

文章编号: 1004-0609(2003)05-1112-04

## 锂掺杂对石墨电化学性能的影响<sup>①</sup>

郭华军<sup>1</sup>, 李向群<sup>2</sup>, 王志兴<sup>1</sup>, 彭文杰<sup>1</sup>, 李新海<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 研究了掺杂锂元素对用作锂离子电池负极的石墨材料的结构与性能的影响。XRD 及元素分析结果表明: 锂以化合物的形式存在于石墨材料中, 由于缺陷结构的增加, 掺杂后石墨材料的 BET 比表面积略有增大。电化学测试结果表明: 预先掺锂能够有效减少首次充放电过程中的不可逆容量, 使石墨电极的可逆容量增加。与未掺杂的热处理石墨比较, 可逆嵌锂容量由 304.5 mA·h/g 增加到 312.2 mA·h/g, 首次充放电不可逆容量由 66.4 mA·h/g 减少到 52.9 mA·h/g。以掺锂改性石墨为负极制作成 063448 型锂离子电池后, 电池的容量和循环稳定性均得到改善, 以 1C 倍率充放电时, 放电容量可达 845 mA·h, 循环 200 次后的容量保持率为 91.65%。

**关键词:** 锂离子电池; 负极; 石墨; 掺杂; 容量

**中图分类号:** TM 912.9

**文献标识码:** A

近年来, 新型二次电池的研究与开发备受人们关注, 其中锂离子电池由于具有比能量高、充放电性能好、自放电小、循环寿命长、绿色环保等优点<sup>[1]</sup>而发展相当迅速。

目前, 有许多材料被研究用作锂离子电池的负极材料, 如石墨、中间相炭微球、焦炭、低温热解碳、碳纤维、纳米碳管、过渡金属氧化物及其复合氧化物等<sup>[2~5]</sup>。其中人造石墨资源丰富、价格低廉, 并具有较高的可逆嵌-脱锂容量、低而平稳的放电曲线, 因而成为商品化锂离子电池负极的首选材料。但石墨在加工、破碎过程亦产生大量的棱角及缺陷结构, 直接用于锂离子电池中性能并不理想<sup>[6]</sup>, 必须经过改性处理才能应用于商品化锂离子电池。

石墨改性处理方法有气相氧化、液相氧化、表面包覆、机械球磨及掺杂等<sup>[7~9]</sup>。本研究中作者旨在探索石墨材料进行掺锂改性处理对其结构与电化学性能的影响, 并在工业生产线上制作成锂离子电池进行测试, 以研究其应用于商品化锂离子电池中的可能性。

## 1 实验

### 1.1 石墨试样的掺锂处理

准确称取 3.75 g LiOH·H<sub>2</sub>O 加入到 250 mL 蒸

馏水中配制成溶液, 加入 200 g 人造石墨粉, 搅拌 1 h 后开始加热, 控制体系温度低于 80 ℃, 初步将水蒸发, 再在干燥箱中 80 ℃烘干。

取 10 g 人造石墨粉装于石英烧舟中, 采用 SK2-25-12 型管式电阻炉在空气中以 10 ℃/min 升温至 600 ℃后恒温 3 h, 自然冷却至室温, 所得样品在真空下保存, 供分析和测试用。

### 1.2 X 射线衍射(XRD)及 BET 比表面积分析

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线自动衍射仪对石墨试样进行物相分析, X 射线衍射的实验条件为: 辐射源 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), 工作电压 40 kV, 工作电流 20 mA, 采用连续扫描, 扫描范围 20°~80°, 扫描速度 2°/min;

采用氮气吸附法 (BET) 测定石墨的比表面积, 测试在美国 QUANTACGROME 公司生产的 Monosorb 直读式比表面分析仪上进行, 得到样品的单点 BET 比表面积。

### 1.3 掺杂改性前后石墨电极的电化学性能测试

将石墨、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF)、溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 及添加剂按一定比例充分混合成浆料, 均匀涂覆在铜箔上, 在 120 ℃下烘干 2 h, 压制成直径为 10 mm 的圆片, 备用。

以上述极片为工作电极, 锂片为辅助电极及参

① 基金项目: 湖南省科技攻关计划项目 (2002-87)

收稿日期: 2002-09-16; 修订日期: 2002-12-13

作者简介: 郭华军 (1972-), 男, 博士, 讲师。

通讯联系人: 郭华军, 博士; 电话: 0731-8876621; E-mail: ghjmail@163.com

比电极, Celgard 2300 多孔隔膜为隔离层, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC(体积比为 1:1) 溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成三电极的模拟电池。

模拟电池充放电性能测试在广州擎天电工公司的 BS9300 二次电池性能检测仪(经特殊改装)上进行。测试条件为: 放电电流密度  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 放电至  $0.005 \text{ V}$  终止; 充电电流密度  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 充电至  $1.5 \text{ V}$  终止; 温度  $20^\circ\text{C}$ 。

#### 1.4 锂离子电池的制作与性能测试

分别以未处理石墨、未掺杂但经热处理的石墨以及掺杂锂的石墨为负极材料,  $\text{LiCoO}_2$  为正极材料, 铝箔、铜箔分别为正负极的集流体, Celgard 2300 三层(PP/PE/PP) 多孔隔膜为隔离层, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC(体积比为 1:1) 溶液为电解液, 与其它辅助材料一起制作装配成 063448 型锂离子电池, 按照一定的充放电制度化成后以 1C 倍率电流(C 为电池的标称容量) 进行充放电性能及循环性能的检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺锂石墨材料的结构与物理性能

在炭材料为负极的锂离子电池中, 首次充放电过程中均存在一定的不可逆容量损失。一般认为, 这部分不可逆容量损失与首次充电时在炭材料表面形成的固体-电解质中间相(Solid Electrolyte Interphase, 简称 SEI) 膜有关。本研究中希望通过预先掺入部分锂, 以补偿部分由于在石墨表面生成 SEI 膜而消耗的锂(这部分锂已无法从石墨中脱嵌并返回到正极材料)。

前期研究工作表明<sup>[10]</sup>, 在空气中对石墨进行适当的热处理, 可以显著地改善石墨的表面结构和电化学性能。因此, 研究中采用优化的工艺条件对液相掺杂后的石墨进行热处理, 并比较未处理石墨、热处理石墨(未掺杂)及掺锂石墨(经掺杂及热处理)在结构与性能上的变化。

图 1 所示为热处理石墨与掺杂了  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  并在空气中  $600^\circ\text{C}$  下氧化处理 3 h 后的石墨的 XRD 谱。与未掺杂的热处理石墨试样相比, 掺锂石墨的 XRD 谱中在  $21.18^\circ$ 、 $31.36^\circ$  和  $35.48^\circ$  位置附近分别增加了几个较弱的衍射峰, 表明掺杂后的石墨试样中存在杂相。根据粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)出版的 PDF 卡片, 增加的几个衍射峰与

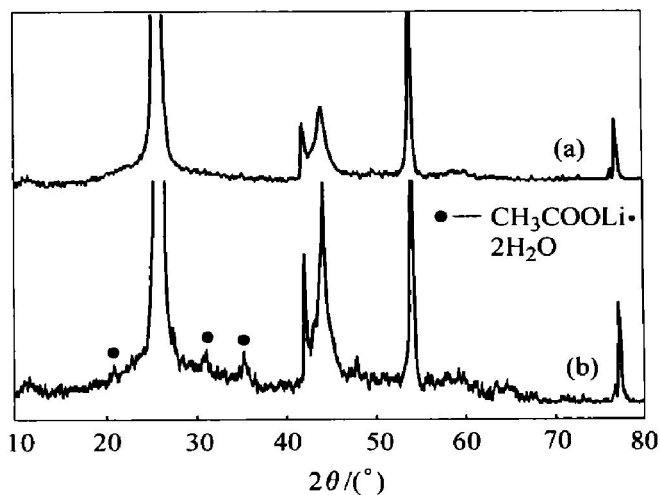


图 1 掺杂处理前后人造石墨的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of heat treated graphite (a) and Li doped graphite(b)

$\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的(021)、(131)及(041)晶面衍射峰比较接近。

根据元素分析的结果, 掺锂后的石墨试样中锂含量为 0.10%, 只有理论计算值的 31.7%, 表明在掺杂工艺过程中, 有部分锂损失。

热处理石墨及掺锂石墨的 BET 比表面积分别为  $2.23 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $2.59 \text{ m}^2/\text{g}$ , 表明金属锂元素的引入使石墨试样的比表面积稍有增大, 这可能是因为杂质元素的引入使石墨材料的缺陷结构增加, 从而微孔数目增多, 比表面积增大。

### 2.2 掺锂石墨电极的电化学性能

图 2 所示为掺杂前后人造石墨电极的首次充放电曲线, 图中热处理石墨、Li 掺杂石墨的充放电曲线分别平移了  $0.5 \text{ V}$  和  $1 \text{ V}$ 。未处理石墨、热处理石墨及掺锂石墨的可逆嵌锂容量分别为  $262.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $304.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $312.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 首次充放电不可逆容量分别为  $85.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $66.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $52.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 表明人造石墨经  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  掺杂并进行热处理后可逆容量明显增加, 不可逆容量减小。

在首次放电过程中, 首先在炭电极表面发生电解液的还原反应, 产生不溶性的锂盐, 沉积在炭材料的表面形成 SEI 膜<sup>[11]</sup>。其中形成 SEI 膜所消耗的锂不可能再返回到正极材料中去, 这是产生首次充放电不可逆容量的主要原因。图 1 中 XRD 分析结果表明, 掺锂石墨中的锂以化合物的形式存在, 而这种化合物可以看成为 SEI 膜的一种化学组成, 因而掺杂锂的石墨电极在首次嵌锂时用于形成 SEI 膜所消耗的锂较少, 从而不可逆容量减小, 可逆嵌

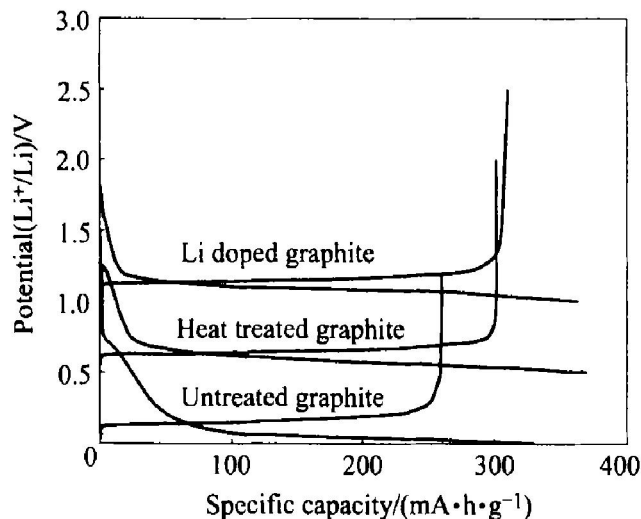


图 2 石墨电极的首次充放电曲线

Fig. 2 Initial charge/discharge curves of graphite anodes

(Discharge: 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 0.005 V;  
Charge: 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 1.5 V; Temperature: 20 °C)

锂容量增加, 表现出图 2 中的规律。

### 2.3 以掺锂石墨为负极的锂离子电池的性能

以 LiCoO<sub>2</sub> 为正极材料, 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的 EC/DMC(体积比为 1:1) 溶液为电解液, 负极材料分别采用未处理石墨、热处理石墨(600 °C氧化 3 h)及掺 Li 石墨, 严格控制电池正负极的质量, 使其上料量相同, 在工业生产线上组装成 063448 型锂离子电池, 研究石墨材料掺锂改性对锂离子电池性能的影响。

图 3(a) 所示为不同石墨作负极材料的锂离子电池以 1C 倍率电流放电时的放电电压与放电容量的关系曲线。采用未处理石墨及热处理石墨、掺锂石墨为负极的锂离子电池的 1C 放电容量分别为 776 mA·h、818 mA·h 和 845 mA·h, 放电中值电压(放电容量为总容量的 1/2 时的放电电压)分别为 3.652 V、3.684 V 和 3.678 V, 表明采用改性处理后的石墨作负极材料的锂离子电池的放电容量和放电电压得到明显提高, 其中以掺锂石墨为负极的锂离子电池的放电容量最高。

在锂离子电池中, 电池容量一般由正极容量决定(称为正极限容), 负极容量过剩。但由于首次充电时从 LiCoO<sub>2</sub> 中脱嵌的锂有一部分被消耗于负极表面 SEI 膜的形成, 这部分锂在紧接着的放电过程中不能返回到正极材料, 从而使得正极材料的实际利用率减小, 电池容量降低。采用掺锂石墨作负极时, 由于预先掺入的锂以化合物的形式分布在石墨

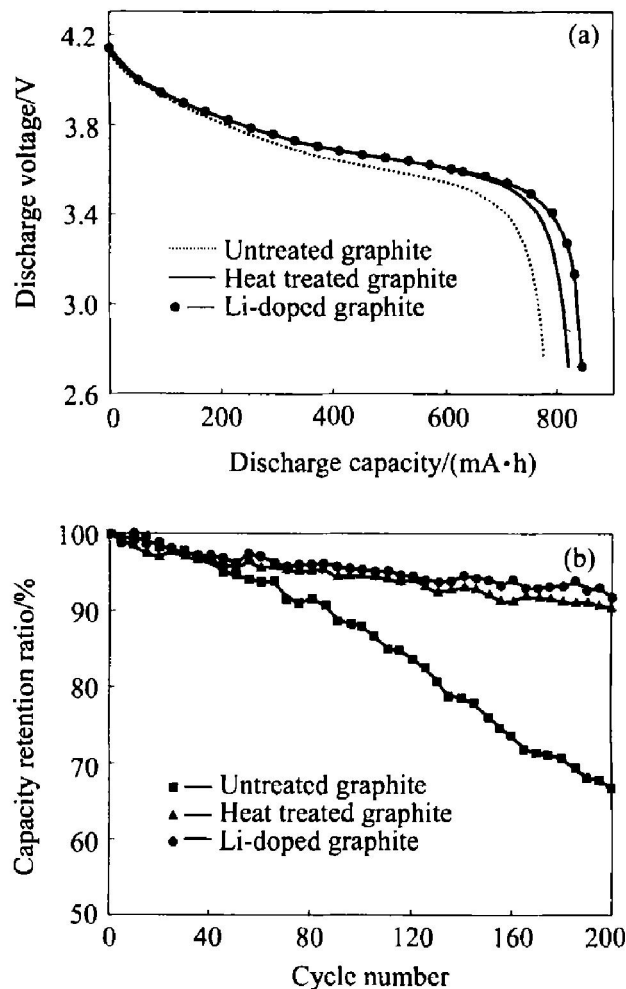


图 3 以不同石墨作负极的锂离子电池的性能测试曲线

Fig. 3 Discharge curves(a) and cycling performances(b) of Li-ion batteries with different anodes

(Charge: 800 mA, 4.2 V, cut-off at  $I = 25$  mA; discharge: 800 mA, 2.75 V; temperature: 20 °C)

表面, 电池首次充电时形成 SEI 膜所消耗的锂较少, 不可逆容量较小, 从而正极材料的实际利用率较大, 因此, 电池容量较高。

以热处理及掺杂改性前后的石墨为负极的锂离子电池的循环性能如图 3(b) 所示。以未处理石墨为负极的锂离子电池的循环性能较差, 在 1C 倍率电流下循环 200 次以后的放电容量仅为初始放电容量的 66.75%, 而经热处理改性和掺 Li 改性的石墨为负极的锂离子电池循环 200 次以后的放电容量分别保持为初始值的 90.15% 和 91.65%, 表明石墨材料经热处理改性, 特别是掺锂改性以后, 有利于在其表面形成性能良好的 SEI 膜, 并保持石墨电极的结构稳定, 从而锂离子电池的循环性能显著提高。

### 3 结论

1) 石墨经掺锂改性后的电极性能得到改善, 放电容量提高到  $312.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 首次充放电效率达到  $85.5\%$ 。

2) 采用  $\text{LiCoO}_2$  为正极材料, 以掺锂改性石墨为负极的 063448 型锂离子电池的放电容量明显增加,  $1 \text{ C}$  倍率放电容量达到  $845 \text{ mA} \cdot \text{h}$ , 并具有很好的循环稳定性, 是商品化锂离子电池的理想负极材料。

### REFERENCES

- [1] Megahed S, Scrosati B. Lithium-ion rechargeable batteries[J]. J Power Sources, 1994, 51: 79 - 104.
- [2] Xing W, Xue J S, Zheng T, et al. Correlation between lithium intercalation capacity and microstructure in hard carbons[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(11): 3482 - 3491.
- [3] Zaghbi K, Tatsumi K, Abe H, et al. Electrochemical behavior of an advanced graphite whisker anodic electrode for lithium-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 1995, 54: 435 - 439.
- [4] Billaud D, Henry F X, Willmann P. Dependence of the morphology of graphitic electrodes on the electrochemical intercalation of lithium ions [J]. Journal of Power Sources, 1995, 54: 383 - 388.
- [5] Fukuda K, Kikuya K, Isono K, et al. Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 1997, 69: 165 - 168.
- [6] Chung G C, Kim H J, Yu S, et al. Origin of graphite exfoliation—an investigation of the important role of solvent cointercalation[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(12): 4391 - 4398.
- [7] Peled E, Menachem C, Tow D B, et al. Improved graphite anode for lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): L4 - L7.
- [8] Manev V, Naidenov I, Puresheva B, et al. Electrochemical performance of natural brazilian graphite as anode material for lithium-ion rechargeable cells[J]. Journal of Power Sources, 1995, 55: 211 - 215.
- [9] Wang C S, Wu G T, Li W Z. Lithium insertion in ball-milled graphite[J]. Journal of Power Sources, 1998, 76: 1 - 10.
- [10] 郭华军. 锂离子电池炭负极材料的制备与性能及应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.  
GUO Hua-jun. Study on preparation, characteristics and application of carbon anode for lithium ion batteries [D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [11] Zheng T, Goxdz A S, Amatucci G G. Reactivity of the solid electrolyte interface on carbon electrodes at elevated temperatures[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 4014 - 4018.

## Effects of Li-doping on electrochemical characteristics of graphite anode

GUO Hua-jun<sup>1</sup>, LI Xiang-qun<sup>2</sup>, WANG Zhi-xing<sup>1</sup>, PENG Wen-jie, LI Xin-hai<sup>1</sup>

(1. College of Metallurgical Science and Engineering,  
Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Effects of Li-doping on the structure and characteristics of graphite anode for Li-ion batteries were studied. The results of X-ray diffraction (XRD) and element analysis show that lithium exists as compounds in the graphite. The Brunauer-Emmer-Teller (BET) surface area of Li doped graphite is increased because some defects are introduced. According to the electrochemical measurements, the Li doped graphite has large reversible capacity because of its low irreversible capacity loss in the initial charge/discharge cycle. The reversible capacity and irreversible capacity of the heat treated graphite are  $304.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  and  $66.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , while those of the Li doped graphite are changed into  $312.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  and  $52.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  respectively. Being charged/discharged at  $1\text{C}$  ( $800 \text{ mA}$ ) current rate, the Li-ion batteries with Li doped graphite anode have large capacity of  $845 \text{ mA} \cdot \text{h}$  and high capacity retention ratio of  $91.65\%$  after 200 cycles.

**Key words:** lithium ion batteries; graphite; anode; doping; capacity

(编辑 杨 兵)