

改性对人造石墨容量及循环的影响

王丽琼, 韩团辉, 蔡奉翰

(大连宏光锂业股份有限公司, 辽宁大连 116450)

[摘要] 优选石油焦为原料, 在不同程度的表面改性和深度改性的基础上, 按照相同的工艺条件制备人造石墨负极材料, 研究不同程度的表面改性对人造石墨的容量及循环性能的影响, 探讨了表面改性用于锂离子电池人造石墨负极材料方面的特点及优劣势。结果表明: 表面改性在一定范围可提高人造石墨负极材料的放电容量和循环性能。

[关键词] 石油焦; 人造石墨; 负极材料; 表面改性

[中图分类号] P619.25+2 **[文献标识码]** C **[文章编号]** 2096-1995(2019)15-0052-02

目前, 锂离子电池普遍应用于各种便携式电子产品和正在发展中的电动汽车。锂离子电池在性能和体积上与其它二次电池相比, 具有诸多优势, 节能环保, 在新能源材料领域中尤为受到青睐。但是, 随着社会进步和科技发展, 应用市场不断对锂离子电池的能量密度、使用寿命、温度工作等各个方面不断提出更高的要求。改善和提高锂离子电池的各项性能需要隔膜、电解液、正负极和制作工艺等的多方协同发挥作用。其中, 负极材料的市场应用仍然集中在碳素材料上, 其中, 国内的新能源电动汽车用锂离子电池负极材料以人造石墨为主。针对不同的石油焦, 在不同程度的表面改性和深度改性的基础上, 按照相同的工艺条件制备人造石墨负极材料, 研究不同程度的表面改性对人造石墨的容量及循环性能的影响。本论文对改性人造石墨负极材料, 应用于锂电池的性能研究提供了参考价值, 以便合理配置资源。

1 实验部分

1.1 测试仪器

马尔文 2000 激光粒度测试仪; BT-1000 粉体综合特性测试仪; 3H-2000BET-A 智能型全自动氮吸附比表面仪; SIEMENS D5000 衍射仪; 美国 SPEX 1402 型拉曼光谱仪; 蓝电电子 CT2001A 型电池测试柜; 新威 CT-3008W-5V3A-S1 型电池测试柜。

1.2 原料预处理

将优选延迟石油焦和煨后石油焦, 分别经机械粉碎、分级, 中位粒径 D50 控制在 12~15 μm 。

1.3 焦炭制备负极材料实验

1.3.1 材料的制备

将两种石油焦粉体中分别加入 0、2%、3%、4%、5%、6% 重量比的沥青进行混合, 并在相同温度条件下进行改性, 然后进行石墨化, 热处理温度控制在 3000 $^{\circ}\text{C}$, 再经过后续处理分别得到, 以延迟石油焦为原料制备的不同沥青比例试样 DC0、DC2、DC3、DC4、DC5、DC6; 以煨后石油焦为原料制备的不同沥青比例试样 PC0、PC2、PC3、PC4、PC5、PC6。

1.3.2 物理指标和电性能测试

对 1.3.1 制备的延迟焦人造石墨和煨后焦人造石墨试样进行各项物理指标, 并制作半电池和全电池进行电性能指标测试。

石墨化度测试条件: 测定结晶参数时, 采用 θ 反射扫描方法, 利用 $\text{Co K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.17893\text{nm}$), 扫描范围为 $2\theta=20^{\circ}\sim 70^{\circ}$, 步长为 0.03° , 步进时间为 0.5s, 工作电压为 35kV, 工作电流为 50mA。

半电池制作: 试样按石墨: CMC: SBR: Super-P=95.0:1.5:2.0:1.5

的比例制成浆料, 涂在铜箔上, 经烘干、压实后制成负极片, 隔膜为聚丙烯多孔膜, 电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯: 碳酸二乙酯 =1:1, 与金属锂片组装成 LIR2430 型扣式半电池, 采用自制两电极模拟电池测试模具, 电池组装在充满氩气手套箱中进行。

半电池测试条件: 充放电电压变化范围 0.03~2.0 V, 计算机控制恒电流充放电测试, 充放电电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 。整个过程保持在 25 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 经 3 个充放电循环后结束测试。

全电池制作: 试样按石墨: CMC: SBR: Super-P=95.0:1.5:2.0:1.5 的比例制成浆料, 涂在铜箔上, 经烘干、压实后制成负极片; 钴酸锂: NMP: PVDF: Super-P=65:32:1.5:1.5 涂在铝箔上, 经烘干、压实后制成正极片。隔膜为聚丙烯多孔膜, 电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯: 碳酸二乙酯 =1:1, 按照全电池的制作步骤制作成软包电池。

全电池测试条件: 充放电电压变化范围, 2.5~4.5 V, 整个过程保持在 25 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 经 1000 个充放电循环后结束测试。

2 结果与讨论

2.1 改性比例对延迟焦人造石墨物理指标及电性能发挥的影响

表 1 为 DC 试样各项物理指标和电性能发挥的对比测试结果。经物理指标测试结果显示, 在粒度控制差距较小, 且其它工艺条件均相同的情况下, 沥青添加比例对试样振实密度的影响不明显, 但对比表面积影响较大, 随着沥青用量加大其比表面积呈明显下降趋势, 同时石墨化度也程轻微下降趋势。电性能测试结果显示, 沥青添加比例在 0~4% 时, 半电池首次放电容量和效率较高, 同时, 全电池的循环衰减速度也较小。

表 1 延迟石油焦人造石墨测试数据

测试项目	DC0	DC2	DC3	DC4	DC5	DC6
粒度 D50 (μm)	13.56	13.42	14.02	13.89	13.67	13.73
振实密度 (g/m^3)	1.09	1.09	1.10	1.10	1.10	1.10
比表面积 (m^2/g)	1.88	1.83	1.83	1.80	1.76	1.76
石墨化度 (%)	94.2	94.2	94.0	94.0	93.8	93.9
首次放电容量 (mAh/g)	345.2	347.6	348.5	345.0	341.2	339.6
首次放效率 (%)	93.3	93.3	93.5	93.6	93.1	93.1
300 周循环 (%)	91.5	91.8	92.3	92.0	93.0	93.0
500 周循环 (%)	90.3	90.8	91.0	91.3	90.0	89.8
1000 周循环 (%)	85.6	85.4	86.2	85.8	82.6	83.9

2.2 改性比例对煨后焦人造石墨物理指标及电性能发挥的影响

表 2 为 PC 试样各项物理指标和电性能发挥 (下转 P51)

时, 容易发生交通堵塞, 这时候监控系统能够捕捉到这些路况信息。如果引入 PLC 自动控制技术, 则通过该技术就可以把这些路况信息传递到相关部门的设备上, 然后通过逻辑控制来实现对交通信号灯的控制。整个操作系统都是自动完成的, 不需要人为参与^[4]。所以, 将 PLC 技术应用在交通领域, 可以随时保障路段的通畅, 同时, 交通信号灯根据路况的实时情况进行调整, 从一定程度上减少了交通事故的发生, 使人们的出行变得更加顺畅, 更加安全。

3.2 电梯控制系统

电梯广泛应用在高层建筑上, 是人们日常生活必不可少的工具。电梯的变量主要指额定载重量和运行速度等, 这些变量作为输入信号是随机出现的, 其电梯控制系统需要根据这些输入信号进行相应的执行命令。PLC 自动控制技术的引入, 使得电梯控制系统能够根据输入信号, 利用 PLC 系统自身的软件程序对输入信号进行逻辑运算, 然后发出输出指令, 对电梯的拖动系统进行调整。PLC 自动控制技术使得电梯控制系统稳定性较强, 运行速度快, 同时便于电梯的维修, 延长电梯的使用寿命。

3.3 数控领域

数控领域对于 PLC 自动控制技术的应用主要体现在两方面。一方面, PLC 自动控制技术能够实现对机床的运行轨迹的设定, 确保机床按照设定的控制程序稳定运行, 减少人为操作导致的失误, 提高产品质量^[5]。另一方面, PLC 系统自身能够对软件进行编程设计, 以便于根据机床的运行状况进行调整编辑, 进而保证数控系统的准确性。

3.4 空调领域

PLC 自动控制技术的一个典型优势就在于能够避免外界因素的干扰, 按照自身的程序设定执行并控制。而 PLC 自动控制

技术在空调领域的应用恰好就是利用了这个特点。例如, 在中央空调的电气控制系统中, 使用 PLC 技术进行控制能够保证空调最大时间范围内保持在最佳的工作状态, 显著提高空调的运行效率。同时, 也能根据用户的使用要求进行系统设置操作, 让用户有更好的空调体验。

4 结语

随着我国工业的不断发展进步, 各行各业都对电气自动化控制加大了重视程度。PLC 自动控制技术以其稳定的性能和可靠的操作而备受关注, 并被广泛应用。PLC 技术在电气自动化控制系统中的应用, 提高了整个系统的应用性能, 优化了企业的资源配置结构, 极大地推动了我国电气工程行业的发展, 使其朝着智能化、集成化、开放化的方向逐步发展。当然, 根据现阶段 PLC 技术的应用情况, 该技术仍然存在一些不足, 这就需要不断吸收融合其他先进技术的优势, 并根据实际应用经验进行调整创新, 最大程度上满足工业的发展需求。

【参考文献】

- [1] 朱骏. 电气工程自动化控制中智能化技术的应用 [J]. 电子制作, 2019(06): 71-72.
- [2] 李朝明. 智能化技术在电气工程自动化控制中的应用 [J]. 化学工程与装备, 2019(03): 229-230.
- [3] 黄立忠. 电气工程自动化控制中 PLC 技术的应用 [J]. 世界有色金属, 2018(24): 161+163.
- [4] 张培培. 智能化技术在电气工程自动化控制中的应用分析 [J]. 农家参谋, 2019(05): 216.
- [5] 贾亚飞. PLC 技术在电气工程自动化控制中的应用 [J]. 南方农机, 2019, 50(04): 150.

(上接 P52) 的对比测试结果。经物理指标测试结果显示, 在粒度控制差距较小, 且其它工艺条件均相同的情况下, 沥青添加比例对试样振实密度的影响不明显, 但对比表面积影响较大, 随着沥青用量加大其比表面积呈明显下降趋势, 同时石墨化度也呈轻微下降趋势。电性能测试结果显示, 沥青添加比例在 3~5% 时, 半电池首次放电容量和效率较高, 同时, 全电池的循环衰减速度也较小。

表 2 煅后石油焦人造石墨测试数据

测试项目	DC0	DC2	DC3	DC4	DC5	DC6
粒度 D50 (um)	14.26	14.38	14.79	14.01	14.71	13.89
振实密度 (g/m ³)	0.97	0.98	0.97	0.96	0.97	0.97
比表面积 (m ² /g)	2.16	1.98	1.86	1.93	1.80	1.78
石墨化度 (%)	94.3	94.0	94.0	93.9	93.7	93.7
首次放电容量 (mAh/g)	334.2	345.6	349.5	349.0	348.2	341.6
首次放电效率 (%)	91.5	93.0	93.3	93.3	93.1	93.0
300 周循环 (%)	89.7	91.0	92.4	92.2	92.8	91.3
500 周循环 (%)	85.6	90.4	91.0	91.5	91.9	88.7
1000 周循环 (%)	75.3	82.1	84.3	84.9	85.8	84.0

3 结语

根据上述实验证明延迟焦制备人造石墨所需沥青含量在 0~4% 范围内较为适宜, 沥青含量较多会导致材料难以压实, 降低克容量。延迟石油焦为延迟焦化法生产的焦炭, 其挥发分高, 自身具有一定粘性, 在制备人造石墨过程中不易掺入过多沥青, 便可实现较好的改性效果, 达到容量高、循环衰减慢、使用寿命长等特性。根据上述实验证明煅后焦制备人造石墨所需沥青含量在 3% ~ 5% 范围内较为适宜, 沥青含量少则达不到较好改性效果, 使得制作电池后, 电解液浸入碳层内部, 产生反应消耗石墨克容量。煅后石油焦为经过煅烧后产生的焦炭, 其挥发分相对较低, 需要借助较多的沥青产生粘性, 以提高改性效果, 从而形成致密均匀的核壳结果, 提高材料的容量和循环寿命。

【参考文献】

- [1] 齐仲辉, 徐有红, 刘洪波, 等. 整形和表面改性对人造石墨负极材料性能的影响 [A]. 炭素技术, 2012,31(1).
- [2] 俞政洪, 吴锋. 锂离子电池炭负极材料的研究—包覆对天然石墨容量衰减的影响 [A]. 新型炭材料, 2002,17(4).