

1998-08-28

Li ion intercalation charactersitic of gas coke

Zhenghua Deng

Xiaozheng Zhang

Xiaobing Ding

Mianzhong Chen

Weiguo Xie

Guoxiang Wan

Recommended Citation

Zhenghua Deng, Xiaozheng Zhang, Xiaobing Ding, Mianzhong Chen, Weiguo Xie, Guoxiang Wan. Li ion intercalation charactersitic of gas coke[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(3): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.2707

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss3/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

天然气焦炭的嵌锂特性研究

邓正华* 张晓正 丁小斌 陈勉忠 谢卫国 万国祥

(中国科学院成都有机化学所 成都 610041)

锂离子电池的研究与开发具有诱人的商业前景. 以金属锂为负极的锂二次电池存在着充放电循环寿命短和使用安全性能差等诸多问题, 解决的途径之一是采用嵌锂化合物替代金属锂作为负极材料. 其中, 以具有贮锂功能的碳素材料作为负极的锂离子电池, 不仅具有较高的电容量和较长的循环使用寿命^[1-4], 并可消除锂枝晶生成的可能性, 改善了电池体系的安全性能.

可用作锂离子电池负极的贮锂碳材料有热处理的石油焦炭、改性的天然或人造石墨及热解聚合物炭等. 由于前驱体物质及其制备工艺不同, 所得炭材的贮锂性能有显著差异. 炭负极的贮锂容量首次不可逆容量损失及充放电循环寿命与炭材料的微观结构有着密切的相关性^[5]. 引起炭负极不可逆容量损失的原因是电解液在炭粒表面上产生还原分解反应及锂与“活性点碳反应生成电化学不可逆化合物^[6]. 已有较多的文献报道了焦炭类炭负极的嵌锂容量较之石墨类炭负极的低. 但前者对电解质的选择性较小、还原分解反应程度低, 且反应的均匀性较好, 以及炭粒表面生成的钝化层较致密, 因而具有较高的首次充放电容量效率以及较好的充放电循环特性^[5,7]. 本工作所采用的天然气焦炭系由热等离子体裂解天然气(CH_4)的缩聚产物, 它是一种典型硬质炭材料并且有碳纯度高、导电性好、炭结构易控制等优点. 本文主要研究了该种天然气焦炭的嵌锂电化学行为.

1 实验部分

天然气焦炭由本研究所热等离子体化学课题组提供. 其化学组成及晶体晶胞参数如表1所列.

表1 天然气焦炭的组成与晶体晶格参数^{a)}

Tab. 1 Compositions and crystal lattice parameter of the gas-coke

粒径/ nm	d_{002} / nm	Lc/ nm	C/ %	H/ %	N/ %	O/ %	BET/ m^2g^{-1}
200 ~ 600	0.342	6.4	99.5	0	0	0.9	43.5

a) 日本大坂煤气公司测定

本文 1997-08-15 收到, 1997-11-10 收到修改稿

* 通讯联系人

天然气焦炭经粉碎并通过 280 目分样筛. 该焦炭粉末以 EPDM(三元乙丙胶)为粘合剂压制成 $\varnothing 10$ mm 的炭圆片作工作电极, 粘合剂含量为 5%. 以金属锂片分别作对电极和参比电极. 电解液的组成为 EC/DEC(1:1, 重量比) + 1.0 mol/L LiCO_4 , 电池隔膜为微孔聚丙烯渗透膜 Cellgard - 2400. 锂离子电池正极材料为 LiCoO_2 (加拿大 Moli 公司产品), 正极片组成: LiCoO_2 85%、乙炔黑 10%、粘合剂 EPDM 5%. 电池的装配在充满氩气氛的手套箱中进行. 用 HDN-7C 晶体管恒电位仪进行恒流充放电测试, 循环伏安实验的扫描信号由 DCD-3 低频—超低频函数发生器提供. 天然气焦炭晶体结构及炭电极经多次充放电后样品的晶体结构变化由 X 射线衍射仪测定.

2 结果与讨论

图 1 为天然气焦炭电极的循环伏安扫描曲线. 由图可见, 第一周扫描时, 于电位 0.6 伏处有一明显的还原峰 A, 0.4 伏处出现一个氧化峰 B. 第二周扫描后, A 峰消失并在 0.8 伏处呈现较明显的还原峰 C. A 峰所处的电位是电解液溶剂在炭粒表面发生的电化学还原电位, 它归属于炭负极在首次充电过程中电解液的还原反应并在炭粒表面形成钝化层^[8]. 经首次充电后, 炭粒表面已形成较好的钝化层并抑制了电解液还原反应, 故 A 峰在循环扫描中不再出现.

B 氧化峰的明显出现表明 Li^+ 能较好地由炭材料中脱嵌. 而在 0.8 与 1.0 伏处出现的还原峰 C/氧化峰 C, 其峰电流与峰电位基本不变. 这一特征在某些种类的石墨或碳纤维电极上也观察到, 可能是锂离子嵌入/脱嵌过程中形成的一种较稳定结构状态^[8,9].

图 2 为天然气焦炭的 C/Li 模拟电池充放电曲线. 如图所示, 首次充放电过程电池存在较大的不可逆容量损失, 这是由于天然气焦炭电极的微晶粒子尺寸较小(200 ~ 600 nm), 其比表面积较大, 在首次充电时形成钝化层所需消耗的额外容量也较大, 从而不可逆容量损失亦大. 表 2 数据表明: 经首次充放电循环之后, 炭电极的充放效率迅速达到 90% 以上,

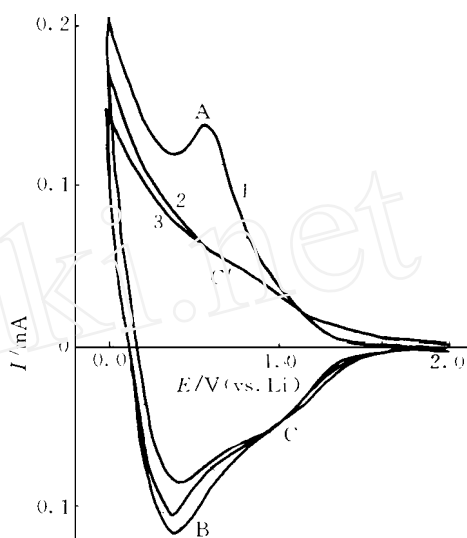


图 1 天然气焦炭电极循环伏安扫描曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the gas-coke electrode, Scan rate: 0.2 mV, a) first cyclic, b) second cyclic, c) 5th cyclic

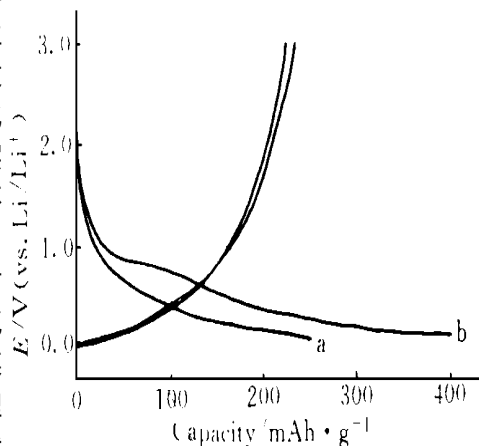


图 2 Li/天然气焦炭电池充放电曲线

Fig. 2 charge and discharge curve of the Li/gas-coke cell at 0.20 mA/cm² current density over the potential range 0.010 ~ 3.00 V.

a) first charge, b) first discharge, c) second charge, d) second discharge

并且随着循环次数的增加,其放电容量无明显变化,主要原因是炭粒表面的钝化层阻碍了解液与炭直接接触,阻止电解液的进一步还原,此时,该电极仅允许锂离子嵌入与脱嵌,生成具有电化学可逆的 $\text{Li}_{0.6}\text{C}_6$ 型锂炭化合物。

表 2 天然气焦炭电极的充放电循环数据

Tab. 2 Charge and discharge cyclic data of the gas-coke electrode

循环次数	1	2	3	4	5	6
充电容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	402	256	249	242	241	248
放电容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	235	222	226	225	239	234
充放效率/%	58.3	86.7	90.8	93.0	99.2	94.4

* 充放电电流密度: 0.20 mA/cm^2 , 充放电终止电压: $0.010 \sim 3.00$ 伏

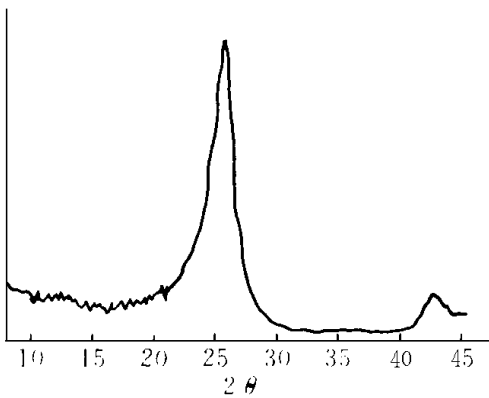


图 3 天然气焦炭的 X 射线衍射图
Fig. 3. XRD pattern of the gas-coke.

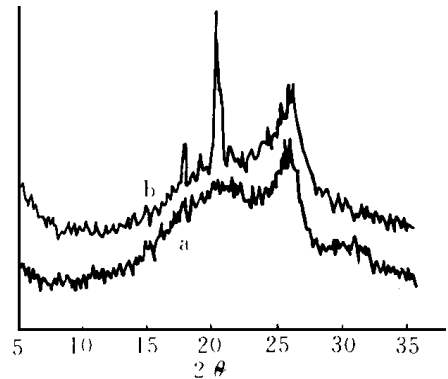


图 4 充电和放电后天然气焦炭电极的 X 射线衍射图
Fig. 4 XRD patterns of the gas-coke electrodes after discharge (a) and charge (b)

图 3, 图 4 分别示出天然气焦炭初始样品和经十次充放电后样品的 X 射线衍射 (XRD) 结果。如图, 初始样品具有较好的石墨化微晶特征, 但层间距 d_{002} 较大 (0.342 nm)。经多次充放电后 (002) 衍射峰强度降低、半峰宽增大, 并在低角度出现衍射峰包。看来在天然气焦炭中其石墨微晶织态结构是不稳定的, 很可能随着锂离子的嵌入与脱嵌, 有序堆集的石墨微晶聚集体逐渐崩溃, 从而出现乱层结构的无定形相。产生这一现象的原因在于该样品系采用热等离子体法制备的, 即在 $2000 \sim 3000 \text{ K}$ 的等离子体反应器中由天然气进行高温气相裂解和自由基缩聚反应, 生成类石墨结构的碳产物直接沉积而形成的, 其中的石墨微晶织态结构乃处于不稳定状态。由此而制成的电极其首次充放电效率较低, 除了样品粒径较小和比表面积较大的影响外, 亦与石墨微晶织态结构不稳定性有关。类石墨微晶结构崩溃所产生的新表面, 存在化学活性较

高的“活性点碳”,与锂反应生成不可逆的化合物,因而增大了该电极的不可逆容量损失。

比较天然气焦炭电极多次充放电后的 XRD 谱图,可以看到充电后于 $2\theta \approx 21^\circ$ 附近出现较强的新衍射峰,放电后该峰消失。R. Kanno^[10]等人研究碳纤维嵌锂过程也发现类似现象,(即嵌锂后出现的 XRD 新衍射峰也在 $2\theta \approx 21^\circ$ 附近)。这一低角度的衍射峰出现应是锂离子插入石墨微晶生成锂炭层间化合物的一个明证。

以天然气焦炭膜为负极与 LiCoO_2 为正极组成的锂离子电池,其典型的充放电曲线如图 5 所示。该锂离子电池具有较高的工作电压和良好的充放电循环特性。天然气焦炭是一种具有应用前景的新型贮锂炭材,改进其合成条件与制备工艺并进行后处理,可望能进一步提高该炭材的贮锂性能。

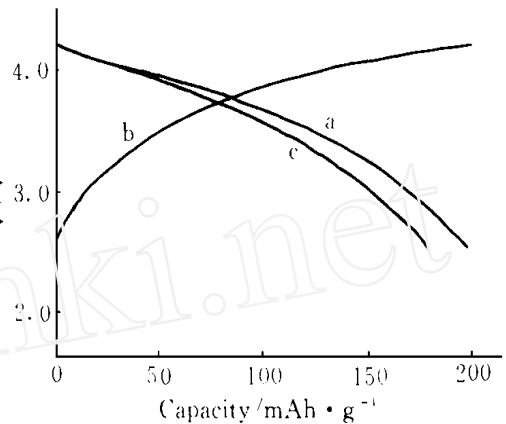


图 5 LiCoO_2/C 模拟电池的充放电曲线

Fig. 5 Charge and discharge curves of the LiCoO_2/C gas-coke test at $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ current density over the potential range $2.50 \sim 4.20 \text{ V}$. a) 7th discharge, b) 8th charge, c) 13th discharge

Li-ion intercalation characteristics of gas-coke

Deng Zhenghua* Zhang Xiaozheng Ding Xiaobing Chen Mianzhong
Xie Weiguo Wan Guoxiang

(Chengdu Institute of Organic Chem., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract A novel of carbon-gas-coke prepared from natural gas by thermoplasma technology has been studied. The cyclic voltametry and charge-discharge test for the $\text{Li}/\text{gas-coke}$ cell demonstrated that this gas-coke material has a good performance of the Li-ion intercalation characteristic. X-ray diffraction pattern of the gas-coke showed that the structure of gas-coke is similar to the graphite and collapsed from order to disorder during the charge-discharge cycles. The gas-coke electrode give rise to a new diffraction peak at a low angle after intercalating Li ion and a reversible capacity with $235 \text{ mAh}/\text{g}$ is showed. The first charge-discharge efficiency was about 58.3%.

Key words Li-ion, Gas-coke, Charge/discharge

References

- 1 Imanishi N, Kashiwagi H, Ichikawa T et al. Charge-discharge Characteristics of Mesophase-pitch-Based Carbon Fibers for Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140:315
- 2 Fong R, Von Sacken U, Dahn J R. Studies of Lithium Intercalation into Carbon Using Nonaqueous Electrochem. *Soc.*, 1993, 140:315
- 3 Ohzuku T, Iwakashi 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. Electrochem. Soc.*, 1993, 140:2490
- 4 Dahn J R, Sleight A K, Shi H et al. Dependence of the Electrochemical Intercalation of Lithium in Carbons on the Crystal Structure of the Carbon. *Electrochim. Acta*, 1993, 38:1179
- 5 Tatsumi K, Iwashita N, Sakaebe H et al. The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142:716
- 6 Matsumura Y, Wang S, Mondor J. Mechanism leading to Irreversible Capacity Loss in Li Ion Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142:2914
- 7 Tarascon J M, Guyomard D. The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Rocking-Chair System: A Review. *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 1221.
- 8 Jean M, Desnoyer C, Tranohant A, Messina R. Electrochemical and Structural Studies of Petroleum Coke in Carbon-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142:2122.
- 9 杨汉西, 雷鸣等. 炭材料作为储锂负极的研究. *应用化学*, 1993, 10:113
- 10 Kanno R, Kawamoto Y, Takeda Y et al. Carbon Fiber as a Negative Electrode in Lithium Secondary Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:3397.