

铝离子电池正极材料的电化学特性研究

吴汉杰

(清华珠三角研究院, 广州 510530)

摘 要 采用鳞片石墨粉作为铝离子电池正极材料,其不同粒度大小对正极材料的表面特性和电化学性能都有影响。通过 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、充放电测试、倍率特性测试和循环性能测试分析该正极材料的晶体结构、化学价态和电化学性能。结果表明:铝离子电池正极材料鳞片石墨粉为良好的层状结构, $P6_3/mc$ 空间群,六方晶系。其中鳞片石墨粉 325 目(粒度 $45\mu\text{m}$) 在 1C 倍率下的充放电比容量分别为 104.76 和 104.46mAh/g,其 5C 倍率较 1C 倍率的容量保持率为 71.4%,循环 100 次后容量保持率为 95.19%,因此其充放电比容量、倍率性能、循环性能等电化学性能较佳。

关键词 铝离子电池,正极材料,电化学性能

Electrochemical character of anode material for aluminium-ion battery

Wu Hanjie

(Research Institute of Tsinghua Pearl River Delta, Guangzhou 510530)

Abstract The anode material of aluminum-ion battery was made by using flake graphite powder with different particle size, which had influence on the surface property and electrochemical performance of material. By X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), charge and discharge test, ratio characteristics test, cyclic performance test and analysis, the crystal structure, appearance characteristics and electrochemical performance were analyzed. The results showed that flake graphite powder had layered structure, $P6_3/mc$ space group, hexagonal crystal system and structural stability. When the particle size was $45\mu\text{m}$, the charged and discharged capacities were 104.76mAh/g and 104.46mAh/g at 1C, the capacity retention ratio kept 71.4% at 5C ratio than 1C ratio, the ratio was 95.19% at 1C ratio after 100 cycles. Therefore, the flake graphite powder with $45\mu\text{m}$ particle size can have better charge and discharge specific capacity, ratio characteristics and cycle performance.

Key words aluminium-ion battery, anode material, electrochemical performance

高性能的电池技术一直是推动新能源汽车、电网储能及个人电子产品用电稳定性、持续性的条件。戴宏杰院士团队成功研发出全新的铝离子电池,以其可快速充放电、循环性能好、安全性能好、无记忆效应、高效耐用、可燃性低、性价比高、环境友好和资源丰富等特点,有望替代锂离子电池。该课题组在国际上首次提出并构建了一种创新铝离子电池构型,首次实现了铝离子电池超过 10000 次的充放电循环,证实了铝离子电池的实用性;基于创新结构,提出了铝离子电池电化学反应机理,确定铝离子电池的基本工作原理,开发可快速充放电的发泡石墨材料阴极与其低成本的创新工艺,及其低成本的离子液体电解液系统,成本仅为现行成本的 1/10,有望能够应用于智能型电网与微电网、再生能源储存

系统和电动车能源储存系统等领域^[1-2]。因为可再生能源发电的间隙性和易变性,及其渗透率的不断提高,对电网的正常运行和调度有一定程度的冲击,为了尽可能利用更多的可再生能源和提高电网运行的可靠性和效率,各种储能技术得到快速发展。铝离子电池技术目前在国内外受关注程度越来越高,因为其电池设计思路和电化学行为与其正极材料、负极材料和电解液有很大区别^[3]。最基本的电池设计思路,每一个原子在充放电循环过程中有能力释放最多 3 个电子,但是锂离子电池中的锂只能释放一个,因此铝离子电池具有高电荷储存能力。众所周知,铝是地壳中含量最多的金属元素,从材料成本的角度考虑,铝材料相对其他金属材料更加便宜,同时铝离子电池在弯曲和折叠下仍然能照常供电,其

电解液不会燃烧,并且铝和石墨也不易燃,由于三维石墨具有优良的导电性能和巨大的比表面积,能够极大地缩短电池的充电时间,因此铝离子电池有望为国际电池产业带来革命性的变化,具有巨大的发展前景^[4-6]。

铝离子电池的正极材料是三维石墨,三维石墨的优良导电性和突出比表面积保证了铝离子电池的充电效率,泡沫石墨在电子显微镜下的构象和毛细血管极为相似,为网状结构。在充电过程中,由于电解液 AlCl_4^- 的体积比较大导致很难通过之前的三维石墨,但是可以通过现在的泡沫石墨,使离子团的通过速率得到提高,并且其具有可弯折性和安全性,因此这类具有柔性和可折叠性的铝离子电池,在未来将大有应用前景^[7-10]。

本研究通过以三维泡沫石墨为正极材料、金属铝为负极材料、离子液体 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 为电解液的铝离子电池,并对正极材料石墨进行进一步的研究,分析其充放电比容量、倍率特性和循环稳定性等电化学性能的改善情况,以期开发创新铝离子电池技术。

1 实验部分

1.1 样品制备

通过超声波振动筛分别选取 200 目(粒度 $75\mu\text{m}$)、325 目(粒度 $45\mu\text{m}$)和 400 目(粒度 $38\mu\text{m}$)的鳞片石墨粉(纯度 99.9%),并分别标记为 A1、A2 和 A3,按摩尔比 1:19 分别称取适量的聚合物粘结剂和石墨粉,把聚合物粘结剂放在 250mL 蒸馏水中连续搅拌 1h,然后加入石墨粉连续搅拌 10h 扩散混合均匀制成浆料,将浆料均匀地涂覆在镍箔集流体上,在真空干燥环境下 120°C 烘干 6h,最后经过辊压和裁片制成正极片。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型)表征样品的结晶性质,扫描角度 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$,扫描速率 $3^\circ/\text{min}$,管电压 40kV,管电流 30mA, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{nm}$;采用 X 射线光电子能谱(XPS, PHI-5300 型,美国 PE 公司)对最终产品进行测试, $\text{Mg K}\alpha$ 辐射(1253.6eV),功率为 25W,入射角为 45° ,扫描方式为全谱扫描。

1.3 电池组装与性能测试

按摩尔比 1:1.3 称取 EMIC 和 AlCl_3 ,首先把 EMIC 放在 60°C 真空条件下干燥 10h,然后放在烧杯中连续搅拌并逐渐加入 AlCl_3 ,待扩散混合均匀

制成淡黄色的离子液体 AlCl_4^- ,随后加入少量铝片使离子液体纯化并避免电解液分解,静置 24h 后通过抽真空移除残留盐酸杂质和剩余热量,即为所需电解液。以高纯铝片为负极,玻璃纤维为隔膜,铝塑膜为外壳,在充满氩气的手套箱内装配软包电池。采用新威高精度电池测试仪(CT3008W-5V6A-S4 型,深圳新威电子有限公司)对软包电池进行充放电测试,铝离子电池的充放电电位窗口为 $1.0\sim 2.4\text{V}$,测试过程中采用恒温仪控制温度为 20°C 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 XPS 分析

图 1 为 A1、A2 和 A3 的 XRD 谱图。由图可知,不同粒度大小的正极材料 A1、A2 和 A3 都具有典型的层状结构,空间群为 $P6_3/mc$,六方晶系,碳原子成层排列,每个碳与相邻的碳之间等距相连,每层平面都是由碳原子组成的六元环网状结构,石墨颗粒是理想的正方体,则其中碳原子组成的六元网状面称为石墨晶体的基础平面,叠层边缘组成的面称为石墨晶体的棱柱曲面,位移的方位和距离不同就导致不同的多型结构。其中 A2 的 XRD 谱图中(002)峰分裂明显,说明该材料具有良好的层状结构,这种分层结构有助于电解液中离子的传输。

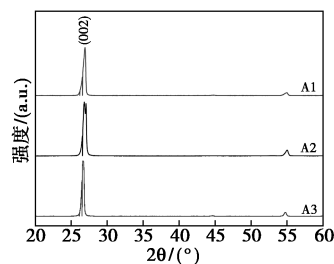


图1 A1、A2 和 A3 的 XRD 谱图

表 1 列出了 A1、A2 和 A3 的晶胞参数。由表可知,随着铝离子电池正极材料鳞片石墨粒度的增加,晶胞参数 a 、 c 和晶胞体积 V 均呈上升趋势,主要是由于石墨颗粒直径较大。结合(002)峰可知, A2 相对其他样品,其 c/a 值更大,六方层状性更好,粒径分布更均匀,导电性能更佳。

表1 A1、A2 和 A3 的晶胞参数

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$
A1	3.652	6.812	1.8653	35.66
A2	3.643	6.808	1.8688	35.34
A3	3.641	6.709	1.8426	35.17

图 2 为 A1、A2 和 A3 的 XPS 谱图。对元素 C 进行能谱分析,由图可知,3 种样品的光电子能谱峰的结合能都发生了变化。随着铝离子电池正极材料鳞片石墨粉粒度的增加,元素 C 的光电子谱峰向高能量方向移动,表明不同粒度大小的鳞片石墨粉元素 C 的化学形态发生了变化,定性地证明了石墨粉的粒度可以改变 C 元素的价态。

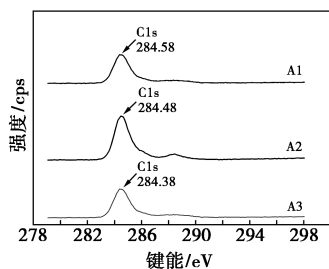


图 2 A1、A2 和 A3 的 XPS 谱图

2.2 电化学性能分析

A1、A2 和 A3 在 1C 倍率下的首次充放电曲线见图 3。由图可知,3 种样品均有明显的充放电平台,其曲线较平滑。在 1.0~2.4 V 电位区间,A1、A2 和 A3 的充电比容量分别为 75.88、104.76 和 89.99 mAh/g;放电比容量分别为 75.80、104.46 和 89.92 mAh/g,A2 的充放电比容量大于 A1 和 A3。当粒径从 75 μm 减小到 45 μm 时,其充放电比容量增大了,而随着粒径的减小,当粒径从 45 μm 减小到 38 μm 时,其充放电比容量减小了,当粒径为 45 μm 时,其充放电比容量达到最大。表明石墨颗粒过大或过小都不利于离子液体的自由穿梭,只有合适的粒度才能最大限度地使铝离子电池中的 AlCl_4^- 以非常快的速度在其中穿梭。这是由于 A2 的颗粒度大于 A3,有利于离子液体电解液的自由穿梭,但又小于 A1,由于石墨材料的比表面积随石墨颗粒粒径的减小而增大,比表面积越大,作用于石墨晶体单位棱柱曲面的电流就越大,石墨颗粒内外部产生的浓差极化就越大,其充放电比容量更大。

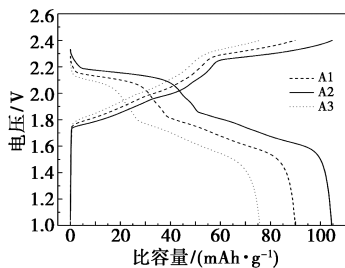


图 3 A1、A2 和 A3 在 1C 倍率下的首次充-放电曲线图

图 4 显示了 A1、A2 和 A3 在不同倍率下的放

电比容量防护情况。由图可知,在 1C、2C、3C、5C、3C、2C 和 1C 的充放电倍率下,A2 的放电比容量大于 A1 和 A3,随着充放电倍率的增加,A1 和 A3 的放电比容量急剧下降。在首次 1C 倍率下 A1、A2 和 A3 的放电比容量分别为 92、105 和 78 mAh/g; A1、A2 和 A3 在 5C 倍率下的放电比容量分别为 45、75 和 21 mAh/g,较首次 1C 倍率下的放电比容量维持率分别为 48.9%、71.4%和 26.9%;说明 A2 的倍率性能好于 A1 和 A3,在大倍率充放电测试后回到 1C 倍率下,A1、A2 和 A3 的放电比容量相比首次 1C 倍率仅略有下降,说明大倍率充放电后未对材料结构产生较大影响。

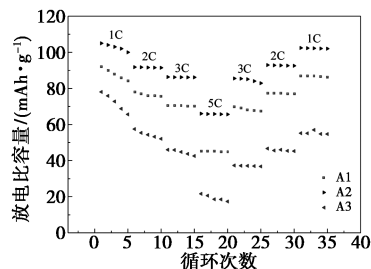


图 4 A1、A2 和 A3 在不同倍率下的倍率性能示意图

A1、A2 和 A3 在 1C 倍率下的循环性能曲线见图 5。由图可知,A1 和 A3 经过循环 100 次后放电比容量显著下降,循环 100 次后容量保持率分别为 88.76%和 73.33%;A2 经过循环 100 次后放电比容量下降缓慢,循环 100 次后容量保持率为 95.19%,A2 的循环性能好于 A1 和 A3。

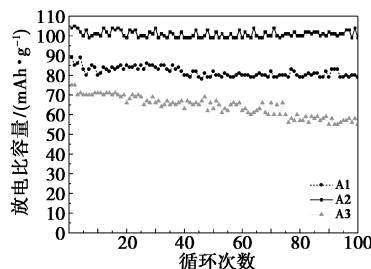


图 5 A1、A2 和 A3 在 1C 倍率下的循环性能示意图

3 结论

通过超声波振动筛分别选取不同粒度大小的铝离子电池正极材料 A1、A2 和 A3,研究发现 3 种样品都具有良好的层状结构,P63/mc 空间群,六方晶系,碳原子成层排列,每个碳与相邻的碳之间等距相连,每层平面都是由碳原子组成的六元环网状结构。其中 A2 的粒径分布更均匀和导电性更佳,其充放电比容量分别为 104.76 和 104.46 mAh/g,随着充

放电倍率的增加,其放电比容量下降较其他样品缓慢,其5C倍率较1C倍率的容量保持率为71.4%,循环100次后容量保持率为95.19%,因此其充放电比容量、倍率性能和循环性能都比其他样品好,具有更佳的电化学性能。

参考文献

- [1] Lin M C, Gong M, Lu B A, et al. An ultrafast rechargeable aluminum-ion battery[J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 325-328.
- [2] Michael A, Pan C, Rong Y, et al. High coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl_3 -urea ionic liquid analog electrolyte[J]. *PNAS*, 2016, 114(5): 834-839.
- [3] Wu Y P, Gong M, Lin M C, et al. 3D Graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(41): 9218-9222.
- [4] Yu X Z, Wang B, Gong D, et al. Graphene nanoribbons on highly porous 3D graphene for high-capacity and ultrastable Al-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(4): 763-768.
- [5] Wang S, Yu Z J, Tu J G, et al. A novel aluminum-ion battery: $\text{Al}/\text{AlCl}_3\text{-[EMIm]Cl}/\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{graphene}$ [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(13): 653.
- [6] Jiao H D, Wang J X, Tu J G, et al. Aluminum-ion asymmetric supercapacitor incorporating carbon nanotubes and an ionic liquid electrolyte[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(9): 1112-1118.
- [7] Gu S C, Wang H L, Wu C, et al. Confirming reversible Al^{3+} storage mechanism through intercalation of Al^{3+} into V_2O_5 nanowires in a rechargeable aluminum battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 6(1): 9-17.
- [8] Sun S C, Kang Y, Yoo D, et al. Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(2): 292-295.
- [9] Jung S C, Kang Y, Yoo D, et al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(25): 13384-13389.
- [10] 刘春娜. 铝离子电池未来展望[J]. *电源技术*, 2015, 35(9): 879-880.

收稿日期: 2017-02-23

(上接第186页)

- [6] 陈元璋. 浅谈我省海产贝类增殖养殖业的优势与发展途径[J]. *福建水产*, 1983(3): 28-32.
- [7] 刘子全, 姜付义, 马霞, 等. 光催化剂载体及其固定化方法的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2011, 43(11): 6-8.
- [8] 张莹, 龚昌杰, 燕宁宇, 等. 贵金属改性 TiO_2 光催化剂的机理及研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(15): 46-49.
- [9] 孙剑辉, 孙胜鹏, 乔利平, 等. 负载型纳米 TiO_2/AC 对偶氮染料的光催化降解研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(3): 420-425.
- [10] 李跃军, 曹铁平, 邵长路, 等. $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纤维的制备及光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(7): 687-692.
- [11] 吴玉程, 宋林云, 李云, 等. Ce 掺杂 TiO_2 纳米粉体的制备及其光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(2): 336-340.
- [12] Cho I H, Kim L H, Zoh K D, et al. Solar photocatalytic degradation of groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons[J]. *Environmental Progress*, 2006, 25(2): 99-109.
- [13] 王兴雪. 二氧化钛光催化性能研究及纳米复合材料的制备[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [14] 樊彩梅, 薛鹏, 丁光月, 等. 掺杂 Y^{3+} 的纳米 TiO_2 微粒的制备及其光催化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(7): 1094-1097.
- [15] 费贤翔, 熊予莹. 具有可见光活性的纳米掺杂氮 TiO_2 制备和表征[J]. *功能材料与器件学报*, 2005, 11(2): 223-227.

收稿日期: 2017-03-14

修稿日期: 2018-03-27

(上接第189页)

- [6] 魏凤玉, 倪良锁. 硼硫共掺杂 TiO_2 的光催化性能及掺杂机理[J]. *催化学报*, 2007, 28(10): 905-909.
- [7] Wei F Y, Ni L S, Cui P. Preparation and characterization of N-S-codoped TiO_2 photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 156(1/3): 135-140.
- [8] 张新亚, 宋子健, 周府治, 等. 氟氮共掺杂二氧化钛/还原氧化石墨复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 47(7): 919-925.
- [9] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [10] Song Z J, Ran W, Wei F Y. One-step approach for the synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{rGO}$ core-shell nanocomposites as efficient absorbent for removal of organic pollutants[J]. *Water Science & Technology*, 2017, 75(2): 397-405.
- [11] Yao Y J, Qin J C, Wei F Y, et al. One-pot approach for synthesis of N-doped $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 291: 28-37.
- [12] Wang D T, Li X, Chen J F, et al. Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/ TiO_2 composite films for dye degradation[J]. *Chem Eng J*, 2012, 198/199(8): 547-554.
- [13] 邢婷. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合颗粒的制备及其胶体晶体的组装[D]. 上海: 华东师范大学, 2006.
- [14] 王丽丽, 杨兵初, 周聪华, 等. 水热反应温度对碱性条件下 TiO_2 纳米晶生长动力学及其光电性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(4): 867-871.

收稿日期: 2017-03-02

修稿日期: 2018-04-01