电容量偏高, 不可逆容量增大, 如样品 SC, 不可逆容量达到了 54 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。加入预炭化过程后, 如样品 LPC, 比表面大幅度降低, 核壳结构稳定, 形成 SEI 膜的过程中消耗锂离子减少, 可逆容量降低到了 43 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 效果不明显。

加入预氧化过程后, 如样品 LPO, 因为其预氧化过程中, 包覆沥青大分子链发生环化、氧化、脱氢、交联等反应, 形成了耐热的梯形结构, 以及力学性能都发生了改变, 形成稳定的核壳结构, 比表面积降低, 可逆容量降低到了 18 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 电化

学性能得到了极大提升。

3 结 论

(1) 降低升温速率, 沥青在炭化过程反应趋于平稳, 结块现象和电化学性能有明显改善。

(2) 在 310 °C 时加入了预炭化过程, 其物理和电化学性能有所改善, 但不明显。

(3) 在常温~310 °C 范围内加入预氧化过程, 能够保持稳定的核壳结构, 有效地改善了结块现象, 并减少包覆小分子溢出时造成过多过大的孔隙, 极大的提高了负极材料的物理和电化学性能。

参 考 文 献

- [1] 张晓波, 叶学海. 包覆处理对提高人造石墨负极材料性能的研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(8): 80-82.
ZHANG Xiaobo, YE Xuehai. Research on improvement of properties of synthetic graphite anode battery material by doping treatment[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(8): 80-82.
- [2] 董永利, 王东, 宋微娜, 等. 碳包覆球形石墨负极材料的合成[J]. 黑龙江大学工程学报, 2016, 7(1): 35-40.
DONG Yongli, WANG Dong, SONG Weina, et al. Preparation of carbon coated spherical negative electrode materials[J]. Journal of Engineering of Heilongjiang University, 2016, 7(1): 35-40.
- [3] 鲍海友, 田东, 谌江宏, 等. 树脂包覆天然石墨用作锂离子电池负极材料的研究[J]. 电池工业, 2013, 18(1/2): 7-17.
BAO Haiyou, TIAN Dong, CHEN Jianghong, et al. Research of resin coating natural graphite for negative electrode materials of Li-ion battery[J]. Chinese Battery Industry, 2013, 18(1/2): 7-17.
- [4] 肖海河, 刘洪波, 何月德. 沥青炭包覆微晶石墨用作锂离子电池负极材料的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(19): 2759-2763.
XIAO Haihe, LIU Hongbo, HE Yue. Study on coal-tar pitch carbon coated microcrystalline graphite used as lithium ion batteries anode[J]. Functional Materials, 2013, 44(19): 2759-2763.