

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1257-06

天然石墨中的嵌/脱锂离子过程^①

刘业翔, 周向阳, 李 巍, 胡国荣
(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了锂离子在天然石墨中的嵌入/脱出过程, 以及电流密度对锂离子嵌入石墨过程的影响。非现场 XRD 结果显示, 石墨的层间距随锂的嵌入与脱出发生先膨胀后收缩复原的变化; SEM 结果显示, 小电流密度下石墨表面的 SEI 膜较致密、均匀, 而大电流密度下的则疏松、不均一; 恒电流充放电测试结果显示, 在相同的嵌锂电位下锂与微晶石墨和鳞片石墨所形成的层间化合物(Li-GICs)不完全相同; 合理的充放电制度有利于小幅度改善材料的大电流充放电性能。

[关键词] 天然石墨; 嵌/脱锂过程; 电流密度

[中图分类号] TM 912.9

[文献标识码] A

早期的二次锂电池由于采用金属锂作为负极材料, 存在着“枝晶锂”、“死锂”等现象, 严重制约了其应用^[1], 后来开发出了人造石墨、热解炭等负极材料^[2~5], 这些材料要么制备工艺复杂、制造成本高, 要么存在着电位高(vs Li/Li⁺)、电压滞后及不可逆容量大等缺点。因此, 人们把天然石墨作为负极材料的研究重点^[6~10]。天然石墨作为负极材料时, 具有很多的优点, 但是它的大电流充放电性能差, 为了能将天然石墨用作锂动力电池的负极材料, 研究锂离子在其中的嵌入/脱嵌过程及影响该过程的因素具有非常重要的意义。本文作者主要采用了非现场 XRD 技术、恒电流充放电及 SEM 等测试方法研究了锂的嵌入/脱出对材料结构的影响, 以及影响锂嵌/脱过程的因素。

1 实验

1.1 实验样品

所采用的样品为经过纯化后的< 38 μm 的微晶石墨样 CZ 及鳞片石墨样 JD, 样品的含碳量大于 99%, 主要成分及结构参数见表 1。

1.2 模拟电池的组装及恒电流充放电性能的测试

1.2.1 实验电池的组装

首先制备电极片: 将所制备的粉末样品(< 38 μm)与 60% 的 PTFE 乳液以 90: 8(质量比)的比例在丙酮(AR, > 99.5%)中充分混合, 然后在对辊

压片机(自制)上碾压成厚度约为 0.2 mm 的炭膜, 将该炭膜置于 170 ℃的真空干燥箱中干燥 24 h 后取出, 用冲孔器冲出所需直径大小的电极片。

然后组装模拟电池: 将所得电极片作为三电极体系中的工作电极, 锂片作为参比电极和电极。在充满干燥氩气的手套箱(自制)中以 Celgard 2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以 1 mol/L LiPF₆/EC+DMC (1:1) (德国默克公司配制)为电解液, 组装成模拟实验电池。

1.2.2 恒电流充放电性能测试

将装配好的模拟电池接在 Land 电池测试系统中进行恒电流充放电。充、放电制度为: 充电终止电压为 0 V, 放电终止电压为 2.8 V, 充、放电电流强度均为 15 mA/g。

1.3 X 射线衍射测试

XRD 测试在 D/max-rA 自动 X 射线衍射仪(日本理学电机)上进行, 阳极靶材为 Cu, 管电压 50 V, 电流 100 mA。

用作非现场 XRD 测试的试样制备:

1) 测 XRD 图谱样品的制备: 先将充放电到不同状态的模拟电池静置 10 h 以上, 然后在充满干燥氩气的手套箱中将电极片拆出后在 PC 溶剂中清洗, 并用电风吹干, 密封后去作 XRD 测试。

2) 测晶体尺寸 $L(c)$ 样品的制备: 将烘干的在不同状态下的电极片捣碎, 加入适量(20% 质量分数)的 Si 粉作为内标, 密封后测试, 整个样品的制

① [收稿日期] 2002-02-01; [修订日期] 2002-05-09

[作者简介] 刘业翔(1934-), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士。

表 1 石墨样品的主要组分与结构参数

Sample	Constituent (mass fraction, %)					Structural parameter			
	Fe	Si	Ca	Mg	Al	d_{002}/nm	$L(a)/\text{nm}$	$L(c)/\text{nm}$	Graphitic degree/ %
CZ	0.001	0.25	0.002	0.002	0.021	0.336 41	27.042	17.166	88.4
JD	Trace	0.01	Trace	Trace	0.001	0.334 84	50.310	28.222	98.7

备过程均在充满干燥氩气的手套箱中进行。

1.4 扫描电镜(SEM)测试

用日本电子公司(JEOL)JSM5600 型扫描仪来观察所测试样的形貌。将以不同电流密度首次恒电流放电至 0 V(vs Li/Li⁺) 的模拟电池静置 10 h 以上,然后在充满干燥氩气的手套箱中将待测电极片拆出,密封后立即作 SEM 测试。

2 结果与讨论

2.1 锂离子的嵌入对石墨结构参数的影响

图 1 所示为鳞片石墨样品 JD 充放电至不同状态下的 XRD 结果。(a), (b), (c), (d), (e) 分别为石墨电极充放电反应进行前、经过第一次嵌锂反应、经过第一个循环、经过第三次嵌锂反应以及经过第三个循环后的 XRD 图谱。从图中可以看出,经过第一、第三个完整的循环后的曲线(c)和(e)与未经过充放电循环反应的曲线(a)基本相同,在 2θ ≈ 26° 处有一个明显的石墨的衍射峰(002 峰),这说明石墨电极在电解液体系 LiPF₆/EC+ DMC(1: 1) 中的嵌脱锂循环性能较好;经过第一、第三次嵌锂后的曲线(b)和(d)非常相似,它们与其它 3 条曲线相比,嵌锂前以及每一个完整的循环完成后的在 2θ ≈ 26° 处的衍射峰消失,在 2θ 为 24° 附近出现了 LiC₆ 与 LiC₁₂ 的新峰。这一方面说明锂的嵌入影响了石墨的结构参数,也说明了嵌锂后的石墨电极中有多阶 Li⁺GIC(Li⁺ 石墨层间化合物) 共存的现象。

表 2 中列出了放电(嵌锂)前及放电到 0 V 时 CZ 和 JD 的 XRD 测试结果,从表中可知,完全嵌锂后,石墨层间距 d_{002} 值增大,层片堆积高度也同样随锂的嵌入而增大,嵌锂后的(002) 峰处的 2θ 角发生了偏移,这说明锂的嵌入导致了石墨结构的变化。表 3 中列出了鳞片石墨样品 JD 充、放电到不同电位下的 d_{002} 值,不难发现随嵌锂电位的降低,层间距逐渐增大,层间距的增大会导致石墨 c 轴方向的膨胀,这种膨胀将会导致石墨层离,在低电位下的层离将会出现新的未成膜面,在新的未成膜面

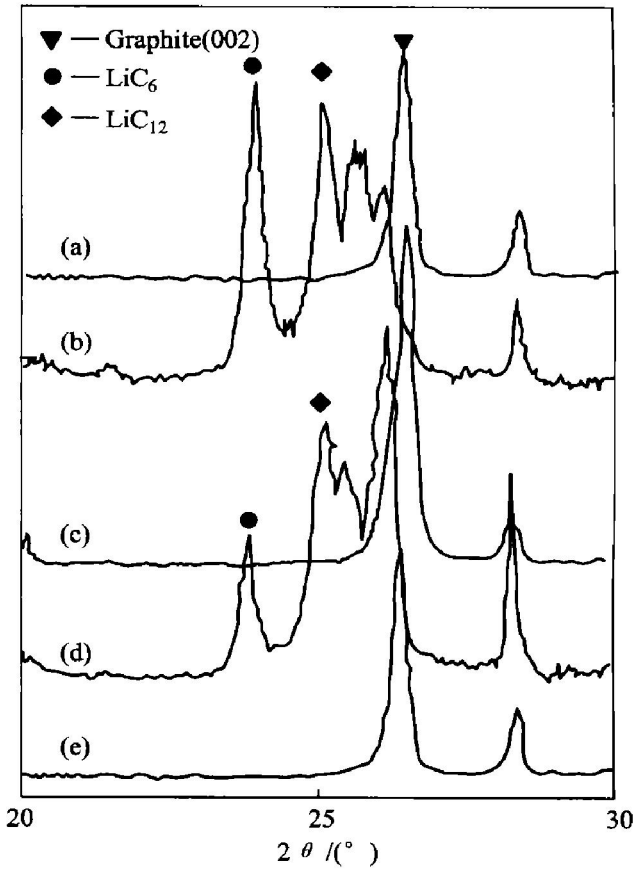


图 1 鳞片石墨样品 JD 在不同充、放电状态下的 XRD 测试结果

Fig. 1 XRD patterns of JD in different charge-discharge states

(a) —Before cycling; (b) —After 1 st discharge;
(c) —After 1 st cycling; (d) —After 3rd discharge;
(e) —After 3 rd cycling

上的再次成膜将进一步扩大首次不可逆容量;在锂的脱嵌过程中,石墨的层间距又逐渐减小;从表中还可看出,JD 试样在第一个充、放循环中,当电位相同时,脱嵌时的 d_{002} 值就已大于嵌锂时的 d_{002} 值;但当一个充、放循环完成后,石墨的层间距又基本回到了充放电前的值。这些说明,在本实验条件下,锂离子在 JD 试样中的嵌入/脱嵌过程尽管不完全可逆,但还是有相当高的可逆程度,这也就是选择石墨作为锂离子电池负极材料的基本依据。

图 2 所示为微晶样品 CZ 首次嵌锂后的 XRD

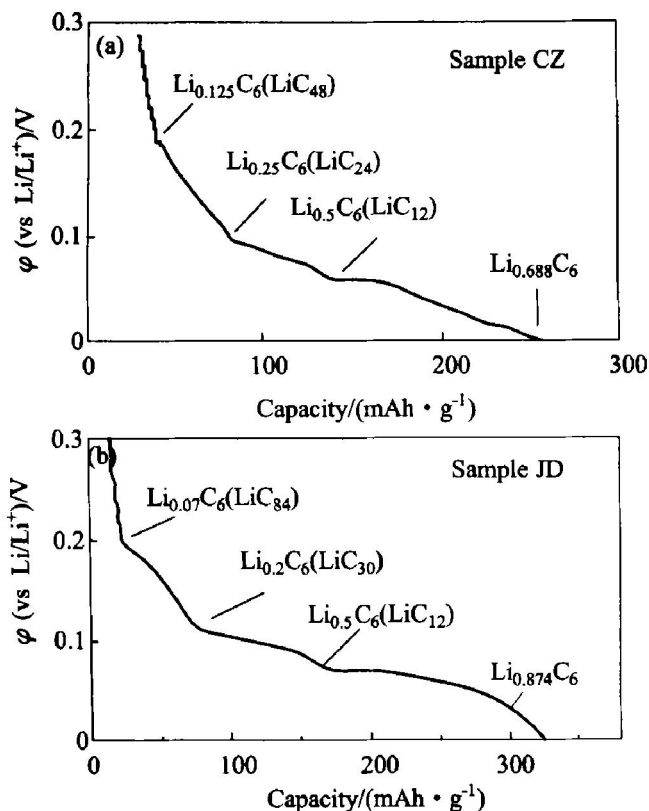


图 3 样品 CZ 与 JD 的第四次嵌锂曲线

Fig. 3 Fourth intercalation Li curves of samples CZ and JD
(Current density: 15 mA/g)

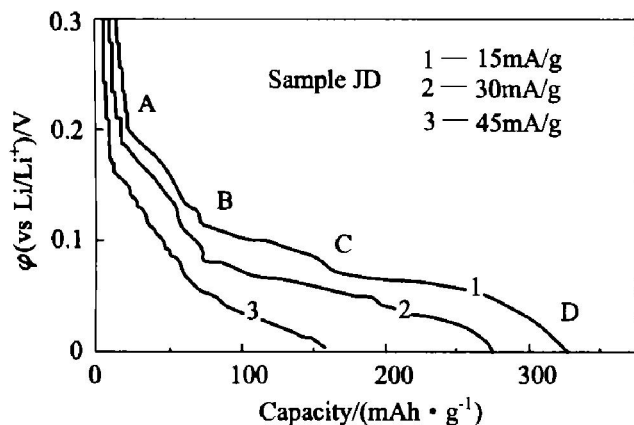


图 4 JD 在不同电流密度下的第四次嵌锂曲线

Fig. 4 Fourth intercalation Li curves of JD at different current density

嵌容量降到了 50 mAh/g 以下。随电流密度增大石墨的脱嵌容量减小的原因是由于碳电极是多孔电极, 且它具有复杂的几何形貌, 这意味着在大电流时电极上的不同部位的压降各不相同, 致使不同部位形成的 SEI 膜不均匀, 这可从不同电流密度下的电极表面的形成的 SEI 膜的扫描电镜图中看出(见图 7), 不均匀致密的 SEI 膜不能有效阻挡溶剂化锂

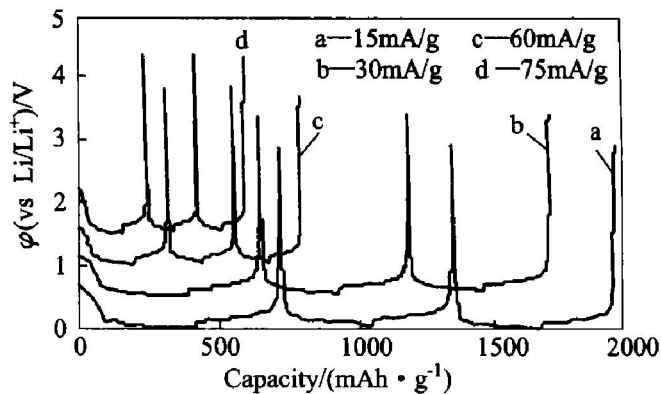


图 5 石墨阳极样品在不同充、放电流密度下的前 3 个循环的恒电流充放电曲线
(b, c, d 曲线分别向上平移了 0.5、1.0、1.5 以示区别)

Fig. 5 First 3 cycles' galvanostatic charge-discharge curves of graphite anodes at different current densities
(Curves b, c and d have been sequentially shifted by 0.5, 1.0, 1.5 V for clarity)

离子的嵌入及溶剂在电极表面的分解, 因此首次充放电效率、脱嵌容量随电流密度增大而减小。在较大电流密度时, 由于电极中各部位的压降的不同, 电极中的有些部位可能到了 Li 沉积的电位, 另外的部位中可能还没有 Li 的嵌入, 这样材料中的总的嵌锂量便处于非常不饱和状态, 材料的表观比容量(嵌锂量)便减小了。当电流密度降到 15 mA/g 时, 脱嵌容量有较大幅度的回升, 但没有回升到前 10 次循环的水平, 第 40 次循环的脱嵌容量为 217 mAh/g, 只有第 10 次循环容量的 75%。出现这种现象的主要原因是, 当充、放电流密度又减小时, 锂离子又开始慢慢嵌入在大电流下未嵌入锂的部位, 自然, 脱嵌容量又会回升, 但由于大电流下所形成的 SEI 膜不能有效阻挡溶剂化锂离子的嵌入, 使得石墨中崩溃的部位较多、能有效嵌/脱锂位置减少, 这样最终便导致了嵌脱容量的减少。

比较图 6 与表 4 中在 60 mA/g 电流密度下的脱嵌容量可知, 先小电流后大电流充、放电制度下的脱嵌容量大于直接大电流下的, 这就是说合理的充放电制度有利于改善石墨的大电流性能。这主要是小电流密度下形成了较致密、均匀的 SEI 膜的缘故。但从图 6 知道, 当电流密度升至 150 mA/g 时, 脱嵌容量急剧下降, 也就是说, 充放电制度对天然石墨的大电流充放电性能不可能起到根本的改善作用。因此, 为了能将天然石墨用作锂动力电池的负极, 对它经过改性以改善其大电流性能是必要的。

表 4 石墨阳极样品在不同电流密度下的前 3 次恒电流充放电性能

Table 4 First 3 cycles' specific capacity and efficiency of graphite carbon anode samples at different current density

Current density/(mA·g ⁻¹)	1st cycle			2nd cycle			3rd cycle		
	D/(mAh·g ⁻¹)	C/(mAh·g ⁻¹)	η/%	D/(mAh·g ⁻¹)	C/(mAh·g ⁻¹)	η/%	D/(mAh·g ⁻¹)	C/(mAh·g ⁻¹)	η/%
15	413	314	76	325	310	95	324	304	94
30	386	270	70	268	252	94	264	248	94
60	192	125	65	111	103	93	112	105	94
75	160	96	60	87	82	94	82	78	95

D—Discharge (intercalation Li⁺) capacity; C—Charge (deintercalation Li⁺) capacity; η—Cycle efficiency

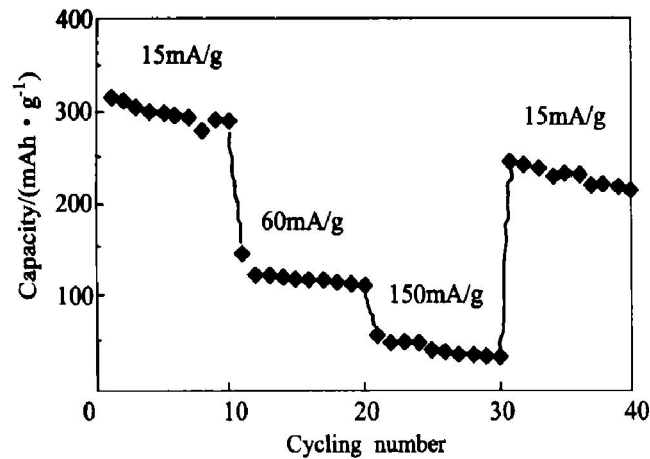


图 6 不同充、放电流密度对石墨阳极样品 JD 脱嵌容量的影响

Fig. 6 Effect of different current densities on Li⁺ deintercalation capacity of graphite sample JD

3 结论

- 1) 锂离子在石墨中的嵌入/脱出会引起层间距先膨胀变大后又基本恢复原状的变化,这也是把石墨作为锂离子电池负极材料研究的基本依据之一;但是,这种膨胀会引起石墨的层离,从而导致材料的首次不可逆容量较大,且循环性能变差。
- 2) 非现场 XRD 结果显示,锂嵌入石墨的过程非常复杂,微晶石墨和鳞片石墨的嵌锂过程亦有区别,嵌锂后的石墨中存在 LiC₁₂和 LiC₆ 以及其它多阶 Li-GICs 共存的现象。
- 3) 电流密度是影响锂在石墨中嵌入/脱嵌的重要因素,随电流密度的增大,材料的比容量、循环效率降低;合理的充放电制度对材料的大电流性能有较小幅度的改善,但要取得很大程度的改善,还必须对天然石墨进行进一步的改性研究。

[REFERENCES]

[1] Imanishi N, Kashiwagi H, Ichikawa T, et al. Pitch-based carbon fiber for lithium cells [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(1): 315 - 323.

[2] Guerard D, Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons [J]. Carbon, 1975, 13: 337 - 342.

[3] Zheng T, Liu Y, Fuller E W, et al. Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2581 - 2590.

[4] Matthews M J, Dresselhaus M S, Endo M. Characterization of polyparaphenylene(PPP)-based carbons [J]. J Mater Res, 1996, 11: 3099 - 3106.

[5] Sato K, Noguchi M, Demachi A, et al. A mechanism of

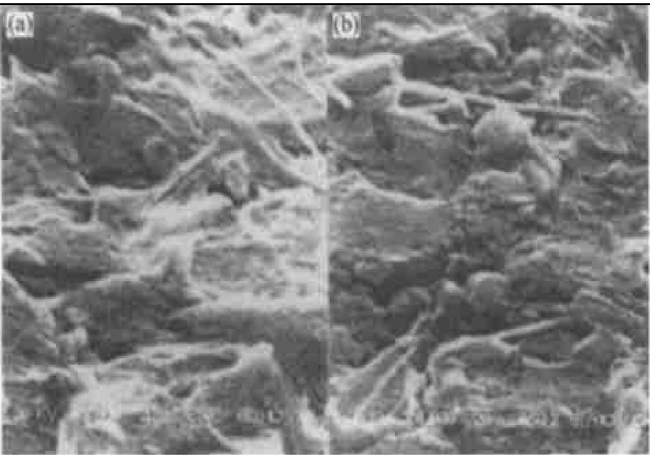


图 7 以不同电流密度第一次放电至 0 V 时,在石墨阳极表面形成的钝化膜(SEI 膜)的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of SEI films on graphite electrode surface during 1st discharge to 0 V (vs Li/Li⁺) at different current density

(a) -15 mA/g; (b) -60 mA/g

- lithium storage in disordered carbons [J]. Science, 1994, 264: 556 - 558.
- [6] 董建, 周伟, 刘旋, 等. 微晶石墨作为阳极材料对二次锂离子电池电化学性能的影响[J]. 炭素技术, 1999, 105: 1 - 6.
- DONG Jian, ZHOU Wei, LIU Xuan, et al. The effect of crystalline graphite as anode materials on the electrochemical properties of secondary lithium ion battery[J]. Carbon Techniques, 1999, 105: 1 - 6.
- [7] Ohzuku T, Iwakoshi Y, Sawai K. Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(9): 2490 - 2498.
- [8] Nakamura H, Komatsu H, Yoshio M. Suppression of electrochemical decomposition of propylene carbonate at graphite anode in lithium-ion cells [J]. J Power Sources, 1996, 62: 219 - 227.
- [9] Besenhard J O, Wagner M W, Winter M. Inorganic film-forming electrolyte additives improving the cycling behavior of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon lithium electrodes [J]. J. Power Sources, 1993, 43 - 44: 413 - 420.
- [10] Shu Z X, McMillan R S, Murray J. Electrochemical intercalation of lithium into graphite [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(4): 922 - 927.
- [11] Song X Y, Kinoshita K. Microstructural characterization of lithiated graphite [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(6): L120 - L122.
- [12] Barsankov E, Jong H K, Chul Oh Yooh, et al. Effect of low-temperature conditions on passive layer growth on Li intercalation materials [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(8): 2711 - 2717.
- [13] Richard M N, Dahn J R. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte [J]. J Electrochem Soc, 1996, 149(6): 2068 - 2077.
- [14] Smart M B, Ratnakumar R, Surampudi S, et al. Irreversible capacities of graphite in low-temperature electrolytes for lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 3963 - 3969.
- [15] Winter M, Novak P, Monnier A. Graphites for lithium-ion cells: the correlation of the first-cycle charge loss with the brunauer-emmett-teller surface area [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(2): 428 - 437.

Li⁺ intercalation/ deintercalation process in natural graphite

LIU Ye-xiang, ZHOU Xiang-yang, LI Jie, HU Guo-rong

(School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] The intercalation/deintercalation of Li⁺ in natural graphite and the effect of current density on the intercalation of Li⁺ in graphite are studied. Ex-situ XRD results show that the distance between graphite layer expands and almost shrinks to its original state during intercalation/deintercalation of Li⁺ process. SEM results reveal that the SEI film of graphite is denser and uniform in lower current density than that in higher. The Li⁺GICs of microcrystalline graphite is different from that of flake graphite at the same intercalation potential. Reasonable charge-discharge system is beneficial to the development of the charge-discharge performances of larger current density to a small extent.

[Key words] natural graphite; intercalation/ deintercalation of lithium ions; current density

(编辑 朱忠国)