

铝/石墨复合材料的制备及其电化学性能研究

史洪峰¹ 王 益² 屈永浩² 李庆余² 黄有国² 王红强^{2*}

(1.安徽益佳通电池有限公司,宣城 242000;

2.广西师范大学,广西低碳能源材料重点实验室,桂林 541004)

摘 要 铝作为负极材料其理论容量较高,但铝在充放电过程中会出现严重的体积膨胀,导致循环性能差。为克服铝体积膨胀严重的缺点,采用简单的球磨法成功制备出铝/石墨复合材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对复合材料的结构和形貌进行分析。电化学性能测试表明,铝/石墨复合材料首次放电比容量高达 1004mAh/g,循环 15 次后容量保持在 300mAh/g。铝/石墨复合材料拥有较高的放电比容量和较好的循环性能,在锂离子电池负极材料中具有潜在的应用价值。

关键词 锂离子电池,球磨法,铝/石墨复合材料

Preparation and electrochemical property of Al/graphite composite material

Shi Hongfeng¹ Wang Yi² Qu Yonghao² Li Qingyu² Huang Youguo² Wang Hongqiang²

(1.Anhui Yijiatong battery Co.,Ltd.,Xuancheng 242000;2.Guangxi Key Laboratory of Low-carbon Energy Materials,Guangxi Normal University,Guilin 541004)

Abstract Al has the advantages of high specific capacity as cathode materials, but in the process of charging and discharging, the volume expansion of Al is too large, resulting in poor looping performance. Al/graphite composite materials were successfully prepared by ball milling, and then the phase structure and characterization of the morphology were analyzed by X-ray diffractometer (XRD) and electron microscope (SEM) respectively. The electrochemical measurements demonstrated that the composites had great improved electrochemical performances in comparison with pure Al. For example, the initial discharge capacity was 1004mAh/g, and can deliver the reversible capacity of 300mAh/g after 15th cycle. This suggested that the Al/graphite composite had a potential possibility to be developed as cathode materials for lithium-ion batteries.

Key words lithium-ion battery, ball milling, Al/graphite composite material

伴随着能源与环境矛盾的日益突出,能量密度较大的锂离子电池成为研究热点^[1-2]。与其他可充电的二次电池相比,锂离子电池具有质量轻、工作电压高、比能量大、循环寿命长、自放电量小、没有记忆效应、环境污染较小的特点,已广泛应用于电动汽车能源、大型发电厂的储能电池、移动点设备、医疗仪器电源、不间断电源(UPS)及国防军事等领域^[3]。近年来,随着电动汽车的高速发展,高能、绿色、环保的锂离子电池在电动汽车中得到广泛应用,未来有望用于纯电动动力汽车和混合动力汽车^[2,4-7]。

锂离子电池负极材料是锂离子电池的重要组成部分,学者对锂离子电池负极材料的研究主要围绕如何提升锂离子电池的体积比容量、质量比容量、循环性能、首次充放电效率和降低成本等。目前商业化的锂离子电池负极材料大部分是碳素材料,如天然石墨、中间相碳微球、人工石墨、碳纤维、热解树脂碳、石焦油等^[8-10]。单质(Si、Sn、Sb、Al),过渡金属氧化物(Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 SnO_2),钛基化合物 $[\text{TiO}_2$ 、钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)]^[11-13]等也可以替代碳素材料。

金属铝作为锂离子电池负极材料具有以下优

基金项目:广西科学研究与技术开发计划(20150106-3,桂科攻 1598008-14,桂科 AA16380042);国家自然科学基金(51364004)

作者简介:史洪峰(1979-),男,工程师,主要从事石墨材料研究工作。

联系人:王红强(1974-),男,博士,教授,从事新能源材料及器件研究工作。

点:(1)理论比容量高,铝与锂形成的 3 种合金中,锂化铝(AlLi)的理论质量比容量为 993mAh/g ,九锂化四铝(Al_4Li_9)的理论质量比容量可达到 2234mAh/g ^[14-17]。(2)具有稳定的锂离子脱出和嵌入平台,这一特点对寻求高比容量的负极材料具有很大的吸引力。(3)金属铝储量丰富,价格低廉。因此,铝基电极材料具有广阔的发展前景^[18-19]。然而铝作为负极材料存在容量衰减快的缺陷,因此限制了其在锂离子电池中的应用^[20]。

本研究通过球磨法制备了铝/石墨复合材料,将其作为锂离子电池负极材料不仅拥有较高的比容量,而且复合材料的充放电平台低且平缓,在电池充放电过程中铝/石墨复合材料克服了铝体积膨胀的缺点,从而提高了复合材料的循环性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨、铝粉、二茂铁、聚偏氟乙烯(PVDF)、导电炭黑(Super P)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2500 型),日本 Rigaku 公司;扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200 FEG 型),美国 FEI 公司;球磨机(QM-3SP2 型),南京南大仪器有限公司;管式炉(OTF-1200 型),合肥科晶材料技术有限公司;电池测试系统(LANDCT2001A 型),武汉市蓝电电子股份有限公司;电子天平(EL 104 型),梅特勒-托利多仪器有限公司;磁力搅拌器(85-1A 型),吉林省赛德纳制药有限公司。

1.2 铝/石墨复合材料的制备

用电子天平准确称取石墨 3g,铝粉 3g,二茂铁 4g。将称量好的石墨、铝粉、二茂铁放入不锈钢球磨罐中,在手套箱中密封,不锈钢球与铝粉的质量比为 15:1,将密封好的球磨罐安装到球磨机中进行球磨,球磨速度为 500r/min ,球磨时间为 8h。球磨完成后,从手套箱中取出样品过 200 目筛网,然后放入烧舟,将装有样品的烧舟置于真空烧结炉的石英管中,在氩气氛围中以 5°C/min 的速度升温到 500°C 并保温 2h,自然冷却至室温,经过多次水洗得到铝/石墨复合材料。

1.3 电池组装

按质量比 80:10:10 准确称取铝/石墨复合材料、PVDF、导电炭黑(Super P),加入适量溶剂 NMP,在磁力搅拌器上用打浆的方法将原料混合均

匀制成浆料。用制备器将浆料均匀涂覆在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔表面,将涂覆浆料的铜箔置于 80°C 真空干燥箱中烘干,得到铝/石墨复合材料负极极片。烘干后的负极极片用强力轧膜机压实,从压实的负极极片上剪下直径为 1cm 的若干个圆形小极片,最后把裁剪好的极片装到称量瓶中,于 80°C 真空干燥箱中干燥 8h。以金属锂片为对电极,浓度 1mol/L 的 LiPF_6 [碳酸二乙酯(DEC)/碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)体积比为 1:1:1] 为电解液,以聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔膜为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装 2025 纽扣式电池。将电池置于室温,静置 12h 测试电化学性能。

1.4 充放电性能测试

在室温、电压 $0.05\sim 1.5\text{V}$ 、电流密度为 0.1A/g 条件下,采用电池测试系统测试铝/石墨复合材料的充放电性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

纯铝及铝/石墨复合材料样品的 XRD 谱图见图 1。由图可以看出:纯铝与铝/石墨复合材料样品在衍射角 $2\theta=37.5^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 78.6^\circ$ 处出现了相同的衍射峰。通过对比纯铝与铝/石墨复合材料的 XRD 谱图,发现 2 种材料衍射峰的位置大致相同。铝/石墨复合材料样品在衍射角 $2\theta=26^\circ, 55^\circ$ 处出现了 2 组特征峰,这 2 组特征峰为石墨的衍射峰,由此证明铝/石墨复合材料样品含有石墨。除铝和石墨的衍射峰之外,图中并未出现铁的衍射峰。二茂铁易升华,可能在加热的过程已被升华,也可能是少量二茂铁已分解为铁,因为铁的含量较低,所以在 XRD 谱图上没有出现相应的衍射峰。

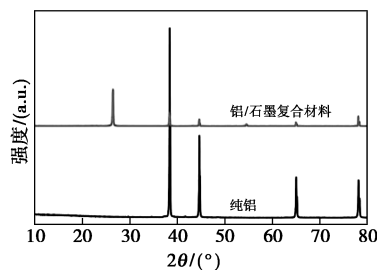


图 1 纯铝及铝/石墨复合材料样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为原始石墨的 SEM 图。由图可以看出,原始石墨呈不规则的椭圆形结构,其表面光滑,颗粒粒径在 $10\mu\text{m}$ 左右。

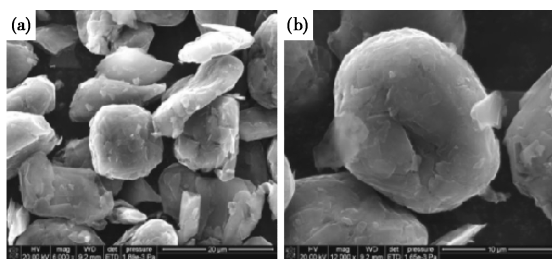


图 2 原始石墨的 SEM 图
[(a)放大 6000 倍;(b)放大 12000 倍]

图 3 为纯铝及铝/石墨复合材料样品的 SEM 图。由图 3(a)和图 3(b)可以看出,纯铝为不规则的球形颗粒,表面光滑,粒径在 $10\mu\text{m}$ 左右,少量的铝粉颗粒表面附着一些微米甚至纳米级的球形小颗粒。由图 3(c)和图 3(d)可以看出,与纯铝相比,铝/石墨复合材料样品的形貌发生了很大的变化。经过球磨处理的复合材料呈片状结构,并且表面附着一些絮状物,片状结构的尺寸在 $5\mu\text{m}$ 左右,复合材料中已经观察不到椭圆形的石墨及球形的铝颗粒。由此证明,在球磨过程中,石墨和铝粉在钢珠的不断碰撞下,结构遭到破坏,形貌发生了根本性的改变,石墨与铝粉已相互融合。实验过程中加入了二茂铁,但在 XRD 谱图中未检测到铁和铁的氧化物,原因是二茂铁易升华,可能在加热过程中二茂铁全部升华或者有部分二茂铁分解。铝/石墨复合材料片状结构的形成可能与二茂铁有关。由图可知,片状结构的基体很可能是石墨,而铝粉在球磨过程中粉碎成小颗粒最终嵌入石墨基体中。

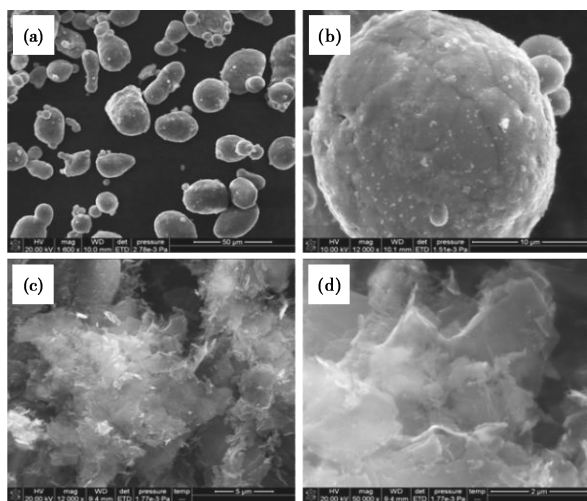


图 3 纯铝及铝/石墨复合材料样品的 SEM 图
[(a)放大 1600 倍的纯铝;(b)放大 12000 倍的纯铝;
(c)放大 12000 倍的铝/石墨复合材料;(d)放大 50000 倍的
铝/石墨复合材料]

2.3 电化学性能研究

2.3.1 恒流充放电测试

图 4 为铝/石墨复合材料样品循环第 2 次和第 10 次的恒流充放电曲线图。由图可以看出:在电压为 0.25V 、 0.45V 时,铝/石墨复合材料在放电和充电时分别出现一个明显的平台,这是铝的充放电平台特征。从图还可以观察到,在 2 次放电过程中,平台电压都会出现一个先下降后上升的凹峰,这是由铝表面包覆的 Al_2O_3 薄膜导致的。此外,铝的充放电平台长且平缓,如果作为锂离子电池负极材料,则可以提供稳定的电压和容量,因此铝及铝基复合材料是一种潜在的高性能锂离子电池负极材料。

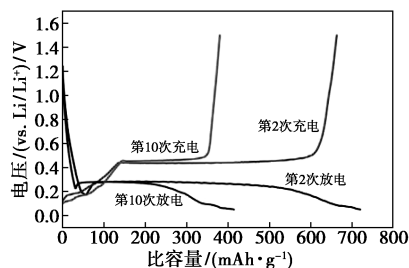


图 4 铝/石墨复合材料样品循环第 2 次和第 10 次的
恒流充放电曲线图

2.3.2 循环性能分析

在电流密度 0.1A/g 条件下,铝/石墨复合材料样品的循环曲线图见图 5。由图可以看出,铝/石墨复合材料循环稳定性较好且比容量较大;铝/石墨复合材料首次放电比容量高达 1004mAh/g ,首次库仑效率为 75.5% 。在电流密度为 100mA/g 条件下,铝/石墨复合材料循环 15 次后比容量达 300mAh/g ,而纯铝首次充电比容量为 601mAh/g ,循环 15 次后比容量为 250mAh/g ,且在循环过程中纯铝的比容量衰减较快。因此,与纯铝作为锂离子电池负极材料相比,铝/石墨复合材料的循环性能有了较大的提升,这归因于复合材料中的石墨基体在充放电过程中限制了铝体积的膨胀,并且石墨导电性好,增强

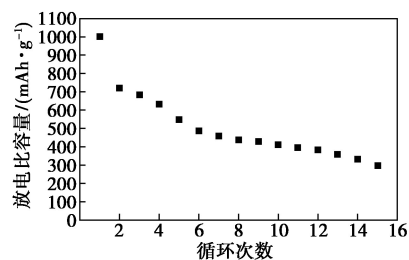


图 5 电流密度为 0.1A/g 时铝/石墨复合材料样品的
循环曲线图

了复合材料的导电性。因此,铝/石墨复合材料是一种潜在的锂离子电池负极材料。

3 结论

(1)以铝粉和石墨为原料,采用简单球磨法成功制备了可作为锂离子电池负极材料的铝/石墨复合材料。

(2)SEM 分析表明,铝粉均匀地嵌入石墨基体中。电化学性能测试结果表明,铝/石墨复合材料首次放电比容量达到 1004mAh/g,在电流密度为 0.1A/g 条件下,复合材料循环 15 次后比容量为 300mAh/g。

(3)与纯铝的电化学性能相比,铝/石墨复合材料的电化学性能大幅度提高。这是因为经过球磨处理后,铝均匀地嵌入石墨基体中,石墨基体不仅能够限制铝在充放电过程中体积的膨胀,而且还能够提高复合材料的导电性。因此,铝/石墨复合材料是一种潜在的应用价值较高的高性能锂离子电池负极材料。

参考文献

- [1] Li Xiaolin, Yan Pengfei, Xiao Xingcheng, et al. Design of porous Si/C-graphite electrodes with long cycle stability and controlled swelling[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(6): 1427-1434.
- [2] Liu Qianqian, Du Chunyu, Shen Bin, et al. Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(91): 88683-88700.
- [3] Martin Halim, Chairul Hudaya, Kim A-Young, et al. Phenyl-rich silicone oil as a precursor for SiOC anode materials for long-cycle and high-rate lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(7): 2651-2656.
- [4] Huang Youguo, Pan Qichang, Wang Hongqiang, et al. Preparation of a Sn@SnO₂@C@MoS₂ composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(19): 7185-7189.
- [5] Wan Zhongming, Sha Jie, Yun Jiaojiao, et al. Core-shell structure of hierarchical quasi-hollow MoS₂ microspheres encapsulated porous carbon as stable anode for Li-ion batteries[J]. *Small*, 2014, 10(23): 4975-4981.
- [6] Li Qingyu, Pan Qichang, Yang Guanhua, et al. Synthesis of Sn/MoS₂/C composites as highperformance anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(40): 20375-2038.
- [7] Ghannoum Abdul Rahman, Norris Ryan C, Iyer Krishna, et al. Optical characterization of commercial lithiated graphite battery electrodes and in situ fiber optic evanescent wave spectroscopy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(29): 18763-18769.
- [8] 吴国良.锂离子电池负极材料的现状与发展[J]. *电池*, 2001, 31(2): 55-59.
- [9] Seong-Hyo Park, Hyeon Jin Kim, Lee Junmin, et al. Mussel-inspired polydopamine coating for enhanced thermal stability and rate performance of graphite anodes in Li-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(22): 13973-13981.
- [10] Sarang M B, Chen Yuming, Guo Yuanhao, et al. Hierarchical electrospun and cooperatively assembled nanoporous Ni/NiO/MnOx/carbon nanofiber composites for lithium ion battery anodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(30): 19484-19493.
- [11] Zhang Hongwei, Sun Xiaoran, Huang Xiaodan, et al. Encapsulation of α -Fe₂O₃ nanoparticles in graphitic carbon microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 3270-3275.
- [12] Lv Xiaoxin, Deng Jiujuan, Wang Jian, et al. Carbon-coated α -Fe₂O₃ nanostructures for efficient anode of Li-ion battery[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(9): 5183-5188.
- [13] Noriyuki T, Ryujin O, Masahisa F, et al. Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes[J]. *J Power Sources*, 2002, 107(1): 45-48.
- [14] Hamon Y, Brousse T, Jousse F, et al. Aluminum negative electrode in lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 97(98): 185-187.
- [15] Lei Xuefeng, Wang Chiwei, Yi Zonghui, et al. Effects of particle size on the electrochemical properties of aluminum powders as anode materials for lithium ion batteries[J]. *J Alloy and Compd*, 2007, 429(1/2): 311-315.
- [16] Zhou Wenchao, Shailesh Upreti, Whittingham M Stanley, et al. Electrochemical performance of Al-Si-graphite composite as anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2011, 13(2): 158-161.
- [17] Lei Xuefeng, Ma Junxian. Co₃O₄ coated Al composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Mater Chem and Phys*, 2009, 116(2/3): 383-387.
- [18] Ji Hun Park, Chairul Hudaya, Kim A-Young, et al. Al-C hybrid nanoclustered anodes for lithium ion batteries with high electrical capacity and cyclic stability[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(22): 2837-2840.
- [19] Li Qingyu, Pan Qichang, Yang Guanhua, et al. Facile synthesis of a novel Al-based composite as an anode for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(104): 85338-85343.
- [20] Daniele Di Lecce, Roberta Verrelli, Jusef Hassoun, et al. Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations[J]. *Green Chem*, 2017, 19(15): 3442-3467.

收稿日期:2018-04-26

修稿日期:2018-07-04