

3D 打印低扭曲度超厚分级孔 锂离子电池电极

王一博, 赵九蓬*

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:提出了利用挤出式3D打印技术制备孔隙扭曲度=1的超厚分级孔锂离子电池电极的新方法。并采用质量浓度为80 mg/mL的氧化石墨烯作黏度调节剂,磷酸铁锂作电极活性材料,配制了具有可打印性的“墨水”,其表观黏度高达 10^4 Pa·s,并且表现出明显的剪切变稀行为;同时此“墨水”还具有高达 10^4 Pa的存储模量平台值,这些优异的流变学性质对于打印和固化过程十分有利,保证了打印结构的精准与完整性。电化学测试结果表明,与活性物质负载量同为 21 mg/cm²的传统涂覆式电极相比,该电极的首次充放电电压平台差为0.12 V,仅为传统电极的约1/3,同时倍率性能也有大幅度提高,而且其传荷电阻可降低至传统电极的1/50。

关键词:锂离子电池;3D打印技术;超厚电极;低扭曲度;氧化石墨烯

中图分类号:TQ152;TH164

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0118-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.028

3D printed lithium-ion battery electrode with low-tortuosity and ultra-thick hierarchical porous

WANG Yi-bo, ZHAO Jiu-peng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A novel method to fabricate low tortuosity (as low as 1), ultra-thick hierarchical porous electrode for lithium-ion battery by the extrusion-based three-dimensional (3D) printing technology is presented. Meanwhile, the printable ink is formulated by using the graphene oxide (GO) with a concentration of 80 mg·mL⁻¹ as viscosity modifier and lithium iron phosphate as electrode active material. The ink has an apparent viscosity as high as 10^4 Pa·s, and exhibits obvious shear-thinning behavior. It is noted that the ink's storage modulus plateau is as high as 10^4 Pa·s. These excellent rheological properties are very useful for the printing and curing processes, which ensure precision and integrity of printing structure. It is demonstrated via the electrochemical test that this electrode's initial voltage difference between the charge and discharge plateaus is around 0.12 V, only one third that of the traditional coated electrodes with uniform active materials loading mass of 21 mg·cm⁻². Also, the rate performance of this 3D printed electrode is improved substantially, and its charge transfer resistance can decrease to one fifty that of traditional electrode.

Key words: lithium-ion battery; 3D printing technology; ultra-thick electrode; low tortuosity; graphene oxide

近年来,锂离子电池因其较高的能量密度和较长的循环寿命,受到研究者们广泛的关注^[1-3]。目前,人们在提高锂离子电池质量比容量方面已取得了丰硕的成果^[4-6]。然而,大多数具有高质量比容量的电极都比较薄(<100 nm)^[7-8],导致其面积比容量及活性物质负载量难以达到商业化的要求,因此研发单位面积高活性物质负载量的超厚电极以提高电极的面积比容量,进而达到器件应用的要求十分必要。但是开发超厚电极却面临着巨大的挑战,因为随着电极厚度的增加,电子和离子在厚度方向上的传输变得愈加困难。虽然碳纳米管和石墨烯等碳材料可以为电子提供高速传递路径^[9-10],从而在一定程度上提高电极的电子电导率,但是离子需要在电解液中进行传递,而大多数多孔超厚电极的孔

隙扭曲度比较大^[11-12],电解液不能充分浸润所有孔隙,导致离子在其中的传输路径过长,传递阻力比较大,这就限制了电极的厚度。制备孔隙扭曲度低的超厚电极可以大幅度提高离子迁移率,从而避免厚度的增加所带来的阻抗增加^[13-14]。所以,孔隙扭曲度=1(即沿厚度方向直通大孔结构)的结构是超厚电极最为理想的设计。

3D打印技术又被称为“增材制造技术”,与传统制造技术相比,具有成本低廉,流程快速简单,并且对环境无污染等明显优势。而在众多3D打印成型技术中,挤出式3D打印技术因其简便快捷的操作、低廉的成本和材料体系的多样性而得到最为广泛的应用^[15-16]。

综上,采用高浓度GO作为增黏剂,并配以电极

收稿日期:2017-06-05

作者简介:王一博(1985-),女,博士,研究方向为3D打印能源器件,11b325010@hit.edu.com;赵九蓬(1973-),女,博士,教授,研究方向为纳米材料,通讯联系人,151796797@qq.com。

活性物质磷酸铁锂(LFP)配制拥有特殊粘弹性的凝胶状可打印“墨水”,并利用挤出式3D打印技术制备了孔隙扭曲度=1的超厚分级孔锂离子电池正极。该方法也可适用于几乎所有的电极活性材料,为不同种类的高性能电极的制备开辟了新的思路。同时,该方法制备的石墨烯气凝胶也可有其他能源、环境等方面的潜在应用,如液流电池、催化、气体分离等。

1 实验部分

1.1 可打印“墨水”的配制及表征

首先将冷冻干燥后所得的GO固体溶解于超纯水中,并在玛瑙研钵中研磨约20 min形成均匀的GO凝胶,其质量浓度要保持在80 mg/mL以上。然后加入LFP纳米颗粒(50~100 nm,密度=2.9 g/m³,Pulead technology Industry Co., Ltd)继续研磨,直至均匀并形成高黏度糊状凝胶,GO与LFP的质量比为2:8。采用美国TA的AR 2000型流变仪对“墨水”进行流变学的分析,测试在室温(25℃)下选用直径为20 mm的不锈钢平板固定样品。主要测试以下3项:剪切速率在0.01~100 s⁻¹下的表观黏度 η^a ;振荡应力扫描频率在1 Hz时,剪切力在0.1~1 000 Pa下的存储模量 G' 和损耗模量 G'' ;振荡应力扫描频率在1 Hz时,剪切力在6 Pa下剪切3 h的存储模量 G' 和损耗模量 G'' 。

1.2 3D打印及后处理

利用Fisnar F4200n型台式3D打印机进行电极的打印。首先在控制系统中设置好需要的图案程序,连接好气体流动系统(Fisnar DSP501N),使整个注射管处于密闭状态。最后调节气压并通入空气,启动打印程序开始打印,气压值为60 psi,喷嘴移动

速度为5 mm/s。打印完毕直接将电极冷冻干燥24 h去除水分,然后将干燥的3D打印电极置于真空管式炉中,在Ar/H₂气氛中,600℃下热处理2 h,使氧化石墨烯还原。

1.3 电池组装

手套箱组装扣式半电池:采用金属锂片作对电极;美国Celgard公司的PP/PE/PP复合薄膜作为隔膜;1 mol/L的LiPF₆的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液(体积比为1:1)作电解液,3D打印电极做为工作电极。其中3D打印电极样品厚度为1.44 mm;对照组传统电极采用涂布法将浆[m(GO):m(LFP)=2:8]分成若干次刮涂在铝箔表面,并置于100℃真空烘箱烘干12 h即可。

1.4 电极性能表征

1.4.1 电极结构及形貌表征

用扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL 2100F)观察样品表面形貌。用广角X射线衍射仪(WAXD, Bruker C2 Discover X-ray powder diffraction system)对样品的晶体结构进行分析,测试条件:Cu靶K α ,管电流为40 mA,管电压为kV,扫描速度为10°/min,扫描范围 $2\theta=10\sim90^\circ$;拉曼光谱分析采用Horiba Jobin-Yvon的LabRAM ARAMIS型显微激光拉曼光谱仪,激光波长为532 nm,记录范围为0~3 500 cm⁻¹,光栅为1 200 g/mm。

1.4.2 电化学性能测试

采用LAND电池测试系统(武汉蓝博BT2013C)进行恒流充放电测试及不同倍率下的恒流充放电测试,样品的充放电测试电压区间为2~4 V;电池的交流阻抗在Biologic电化学工作站进行测试,其频率范围为1~1 000 Hz。

(上接第117页)

浓度为60 mg/L时,杀菌率可以达到98.1%,当质量浓度为80 mg/L时可以达到杀菌率99.9%,是一种很有应用前景的杀菌剂。

参考文献

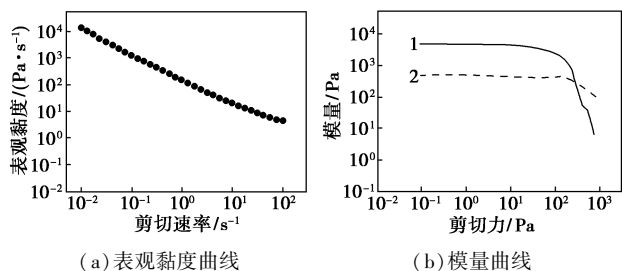
- [1] 王升坤,蒋杏昆.几种新型油田污水杀菌剂[J].油田化学,1998,(3):289-292.
- [2] 向廷生,张飞龙,王红波,等.生物竞争技术防治油田采出水中SRB引起的腐蚀[J].油田化学,2009,(3):331-333.
- [3] 李延庆.油田生产系统用杀菌剂的现状及发展趋势[J].化工设计通讯,2016,42(6):21-21.
- [4] 孙玉丽,钱晓琳,吴文辉.聚合物驱油技术的研究进展[J].精细石油化工进展,2006,7(2):26-29.

- [5] 任广萌,孙德智,王美玲.我国三次采油污水处理技术研究进展[J].工业水处理,2006,26(1):1-4.
- [6] 夏福军,张宝良,邓述波.聚合物驱采出水处理工艺研究[J].油气田环境保护,2001,11(3):34-36.
- [7] 高建富,李进,敬超文.不同杀菌剂对硫酸盐还原菌杀菌能力评价[J].工业用水与废水,2013,44(6):53-56.
- [8] 张可,姜维东,卢祥国,等.氧对聚合物污水溶液黏度影响的实验研究[J].油田化学,2006,23(3):239-242.
- [9] 唐生.杀菌剂对含聚污水配制聚合物粘度影响研究[J].中国石油和化工标准与质量,2014,(23):35.
- [10] 吴松.杀菌剂在油田含聚污水中使用效果的研究[D].大庆:东北石油大学,2007.
- [11] 张继红,刘天啸,王瑜.曝氧和杀菌对含聚污水稀释聚合物溶液黏度的影响[J].石油化工高等学校学报,2015,28(5):36-40. ■

2 实验结果与讨论

2.1 “墨水”流变学性质表征

“墨水”的流变学性质的表征如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,随着剪切速率的增加,其表观黏度逐渐减小,即表现了明显的剪切变稀行为,这说明此样品为非牛顿流体,具有可打印的必要条件。在剪切速率为 1 s^{-1} 时, η^a 在 $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上,这样的高黏度使“墨水”具有可打印性。由图 1(b)可以看出,其存储模量平台值接近 10^4 Pa ,而损耗模量曲线的平台值则降低了 1 个数量级。根据流体的流变学理论可知, G' 和 G'' 分别反映了流体的弹性和黏性。在 2 条曲线的平台区“墨水”的 $G' > G''$,表示在剪切应力较小时“墨水”主要呈现固体性质,而流动性比较弱;而在 2 条曲线的交点(屈服点)之后 $G' < G''$,这说明在剪切应力大于 10^2 Pa 时“墨水”的黏性形变占主导,主要呈现流体性质。如此高的屈服应力和平台模量值对于打印和固化成型非常有利。



1—存储模量;2—损耗模量

图 1 “墨水”的流变学性质表征曲线

2.2 3D 打印过程及产品微观结构和外观

打印数码照片过程及打印目标产品的结构示意图如图 2 所示,其基本结构为 3D 打印中最常见的格子形框架,但是在打印时将其孔隙控制在微米级。由图 2(a)可以看出,因“墨水”良好的黏弹性,打印过程中被挤出的“墨水”呈现出连续且均匀的丝状凝胶态,且可以层层堆叠形成三维结构。按预先设定的程序,在同一层中,喷嘴按蛇形路线移动,因此

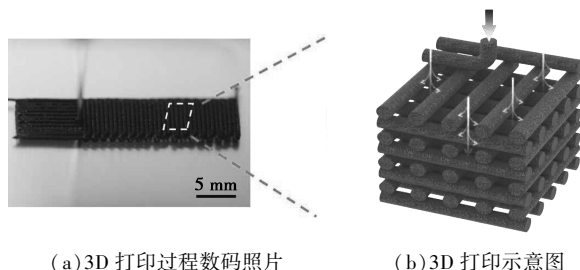


图 2 3D 打印过程数码照片及超厚分级孔电极结构示意图

每根“细丝”平行的排列成薄膜,这里将相邻“细丝”间距设置为 $200 \mu\text{m}$ 。

当第 1 层打印完毕,喷嘴按照预先设定的程序向上移动等同 1 根“细丝”直径的距离,并重复蛇形路线的移动,但方向与上一层成 90° 垂直,因此每相邻的 2 层“细丝”之间成垂直交叉堆叠,随着打印过程的进行,“细丝”层层堆叠,在厚度方向上就会形成规则排布且直径为微米级的竖直孔道(即孔隙扭曲度 $\tau=1$),如图 2(b)所示。将打印好的电极进行冷冻干燥,由于水分的升华,每根干燥的“细丝”上留下纳米级至微米级排列不规则的孔,这样就得到了具有分级孔结构的 GO 气凝胶。

经过热还原后的 3D 打印电极的微观形貌如图 3 所示。由图 3(a)和图 3(b)可以清晰地看到,实际得到的结构与预先设计的完全吻合,相邻两层的“细丝”以相互垂直交叉的方式紧密地堆叠在一起,这样就出现了规则排列且边长与预先设计的打印间距 ($200 \mu\text{m}$) 相等的正方形孔道,而且每根“细丝”直径也保持一致,没有出现移位,这样孔道就沿着整块电极的厚度方向一直延伸,即 $\tau=1$ 。在浸润过程中,这种竖直延伸的孔道可以促使电解液沿厚度方向迅速渗透,从而提高超厚电极内部的离子迁移率。

由图 3(c)可以看出,其外观还是相对比较平滑且密实,这对三维结构的保持非常重要。由图 3(d)可以看出,孔壁内部结构则呈现疏松多孔结构,其尺寸为纳米级至微米级不等且呈现不规则分布,这些孔是由冷冻干燥过程中水分的升华以及热处理过程中 rGO 纳米片层结构的重排所致^[18]。这种结构可以保证电极同层各处得到均匀而充分的浸润。

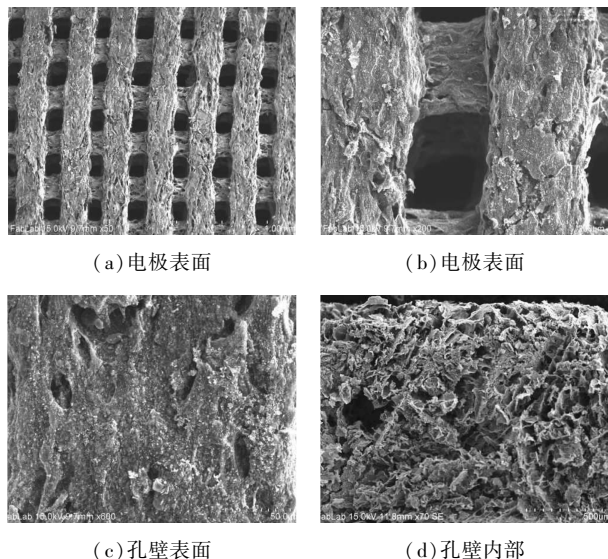


图 3 热处理后的 3D 打印电极 SEM 图

2.3 拉曼光谱分析

3D打印电极热还原前后的拉曼光谱图如图4所示。在 $500\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域热处理前后的样品均有2个明显的特征峰,分别位于 $1258\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1520\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 之间,分别对应D峰和G峰,D峰是由碳环 sp^2 原子的呼吸振动引起的,而G峰是碳环和长链中所有的 sp^2 原子对的拉伸运动引起的^[18]。在热处理之前,D峰和G峰均较宽,这是GO的拉曼光谱的典型特征。而经过热处理的样品,其D峰和G峰明显变得尖锐,半峰宽降低,并且D峰强度要高于G峰强度,即 I_D/I_G 值有所增大,说明热处理使样品中的 sp^2 杂化碳原子数比 sp^3 杂化碳原子数多,也就是说热处理使样品中的 sp^2 杂化碳层平面的平均尺寸增大了,这都是样品石墨化的特征,说明了在热处理过后样品被还原成了rGO。

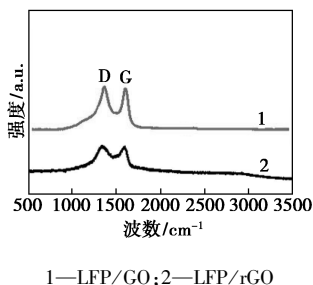


图4 热处理前后的3D打印电极拉曼光谱图

2.4 X射线衍射分析

热还原后3D打印电极的XRD谱图如图5所示。由图5可以看出,样品的特征峰与正交晶系LFP标准XRD谱(JCPDS #40-1499)完全吻合,说明热处理过程对LFP的晶体结构没有任何影响,这对保证电极的电化学性能非常重要。

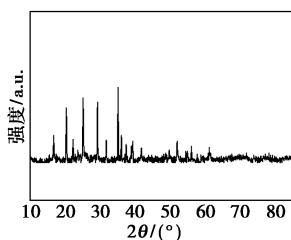


图5 热处理后的3D打印电极XRD图

2.5 电化学性能分析

2.5.1 充放电性能分析

将层数为6的3D打印电极(LFP负载量为 21 mg/cm^2 ,厚度为 1.44 mm)作为研究电极组装扣式电池,同时,利用传统的涂布法制备LFP负载量同为 21 mg/cm^2 的电极片,并组装了扣式电池作为

对照组,将2组电池在 50 mA/g 下进行恒流充放电测试和不同电流密度下的恒流充放电测试,测试电压区间为 $2\sim 4\text{ V}$ 。3D打印电极和传统电极的首次充放电曲线如图6所示。传统电极的首次充放电容量分别为 162.8 mAh/g 和 158.8 mAh/g ,其库伦效率为 97.5% ,而3D打印超厚电极的首次充电比容量提高至 172.3 mAh/g ,放电比容量提高至 171.6 mAh/g ,其库伦效率提高至 99.6% ,接近 100% 。2组电池的充放电曲线都具有明显的充放电电压平台,传统电极的充放电电压平台分别为 3.66 V 和 3.21 V ,充放电电压平台差(即过电位)高达 0.45 V ;而相同测试条件下的3D打印电极的充放电电压平台则分别为 3.49 V 和 3.37 V ,其充放电电压平台差为 0.12 V ,仅为传统电极的约 $1/3$ 。说明3D打印电极的独特结构能明显减弱极化现象,这是因为3D打印电极的独特框架结构缩短了锂离子的传输距离,提高了锂离子迁移率,而且通过热还原法得到的rGO上会留下缺陷,这些缺陷也可以吸附电解液,对电极的浸润起到辅助作用^[30]。传统电极内部结构是比较密实的,孔隙率非常小,加之厚度大,其内部可能得不到电解液的充分浸润,因此导致活性材料不能全部发挥作用,而且在厚度方向上锂离子传输的路径减少,路线也被延长,因此锂离子迁移受到限制。同时,3D打印电极的框架是由rGO的纳米片构筑而成的连续网络结构,LFP纳米颗粒是均匀分散在其中的,这样就使整个电极形成1个

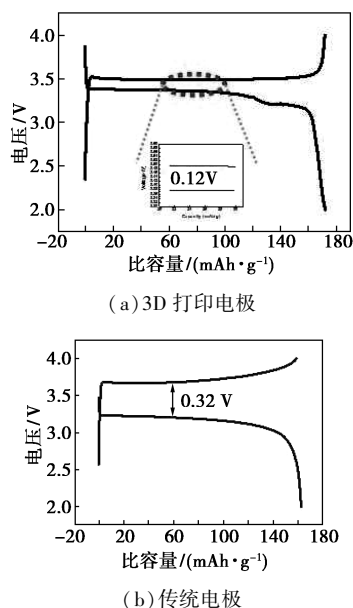


图6 相同活性物质负载量的3D打印电极和传统电极在 50 mA/g 下的首次充放电曲线

良好的导电网络。相反,传统电极中使用的导电剂为碳黑,其微观结构为颗粒状,相互之间的接触面积有限,加之绝缘性粘结剂 PVDF 的使用和电极厚度的影响,使得电极整体导电性变差。

2.5.2 交流阻抗分析

2 种电极未循环的交流阻抗曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,交流阻抗曲线包含高频区的半圆(电荷传递阻抗 R_{ct})和低频区的直线(Warburg 阻抗 Z_w) 2 个部分,高频区曲线与实轴的交点为溶液电阻 R_s ,高频区半圆的直径越小表示电荷传递的电阻越小。可以看出 3D 打印电极的高频区的半圆直径明显小于传统电极,说明 3D 打印电极的电子导电性得到大幅度提升,电极的内阻得到了有效降低,因而电极性能得到很大的提升。

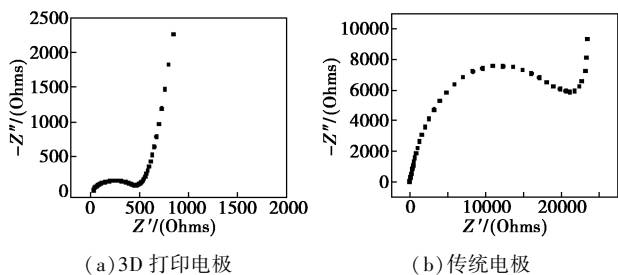


图 7 相同活性物质负载量 3D 打印电极和传统电极的交流阻抗测试曲线

3 结论

利用挤出式 3D 打印技术开发了 GO 基“墨水”,制备了活性物质负载量高达 21 mg/cm^2 的超厚锂离子电池正电极,通过对其微结构的精准控制得到了扭曲度 = 1 的分级孔结构,该结构可使电极的充放电电压平台差和传荷电阻大幅降低,在电流密度为 50 mA/g 时可以基本保持放电容量约 170 mAh/g ,与 LFP 理论容量持平,有效地解决了电极厚度与离子、电子传输之间的矛盾。同时,该方法简便、快捷、成本低且具有普适性,可制备任何种类的锂离子电池电极,为高负载量、高性能锂离子电池的大规模生产提供了新的思路,使高活性物质负载量锂离子电池的工业应用成为可能,大大推进了电子器件向集成化、小型化、便捷化及高效化的发展。

参考文献

[1] Choi N S, Chen Z, Freunberger S A, *et al.* Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(40): 9994–10024.
[2] Etacheri V, Marom R, Ran E, *et al.* Challenges in the development

of advanced Li-ion batteries: A review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243–3262.

- [3] Gogotsi Y, Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 917–918.
[4] Liu N, Hui W, McDowell M T, *et al.* A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3315–3321.
[5] Hui W, Yi C. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries [J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 414–429.
[6] Liu H, Wang G X, Wexler D, *et al.* Electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material coated with ZrO_2 nanolayer [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(1): 165–169.
[7] Guo S, Li H, Bai H, *et al.* Ti/Si/Ti sandwich-like thin film as the anode of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6951–6955.
[8] Shen F, Luo W, Dai J Q, *et al.* Ultra-thick, low-tortuosity, and mesoporous wood carbon anode for high-performance sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6: 1600377.
[9] Kumar A, Reddy A L M, Mukherjee A, *et al.* Direct synthesis of lithium-intercalated graphene for electrochemical energy storage application [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4345–4349.
[10] Fan Z J, Yan J, Wei T, *et al.* Nanographene-constructed carbon nanofibers grown on graphene sheets by chemical vapor deposition: High-performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *ACS Nano* 2011, 5(4): 2787–2794.
[11] Indrajeet V Thorata, David E Stephenson, Nathan A Zachariasa, *et al.* Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(2): 592–600.
[12] Zacharias, Nathan A Nevers, Douglas R Skelton, *et al.* Direct measurements of effective ionic transport in porous Li-ion electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2): A306–A311.
[13] Chang-Jun Bae, Can K Erdonmez, John W Halloran, *et al.* Design of battery electrodes with dual-scale porosity to minimize tortuosity and maximize performance [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1254–1258.
[14] Sun K, Wei T S, Ahn B Y, *et al.* 3D Printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(33): 4539–4543.
[15] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, *et al.* Additive manufacturing. Continuous liquid interface production of 3D objects [J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1349–1352.
[16] Ober T J, Foresti D, Lewis J A. Active mixing of complex fluids at the microscale [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(40): 12293–12298.
[17] Naficy S, Jalili R, Aboutaleb S H, *et al.* Graphene oxide dispersions: Tuning rheology to enable fabrication [J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(3): 326–331.
[18] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, *et al.* Raman spectroscopy and imaging of graphene [J]. *Nano Research*, 2008, 1(4): 273–291. ■