

两种方法制备的磷酸铁锂/石墨烯复合材料的性能对比

胡国荣 彭清远 彭忠东 曹雁冰 杜 柯*

(中南大学冶金与环境学院,长沙 410083)

摘要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 H_2O_2 、 Li_2CO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 和自制的氧化石墨烯(GO)为原料,分别采用原位包覆法和非原位包覆法制备了石墨烯磷酸铁锂样品: $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-1$ 和 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-2$ 。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、交流阻抗(EIS)和充放电测试研究了两种包覆方法制备的样品的晶体结构、形貌和电化学性能。结果表明原位法包覆所得复合材料 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-1$ 具有更优秀的电性能;在 2.5~4.1 V 充放电,0.1C 和 1C 首次放电比容量分别为 158.15 和 150.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 1C 倍率下循环 500 次后容量保持率达到 98.3%。

关键词: 复合正极材料;磷酸铁锂;石墨烯;电化学性能

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1153-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.167

Comparison on Properties of Lithium Iron Phosphate/Graphene Composite Prepared by Two Methods

HU Guo-Rong PENG Qing-Yuan PENG Zhong-Dong CAO Yan-Bing DU Ke*

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_2O_2 , Li_2CO_3 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ and GO as raw materials, $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-2$ composite cathode material prepared by mixing $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 and GO and $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-1$ by mixing $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ and Li_2CO_3 were compared. Crystal structure, morphology and electrochemical performance of the two samples were investigated by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test and charge-discharge test. $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-1$ showed better electrochemical performances compared to $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-2$. When the chemical synthesis method product ($\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{G}-1$) was charged-discharged in 2.5~4.1 V, the initial discharge capacity was 158.15 and 150.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C and 1C rate, respectively. After cycling for 500 times at 1C rate, the retention of discharge capacity was 98.3%.

Key words: composite cathode material; lithium iron phosphate; graphene; electrochemical performance

橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO_4)因其原料来源广泛、成本低廉、环境友好,理论比容量高($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),热稳定性和循环性能好等诸多优点,是最有前途的锂离子电池正极材料之一。但由于其固有的晶体结构, LiFePO_4 具有很低的电子电导率和 Li^+ 扩散系数,导致其大电流放电性能差,制约着它的广泛应

用。目前改善 LiFePO_4 导电性的研究主要集中在碳包覆与金属离子掺杂两个方面。其中碳包覆是提高 LiFePO_4 电性能最为有效可行的一种方式,而石墨烯是以 sp^2 杂化连接的碳原子堆积而成具有单层二维蜂窝状晶格结构的一种新型碳质材料,具有高速的电子迁移速率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[1]和极大的理论

收稿日期:2015-01-25。收修改稿日期:2015-04-28。

湖南省自然科学基金(No.2015JJ3152)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:dukeben76@yahoo.com.cn

比表面积($2.63 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[2]。目前石墨烯包覆磷酸铁锂的文献比较多,但是大部分都是在磷酸铁锂的生成过程中将石墨烯包覆在其表面^[3-7],这样无法保证石墨烯包覆的完整性,对材料性能的提高有限。因此本文在前驱体磷酸铁的制备时以氧化石墨烯为底液,采用液相沉淀法将磷酸铁附着在氧化石墨烯表面,得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 复合前驱体,后在烧结过程中通入还原气氛而制得磷酸铁锂石墨烯复合材料,从而达到使石墨烯掺到磷酸铁锂二次颗粒中一次颗粒之间的目的,并对比纯相磷酸铁在混料过程中包覆氧化石墨烯所得磷酸铁锂石墨烯复合材料的各项性能,这是本文所研究的主要内容。

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers^[8]方法制备氧化石墨烯(下文简称 GO):将加有 3 g 石墨(99%,山东青岛成珑石墨有限公司)和 1.5 g 硝酸钠(98%,天津江天化工技术公司)的干燥烧杯置于冰水浴中,搅拌下加入 69 mL 浓硫酸(98%,湖南衡阳凯信化工试剂有限公司),再分多次缓慢加入 9 g 高锰酸钾(AR,上海凌峰化学试剂有限公司),控制反应温度不超过 10 °C,搅拌反应一段时间,然后将烧杯置于 35 °C 的恒温水浴中继续反应 30 min,再缓慢加入 46 mL 去离子水,控制反应溶液温度不超过 100 °C,并继续搅拌 30 min 后,用去离子水将反应溶液稀释至 960 mL 后加入 10 mL 浓度为 30% 的双氧水(广东广州霖荣化工科技有限公司),溶液立即转变为金黄色。趁热过滤,并用浓度为 5% 的盐酸(AR,湖南省株洲市化学工业研究所)溶液和去离子水洗涤滤饼至滤液中无硫酸根被检出为止。最后将滤饼置于 60 °C 的真空干燥箱中充分干燥即得到氧化石墨烯。

1.2 氧化石墨烯非原位法包覆磷酸铁锂

先采用液相沉淀法制备前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:将 0.15 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98.5%,湖北武汉康正股份有限公司)和 0.15 mol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99%,湖北广汉雅和化工有限公司)分别溶于 0.5 L 去离子水中。向 Fe^{2+} 溶液中加入 20 mL H_2O_2 ,使得 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$,后在搅拌条件下,采用并流加料将两种溶液同时缓缓加入四口烧瓶中,通过水浴锅(HH-S2 型、江苏金坛市大地自动化仪器厂)控制反应温度为 60 °C,用氨水(30%,湖南汇虹试剂有限公司)调节溶液 pH=2.1,反应 2 h 后得到白色乳浊液,将乳浊液过滤、洗涤,滤饼置于

105 °C 鼓风干燥箱(DZF-6021 型、上海一恒科技有限公司)中烘干 10 h,得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

按物质的量之比 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{Li}}=1:1.01$ 称取 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (自制)和 Li_2CO_3 (AR,四川射洪锂业有限公司),按每 0.1 mol LiFePO_4 加入 2.5 g 无水葡萄糖(AR,湖南长沙升阳化工材料有限公司)和 0.1 g GO(自制)作为 C 源和还原剂,通过换算,石墨烯的含量为 0.25%。以乙醇为介质,在 QM 型行星式球磨机(ND6-2L 型,江苏南京大学仪器厂)中以 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行球磨 4 h(球料比 10:1),浆料 60 °C 下烘干后,在 $\text{Ar}-\text{H}_2(V_{\text{Ar}}:V_{\text{H}_2}=95:5)$ 混合气中升温到 650 °C,保温 6 h,随炉冷却至室温而制得磷酸铁锂正极材料。本文将其记为 LFP/C/G-2。

1.3 氧化石墨烯原位法包覆磷酸铁锂

先采用液相沉淀法在前驱体的制备过程中将 FePO_4 附着在氧化石墨烯表面:按照实验 1.2 制备 FePO_4 的步骤,将 0.15 g GO(自制)加入 Fe^{3+} 溶液中,超声分散 6 h,后采用并流加料方式将两种溶液加入四口烧瓶中,调节 pH=2.1,反应 2 h 后得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 。

正极材料磷酸铁锂合成部分与实验 1.2 一样(在球磨过程中不加入 GO),这样制得磷酸铁锂正极材料。本文将其记为 LFP/C/G-1。

1.4 电池的组装与电性能检测

将活性物质、乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比 8:1:1 充分混合,以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮为粘结剂配成膏状物,均匀涂敷于铝箔上,120 °C 真空干燥 6 h。然后冲压得到直径为 11 mm 的正极片。在充满氩气的手套箱中,以活性物质为正极,金属锂片为负极,1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 溶于体积比为 1:1:1 的 EC+DMC+EMC 为电解液,Celgard2400 多孔聚丙烯膜为隔膜,组装 CR2025 型扣式电池。采用 LAND 电池测试系统(BTS-51,深圳六维科技有限公司)对所装电池进行充放电循环测试。充电终止电压为 4.1 V,放电终止电压为 2.5 V。

1.5 材料的分析与表征

用 Rigaku D/max 2550VB+18KW 转靶 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku 公司)进行晶体结构分析, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 300 mA, 扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)和 TecnaiG12 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司)观察样品微观形貌。本实验中样品中 Li 含量的测定采用原子吸收分光光度法;Fe 含量的测定采用化学滴定

法;P含量的测定采用比色法;碳含量采用 HW2000 型红外碳硫分析仪器进行测定。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理性能

由图 1 可以看出,样品 GO 在约为 10.6° 附近出现极强的衍射峰,属于氧化石墨(001)面的衍射峰^[9],在前驱体 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 样品的 XRD 图中可以看出,两样品均在 19.1° 和 20.2° 出现衍射峰,峰形尖锐,强度较高,与 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准图(JCPDS 76-0451)相吻合。而在 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 复合材料的 XRD 图中并未发现有氧化石墨 ($2\theta=10.6^\circ$) 的特征峰存在,表明少量层状氧化石墨的加入并未影响前驱体的晶体结构。由图 1 中 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 材料的 XRD 图并对比 LiFePO_4 的 JCPDS 标准卡片(Card No.40-1499)可知,合成的这两种材料均具有完整的橄榄石结构,样品的衍射峰尖锐,背底平整,无明显杂质衍射峰,各衍射峰位置与标准图一致,表明两种材料晶体结构完整。而石墨烯和碳均没有改变 LiFePO_4 单一的橄榄石型晶体结构。

图 2a 为氧化石墨在水溶液中经超声波剥离后

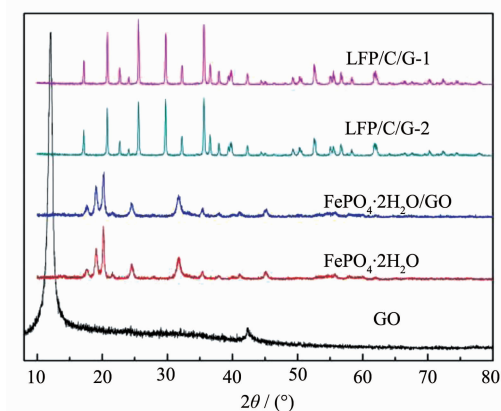
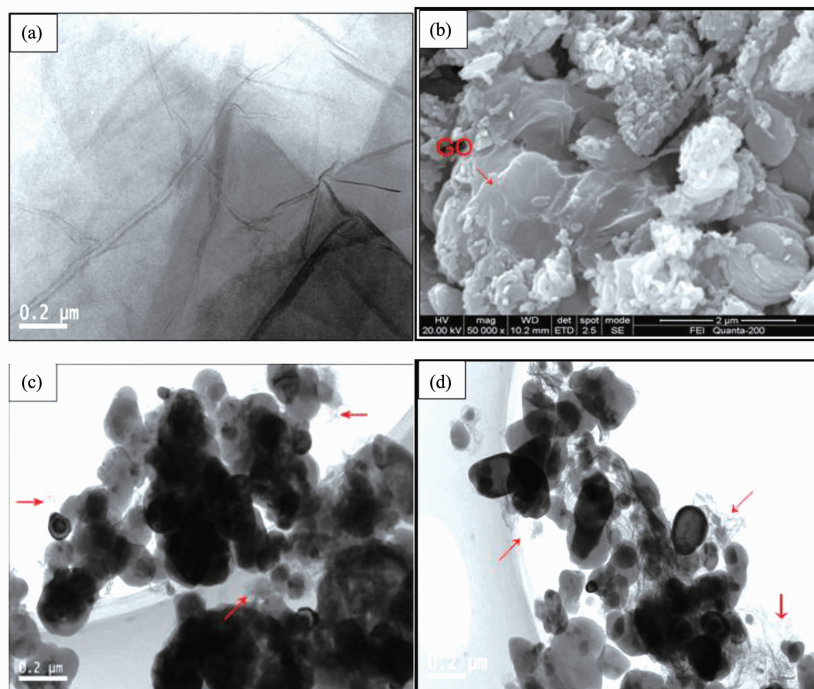


图 1 材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of materials

的 TEM 照片。从图中可以观察到具有折叠和褶皱形貌的氧化石墨烯薄片,从折叠边缘和褶皱的宽度,可以看出其厚度很薄。单层氧化石墨烯的厚度为 1.3 nm ^[10],此外,样品几乎为透明的,可以判定为少层的氧化石墨烯。图 2b 为 $\text{GO}-\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产物的 SEM 图。可看出,采用液相沉淀法制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 材料具有良好的分散性,图 2b 中清晰可见氧化石墨烯(箭头所示)覆盖在 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子之上,一方面将会阻止后续高温煅烧过程中的长大,另一方面将



(a) SEM of GO, (b) SEM of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$, (c) TEM of LFP/C/G-2, (d) TEM of LFP/C/G-1

图 2 GO、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 的 SEM 和 LFP/C/G-1、LFP/C/G-2 的 TEM 图

Fig.2 SEM photographs of GO and $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$, TEM photographs of LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2

会起到桥梁作用将 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 彼此连接。图 2c 为非原位包覆所得磷酸铁锂 TEM 图,从图可以看出无数片呈现弯曲、卷绕和褶皱形态的石墨烯(箭头所示)随机地覆盖并包裹在粒径约为 100~200 nm 的类球形 LiFePO_4 颗粒表面,构成了立体结构的导电网络。图 2d 为原位包覆所得磷酸铁锂 TEM 图,从图可以看出薄纱一样的石墨烯(箭头所示)均匀的包裹在 LiFePO_4 颗粒表面,将 LiFePO_4 粒子彼此连接,可以使电子的传递更加迅速。相较于图 2c,可以看出原位包覆所得磷酸铁锂具有更好的均匀性和分散性。从而更有效地提高了电导率,导致材料具有优异的电化学性能。

2.2 材料的电化学性能

图 3 为 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 在不同倍率下的循环性能曲线。由图可知,LFP/C/G-1 在 0.1C、0.5C、1C、2C、5C 和 10C 下的首次放电比容量分别为 158.15、154.6、150.5、141.2、130.3 和 125.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。LFP/C/G-2 在 0.1C、0.5C、1C、2C、5C 和 10C 下的首次放电比容量分别为 156.1、152.5、147、139.7、130.2 和 125 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以看出 LFP/C/G-1 比 LFP/C/G-2 具有更高的放电比比容量。

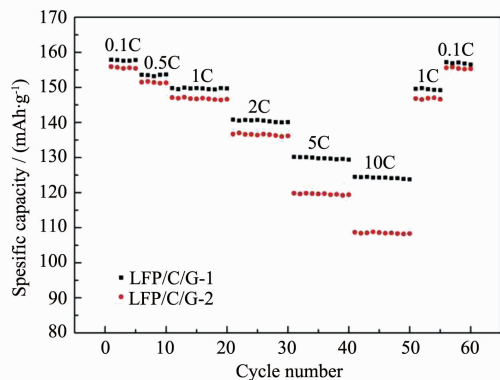


图 3 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 的倍率循环曲线

Fig.3 Cycle performance of LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2

图 4 和图 5 为不同倍率下 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 的首次充放电曲线对比图。如图 4 所示,在 0.1C 倍率下,LFP/C/G-1 的首次放电比容量为 159.15 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,高于 LFP/C/G-2 的首次放电比容量 155.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。放大虚框部分可以看到 LFP/C/G-1 充放电平台电压的差值仅为 33.2 mV,而 LFP/C/G-2 的差值为 56.7 mV;同样,如图 5 所示,材料在 1C 充放电倍率下充放电时,LFP/C/G-1 的首次放电比容量为 150.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,也高于 LFP/C/G-2 的首次放电比容量 147 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。LFP/C/G-1 充放电平台电压的差值

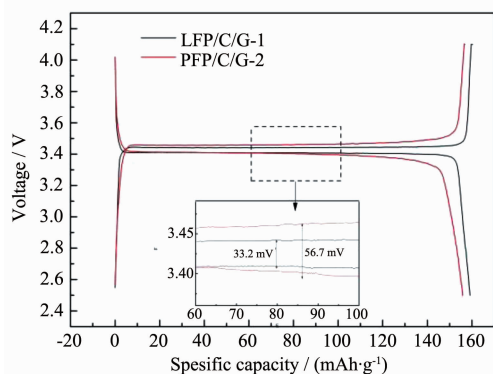


图 4 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 首次充放电(0.1C)比容量图

Fig.4 Initial charge-discharge curves of LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2 at 0.1C rate

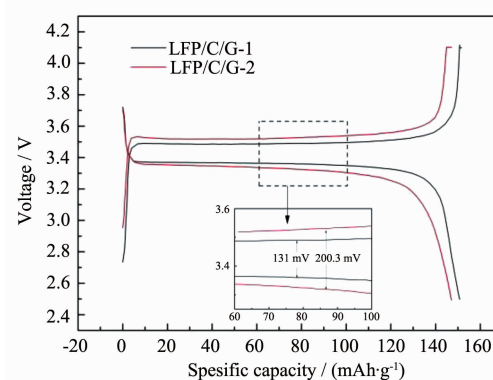


图 5 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 首次充放电(1C)比容量图

Fig.5 Initial charge-discharge curves of LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2 at 1C rate

仅为 131 mV,相比之下,LFP/C/G-2 的差值高达 200.3 mV,所以由此看出,原位法包覆法获得的材料具有更快的离子迁移速率,导致极化程度明显减小。

由图 6 可知,LFP/C/G-1 材料在 1C 倍率下首次放电比容量为 150.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,500 次循环之后,放电

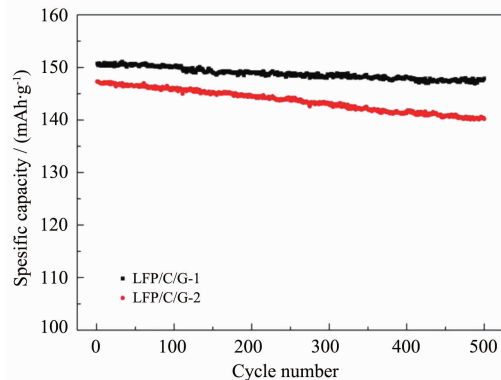


图 6 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 在 1C 倍率下的循环性能对比图

Fig.6 Cycle performance and rate capability of LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2 at 1C rate

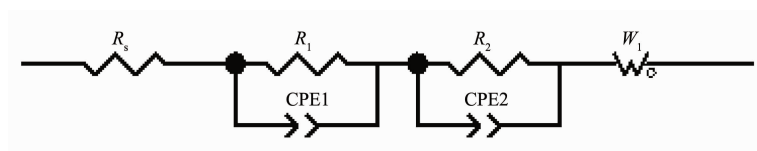


图7 交流阻抗图谱的拟合等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit used for fitting the experimental AC impedance data

比容量为 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 98.3%。而 LFP/C/G-2 材料在 1C 倍率下首次放电比容量为 $147.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 500 次循环之后, 放电比容量为 $140.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 95%。由此可知, 原位法包覆在放电比容量方面要优于非原位包覆法。

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 F^2 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

$$Z' \propto \sigma \omega^{-0.5} \quad (2)$$

图7为用来拟合交流阻抗图谱的等效电路图, 其中 R_s 代表电解液、接线端口等的阻抗, R_1 和 CPE1 代表表面层阻抗和相应的恒相角元, R_2 和 CPE2 代表电荷转移阻抗和相应的恒相角元。在公式1和2中, D 是 Li^+ 的扩散系数, R 是通用气体常

数, T 是温度, A 是正极材料表面积, F 是法拉第常数, C 是 Li^+ 浓度(约 $7.69 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[11-13], σ 与 Z' 、 $\omega^{-0.5}$ 的拟合如图9所示。从图8可以看出, LFP/C/G-1 的电阻为 69.23Ω , 低于 LFP/C/G-2 的电阻 90.35Ω 。根据公式1和2计算, LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 中锂离子扩散系数分别为 $D_1 = 1.503 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_2 = 9.81 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可以看出, 原位法包覆氧化石墨烯所得正极材料具有更小的阻抗和更大的离子迁移速度, 这正是 LFP/C/G-1 的电化学性能优于 LFP/C/G-2 的原因。

3 结论

以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 H_2O_2 、 Li_2CO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 和 GO 为原料, 采用化学包覆氧化石墨烯所得 LFP/C/G-1 材料相比 LFP/C/G-2 材料在电性能方面具有多方面的优势: 在 2.5~4.1 V 充放电时, 0.1C、1C 和 10C 下的首次放电比容量分别为 158.15、150.5 和 $125.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。0.1C 和 1C 充放电平台电压的差值仅为 33.2 和 131 mV。从 SEM 和 TEM 图可以看出, LFP/C/G-1 材料具有更好的均匀性和分散性, 从而提高了电子电导率。而交流阻抗的实验结果表明, 原位法包覆氧化石墨烯所得复合正极材料比非原位法包覆氧化石墨烯所得复合正极材料具有更小的阻抗和更大的离子迁移速度, 这与原位包覆性能优于非原位包覆相符合。

参考文献:

- [1] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. *Solid State Commun.*, **2008**, *146*(9):351-355
- [2] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. *Nat. Mater.*, **2004**, *427*(5):523~257
- [3] DU Yu-Min(杜瑜敏), YE Hong-Qi(叶红齐), HAN Kai(韩凯), et al. *Nonferrous Met. Sci. Eng.* (有色金属科学与工程), **2014**(3):16-20
- [4] ZHOU Hui(周蕙), WANG Jin(王进), XU Juan(许娟), et al. *J. Changzhou Univ.*(常州大学学报), **2013**, *25*(1):76-81
- [5] SUN Chao(孙超), YAN Liu-Ming(严六明), YUE Bao-Hua

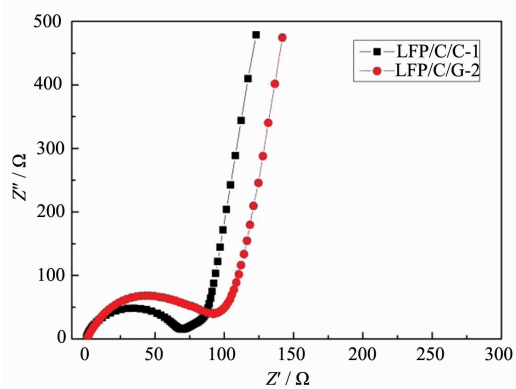
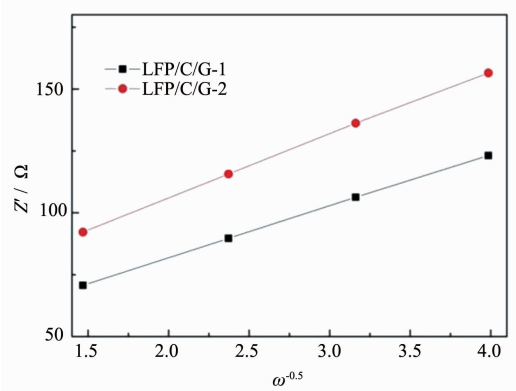


图8 LFP/C/G-1 和 LFP/C/G-2 的交流阻抗图

Fig.8 Nyquist plots of LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2

图9 Z' 和 $\omega^{-0.5}$ 的线性拟合图Fig.9 Linear fitting of Z' and $\omega^{-0.5}$ for LFP/C/G-1 and LFP/C/G-2

- (岳宝华), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2013**, **29**(8):1666-1672
- [6] Zhou X F, Wang F. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(10):3353-3358
- [7] Shi Y, Chou S L, Wang J Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(32):16465-16470
- [8] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**:1339-1339
- [9] Wang J, Han Z D. *Polym. Adv. Technol.*, **2006**, **17**(4):335-340
- [10] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Jun(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(11):2083-2090
- [11] Wang B, Xu B H, Liu T F, et al. *Nanoscale*, **2014**(6):986-995
- [12] Liu H B, Miao C, Meng Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**(130):322-328
- [13] Li J, Zhang L, Zhang L F, et al. *J. Power Sources*, **2014**(249):311-319