·实验研究·

## 乙炔黑在锂离子电池负极中的贮锂功能

### 范长岭 徐仲榆

(湖南大学 新型炭材料研究所 湖南 长沙 410082)

摘 要: 对乙炔黑在负极中的贮锂功能进行了研究。以乙炔黑和 PTFE 按 95:5 质量比制成负极,在 9 种电解液中进行了恒电流充放电实验,结果表明:在所有的电解液中乙炔黑都有一定的贮锂容量,其中以在 1 mol/L Li-ClO<sub>4</sub>/(EC + DEC)(1:1)电解液中的贮锂功能最好,其第三循环的放电容量  $Q_{03} = 182.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,充、放电效率  $\eta_3 = 83.75\%$ 。

关键词 锂离子电池 /乙炔黑 /在负极中的贮锂功能 中图分类号 :TM1911.15 文献标识码 :A

文章编号:1001-3741(2007)01-0019-03

## LITHIUM STORAGE FUNCTION OF ACETYLENE BLACK IN THE NEGATIVE ELECTRODES OF LITHI-UM ION BATTERIES

FAN Chang-ling, XU Zhong-yu

(Institute of New Carbon Materials ,Hunan University ,Changsha 410082 ,China )

**Abstract:** The lithium storage function of acetylene black in the negative electrodes was studied. The galvonastatic charge – discharge experiments of the negative electrode made with acetylene black and PTFE (95:5 by weight) were carried on in nine kinds of different electrolytes. The results show that acetylene black has certain capacities for storing Li<sup>+</sup> in all the electrolytes, of which the lithium storage function of electrolyte 1mol/L LiClO<sub>4</sub>/(EC + DEC)(1:1) is the best. In the third cycle, the discharge capacity is  $Q_{D3} = 182.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  and the charge – discharge efficiency is  $\eta_3 = 83.75\%$ .

Key words: Lithium ion batteries; acetylene black; function of storing Li+ in negative electrodes

锂离子电池(LIB)中的正、负极都是由活性材 料 贮锂材料 )、粘结剂和导电剂所组成的。当 Li<sup>+</sup>从 电解液中嵌入活性材料或从活性材料中脱出返回 电解液中时,外电路必须同时向活性材料供给电子 或移走电子。上述电子的流动必须通过导电剂和粘 结剂在试样颗粒周围所组成的导电网络来完成<sup>□1</sup>。

由于乙炔黑电子导电率高、粒度很小且各向同 性<sup>[2]</sup>,因此在 LIB 的正、负电极中一直都采用乙炔黑 作为导电剂<sup>[3]</sup>,但是在长期使用过程中也还有一些 问题并未查明:如:乙炔黑属炭材料,它在负极内除 了具有导电功能外,是否也具有一定的贮锂功能 呢?我们针对上述问题进行了研究。

- 1 实验
- 1.1 乙炔黑的选定 乙炔黑来自长沙电池厂。
- 1.2 电解液的选定

作者简介 范长岭 男 1977 年生,河南省人 教师 博士生,主要从事新型炭材料的研究。 收稿日期 2006 – 09 – 23 电解液由溶剂和溶质组成。原则上要求组成电 解液的溶剂体系具有高介电常数、低粘度、高沸点、 低凝固点以及稳定的化学性质<sup>[4~6]</sup>。常用的有机溶 剂有 PC、EC、DEC、DMC 和 DME 等。环状碳酸酯 (PC、EC )具有较高的介电常数及沸点,但粘度及熔 点也较高;而线型碳酸酯 (DEC、DMC 和 DME )具有 较低的熔点和粘度,但介电常数及沸点低。针对单 一溶剂组分的弊端,在商品化 LIB 中常用的有机溶 剂体系多为环状碳酸酯与线型碳酸酯按一定的比 例混合组成的二元或多元体系。各种溶剂和溶质的 规格和生产厂家见表 1。以干燥后的 LiClO4、LiPF6 和 LiBF4 为溶质,三组溶剂为 EC + DEC(1:1),EC + DMC(1:1) 和 PC + DME (1:1),在充满高纯氩气 的手套箱中分别配制 9 种电解液。

#### 1.3 仪器和实验条件

用美国 Arbin 公司生产的 BT2000 型电池测试 系统进行实验。采用恒电流充、放电法检验在负极 中不添加任何负极活性材料时乙炔黑的贮锂功 能。电池采用三电极体系。将乙炔黑及粘结剂 (PTFE)按质量比为 95:5 进行充分混合,再用辊压 法制成薄膜,然后将其碾压在泡沫镍上即成工作电 极。辅助电极和参比电极均为锂片,电解池的槽体 为 PTFE 材料,隔膜采用聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400), 在充有高纯 Ar 气的手套箱内装配成实验模 拟电池。其充、放电电流密度为 15 mA/g,充、放电 的电位范围为 0.00~2.00 V (vs. Li\*/Li), 实验所 选定的电解液有:(a) 1mol/L LiClO<sub>4</sub>/(EC + DEC) (1:1); (b) 1mol/L LiClO<sub>4</sub>/(EC + DMC) (1:1); (c)1mol/L LiClO<sub>4</sub>/(PC + DME) (1 : 1); (d)1mol/L  $LiPF_6/(EC + DEC)$  (1 : 1) ; (e)  $1mol/L LiPF_6/$  $(EC + DMC) (1 : 1); (f) 1 mol/L LiPF_{6}/(PC + DME)$ (1:1); (g) LiBF<sub>4</sub>/(EC + DEC) (1:1); (h) 1mol/L  $LiBF_4/(EC + DMC)$  (1:1) 和 (i) 1mol/L LiBF<sub>4</sub>/ (PC + DME)(1:1)9 种。

表 1 LIB 中用试剂的级别和生产厂家 Table 1 Grade and manufactories of the reagents used in the experiments

种类	代码	级 别	生产厂家	
LiClO <sub>4</sub>		分析纯	Acros Co. 美国	
LiPF <sub>6</sub>		电池级	Acros Co. 美国	
LiBF <sub>4</sub>		电池级	Acros Co. 美国	
碳酸乙烯酯	EC	电池级	Merck Co. 德国	
碳酸丙烯酯	PC	电池级	Merck Co. 德国	
二甲基碳酸酯	DMC	电池级	Merck Co. 德国	
二乙基碳酸酯	DEC	电池级	Merck Co. 德国	
12-二甲氧乙烷	DME	电池级	Merck Co. 德国	

#### 2 实验结果和讨论

图 1 为乙炔黑在上述 9 种电解液中的充、放电 曲线 表 2 为其相应的实验数据。

可以看出乙炔黑在 9 种电解液中进行恒电流 充、放电时都有一定的贮锂容量,第三循环的充电 容量  $Q_{C3} = 127.2 \sim 217.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,放电容量  $Q_{D3} = 83.0 \sim 182.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,充、放电效率 ( $\eta_3 = 64.60\% \sim 83.75\%$ 。

应当指出,首次充、放电循环的效率都很低,  $\eta_1 = 3.03\% \sim 24.71\%$ 。从图 1 也可以看出,在以 LiClO4 图 1 a ~ c )或 LiPF。 图 1 d ~ f )为溶质的电 解液中进行首次充电时,当充电电位到达 0.7 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li )左右时有一个很长的电位平台,而在 以 LiBF4 图 1 g~i )为溶质的电解液中进行首次充 电时,除了在充电电位到达 0.7 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li )左 右时有一个很长的电位平台外,早在充电电位到 达 2.0 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)左右时就有一个更长的电位 平台。

这说明进行首次充电时,在乙炔黑表面形成SEI 膜时所消耗的不可逆容量极大,而且在以LiBF<sub>4</sub>为溶



图 1 乙炔黑试样在 9 种电解液中的恒电流充、放电曲线 Fig. 1 The galvanostatic charge – discharge curves of acetylene black sample in nine electrolytes

表 2 乙炔黑试样在 9 种电解液中的恒电流充、放电数据表 Table 2 The charge – discharge experimental data of sample acetylone black in nine different electrolytes

编号	电解液	$Q/(\text{mA} \cdot \text{h/g})$		$m_{1}/0_{0}$	$Q/(\text{mA} \cdot \text{h/g})$		$m_2 / 0_0$	$Q/(\text{mA} \cdot \text{h/g})$		$m_{2}/N_{0}$		
		$C_1$	$D_1$	1117 70	$C_2$	$D_2$	1/27 70	$C_3$	$D_3$	.13, 10		
а	$1 \text{mol/L LiClO}_4/(\text{EC + DEC})(1:1)$	868.9	192.2	22. 12	235.7	186.0	78.91	217.5	182.1	83.75		
b	$1 \text{mol/L LiClO}_4 / (\text{EC + DMC}) (1:1)$	796.5	164.9	20.70	210.2	161.4	76.78	196.4	161.3	83.13		
с	$1 \text{mol/L LiClO}_4/(\text{PC + DME})(1:1)$	766.5	134.2	17.51	187.3	130.7	69.78	168.5	130.3	77.33		
d	$1 \text{mol/L LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DEC})(1:1)$	666.6	164.7	24.71	214.8	161.2	75.05	195.1	159.4	81.45		
е	$1 \text{mol/L LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC})(1:1)$	754.3	166.1	22.02	221.5	159.3	71.92	203.0	158.8	78.23		
f	$1 \text{mol/L LiPF}_6/(\text{PC + DME})(1:1)$	733.3	134.7	18.37	190.2	131.8	69.30	165.2	131.3	79.48		
g	$1 \text{mol/L LiBF}_6/(\text{EC} + \text{DEC})(1:1)$	2099.6	79.2	3.77	164.9	93.8	56.88	135.0	96.0	71.11		
h	$1 \text{mol/L LiBF}_4/(\text{EC} + \text{DMC})(1:1)$	2311.9	72.3	3.03	141.3	83.3	58.95	127.2	83.0	65.23		
i	$1 \text{mol/L LiBF}_4/(\text{PC + DME})(1:1)$	1762.6	92.6	5.25	170.0	101.6	59.76	158.2	102.2	64.60		

质的电解液中进行首次充电形成 SEI 膜时所消耗的 不可逆容量更大。从表 2 可知首次循环的充、放电 效率  $\eta_1$  仅为 3.03% ~ 5.25%。

从表 2 还可以看出,9 种电解液中以 1 mol/L LiClO<sub>4</sub>/(EC + DEC)(1:1)电解液与乙炔黑的相容 性最好,第三循环的放电容量  $Q_{D3} = 182.1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ ,充、放电效率  $\eta_3 = 83.75\%$ 。

#### 3 结论

乙炔黑在 LIB 负极中除了具有电子导电功能 外,还有一定的贮锂功能,其贮锂容量与电解液的 种类有关,首次充电时,在乙炔黑表面形成 SEI 膜愈 厚、消耗的不可逆容量愈大时,其可逆放电容量 贮 锂容量 和充、放电效率就愈小。在所采用的 9 种电 解液中,以 1 mol/L LiClO<sub>4</sub>/(EC + DEC)(1:1)电解 液的贮锂功能最好,其第三循环的放电容量  $Q_{D3} =$ 182.1 mA·h/g,充、放电效率  $\eta_3 = 83.75\%$ ;以 1 mol/L LiBF<sub>4</sub>/(EC + DMC)(1:1)的贮锂功能最差, 其第三循环的放电容量  $Q_{D3} = 83.0$  mA·h/g,充、 放电效率  $\eta_3 = 65.23\%$ 。 应当指出,当采用石墨类材料作负极时,一般也添加乙炔黑做导电剂,在进行恒电流充、放电实验时,有时会出现第三循环的放电容量稍大于石墨的理论容量372 mA·h/g的现象,其原因可能是因为在通常情况下并未将乙炔黑的放电容量计算在内。

参考文献:

- [1] 尹笃林. 石墨化软炭材料用作锂离子电池负极活性材料时的共性[D]. 长沙 湖南大学博士学位论文 2006.
- [2] 曼德尔.碳和石墨手册[M].兰州:兰州炭素厂研究所 碳和石墨手册》翻译小组译,1978 93.
- [3] MANDAL SANKAR, AMARILLA J MANUEL, IBANEZ J, et al. The role of carbon black in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – based composites as cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(1): A21 ~ A29.
- [4] 吴宇平,戴晓兵,马军旗,等. 锂离子电池—应用与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2004 225.
- [5] 郭炳,李新海,杨松青.化学电源—电池原理及制造技术[M].长沙:中南工业大学出版社 2001 334~342.
- [6] 吕鸣祥,黄长保,宋玉瑾.化学电源[M].天津:天津大 学出版社,1996 309~315.

# 石油焦可制成高性能炭素粉

被列为宁波市科技计划项目的锂离子电池用高性能掺杂球化炭素粉(M5 – 1 – 20),日前由余姚市宏远炭素工业有限 公司开发研制成功,并通过了宁波市工业科研攻关项目鉴定。宏远炭素工业公司是国内炭素粉的重要生产厂家。他们以石 油焦为主要原材料 经过 3200 ℃高温石墨化,添加特种添加剂制成炭素粉负极材料。专家认为,该技术把石油炼制过程中 低附加值产品石油焦加工成高性能、高附加值的炭素粉,不仅加工性能良好,与国内外的同类产品相比,还具有比容量高、 性价比高的特点,填补了国内高性能人造石墨负极材料的空白,产品的综合性能居国内领先水平。

[摘自《中国化工报》]