

中间相沥青碳微球的制备及其嵌锂行为的研究*

李宝华 吕永根 李开喜 吕春祥 凌立成

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

文 摘 以含 0.46%~3.7% (质量分数) 吡啶不溶物 (PI) 的宝钢煤焦油为原料, 在 450 °C 下自升压热缩聚制备中间相碳微球 (MCMB), 然后将其在 700 °C 下进行碳化。应用 SEM、恒电流充放电等技术研究了所得 MCMB 的表面物理形态及充放电性能。研究发现: 随原料中一次 PI 含量的增加, MCMB 的球径逐渐减小; 首次电容量从 326 mA·h·g⁻¹ 增至 425 mA·h·g⁻¹, 首次不可逆容量先增加而后减小, 而首次充放电效率先减小而后增加。

关键词 煤焦油, 中间相碳微球, 嵌锂, 碳材料

Preparation of Mesocarbon Microbeads and Its Performance of Lithium Insertion

Li Baohua L ÜYonggen Li Kaixi L ÜChunxiang Ling Licheng

(National Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science Taiyuan 030001)

Abstract Coal tars with different pyridine insoluble (PI) content (0.46~3.7wt %) were used as raw materials to prepare mesocarbon microbeads (MCMB) at 450 °C for 2 h under autogenous pressure. MCMB were then heat-treated at 700 °C for 1 h. Surface morphology of the MCMB was investigated by SEM and constant-current charge-discharge properties were studied. It was found that, with the primary PI content increasing, the diameters of MCMB decreased, the first discharge capacity increased from 326 mA·h·g⁻¹ to 425 mA·h·g⁻¹ and the first coulombic efficiencies decreased at the beginning and then increased.

Key words Coal tar, Mesocarbon microbeads, Lithium insertion, Carbon

1 引言

煤焦油及石油重油等芳香有机化合物在液相热解时会产生中间相小球体, 分离后把它称为中间相碳微球 (MCMB), 可望在航空航天、冶金模具用高密度各向同性碳以及锂离子电池负极材料^[1~5]等方面得到广泛的应用。MCMB 的性能与其颗粒大小以及制备条件密切相关。本工作试图综合煤焦油中一次 PI 的含量以控制 MCMB 的球径, 并考察了其充放电性能。

2 实验

2.1 原料

以含有 3.7% (质量分数, 下同) 吡啶不溶物 (PI) 的煤焦油 (CTO) 为原料。用热过滤的方法除去其中的 PI, 得到净化煤焦油 CT1 和滤渣 PI。CTO 与 CT1 以不同比例混合得到一系列含有不同一次 PI 的煤焦油原料。

原料 CTO 族组成、元素组成及其所含的一次 PI 的基本性质列于表 1 中。

收稿日期: 2001-08-26

* 山西省自然科学基金: 991068; 中科院重点基金和石油大学重质油加工国家重点实验室开放基金: 199901

李宝华, 1974 年出生, 博士研究生, 主要从事锂离子电池碳阳极材料的研究与开发工作

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

— 27 —

表 1 CTO 及一次 PI 的元素及族组成*

Tab.1 Some properties of CTO and PI

材料	C	H	C/H	N+S+O	HS	HI-BS	BI-PS	PI
	/ %	/ %	(原子比)	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
CTO	92.48	5.36	1.44	2.22	57	33	6.3	3.7
PI	93.1	3.1	2.5	3.8				

* HS 为正庚烷可溶物; HI-BS 为正庚烷不溶 苯可溶物; BI-PS 为苯不溶 吡啶可溶物; PI 为吡啶不溶物; 表中百分数为质量分数。

2.2 MCMB 的制备过程

采用两段聚合法,首先在氮气保护下升温到 250 ℃,加热搅拌 1 h,除去难以聚合的小分子,然后在自升压下升温到 450 ℃,聚合反应 2 h。反应产物在 150 ℃下热过滤,过滤产物用吡啶抽提至无色或淡黄色,最后在 80 ℃下真空干燥 6 h 即得 MCMB。将 MCMB、一次 PI 在氮气保护下以 10 ℃/min 升温速率升至 700 ℃ 碳化 1 h,然后将 PI 碳研碎过 360 目筛。

2.3 SEM 测试

将 MCMBs 粘于铜台上面,喷金后在日本产 Hitachi H-600 电子显微镜下分别以 1 000 倍、5 000 倍观察。

2.4 充放电性能测试

用蒸馏水将 60% 的聚四氟乙烯乳液稀释至 10%,并与碳粉混合均匀,碾压在厚度为 0.03 mm 的铜箔上面,粘结剂的含量约为 10% (干重),碳膜厚度约 0.1 mm,面积 1 cm²,然后将碳膜在真空干燥箱内 160 ℃下干燥 12 h。

制备三电极实验电池。以碳膜作为工作电极,碳膜质量约 6 mg,金属锂作为对电极和辅助电极,

1M LiPF₆/ 碳酸乙烯酯 (EC)/ 碳酸二乙酯 (DEC) (EC: DEC = 1:1 体积比) 为电解液,隔膜为聚乙烯隔膜。电池的整个装配过程在充有高纯 Ar 的手套箱内进行。

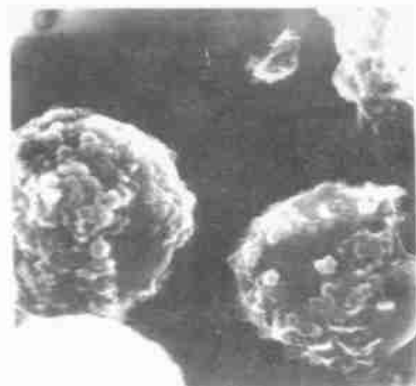
利用 PCBT-138-8D-A 型电池程控测试仪对实验电池进行恒电流充放电性能测试,充放电电流为 20 mA g⁻¹,充放电电压的变化范围为 0.001 V ~ 2.000 V,整个过程保持在 25 ℃左右。

3 结果与讨论

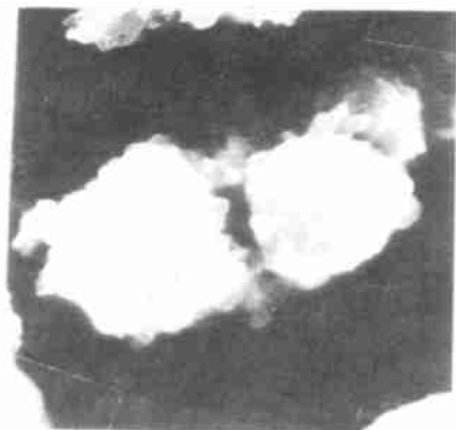
图 1 为具有不同一次 PI 含量的煤焦油原料在 450 ℃下聚合 2 h 所得 MCMB 的扫描电镜照片。可以看出随着一次 PI 含量从 0.46% 增加到了 1.85%, MCMB 的球径减小很快;含 1.85% 一次 PI 的 MCMB 与 3.7% 一次 PI 的 MCMB 相比没有太大差别。由以上结果可知,一次 PI 的存在的确具有阻止 MCMB 的融并和抑制中间相生长的作用,因而 MCMB 的球径可以通过控制原料中的一次 PI 来控制。这是因为,新生的中间相小球体作为一种新相存在于煤焦油这样的低粘度母液中,由于表面张力的作用使其表面具有过剩的表面能,因而相互之间有极易融并的趋势。当原料中有 PI 这样的细小微粒存在时,中间相小球一产生便将这微粒吸附在其表面,中和了其表面能,从而减缓了中间相之间相互融并的趋势。一次 PI 微粒越多,阻止生长和融并的作用就越大,所得碳微球的球径就越小,但同时粘附在碳微球表面的微粒就越多,从而使得其表面较粗糙;反之则球径较大,表面较光滑。一次 PI 大于 1.85% 时,PI 已足以覆盖 MCMB 的表面而阻止其从母液中吸收组分而长大,此后球径随其含量的变化不大。



(a) PI 含量为 0.46 %



(b) PI 含量为 1.09 %



(c) PI 含量为 1.85 %



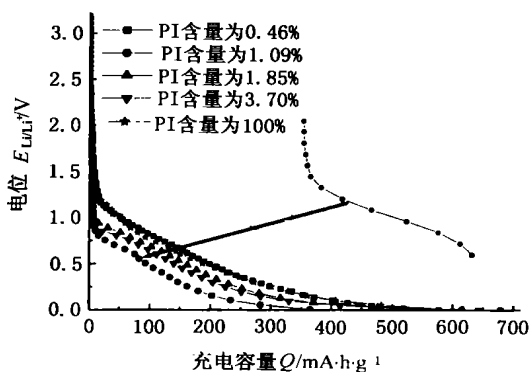
(d) PI 含量为 3.7 %

图 1 一次 PI 含量不同的煤焦油在 450 °C 下聚合 2 h 所得 MCMB 的 SEM 照片

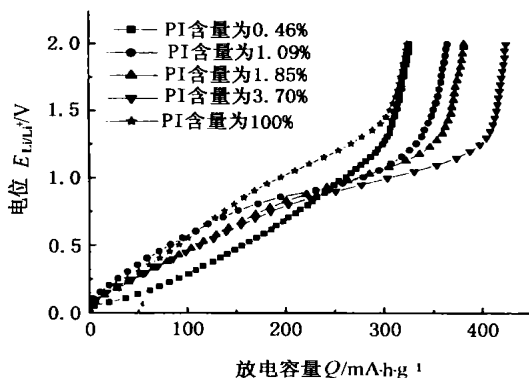
Fig. 1 SEM photos of MCMB from different primary PI containing coal tar carbonized at 450 °C for 2 h

图 2 是经 700 °C 热处理的 MCMB 和 PI 碳的首次充放电曲线。这里将锂离子嵌入到碳材料内部的过程称之为充电过程,而从碳材料内部脱嵌的过程则为放电过程。从图 2 首次充电曲线可以看出在 0.8 V 左右出现一缓慢下降的电压平台,这被归因于充电过程中溶剂发生还原反应^[6],在 MCMB 表面分解形成一层固体电解质膜 (SEI) 的缘故。SEI 膜允许 Li^+ 通过,并且能够有效阻止溶剂分子的进入,从而减少更多的溶剂分子发生分解;图 2 中放电曲线在

0.5 V ~ 1 V 出现另一缓慢上升电压平台,且随着原料中一次 PI 含量的增加,平台变长,首次放电总容量从 $326 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $425 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 2 中 PI 碳的首次放电容量要小于 MCMB,因此说容量的增加并不是一次 PI 碳造成的,而是在 MCMB 的聚合过程中,一次 PI 影响了 MCMB 的结构组成,结构组成的变化影响了 MCMB 碳化后微晶的变化,进而影响了充放电容量。



(a) 充电曲线



(b) 放电曲线

图 2 MCMB 和 PI 碳的首次充放电曲线

Fig. 2 First charge-discharge curves of MCMB and PI carbon

图 3 给出了 MCMB 的首次充放电库伦效率、放电容量以及不可逆容量与原料中一次 PI 的关系。图 3 中首次不可逆容量随一次 PI 含量的增加先增加而后减小,但是首次充放电库伦效率则是先减小

而后增加。其首次充放电库伦效率和不可逆容量同样受 MCMBs 的组成结构以及微晶结构的影响。关于一次 PI 对 MCMBs 的组成结构以及微晶结构的影响需要进一步的深入研究。

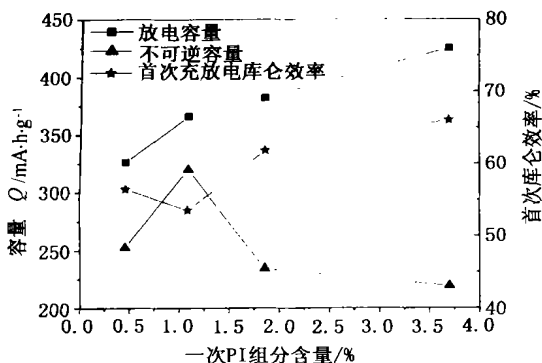


图3 MCMBs的首次充放电库伦效率、放电容量以及不可逆容量与原料中一次PI的关系

Fig. 3 The relationship between the first pyridine insoluble (PI) content and the first columbic efficiency, discharge capacity and irreversible capacity of MCMBs

4 结论

(1) 原料中含有一定量的PI有利于阻止中间相小球体的融并,在一定程度上可以起到控制球径的作用。

(2) 随着原材料中一次PI含量的增加,MCMB的首次放电容量从 $326 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $425 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

g^{-1} ,首次不可逆容量先增加而后减小,而首次充放电效率先减小而后增加。

参考文献

- 1 李宝华,吕永根,凌立成等. 中间相碳微球用作锂离子电池阳极的充放电性能研究. 新型碳材料,1999;14(4): 28~33
- 2 Mabuchi A, Tokumitsu K, Fujimoto H et al. Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures. J. Electrochem. Soc., 1995;142(4): 1 041~1 046
- 3 Chang Y C, Sohn H J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphited carbons. J. Electrochem. Soc., 2000;147(1): 50~58
- 4 Kim C, Fujino T, Miyashita K et al. Microstructure and electrochemical properties of boron-doped mesocarbon microbeads. J. Electrochem. Soc., 2000;147(4): 1 257~1 264
- 5 Kim C, Fujino T, Hayashi T et al. Structural and electrochemical properties of pristine and B-doped materials for the anode of Li-ion secondary batteries. J. Electrochem. Soc., 2000;147(4): 1 265~1 270
- 6 山口祥司. In situ electrochemical AFM observations of SEI film formation on graphite anode. Tanso (Japanese), 1999;186: 39~44

《宇航材料工艺》征稿简则

来稿要求

- 1 来稿不宜过长,著作稿一般不超过5000字,综述一般不超过7000字(包括图表在内)。
 - 2 来稿应有100~300字以内的中英文文摘,3~8个关键词,并附英文文题、作者姓名的汉语拼音、对外英文单位名称,英文图题、英文表题。
 - 3 来稿一律用Word文档的打印稿(软盘在录用后寄),外文字母、数学符号请用铅笔标出文种、大小写、正斜体,上下角标要清晰可辨。
 - 4 严格采用国家最新颁布的法定计量单位,数字后面单位均用符号表示(如100 kg)。
 - 5 插图最大尺寸不超过140 mm × 190 mm,实物和金相图要用黑白照片,所有插图集中装袋,不要贴在文稿上,而应在文章相应位置留出4行,左右各空2格圈以框线下居中写出图号、图题和图注。物理量坐标标目以“物理量符号/单位符号”的形式表示,例如速度的表示方法应为 $\text{V}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,表格中的量和单位也用同样的方法表示。
 - 6 表格一律用三线表,表中数据的有效数字应保持一致,表格应放在首次提到该表的正文后面。
 - 7 著作稿请附本单位情报或科技部门推荐书,说明稿件内容真实,确为作者成果,无泄密和侵权问题,可以公开发表,并默认可在CA、IAA、METADEX等国内外文摘刊物上及文摘型数据库中无偿摘录。
 - 8 请勿一稿两投,本编辑部收到稿件后即函告作者,三个月内决定取舍再告作者,一经刊出即付稿酬,并赠当期刊物3本。
 - 9 为配合中国科技论文统计工作,向我刊投稿者请另附纸写明文题、作者真实姓名、性别、出生年月、技术职务(职称)、工作单位及主要从事的研究领域、通讯地址、邮政编码和电话号码。
 - 10 未刊用者恕不退稿,请自留底稿,顺致歉意。对刊用稿本编辑部有权删改。
- 来稿请寄北京9200信箱73分箱《宇航材料工艺》编辑部,邮编100076,电话68383269。
- E-mail: jzhang@netchina.com.cn