

超导电碳基涂层铝箔制备及对 高能量磷酸铁锂电池的影响

钟泽钦 孔令涌* 黄少真 尚伟丽 张瑞芳 陈玲震

(深圳市德方纳米科技股份有限公司,深圳 518055)

摘 要 动力电池用超导电碳基涂层铝箔首先被制备出来,并以此为基础制备出电性能优异、能量密度达到 138Wh/kg 的高能量磷酸铁锂 18650 电池。研究表明,碳基涂层铝箔在磷酸铁锂和铝箔集流体之间形成一个良好的电子导电层区域,使得充放电过程中电子转移更为便利,改善了放电平台,倍率性能和低温性能均得到明显提升。碳基涂层良好的热导性可及时带出热量,提高了电池的循环寿命。涂层铝箔相对普通铝箔,电阻从 9.4mΩ 降至 8.5mΩ,0.2C 发挥克容量提升 0.9mAh/g,1C/1C 充放循环 2000 周后,循环性能提升从 82.2% 提升至 88.9%。

关键词 磷酸铁锂,碳基涂层铝箔,高能量密度,电性能

Preparation of carbon-coated aluminum foil with highly conductivity and the effect on high energy density LiFePO₄ battery

Zhong Zeqin Kong Lingyong Huang Shaozhen Shang Weili Zhang Ruifang Chen Lingzhen

(Shenzhen Dynanonic Co.,Ltd.,Shenzhen 518055)

Abstract Carbon-coated aluminum foil was firstly synthesized,and 18650 LiFePO₄ batteries with the excellent electrochemical performance was assembled,which energy density reached 138Wh/kg.The results showed that the foil can form a good electron conductive layer between lithium iron phosphate and aluminum foil collector,making the electron transmission more convenient and lead to the improvement discharge platform,rate discharge performance and low temperature performance of the battery.Besides,the foil with desired thermal conductivity would improve heat dissipation and benefit cycling performance.Compared with the ordinary aluminum foil,using coated aluminum foil can reduce the resistance of 18650 LiFePO₄ batteries from 9.4mΩ to 8.5mΩ,the discharge capacity of 0.2C increased 0.9mAh/g.The efficiency increased from 82.2% to 88.9% after cycling 2000th at 1C/1C.

Key words LiFePO₄,carbon-coated aluminum foil,high energy density,electrical performance

锂离子电池因其具有较高的放电平台和能量密度,较小的自放电以及无记忆效应等优点,在移动设备、新能源汽车和储能等方面得到广泛应用^[1-3]。其中,正极材料 LiFePO₄ 由于其无毒、对环境友好、原材料来源丰富、价格低廉、比能量高、热稳定性好、安全性好等优势,目前已成为汽车动力电池和大型储能电池重要的正极材料^[4-6]。但橄榄晶型结构的磷酸铁锂因自身电导率低、加工性能差、与基体的粘结性不佳等缺陷,导致其在涂布和加工等过程中出现掉料等问题^[7-9]。这些问题在一定程度上限制了 LiFePO₄ 的大规模应用。目前在制备磷酸铁锂电

池时,往往通过以下 3 种解决方式:一是提高 LiFePO₄ 材料的电导率,可通过纳米化 LiFePO₄ 减小颗粒粒径、向 LiFePO₄ 晶格中掺杂金属离子、表层包碳改性等技术实现^[10];二是改进电池制作技术,如使用高导电性电解液、高性能隔膜等;三是对极片的制作和加工^[11-14]。

本研究首先制备出具有良好导电和导热性的碳基涂层铝箔材料,并将其用于磷酸铁锂电池的制备中,成功制备出高能量密度的 18650 动力电池。通过实验探索涂层铝箔对高压实 LiFePO₄ 涂料及集流体之间粘结性和导电性的影响,研究其对制备高

基金项目:深圳市科技计划项目(JSGG20160330160428703)

作者简介:钟泽钦(1991-),男,硕士研究生,主要从事碳基材料合成和锂离子正极材料开发应用。

联系人:孔令涌(1978-),男,高级工程师,主要从事纳米功能材料的研究与应用。

能量密度 LFP 电池的容量发挥、循环寿命和低温放电等方面的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

LiFePO₄, 深圳德方纳米科技股份有限公司; 人造石墨 FSN-1, 上海杉杉新能源科技有限公司; 碳纳米管导电浆料, 深圳德方纳米科技股份有限公司; 导电剂 Super P、KS-6, 瑞士特密高公司; 隔膜选用厚度为 20 μm 的单层聚乙烯 (PE) 膜, 深圳星源材质科技股份有限公司; 电解液 [1 mol/L LiPF₆/碳酸乙烯酯 + 碳酸二甲酯 + 碳酸甲乙酯 (LiPF₆/EC + DMC + EMC), 体积比 1:1:1, 99.9%], 广州; 粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF、HSV900), 法国阿卡玛公司; 粘接剂丁苯橡胶 (SBR430B), 日本瑞翁公司; 增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC2200), 日本大赛璐化学公司; 普通铝箔 (厚度 14 μm), 杭州五星铝业有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 碳基浆料及涂层铝箔的制作

碳基浆料的制备: 将 KS-6、Super P 以及聚甲基吡咯烷酮 (PVP) 以 80:19.5:0.5 的质量比加入到 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中, 得到固含量为 5% 的混合浆料。将混合浆料转移至砂磨机进行砂磨后得到纳米化浆料, 按照 1.5% (wt, 质量分数, 下同) 加入 PVDF 胶水混合分散得到碳基浆料。

涂层铝箔的制备: 使用转移式涂布机将混合碳基浆料涂覆到铝箔上, 120℃ 烘干后得到双面碳基涂层铝箔, 涂层厚度为 1~2 μm。

1.2.2 正负极浆料制备及电池制作

正极浆料: 以 NMP 为溶剂, 各组分质量比为 $m(\text{LiFePO}_4):m(\text{导电液}):m(\text{PVDF})=97:1:2$ 。

负极浆料: 以水为溶剂, 各组分质量比为 $m(\text{FSN-1}):m(\text{SuperP}):m(2200):m(\text{SBR})=94.5:3:1:1.5$ 。

将上述正极浆料分别涂覆在普通铝箔和涂层铝箔上, 负极浆料涂覆在铜箔上。普通铝箔命名为光箔 A, 涂层铝箔命名为涂层 B, 并以此制成两种 18650 型电池, 分别为电池 A 和电池 B。

1.2.3 电池表征测试

循环测试: 电池在 1C 倍率下进行充放, 截止电压为 2.0~3.65 V, 截止电流为 0.03 C, 循环 2000 周后停止测试。

倍率测试: 将电池在 0.5C 倍率下恒流恒压充

电至 3.65 V (截止电流 0.03 C), 然后在 8C 下放电, 截止电压为 2.0 V。

低温测试步骤: 电芯常温下 1C 恒流恒压充电至 3.65 V (截止电流 0.03 C); 搁置 10 min 后 0.5C 恒流放电至 2.0 V, 记放电容量为 C₁; 重复 1C 充电至 3.65 V (截止电流 0.03 C) 后, 低温 -20℃ 下存储 8 h 后直接以 0.5C 恒流放电至 2.0 V, 记放电容量为 C₂。低温容量保持率 (%) = $(C_2/C_1) \times 100\%$ 。

1.3 测试与表征

采用冷场扫描电镜 SEM (S-4800 型, 日本日立公司) 观测样品的表面形貌; 采用四探针测试仪 (RTS-8 型, 广州四探针科技有限公司) 测试样品的薄膜电阻率; 采用便携式电阻率测试仪 (KDY-1A 型, 北京绿野创能机电设备有限公司) 测试样品的体积电阻率; 采用电化学工作站 (PGSTAT302N 型, 瑞士万通公司) 测试纽扣电池 (2032) 的交流阻抗 (扣电满电, 频率 0.01~10 kHz, 分辨率 5 mV)。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌尺寸分析

图 1 为碳基涂层铝箔的 SEM 图。由图 1(a) 可见, 碳基涂层铝箔表面主体呈片状分布, 中间装填类球形颗粒, 直径约为 100~150 nm, 整体上看表面疏松不平, 因此可以提供更多的着位点, 提高了粘结强度, 实验测试表明涂层铝箔极片的剥离力较普通铝箔由 0.28 N 提高至 0.41 N, 提高了 46.4%, 即活性物质与集流体粘结更加紧密, 避免在循环后活性物质从集流体上脱落。由切面 [图 1(b)] 可以看出, 涂层厚度约 1.6 μm, 厚度较为均匀, 同时, 碳基涂层良好的导热性可以帮助改善极片散热, 防止电池温度过高引起的循环恶化问题。更好地发挥电池的循环、倍率和低温等性能。

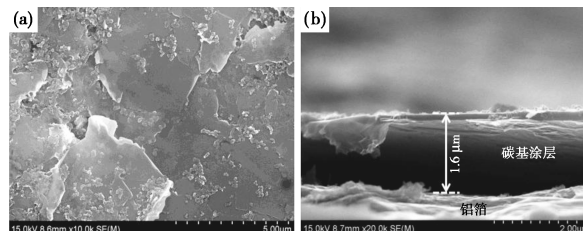


图 1 碳基涂层铝箔正面(a)和切面(b)的 SEM 图

2.2 EIS 交流阻抗分析

图 2 为电池 A 和电池 B 的 EIS 谱图。

由图可见, 电池 A 和电池 B 的 EIS 谱图都由一个高频率半圆加中频区半圆以及低频区斜线组成。

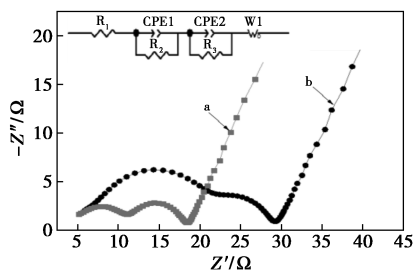


图 2 电池 A(a)和电池 B(b)的 EIS 谱图

其中,阻抗起始点对应欧姆电阻 R_s ,高频率半圆对应于集流体与电极材料之间阻抗 R_t ,中频率对应电荷转移阻抗 R_{CT} ,斜线对应于锂离子固相扩散^[15-18]。拟合后的数据见表 1。由表 1 可知,高频区半圆差异较大,电池 A 对应的 R_t 为 12.19Ω,电池 B 仅为 5.96Ω,说明涂覆涂层后可明显改善集流体与电极材料之间的阻抗。欧姆内阻,电荷转移阻抗和扩散则基本一致。

表 1 电池 A 和电池 B 的 EIS 拟合结果

编号	R_s/Ω	R_t/Ω	R_{ct}/Ω
电池 A	3.007	12.19	1.812
电池 B	2.84	5.969	2.006

2.3 全电池电性能分析

电池 A 和电池 B 的性能测试数据见表 2。由表 2 可知,活性材料属于高压实类 LiFePO_4 ,压实设计达到 $2.43\sim 2.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。采用涂层铝箔的正极极片电阻远远小于普通铝箔电极极片,主要原因是涂层可增加活性物质与集流体间的接触面积,提高极片电导率,降低活性物质与集流体间的接触内阻。极片电阻前后降低了 98.4%,而对应全电池方面,电池直流内阻从 9.4mΩ 降至 8.5mΩ,0.2C 克容量发挥也相应从 138.2mAh/g 提高到 139.1mAh/g,克容量提升 0.9mAh/g。

表 2 电池 A 和电池 B 的性能测试数据

编号	光箔 A	涂层 B
压实密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.43	2.45
剥离力/N	0.28	0.41
极片电阻/($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	8300	125.6
电池内阻/mΩ	9.4	8.5
克容量发挥/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	138.2	139.1
质量能量密度/($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)	138	138.5

2.4 电池循环性能分析

电池 A 和电池 B 在室温环境下 1C/1C 倍率充

放循环曲线见图 3。由图可见,涂层前后电池在循环 1000 周前基本无异,保持率分别为 94.7% 和 94.2%。之后曲线逐渐分叉,当 1C/1C 循环至 2000 周后,电池 A 和电池 B 的容量保持率分别为 82.2% 和 88.9%。显然,采用涂层铝箔更有利于循环性能的提升,原因在于采用涂层铝箔的电池导电性更好,充放电过程极化程度低,产热量小,具有良好导热层进一步避免热量的集中,延长整体循环寿命。

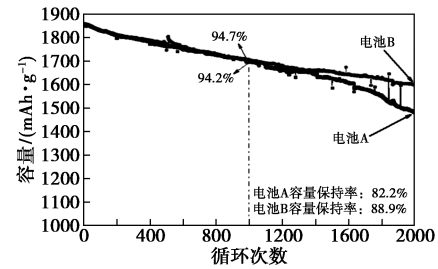
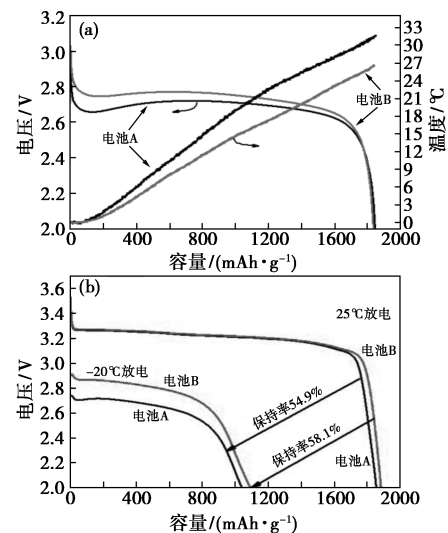


图 3 电池 A 和电池 B 在室温环境下 1C/1C 倍率充放循环曲线图

2.5 电池倍率及低温性能分析

电池 A 和电池 B 在室温环境下 8C 倍率及 -20°C 下 0.5C 倍率的放电曲线见图 4。

图 4 电池 A 和电池 B 在室温环境下 8C 倍率(a)及 -20°C 下 0.5C 倍率的放电曲线图

由图 4(a)可见,普通铝箔电池的电压平台为 2.664V,而换成涂层铝箔后电池电压平台提升至 2.7143V,平台升高 0.05V,电池表层温度也从 31.1°C 降至 26.6°C 。进一步说明了具有良好导热性的涂层铝箔在电池的倍率性能改善方面的积极作用。

由图 4(b)可见,放电初期,电池的电压都下降较快,这是因为电池处于低温状态下时,电解液流动

性降低, Li^+ 迁移速率下降, 电池极化增大^[19-20]。当放电截止电压为 2.0V 时, 采用涂层铝箔的电池容量保持率更高, 相对室温下 0.5C 放电保持率达到 58.1%, 而此时普通铝箔电池为 54.9%。这表明涂层铝箔可在一定程度上改善电池的低温性能。

3 结论

采用普通铝箔和涂层铝箔, 以高压实 LiFePO_4 为正极材料, 制备了质量能量密度达到 138Wh/kg 的 18650 型电池, 研究并对比了两种电池的电阻、低温性能、倍率性能、循环性能等, 得出如下结论:

(1) 涂层所需原料易得, 工艺简单, 成本低廉, 容易工业化。

(2) 使用涂层铝箔不仅提高了 LiFePO_4 与集流体之间的粘结力, 同时在 LiFePO_4 和铝箔集流体之间形成一个良好的电子导电层区域, 降低活性物质间的接触电阻, 减小电池内阻。

(3) 使用涂层铝箔后电池内阻降低电阻从 9.4m Ω 降至 8.5m Ω , 0.2C 放电容量提升 0.9mAh/g, 8C 倍率放电平台提升 0.05V, 1C/1C 充放循环 2000 周后, 循环性能从 82.2% 提升至 88.9%。

参考文献

- [1] Liu C, Li F, Ma L, et al. Advanced materials for energy storage [J]. Advanced Materials, 2010, 22(8): E28-E62.
- [2] Kang K S, Meng Y S, Bréger J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. Science, 2006, 311(5763): 977-980.
- [3] Belharouak I, Sun Y K, Liu J, et al. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications[J]. Journal of Power Sources, 2003, 123(2): 247-252.
- [4] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001, 4(10): A170-A172.
- [5] Croce F, D'Epifanio A, Hassoun J, et al. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(3): A47-A50.
- [6] 华宁, 崔涛, 韩英, 等. 锂离子蓄电池正极材料 LiFePO_4 研究进展[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(12): 1-4.
- [7] Muruganatham R, Sivakumar M, Subadevi R. Enhanced rate performance of multiwalled carbon nanotube encrusted olivine type composite cathode material using polyol technique[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 496-506.
- [8] Paoletta A, Turner S, Bertoni G, et al. Accelerated removal of Fe-antisite defects while nanosizing hydrothermal LiFePO_4 with Ca^{2+} [J]. Nano Letters, 2016, 16(4): 2692-2697.
- [9] 孔令涌, 黄少真, 尚伟丽, 等. LiFePO_4 /膨胀石墨复合材料的制备及性能[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(1): 64-67.
- [10] Gallagher K G, Kang S H, Par S U, et al. $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ blended with LiFePO_4 to achieve high energy density and pulse power capability[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 9702-9707.
- [11] 陈鹏, 钱龙, 邓昌源, 等. 石墨负极材料形态对 LiFePO_4 动力电池性能的影响[J]. 新能源进展, 2016, 4(3): 195-200.
- [12] 陈鹏, 任宁, 姬学敏, 等. 涂层铝箔在石墨/磷酸铁锂电池中的应用研究[J]. 新能源进展, 2017, 5(2): 157-162.
- [13] 邓龙征, 吴峰, 杨智伟, 等. 涂层铝箔对磷酸铁锂电池性能影响研究[J]. 无机化学学报, 2014, 30(4): 770-779.
- [14] 马守龙, 杨茂萍, 郭钰静, 等. 涂层铝箔对 LiFePO_4/C 电池性能的影响[J]. 电池, 2017, 47(1): 39-42.
- [15] Gaberscek M, Moskon J, Erjavec B, et al. The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: the meaning of the high-frequency impedance arc[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(10): A170-A174.
- [16] Xu S D, Zhuang Q C, Tian L L, et al. Impedance spectra of non-homogeneous, multilayered porous composite graphite electrodes for Li-ion batteries: experimental and theoretical studies[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(18): 9210-9219.
- [17] Jamnik J, Gaberscek M. Li ion migration at the interfaces[J]. MRS Bulletin, 2009, 34(12): 942-948.
- [18] Holzapfel M, Martinet A, Alloin F, et al. First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 546: 41-50.
- [19] 卞锋菊, 张忠如, 杨勇. 添加剂氟代乙烯碳酸酯对锂离子电池低温性能影响的机制研究[J]. 电化学, 2013, 19(4): 355-360.
- [20] 李新静, 张佳璐, 魏引利, 等. 温度对磷酸铁锂动力电池性能的影响[J]. 电池工业, 2014, 19(2): 66-70.

收稿日期: 2018-08-28

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82-816。

2020 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年