

文章编号:2095-7386(2023)03-0064-06
DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2023.03.010

LiFePO₄/石墨烯纳米复合材料的制备及电化学性能分析

林 芳,蔡俊秀

(湄洲湾职业技术学院 化学工程系,福建 莆田 351100)

摘要:为解决锂离子电池存在的正极材料放电比容量较低的问题,以固相合成法为基础,制作不同质量分数的LiFePO₄/石墨烯材料,并借助XRD、SEM、TEM对所制备复合材料的微观结构进行分析,运用电池测试工具对制备的锂离子电池进行电化学性能检测,以掌握由LiFePO₄/石墨烯纳米复合材料所制备电池的基本性能。测试结果表明,制备的电池正极材料具有完整的晶型结构,并且在石墨烯质量分数为10%时,比容量可达到154.3 mAh·g⁻¹,在0.1 C倍率下循环50圈后的容量可维持在152.7 mAh·g⁻¹附近,在石墨烯质量分数为10%时存在极化最小和阻抗最小的点,并且石墨烯的添加量为5%时达到最小交流阻抗,为343.8 Ω。LiFePO₄/石墨烯纳米复合材料的使用能有效增大锂电池的放电比容量,并且提高倍率性能,有效降低电池极化电阻,加强锂电池的使用性能。

关键词:LiFePO₄;石墨烯;纳米复合材料;锂电池;电化学性能

中图分类号:TQ 152 **文献标识码:**A

Preparation and electrochemical performance analysis of LiFePO₄/graphene nanocomposites

LIN Fang, CAI Junxiu

(Chemical Engineering Department, Meizhouwan Vocational and Technical College, Putian 351100, China)

Abstract: In order to solve the problem of low specific discharge capacity of cathode materials in lithium ion batteries, LiFePO₄/graphene materials with different mass fractions will be prepared based on solid state synthesis, and the microstructure of the prepared composite materials will be analyzed by means of XRD, SEM and TEM, and the electrochemical performance of the prepared lithium ion batteries will be tested by using battery testing tools, to master the basic performance of the battery prepared from LiFePO₄/graphene nanocomposite. The test results show that the battery cathode material has a complete crystal structure, and the specific capacity can reach 154.3 mAh·g⁻¹ when the mass fraction of graphene is 10%, the capacity after 50 cycles at 0.1 C rate can be maintained at 152.7 mAh·g⁻¹, there is a point with the lowest polarization and impedance when the mass fraction of graphene is 10%, and the minimum AC impedance is 343.8 Ω when the content of graphene is 5%. The use of LiFePO₄/graphene nanocomposite can effectively increase the specific discharge capacity of lithium batteries, and improve magnification performance, effectively reduce the polarization internal resistance of batteries, and enhance the service performance of lithium batteries.

Key words: LiFePO₄; graphene; nanocomposites; lithium battery; electrochemical performance

收稿日期:2023-04-20.

作者简介:林芳(1983-),男,讲师,本科,E-mail:527502998@qq.com.

1 引言

伴随世界经济的快速发展,能源问题日益凸显,而锂离子电池因其具有制作成本低、质量轻、绿色环保、清洁高效及高安全性等特点,在可再生能源发电、新能源汽车、储能设备等领域被广泛应用。其充放电的过程是锂离子在电池内部的正负极值之间不断嵌入嵌出,该过程只会造成正极材料层的间距变化,并不会对其材料自身存在的固有特征造成影响。现阶段,橄榄石结构的 LiFePO₄ 材料自问世以来便成为锂离子动力电池正极材料研究的热点项目,其具有较高的理论比容量、良好的充放电平台和优良的循环性能,是较有潜力的正极材料之一。但由于锂离子的实际扩散效率和电子电导率较低,导致材料的高倍率充放电性能较差,该缺陷一定程度上限制了 LiFePO₄ 材料在锂离子电池中的广泛应用。

作为二维碳材料,石墨烯通过碳原子以 sp² 杂化轨道连接形成六角形蜂巢晶格平面,具有较好的导电性能和化学稳定性,可作为锂离子电池的电极导电剂。研究发现,通过向 LiFePO₄ 材料中添加高导电的石墨烯,利用石墨烯在 LiFePO₄ 表面形成的碳包覆可间接提高复合材料的整体导电性^[1],从而促使电极材料的高倍率性能得以改善。针对此类研究,笔者将运用固相合成法进一步制备 LiFePO₄/石墨烯(Graphene, GP)复合材料,并将其应用在锂离子电池的正极材料中,分析不同石墨烯的质量分数对锂离子电池电化学性能的影响,寻找较佳的复合比例,以期解决 LiFePO₄/GP 复合材料存在的充放电限制问题,改善锂离子电池中复合材料的应用效果。

2 实验材料与方法

2.1 材料与设备

实验使用材料包括:石墨烯,采购于南京捷纳思新材料有限公司;N-甲基吡咯烷酮,采购于本地化工市场;聚偏四氟乙烯,由天津化学试剂中心提供;葡萄糖,采购于本地化工市场;碳酸锂,采购于上海域伦实业有限公司;磷酸二氢铵,采购于亚泰联合化工耗材;草酸亚铁,采购于云中心化学试剂店。

实验使用设备包括徕卡扫描电子显微镜、奥林

巴斯台式 XRF 分析仪、RST5200F 电化学工作站、扣式电池冲片机实验设备、电池芯充放电测试系统 MODEL 17011、球磨罐、管式炉。

2.2 试样制备

(1)LFP-C 材料的制备。按照设定的计量比对磷酸二氢胺、碳酸锂以及草酸亚铁等材料进行称取,依据磷酸铁锂的质量称取 20% 的葡萄糖,将上述所称取的材料混合后置于球磨罐中,并向其中加入适当的无水乙醇作为助剂,调整球磨机的转速为 400 r/min,球磨时间控制为 8~9 h 之内。之后需要将球磨后的材料放置在真空干燥箱内,设置干燥温度为 80 °C,干燥时间为 10 h。将干燥完成后的材料放入研钵中研制成细小粉末,然后放置于高温管式炉中,使材料在 N₂ 环境下维持 300 °C 恒温 3 h,然后提升温度至 750 °C 恒温 10 h,由此可得到碳包覆的纯相磷酸铁锂^[1-3],为方便表述将其记为 LFP-C。

(2)基于 LFP-C 制备 LFP-C/G(LiFePO₄/石墨烯复合材料)。需要以设计剂量为基础称取磷酸铁锂质量为 5%、10% 和 15% 的石墨烯,并分别将称取物质与葡萄糖进行一次超声处理,处理时长为 2 h,然后参照上述步骤制成碳包覆 LiFePO₄/石墨烯,并将所制成的材料分别记为 LFP-C-G5、LFP-C-G10、LFP-C-G15。

2.3 组织与性能测试

使用透射电子显微镜、徕卡扫描电子显微镜以及奥林巴斯台式 XRF 分析仪对上述操作制成的正极材料进行表相与物相的分析。利用 RST5200F 电化学工作站进行阻抗与循环伏安的测试。设置 CV 的扫描速度为 2 mV/s, EIS 的测试频率处于 10⁻¹~10⁵ Hz 之间,交流振幅设置为 5 mV。借助电池芯充放电测试系统 MODEL 17011 对所制备的锂离子电池正极材料进行充放电的循环测试,测试电压范围均设置为 2.5~4.2 V^[4-6]。

3 LiFePO₄/石墨烯材料的表征

3.1 XRD 表征

以奥林巴斯台式 XRF 分析仪对制备的材料进行物相结构的研究,图 1 表示石墨烯质量分数为 5%、10% 和 15% 的 LFP-C/G 复合材料的 XRD 图谱^[7]。其中 LFP-C-G0 为添加石墨烯质量分数为 0 的复合材料。

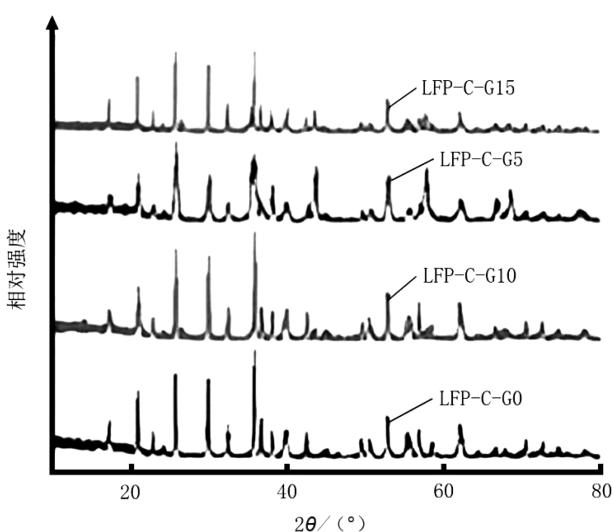


图 1 不同石墨烯质量分数的 LFP-C/G 复合材料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of LFP-C/G composites with different graphene mass fractions

由图 1 中的数据可知,检测的四种正极材料均表现出相似的峰值变化,且峰值多呈尖锐状,背底相对平整。上述表现皆体现出 LiFePO_4 具备典型的橄榄石结构,造成该现象的主要原因在于碳的存在形式为非晶态或无定形态,在加入少量石墨烯后并不会对材料的晶型造成影响。

3.2 SEM 表征

图 2 为石墨烯质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 时的正极材料照片。由图 2 能够看出,复合材料中加入石墨烯质量分数的大小将会对材料的微观结构性造成影响。当添加的石墨烯质量分数处于 0% 时,所制成复合材料的微观颗粒表现出规整的形状,且存在较为明显的结块现象,而其余 3 个图片中的复合材料粒径随着加入石墨烯质量分数的增加,对结块现象的影响愈加明显,并且在石墨烯质量分数处于 10% 时,消解结块的效果最佳^[8]。

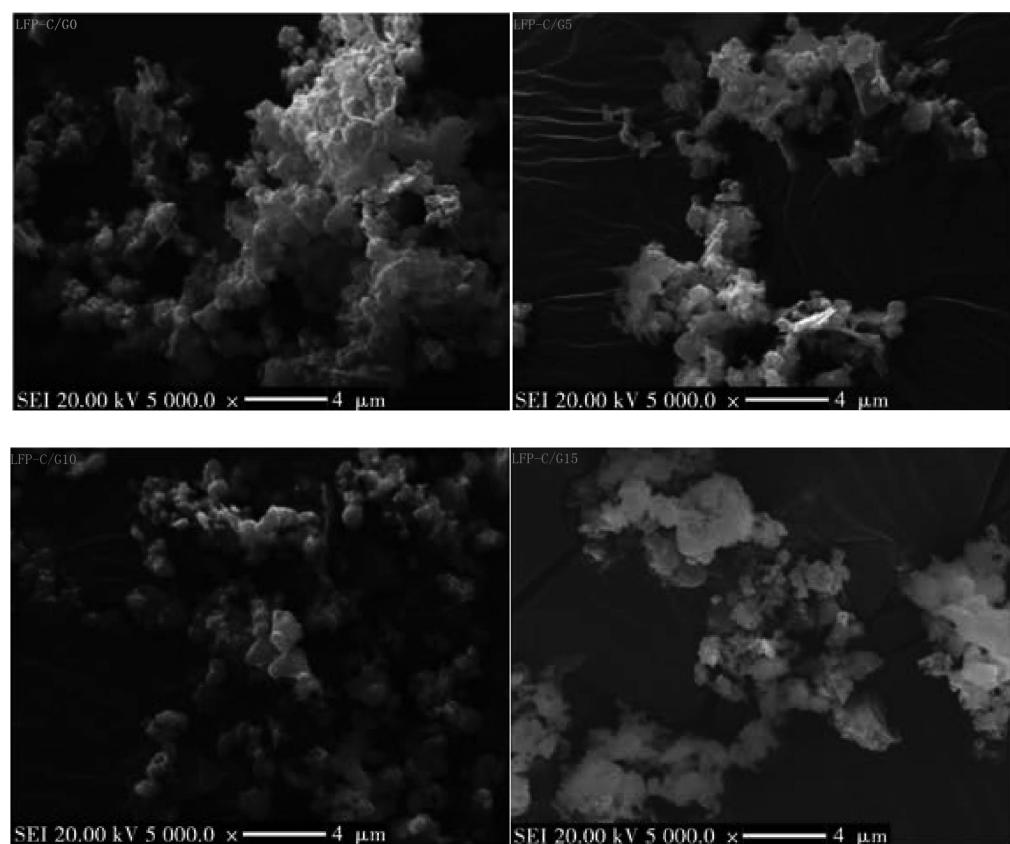


图 2 石墨烯质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of graphene with mass fraction of 0%, 5%, 10% and 15%

3.3 TEM 表征

图 3 为复合材料中加入石墨烯质量分数为 10% 的 TEM 照片。由图 3 可知, LiFePO_4 颗粒的外表面被一层碳与石墨烯所包裹,此情况可抑制

LiFePO_4 的生长,并加快其电子迁移的速度。由于 LiFePO_4 的粒子与粒子间皆借助无定形碳层以及石墨烯相连接,因此粒子与粒子之间将形成较为独特的三维网络导电结构^[9]。

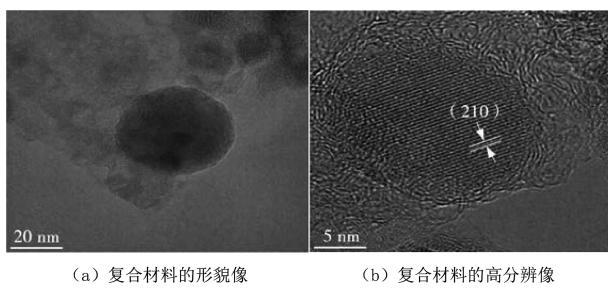


图 3 复合材料的 TEM 图像

Fig. 3 TEM image of composite material

表 1 各元素的质量分数

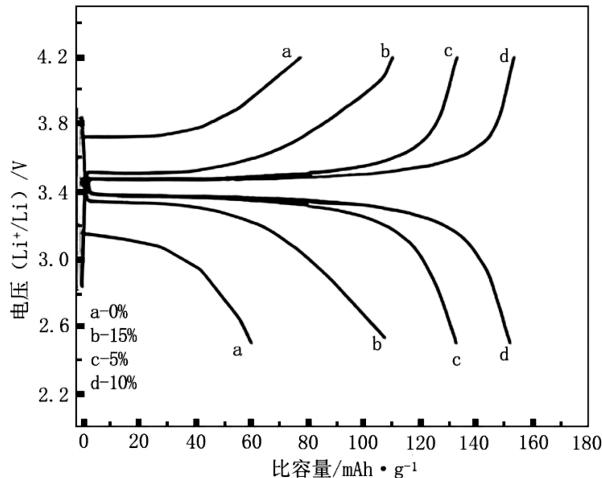
Table 1 Mass fraction of each element

元素	原子序数	组成含量/%	谱	原子错误率/%	质量分数/%	质量错误率/%	错误匹配/%
C	6	57.55	K	6.81	42.48	2.95	0.45
O	8	31.99	K	7.44	31.45	6.66	0.70
P	15	6.44	K	1.44	12.26	2.47	0.82
Fe	26	4.01	K	0.71	13.77	2.06	0.25

4 实验结果及分析

4.1 恒流充放电测试

在 0.1 C 倍率下不同 LiFePO₄-C/G 复合材料的首次充放电变化曲线如图 4 所示(曲线上扬为充电,下降为放电)。

图 4 0.1 C 倍率下不同 LiFePO₄-C/G 复合材料的首次充放电比容量变化曲线Fig. 4 First charge-discharge specific capacity variation curve of different LiFePO₄-C/G composite materials at 0.1 C magnification

由图 4 中的数据可知,LiFePO₄-C/G 复合材料融入石墨烯质量分数为 10% 时,首次充放电的比容量便可以达到 154.3 mAh · g⁻¹。同时,LiFePO₄-C/G 复合材料融入石墨烯质量分数为 0% 和 15% 时,二者的首次充放电比容量均低于 120 mAh · g⁻¹,且石墨

表 1 表示当添加石墨烯质量分数为 10% 时,所制备的复合材料在高角环形暗场像中扫描得到 C、O、P、Fe 等元素的质量分布数据。由表 1 中的数据可知,在复合材料中 C 元素所占质量最高,可达 42.48%;O 元素次之,约占 31.45%;P 元素与 Fe 元素占比最少,约为 12.26% 和 13.77%。

烯质量分数为 0% 时最少,未超过 90 mAh · g⁻¹。由此可认为,LiFePO₄-C/G 复合材料中石墨烯质量分数的越大或越小,皆不会对首次充放电的比容量造成增长性影响,即加入的石墨烯质量分数存在一个中间值,在此值下可达到最佳的充放电比容量。另外,石墨烯融合在 LiFePO₄ 中可提高电极材料的导电性,降低电极极化内阻;同时,制备材料的 LiFePO₄ 粒子表面包裹了一层碳与石墨烯组成的薄膜,能进一步加强制备材料在电极中的渗透率,因此可确保电极材料在进行充放电时的稳定性^[10-12]。

4.2 循环稳定性测试

图 5 表示在 0.1 C 下,不同石墨烯质量分数的制备材料在循环 200 圈后的循环稳定性曲线。

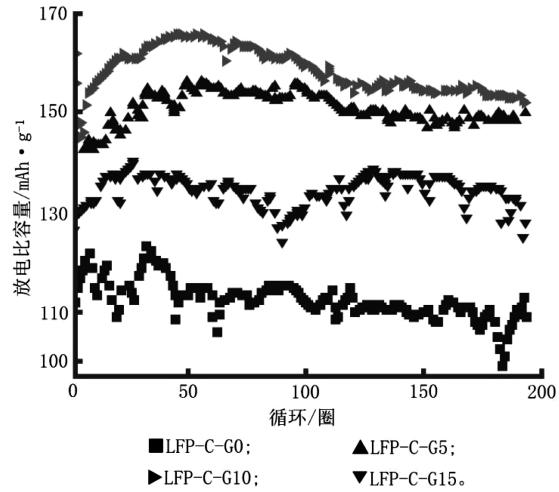


图 5 不同复合材料的循环稳定性性能测试

Fig. 5 Cyclic stability performance test of different composite materials

由图 5 中的数据可知,当复合材料中石墨烯的质量分数处于 0% 时,其材料制成锂离子正极材料的放电比容量可达到 $111.32 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并在循环 200 圈后降至 $108.19 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着复合材料中石墨烯质量分数的增加,放电比容量将会呈现明显的上浮,但由图 5 中的数据可知,复合材料中石墨烯质量分数为 15% 的正极材料放电比容量并不比质量分数为 10% 的效果好,此现象可进一步证明, $\text{LiFePO}_4\text{-C/G}$ 复合材料中石墨烯的质量分数并不是越多就越好,而是存在一个极值^[13],由本实验结果认为该极值应当为 10%。当石墨烯在复合材料中的质量分数为 10% 时,其初始放电比容量为 $142.29 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在经过循环 200 圈后可上升至 $152.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此过程中存在循环圈数峰值,即在 50 圈时存在最高放电比容量。造成该现象的主要成因考虑为:随着融合石墨烯质量分数的增加, LiFePO_4 与石墨烯将会形成一个完整的三维导电网络,此结构有利于锂离子在电池和电解液中扩散,但当融合石墨烯质量分数过高时,剩余的石墨烯分子将会产生立体位阻效应,此效应可阻碍电池中锂离子的扩散,进而导致放电比容量出现明显下降。

4.3 电化学阻抗测试

图 6 表示等效电路,其中 R_{ct} 表示电荷转移的阻抗, R_s 代表双电极间存在的液间电阻,CPE 代表双电层电容, Z_w 代表阻抗。图 7 表示添加不同质量分数的石墨烯时,制备的复合材料在锂离子电池正极中的电化学阻抗图谱。将制成材料的电化学阻抗性能测试的频率范围控制在 $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 调整交流振幅处于 5 mV。

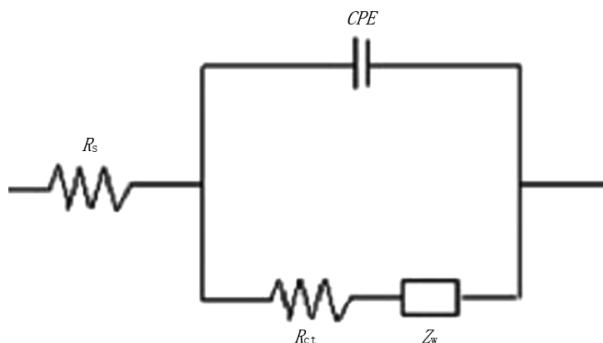


图 6 等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit

由图 7 中的数据可知,随着复合材料中融合的石墨烯质量分数的增加,其制成锂离子电池的电化学阻抗将会出现先减后增的变化趋势。但在融合石墨烯的质量分数为 10% 时,存在最小阻抗和最小极

化^[14,15]。综合分析认为,造成该现象的主要原因在于加入石墨烯可以与 LiFePO_4 形成导电通路,促使 Li^+ 在充放电的嵌入嵌出时速率增加,由此导致锂电池的内阻降低,若石墨烯质量分数高于 10%,石墨烯的片层结构将会阻碍锂电池的电子转移通道,进而造成其阻抗不断增大的情况发生。

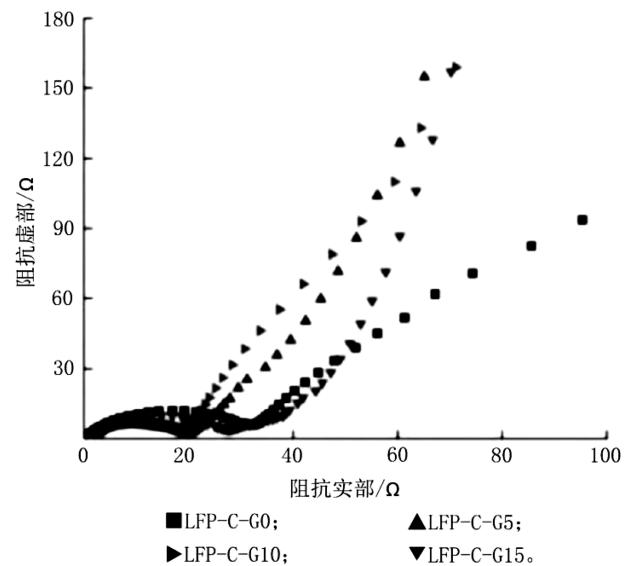


图 7 石墨烯质量分数为 0%、5%、10% 和 15% 的复合材料阻抗性能

Fig. 7 Impedance spectrum properties of composites with graphene content of 0%, 5%, 10% and 15%

4.4 倍率性能分析

倍率放电性能是影响锂离子电极材料的关键参数, $\text{LiFePO}_4\text{-C/G}$ 复合材料在不同倍率下的放电性能曲线如图 8 所示。

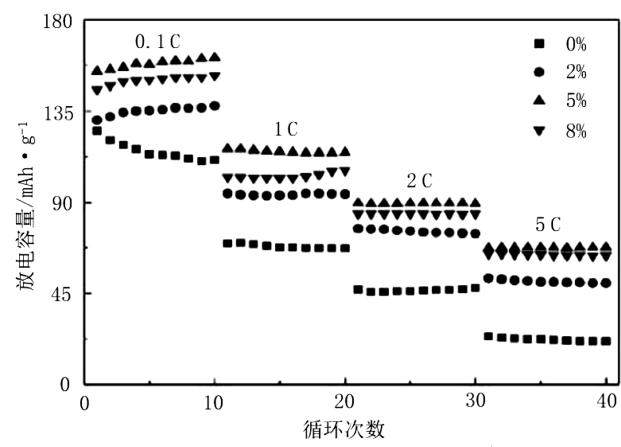


图 8 不同倍率下 $\text{LiFePO}_4\text{-C/G}$ 电极材料的放电性能

Fig. 8 Discharge performance of $\text{LiFePO}_4\text{-C/G}$ electrode material at different magnification

由图 8 可以看出,石墨烯添加量为 5% 时所制得的 LiFePO₄-C/G 纳米复合材料在 0.1 C、1 C、2 C 和 5 C 倍率下均具有最大的放电容量,其最大比容量分别为 157.5 mAh·g⁻¹、114.7 mAh·g⁻¹、88.6 mAh·g⁻¹ 和 67.1 mAh·g⁻¹。

4.5 交流阻抗分析

图 9 表示不同石墨烯添加量下得到的 LiFePO₄-C/G 锂电池正极材料的交流阻抗 EIS 曲线。由图 9 数据可知,不同石墨烯添加量的电极材料在高频区半圆的 R_{ct} 不同,其中石墨烯添加量为 5% 时材料的 R_{ct} 最小,证明石墨烯添加量应当占整个材料的 5% 才能够获得电极表面电化学反应最小的电荷转移电阻,并且此时的锂电池电化学反应才最容易进行^[16]。

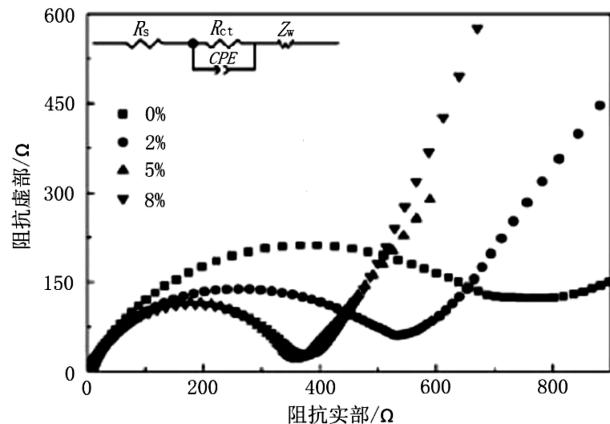


图 9 LiFePO₄-C/G 电极材料的交流阻抗

Fig. 9 AC impedance of LiFePO₄-C/G electrode material

借助 Zview 软件可对图 9 中的数据进行检测处理,并得出电荷传递电阻 R_{ct} 与阻抗 R_s 的值,根据式(1)估算出交换电流密度 i_0 ,并将计算结果汇总于表 2 中。

$$i_0 = \frac{RT}{mnR_{ct}F} \quad (1)$$

式中:R 表示摩尔气体常数;T 表示绝对温度,单位为 K;m 表示活性物质的质量;n 表示转移电子数; R_{ct} 表示电荷传递电阻;F 表示法拉第常数。

表 2 LiFePO₄-C/G 电极材料的阻抗参数

Table 2 Impedance parameters of LiFePO₄-C/G electrode materials

石墨烯添加量	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$i_0/(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$
0	7.51	718.7	28.93
2%	6.06	514.9	53.65
5%	4.20	343.8	59.41
8%	3.58	349.5	58.37

由表 2 中的数据可知,在 LiFePO₄ 中添加石墨烯后,锂电池电极的 R_{ct} 均出现下降。同时,石墨烯的添加量在 0%、2%、5% 和 8% 时,其制成材料的 R_{ct} 分别呈现为 718.7 Ω、514.9 Ω、343.8 Ω 和 349.5 Ω。其中,石墨烯添加量为 5% 时制成锂电池正极材料的 R_{ct} 最小,仅为 343.8 Ω,是 0% 添加量的 47.84%。

5 结语

综上所述,对 LiFePO₄/石墨烯复合材料的应用性能进行研究,重点对制备的 LiFePO₄-C/G 材料中石墨烯质量分数的最佳值进行分析,明确 LiFePO₄/石墨烯复合材料中石墨烯的最佳添加质量分数为 10%,最佳添加比重为总质量的 5%。由实验结果可知,适宜的石墨烯添加量可对 LiFePO₄/石墨烯复合材料起到良好的促进作用,使该材料在锂离子电池正极材料中具有良好的导电性能。

参考文献:

- [1] 乔玉卿,崔海莹,朱建国,等. LiFePO₄/石墨烯纳米复合材料的制备与化学性能研究[J]. 燕山大学学报,2016,40(02):171-176.
- [2] 王博,磷酸铁锂/石墨烯三维结构复合材料制备及电化学性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2015(02):26-28.
- [3] 曾涛,安长胜,易旭,等. 石墨烯引导 LiFePO₄ 纳米片的一步溶剂热反应制备及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报,2019,29(02):319-325.
- [4] 覃昱焜. 纳米碳材料改性 LiFePO₄ 锂离子电池正极材料的制备及性能研究[J]. 中南林业科技大学学报,2018(12):16-20.
- [5] 高鑫,陈娜丽,冯辉霞,等. 钴离子掺杂聚苯胺/石墨烯复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 当代化工,2022,51(04):849-853,859.
- [6] 张彩云,范丽芳,张国娟,等. 基于石墨烯/铂纳米粒子复合材料的电化学传感器测定对氨基苯酚[J]. 分析科学学报,2019,35(02):139-144.
- [7] 马德跃,王成名,李晓霞,等. 石墨烯/纳米铜复合材料的制备及红外性能研究[J]. 光子学报,2018,47(03):69-74.

(下转第 86 页)

求、统计分析、动转互动、灵活便利的营销方式、过程呈多元化等特点,可为用户建立起一个非常正面的品牌形象,加之认证后的公众号之信服力更为加强,品牌的权威形象即在用户心中树立。微信公众号运营策略应以用户为中心,进行精准定位,同时做到“内容为王”,要能够针对用户的要求与意愿对微信公众号进行不断地优化与改善,从而利于运营者以其微信公众平台实现其运营的推广与营销。作为学术期刊重要组成部分的大学学报,建立微信公众号平台能极大地对学报品牌起到有力的推广和传播作用,同时借此更能极大地提升学校的教学和科研的社会影响力,为推动科学技术的进一步发展发挥重要作用。

参考文献:

- [1] 黄灿,桂学文. 用户关注微信公众订阅号动机研究[J]. 现代情报,2015(8):28-34.
- [2] 吴越. 青年用户微信公众平台的使用动机与行为研究[D]. 长春:东北师范 2014,16(4):6-11.
- [3] 张艳萍. 大学学报的微信公众号运营策略[J]. 福建工程学院学报,2015,13(02):151-155.
- [4] 史洪涛. 大学学报的微信公众号运营探析[J]. 金融理论与教学,216(2):116-118.
- [5] 张小妹. 个人版微信公众平台的传播和运营——以《慢递未来》为例[J]. 新媒体与社会,2014(3):283-295.
- [6] 王传宝,郭晓航. 微信公共账号传播的机制与策略[J]. 南京邮电大学学报:社会科学版,
- [7] 马子茹. 微信公众平台的运营潜力及策略[J]. 新闻世界,2014(9):165-166.
- [8] 洪海玲,杨灿荣. 微信在品牌传播中的应用[J]. 郑州航空工业管理学院学报,2014, 32(4):49-53.
- [9] 李同欢;姚文浩. 高校微信公众号运营问题分析及对策研究[J]. 科教文汇,2022(24):22-25.
- [10] 杨瑞芳. 融媒体时代科技期刊微信公众号建设与运营[J]. 科技与出版,2022(11):101-105.
- [11] 杨贊. 关于传统媒体微信公众号编辑与运营策略分析[J]. 记者观察,2022(26):79-81.
- [12] 王清蕾,贺军忠. 微信公众号内容运营创作技巧探析[J]. 甘肃高师学报,2021(05):38-41.
- [13] 黄宝英. 高效官方微博传播策略研究[D]. 广州:暨南大学,2018.

(上接第 69 页)

- [8] 朱蕾,贾荻,陈俊超,等. 石墨烯修饰改性制备锂离子电池 $\text{LiFePO}_4/\text{LiNi}(0.8)\text{Co}(0.15)\text{Al}(0.05)\text{O}_2$ 复合正极材料及其性能[J]. 无机化学学报,2018,34(08):1501-1510.
- [9] 朱琪,吕惠萍. 纳米 Co_3O_4 /石墨烯复合材料的制备及其电化学性能研究[J]. 化工技术与开发,2020,49(09):25-27.
- [10] 张卫国,范松华,王宏智,等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /石墨烯水凝胶复合材料的自组装制备及电化学性能[J]. 高等学校化学学报,2020,41(08):1850-1858.
- [11] 魏文硕,宋朝霞,曾森,等. NiCo_2O_4 /氧化石墨烯复合材料制备与电化学性能研究[J]. 材料科学与工艺,2018,26(05):47-53.
- [12] 刘家伟,于洪珺,张玉环,等. $\text{LiFePO}_4/\text{CuO}/\text{Ag/RGO}$ 四元复合材料的制备与电化学性能研究[J]. 化工新型材料,2018, 46 (09): 117-120, 124.
- [13] 夏童,李刚,徐世伟,等. 磷酸铁锂/小尺寸石墨烯复合锂离子电池阴极材料的制备及储能特性[J]. 微纳电子技术,2021,58(05):386-391.
- [14] 赵春宝,刘振,熊珍,等. 废旧锂离子电池基石墨烯/聚苯胺复合材料制备及其电化学性能研究[J]. 化学通报,2019,82(05):431-435.
- [15] 申优,齐有啸,杨星,等. $\text{NH}_2\text{-UiO-66/rGO}$ 纳米复合材料的制备及其在铅离子和镉离子电化学传感中的应用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2021,42(04):19-26.
- [16] 刘丽英,肖文学,郭剑峰,等. 冷冻干燥辅助溶胶—凝胶法制备纳米复合材料 $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 及其磁学和电化学性能的研究(英文)[J]. Science China Materials, 2018, 61(01):39-47.