

CuCl₂—石墨层间化合物的结构 及电化学性能研究

龙光明, 康永峰

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西西安 710043)

摘要: 用直接反应法制备了 C/CuCl₂ 从 6.3—88.2 的五种不同的 CuCl₂—石墨层间化合物. X 射线粉末衍射分析指出它们分别为 一阶、一二混阶、二阶和高阶(大于二阶)石墨层间化合物, $I_d(\text{\AA})$ 分别为 9.46、9.46/11.63、12.099、15.74、18.394 $\text{\AA}$. 通过循环伏安法对 一阶、一二混阶层间化合物的电化学性能进行了研究, 并测试了作为锂电池阴极材料的电池充放电循环性能。

关键词: CuCl₂—石墨层间化合物; XRD; 循环伏安法; 锂电池阴极材料

中图分类号: TN304.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2000)02-0016-06

石墨层间化合物以其独特的结构引起化学界的广泛兴趣, 在石墨层间化合物中, 最为重要的是石墨—氯化物层间化合物。

石墨层间化合物的分级是其结构特异性^[1]。其级数代表在每两层插入物层间所夹的石墨层数。所以在低级的石墨层间化合物中插入层多, 插入物量大; 不同级的该类化合物在其结构特征和性能上都表现出一定的差异。对石墨层间化合物的应用研究的报道不少, 但有关其作为电极材料的不多。有人报道了 CF_x 用作锂—非水电解质体系中的阴极材料^[2,3], C₈K—K 电池被报道是可逆的化学电池, 其在室温下的 emf 仅为 0.2V^[4]。石墨层间化合物的层状结构是其可作为锂电池阴极材料的理论依据。

石墨层间化合物自二十世纪三十年代被发现以来在国外一直受到化学家们的重视, 但在国内很少有报道^[5], 本文报道 CuCl₂—石墨层间化合物的结构及电化学性能。

1 实验

1.1 CuCl₂—石墨层间化合物的制备

CuCl₂—石墨层间化合物的制备采用 CuCl₂·H₂O 与石墨在 Cl₂(g) 保护下直接反应。反应温度为 370℃。CuCl₂·H₂O 与石墨均为分析纯试剂, Cl₂(g) 用浓 H₂SO₄ 洗气。反应时间为 24 小时。

收稿日期: 1999-09-13

作者简介: 龙光明(1965-), 男, 硕士, 副研究员。曾进行过分离技术和材料科学方面的研究, 目前从事盐湖溶液化学的研究。

反应产物依插入浓度(插入量由低到高分别编号为 Cu-1、Cu-2、Cu-3、Cu-4、Cu-5)。反应产物密封保存备用。

1.2 化学分析

取烘干的样品 0.1—0.3 克,置于恒重的瓷坩埚中,加入浓 H_2SO_4 (加入量为瓷坩埚体积的一半),盖上坩埚盖,在电炉上小心加热挥发至干。重复两次。然后在马沸炉中于 850—900℃ 下烧至恒重,称量所得到的 CuO 的质量。分子式的计算方法为:

$$n(\text{CuCl}_2) = m(\text{CuO}) \times 80$$

$$nC = [m_{\text{样品}} - m(\text{CuCl}_2)] / 12$$

$$C/\text{CuCl}_2 = nc / n(\text{CuCl}_2)$$

1.3 XRD 分析

采用日本理光 D—MXA/III B 型 XRD 粉末衍射仪,铜靶 $\text{K}\alpha$ 线,30mA,扫描速度为 $6.10^\circ/\text{min}$ 。

1.4 TG. 分析

采用国产 PCT—2 型 DTA—TGA 联用仪,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.5 稳定性研究

以样品 Cu—2 为对象进行研究。分别把该样品置于空气中 2 个月;把样品在新蒸馏的 PC 溶液中浸泡 1d 及一周后,分离,烘干;把样品分别用水、乙醇、浓氨水洗涤至洗液呈无色或淡蓝色后烘干;把样品在 6mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 24h,过滤、烘干。作 XRD 分析。

1.6 电化学性能研究

(1) 电位扫描法(循环伏安法):用本文制备的 CuCl_2 —石墨层间化合物 Cu-1、Cu-2 作为池阴极材料, LiClO_4 —PC 非水体系作为电池电解质,金属 Li 作为阳极。扫描速度为 50mv/s。

(2) 电位—时间曲线:用 Cu-2 作阴极材料的锂电池在 0.5mA 电流下进行恒流充放电,充放电极限电位为 0.7—3.5V。

2 结果与讨论

2.1 产物的组成

CuCl_2 —石墨层间化合物产物组成主要由反应物 $C/\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 比决定,表 1 列出不同 $C/\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 比得到的对应的石墨层间化合物的组成:

表 1 CuCl₂—石墨层间化合物的组成

Table 1 Composition of CuCl₂— Graphite intercalation compounds

编号	C/ CuCl ₂ . H ₂ O(反应物)	产物组成	C/ CuCl ₂ (产物)
Cu-1	1 :4	C _{6.3-6.5} CuCl ₂	1 :1. 875
Cu-2	1 :3	C _{7.1} CuCl ₂	1 :1. 585
Cu-3	1 :2	C _{15.0} CuCl ₂	1 :0. 75
Cu-4	1 :1	C _{19.3} CuCl ₂	1 :0. 583
Cu-5	1 :0. 5	C _{88.2} CuCl ₂	1 :0. 128

由表 1 可以看出, 反应物中 C/CuCl₂. H₂O 对 CuCl₂ 在石墨中的插入量影响很大。随着反应物混合物中 CuCl₂. H₂O 的减少, 产物中的 CuCl₂ 也随之减少。但 CuCl₂ 在石墨层间的插入量变 C/CuCl₂ 与反应物中的 C/CuCl₂. H₂O 并不成严格的正比关系, 也就是说, 每种产物的插入量最终是由其结构决定的。

2.2 产物的结构

以上五种 CuCl₂—石墨层间化合物及原石墨的 XRD 粉末衍射图见图 1。

衍射图中显示一系列尖锐的衍射峰, 说明产物形成很好的有序结构。d 值与相对强度与原始反应物截然不同。说明 CuCl₂ 插入到石墨层间形成了石墨层间化合物。CuCl₂—石墨层间化合物中, 只有(00l) 面反射能被观察到, 这些(00l) 面反射都在小角度的位置, 各衍射峰对应的(00l) 面已在衍射图中标明。这些化合物在 c—轴方向上的重复距离(Ic) 及其相应的级数列于表 2。

在每一种产物中都存在石墨的衍射峰, 在衍射图中用“*”号标出。说明在生成石墨层间化合物时, 石墨未能完全转化为层间化合物, 无论是形成高浓度或低浓度的层间化合物都不例外, 但制备的各层间化合物中石墨晶体的保留量各不相同。Cu-1、Cu-2、Cu-3 中石墨晶体几乎全部转化为层间化合物; Cu-4、Cu-5 中石墨晶体的保留量较大, 而且它们在小角度处的衍射峰

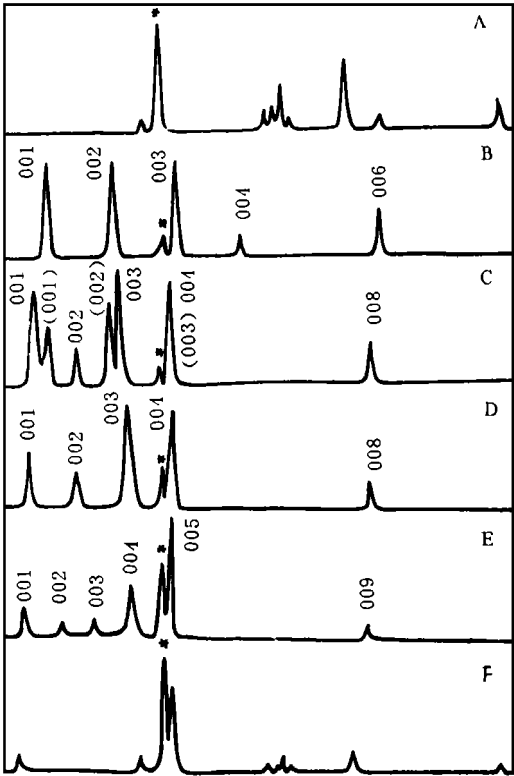


图 1 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 X— ray diffraction of powder

- A. 石墨原材料
- B. Cu-1(C_{6.3-6.5}CuCl₂0, 一阶)
- C. Cu-2(C_{7.1}CuCl₂, 一二混阶)
- D. Cu-3(C_{15.1}CuCl₂, 二阶)
- E. Cu-4(C_{19.3}CuCl₂, 三阶)
- F. Cu-5(C_{88.2}CuCl₂)

变宽并强度降低,这说明 Cu-4、Cu-5 未能形成结晶完整的石墨层间化合物,而是高级的层间化合物微晶与石墨晶体的混合物。

表 2 产物的 Ic 及其相应的级数
Table 2 Ic and appropriate grade of products

编号	产物组成	Ic(Å)	级数
Cu-1	C _{6.3-6.5} CuCl ₂	9.46	1
Cu-2	C _{7.1} CuCl ₂	9.46, 11.64	1, 2
Cu-3	C _{15.0} CuCl ₂	12.10	2
Cu-4	C _{19.3} CuCl ₂	14.94	3
Cu-5	C _{88.2} CuCl ₂	18.39	

2.3 稳定性

实验样品为 Cu-2。样品在空气中放置 60 天后,其 XRD 衍射峰没有变化。也就是说,样品在空气中是比较稳定的。样品在 PC 中浸泡一天后,其衍射峰没有变化;在 PC 中浸泡一周后,其衍射峰的位置及峰间相对强度没有变化,但衍射强度降低。这说明在 PC 中,样品基本上是稳定的,只是晶粒可能变小。样品未经洗涤为一、二级混晶,用水或乙醇洗涤后为二级层间化合物,即水或乙醇可以洗掉部分插入物,而且二级化合物比一级化合物对水或乙醇的稳定性强。大量浓氨水洗涤可以破坏层间化合物晶体。另外样品对强碱溶液是稳定的。

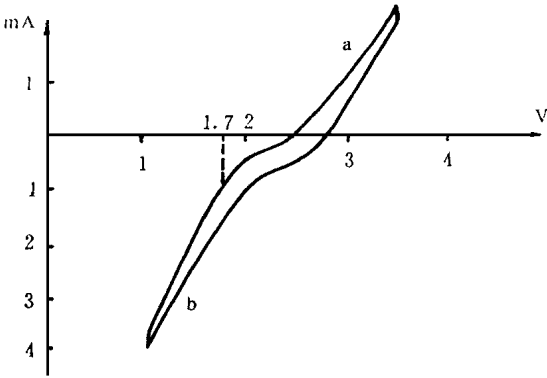
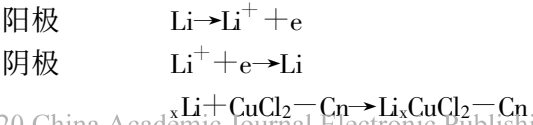


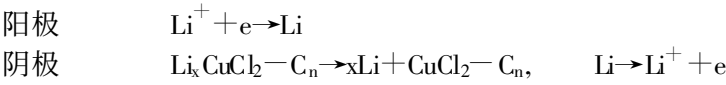
图 2 循环伏安曲线
Fig 2 Cycle V—A curve
试样为 Cu-1(C_{6.3-6.5}CuCl₂), 电解质为 LiClO₄—PC, a 线为扫描正向, b 线为扫描反向

3 电化学性能

以 Cu-1、Cu-2 作为阴极材料在 LiClO₄—PC 非水电解质溶液中的循环伏安曲线见图 2。锂电池的电极反应可表示为:
放电过程:



充电过程:



在循环伏安图中, 随着电位由低向高扫描(a 线), 开始出现放电电流, 并随电位的升高而逐渐减小。在电压小于 1. 7V, 电流随电压成直线变化, 这对应放电过程中阳极 Li 的氧化, 在阴极 Li^{+} 还原成金属锂。当电压大于 1. 7V, 出现金属锂插入 Cu-1 中形成 $\text{Li}_x\text{CuCl}_2 - \text{C}_n$, 使阴极 Li^{+} 还原平衡向右移动, 从而使放电电流的变化发生延滞, 在循环伏安曲线中出现一个平台。直至到达充放电转化电流 2. 6V。当电压继续升高, 则出现充电电流, 此时阳极锂离子的还原与阴极锂的脱插、氧化同时进行, 没有滞后现象。表现在循环伏安曲线中为放电电流随电压的直线变化。

在回扫过程中(b 线), 随着电位向负向移动, 充电电流逐渐减小。此时电流减小与电压降低呈线性关系。充放电转换电压为 2. 9V。在放电阶段也出现一个平台, 然后为直线。整个曲线与 1 线完全一致。说明此电池具有良好的可逆性。

以 Cu-2 作锂电池的阴极材料, 其循环伏安曲线与 Cu-1 基本一致, 即 Cu-2 与 Cu-1 表现出同样的电化学性质。

以 Cu-2 作阴极材料的锂电池的恒流充放电循环实验表明: 电池的开路电压为 3. 5V。在 0. 5mA 的恒电流下, 在开始放电的 4 小时内, 电压迅速下降至 1. 5V, 之后, 电压基本保持恒定。以同样恒电流充电, 2 小时可充到 3. 0V, 之后继续充电, 电压上升缓慢, 6 小时后升到 3. 5V。电池的循环性能良好。

参考文献:

[1] Henry Selig, Lawrence B. Ebert. Advances in Inorganic and Radiochemistry[M] . Vol. 23. Academic Press, Inc. 1980. 281—283.

[2] M. Fukuda, T. Iijima. , Power Sources [M] . New York: Academic Press, 1975.

[3] N. Watanabe M. Fukuda[P] . US Patent: 3, 700, 502.

[4] S. Aronson, F. S. Salzano, D. Belliafiore[J] . J. chem. phys. 1968, 49: 434.

[5] 龙光明, 康永峰. FeCl_3 -石墨层间化合物的结构及电化学性能研究[J] . 盐湖研究. 1998, 6(2-3): 44-48.

Study on the Structure and Electrochemical Properties of Graphite— CuCl_2 Intercalation Compounds

LONG Guang-ming, KANG Yong-feng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xi'an, China, 710043*)

Abstract: Five graphite— CuCl_2 intercalation compounds with different compositions were formed by directly reacting with graphite and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. They were indicated to be 1, 1-2, 2, 3 stages respectively and have I_c^A of 9.46, 9.46/11.63, 12.09, 14.94, 18.39 by XRD. Their stabilities in air, water, $\text{NH}_3(\text{aq})$, EtOH, PC were examined. Their circle V—A curves gave some information about their electrochemical properties, when two of them, with 1 and 1-2 stages, were used as cathode material in LiClO_4 —PC non-aqueous systems. The ability of recharging of the Li—cell with Cu-2 used as cathode material was tested, which showed gave a good result.

Keywords: CuCl_2 —graphite intercalation compounds, XRD, Circle V—A curves, Li—cell