

PVDF烧结时间对类石墨烯碳/LiFePO₄正极材料性能影响的研究

郭南平, 鲁轶卓, 钮 准, 冯佳伟, 赵 斌, 卢 迪, 唐伟杰, 冯志军*

南昌航空大学材料与工程学院, 江西 南昌
Email: *fengzhijun@nchu.edu.cn

收稿日期: 2021年5月21日; 录用日期: 2021年6月24日; 发布日期: 2021年7月1日

摘 要

由于石墨烯材料价格昂贵, 本论文旨在通过使用聚偏氟乙烯(PVDF)粉末生产价格低廉的类石墨烯碳材料在某些部件上代替石墨烯材料。本文采用通过溶液浇铸法和固相烧结将PVDF粉末制备出类石墨烯碳材料。本实验使用偏光显微镜观察烧结后的类石墨烯碳的形貌, 使用激光粒度分布仪测试其粒度及分布, 使用X射线衍射(XRD)和红外光谱分析(IR)其成分和结构, 使用电化学工作站测试类石墨烯碳/磷酸铁锂半电池的 electrochemical 性能。结果表明: 烧结时间越长, 产品的粒径数值越小, 电池的充放电可逆性更加优良, 锂离子(Li⁺)脱嵌更容易且形成的固体电解质界面(SEI)膜质量更好。

关键词

类石墨烯碳, 聚偏氟乙烯, 烧结时间, 锂离子电池

Effect of PVDF Sintering Time on Properties of Graphene-Like Carbon/LiFePO₄ Cathode Materials

Nanping Guo, Yizhuo Lu, Zhun Niu, Jiawei Feng, Bin Zhao, Di Lu, Weijie Tang, Zhijun Feng*

School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang Jiangxi
Email: *fengzhijun@nchu.edu.cn

Received: May 21st, 2021; accepted: Jun. 24th, 2021; published: Jul. 1st, 2021

Abstract

Because the price of graphene materials is expensive, this paper aims to produce low-cost gra-

*通讯作者。

文章引用: 郭南平, 鲁轶卓, 钮准, 冯佳伟, 赵斌, 卢迪, 唐伟杰, 冯志军. PVDF 烧结时间对类石墨烯碳/LiFePO₄ 正极材料性能影响的研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(4): 207-213. DOI: 10.12677/hjct.2021.114028

phene-like carbon materials by using polyvinylidene fluoride (PVDF) powder to replace graphene materials in some parts. In this paper, graphene-like carbon materials were prepared from PVDF powder by solution casting and solid phase sintering method. In this experiment, the morphology of graphene-like carbon was observed by polarizing microscope, the particle size and distribution were measured by laser particle size analyzer, the composition and structure were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR), and the electrochemical performance of graphene-like carbon/LiFePO₄ battery was tested by electrochemical workstation. The results showed, with the increasing of sintering time, the smaller the particle size of the product, the better the charge discharge reversibility of the battery, the easier the Li⁺ intercalation and the better the quality of the SEI film.

Keywords

Graphene-Like Carbon, PVDF, Sintering Time, Lithium-Ion Battery

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯作为一种新型的纳米材料, 由于其质量轻、导电性好、韧性高等优势成为材料研究层面的一大突破[1] [2], 特别是在锂离子电极材料的优化改进方面受到了人们的重视[3]。但是市面上的石墨烯价格昂贵, 如若能寻找到更加廉价的石墨烯生产工艺或者替代产品, 从而降低石墨烯产品成本以及相关的技术研究费用, 对于电极材料的发展将有显著的促进作用。相关文献已经报道了[4]聚偏氟乙烯(PVDF)为前驱体可以制备出更加廉价的氟掺杂类石墨烯碳材料, 而 Wang 等[5]更已经将 PVDF 制备出的氟掺杂类石墨烯碳材料应用在锂离子电池的磷酸铁锂正极材料中。但遗憾的是, 上述研究中制备出的类石墨烯碳层数较厚, 并没有表现出像石墨烯一样的薄层结构。

将粉末状 PVDF 制备成薄膜状 PVDF, 有利于将 PVDF 制备成薄层类石墨烯碳。通过对 PVDF 粉末造孔[6]和改性[7]预处理, 可以将其转变为薄片状 PVDF。Liu 等人[8]通过溶液浇铸法将 PVDF 粉末制备成薄片状 PVDF 有机基体。Correia [9]和 Ribeiro [10]等人更进一步, 通过添加氯化钠(NaCl)模板, 将 PVDF 粉体制备成多孔 PVDF 薄片。故本文决定采用 NaCl 作为造孔剂、聚乙二醇(PEG)作为改性剂及 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂将 PVDF 粉末制备成薄膜 PVDF。通过在氩气氛下的高温烧结除去 PVDF 粉末中的部分 H、F, 再通过研磨和减薄的流程获得类石墨烯碳材料, 其制备示意图如图 1 所示。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂及仪器

本实验采用 PVDF 粉末(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、PEG (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、DMF (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、NaCl (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

本实验采用偏光显微镜对材料物相和形貌进行表征, 采用电化学工作站和电池测试系统对材料进行电化学性能测试, 循环伏安法(CV)的扫描速率为 0.1 mV/s, 测试电压范围为 2.5~4.2 V, 电化学阻抗谱(EIS)测试, 频率范围为 10⁻¹~10⁵ Hz。

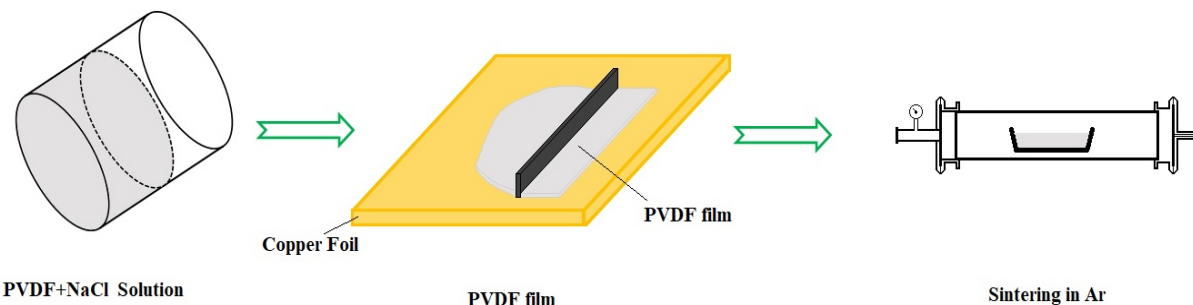


Figure 1. Schematic of graphene-like carbon materials was prepared by solution casting and solid phase sintering method
图 1. 溶液浇铸法和固相烧结法制备类石墨烯碳材料的示意图

2.2. 类石墨烯碳材料电极片的制备

2.2.1. 配置 PVDF 溶液

本实验试剂配比为质量分数 16% PVDF 粉末, 74% DMF, 4% PEG 以及 6% 的 NaCl。故使用电子称量天平称取 8 g PVDF 粉末置于烧杯中, 加入 37 g 的 DMF 置于恒温搅拌仪中搅拌 30 min 后, 加入 2 g 的 PEG 改性剂减小溶剂表面张力, 使得涂覆时便于形成薄膜, 再加入 3 g 造孔剂 NaCl 使得成品形成大量小孔, 手动搅拌 5 min 后, 将烧杯密封于室温环境下(防止 DMF 挥发)搅拌约 5 h, 使得 PVDF 粉末充分分散于 PEG, 以及 NaCl 颗粒在溶液中分布均匀。

2.2.2. 制备类石墨烯碳材料粉末

用滴管取约 2 g 在铜箔光面上均匀滴成约 5 cm 直线后用刮刀均匀涂抹至薄膜后放入 60℃ 的干燥烘箱中烘干 10 min 至形成干燥薄膜后揭下, 重复此法制备薄膜约 6~8 张, 对每张薄膜事先称重后进行多次水洗(洗去 NaCl 颗粒, 使薄膜形成小孔)后称重直至重量不再发生变化, 随后将薄膜进行放入 60℃ 的真空干燥箱干燥 6 h 直至薄膜表面无水分。

将干燥后的薄膜分成两组分别折叠或剪碎置于方形坩埚中, 再分别放置于管式炉内, 在氩气的气氛下使用 140℃ 烧结 2 h, 然后以 5℃/min 的升温速率将管式炉升至 600℃ 分别烧结 2 h 和 6 h, 烧结产物分别称为 600-2 和 600-6。取出烧结后的产物, 加入适量无水乙醇用研钵研磨约 2 h 成浆料后, 用药勺将产物刮取入烧杯中加入约 20 ml 无水乙醇使用超声波清洗机进行密封超声减薄 8 h, 每 30 min 进行人工换水防止温度过高使无水乙醇蒸发, 减薄完后再放置于 60℃ 的真空干燥箱直至完全干燥, 干燥完毕后, 刮下粉末再次进行研磨约 1 h 后得到类石墨烯碳粉末。

2.2.3. 电池的制备

将类石墨烯碳粉末置于研钵中, 加入事先研磨后的磷酸铁锂粉末继续研磨, 加入导电炭黑直至无明显粗颗粒, 和粘结剂共同研磨成浆料后再期间适量加入少许 N-甲基吡咯烷酮(NMP)以保持研磨物为粘稠的浆料状, 研磨完毕后, 使用药匙涂抹至铝箔光面上, 再拿刮刀涂敷均匀后干燥, 干燥完毕后冲片得到扣式类石墨烯碳/磷酸铁锂材料电极片。采用扣式类石墨烯碳/磷酸铁锂材料电极片为工作极片, 金属锂片作为对电极, 聚丙烯为隔膜, 在氩气气氛下的手套箱中组装成 CR2032 型号的扣式半电池。

3. 结果与讨论

3.1. 形貌表征

图 2 是实验制备出的类石墨烯碳样品的形貌。从图 2(A)和图 2(C)中可以看出烧结、减薄并研磨后制备出的类石墨烯碳颗粒存在很明显的团聚。因此, 在今后的使用中需要使用分散剂来分散类石墨烯

碳粉末。从图 2(B)和(D)分散较开的样品可以看出, 600-6 样品明显比 600-2 样品颗粒更细, 但这些颗粒更容易积聚(图 2(B)中黄圈所示)。这是由于随着烧结时间的延长, PVDF 中有更多的 H、F 脱离出来, 使得碳化时的缺陷增多, 研磨时更容易形成小颗粒。并且, 颗粒越小, 比表面能越大, 越容易发生积聚现象。

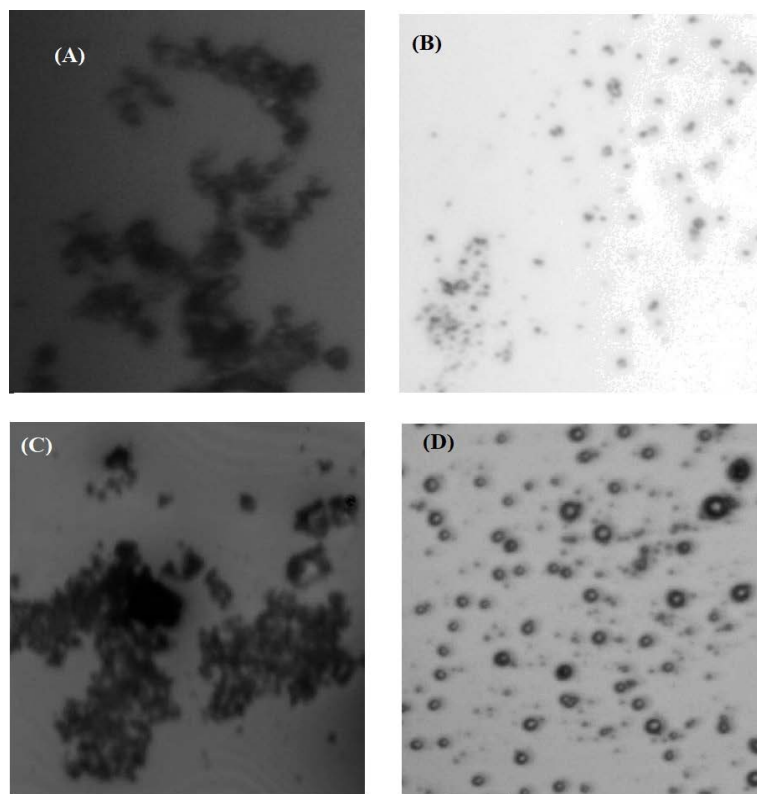


Figure 2. Morphology images of graphene-like carbon materials: images of sample 600-6 (A) at 100 \times and (B) at 400 \times ; images of sample 600-2 (C) at 100 \times and (D) at 400 \times

图 2. 类石墨烯碳颗粒的形貌: (A)和(B)分别是 600-6 样品在 100 倍和 400 倍下的图像; (C)和(D)分别是 600-2 在 100 倍和 400 倍下的图像

3.2. 粒度分析

图 3 是烧结 6 小时和 2 小时后类石墨烯碳的粒度大小及分布。600-6 样品粒径分布的峰值在 3.727 μm , 平均粒径为 7.762 μm , 比表面积为 916.6 m^2/kg 。600-2 样品粒径分布的峰值在 41.59 μm , 平均粒径为 39.32 μm , 比表面积为 212.1 m^2/kg 。从图 3 中可以明显的看出 600-6 样品的粒径小于 600-2 样品的粒径, 比表面积也远高于 600-2 样品。但是, 600-6 样品的粒径分布峰没有 600-2 尖锐, 这是由于 600-6 的颗粒更细, 更容易发生团聚导致的, 这与图 2 的现象一致。

3.3. X 射线衍射和红外光谱分析

图 4(A)是 600-2 类石墨烯碳的 X 射线衍射图谱(XRD)。从 XRD 图中可以看出, 600-2 样品的主要成分是碳, 并且衍射峰较宽, 属于非晶态的碳。图 4(B)是 PVDF (上)以及 600-2 (下)的红外光谱图(IR)。从 IR 图谱可以明显的看出, 在 PVDF 烧结后, 位于 975 cm^{-1} 和 862 cm^{-1} 处的 C-H 键和 1406 cm^{-1} 附近 C-C 单键大幅减少, 而 1068 cm^{-1} 处的 C=C 双键明显增加, 并且出现 1578 cm^{-1} 处的 C 的六元环。另外, 位

于 1212 cm^{-1} 附近的 C-F 键并未发生明显变化。所以说明了 PVDF 在烧结时, C-H 键断裂并促使 C-C 单键向 C=C 双键的转变, 而后形成 C 的六元环即类石墨结构的碳, 大部分残余 F 就形成掺杂。

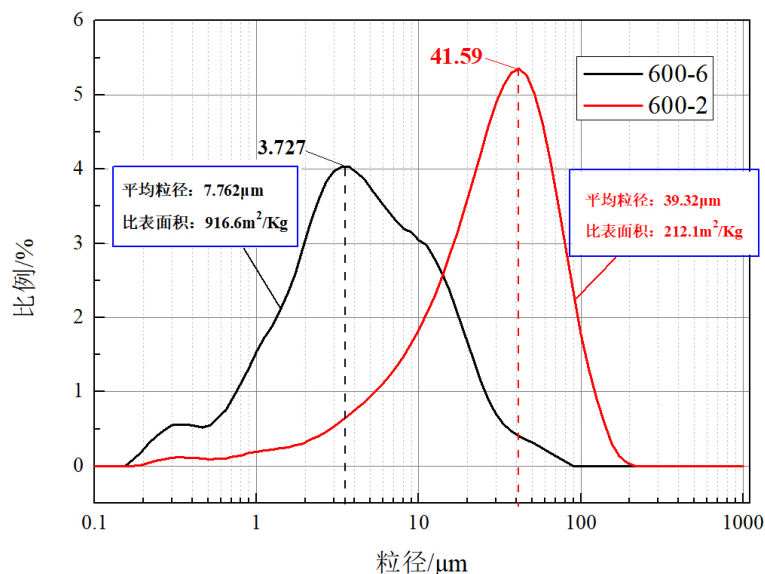


Figure 3. Particle size analysis of graphene-like carbon powder

图 3. 类石墨烯碳粉末的粒度分析

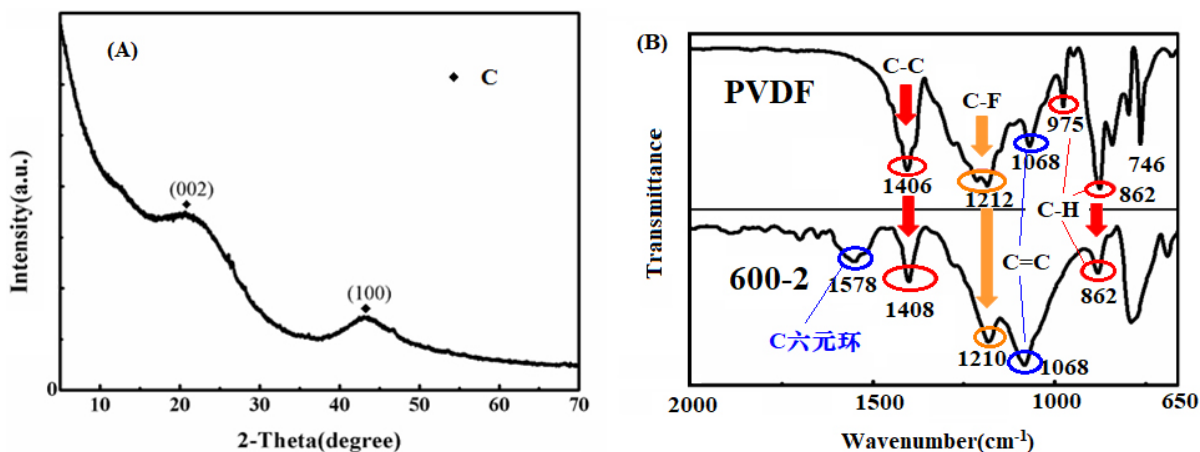


Figure 4. XRD of sample 600-2 (A) and Infrared spectral of sample PVDF and 600-2 (B)

图 4. 600-2 的 XRD 图谱(A)和 PVDF 以及 600-2 的红外光谱图(B)

3.4. 电化学性能测试

3.4.1. 循环伏安曲线

图 5 是 600-6 和 600-2 类石墨烯碳/磷酸铁锂电池的循环伏安(CV)曲线。600-6 电池的氧化峰和还原峰分别位于 3.318 V 和 3.558 V, 其差值为 0.239 V。600-2 电池的氧化峰和还原峰分别位于 3.336 V 和 3.554 V, 其差值为 0.217 V。氧化峰和还原峰分别对应于 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (即嵌锂过程)和 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (即脱锂过程)。从图 5 中可以看出, 与 600-2 电池相比 600-6 电池的峰形更加对称, 电流密度更高, 表明了 600-6 电池具有更高的电化学反应活性, 更低的欧姆阻抗, 在 Li^+ 脱嵌过程中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应更容易进行。但同时也看出, 600-6 电池不如 600-2 电池的峰尖锐且峰间距更窄, 这也反映了其极化作用相对

较强。

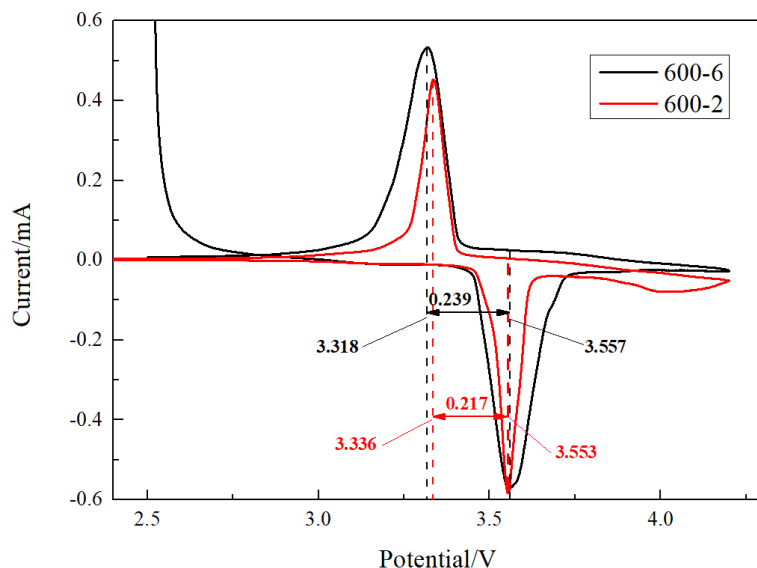


Figure 5. Cyclic voltammetry curve of sample 600-6 and 600-2

图 5. 样品 600-6 和 600-2 的循环伏安曲线

3.4.2. 交流阻抗分析

图 6 是 600-6 和 600-2 类石墨烯碳/磷酸铁锂电池的交流阻抗(EIS)图谱, 右插图 of EIS 图谱在高频区的放大图片, 而左插图 of 交流阻抗谱进行建模拟合简化等效电路图。在等效电路中, R_s 表示系统的欧姆电阻, R_{ct} 是电荷转移电阻, R_f 是 SEI 薄膜电阻, W 表示 Li^+ 扩散相关的 Warburg 电阻。根据等效电路图拟合得到各自的电阻值见表 1 所示。结合 EIS 图谱在高频和低频的图谱及表 1 的电阻值, 可以明显地看出 600-6 电池的 R_{ct} 、 R_f 和 W 电阻值均小于 600-2 电池, 这说明 600-6 电池中电子电导率较高, 形成的 SEI 膜的质量较好, 且 Li^+ 脱嵌过程中的扩散速率较大。

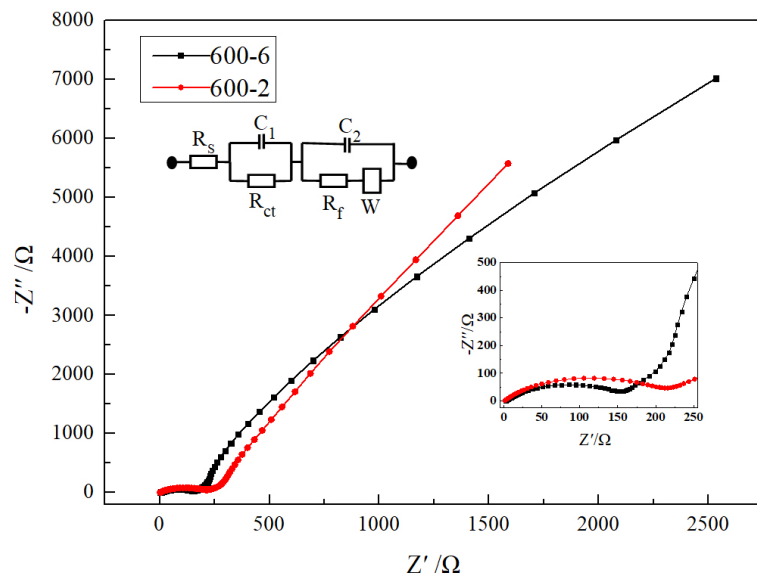


Figure 6. EIS of sample 600-6 and 600-2

图 6. 样品 600-6 和 600-2 的 EIS 图

Table 1. System resulting data of standard experiment**表 1.** 阻抗分析结果

| Samples | $R_s (\Omega)$ | $R_{ct} (\Omega)$ | $R_f (\Omega)$ | $W (\Omega s^{-1/2})$ |
|---------|----------------|-------------------|----------------|-----------------------|
| 600-6 | 2.67 | 165.7 | 146.36 | 172.8 |
| 600-2 | 1.638 | 215.3 | 187.73 | 104.1 |

4. 结论

本文以 PVDF 粉末为原料, 通过溶液浇铸法 + 固相烧结将制备出成本便宜的类石墨烯碳材料。通过研究其固相烧结时间, 可知适量延长烧结温度, 制备出的颗粒粒度更细。将其制备成类石墨烯碳/磷酸铁锂电极后, Li^+ 脱嵌更容易且形成的 SEI 膜质量更好。

参考文献

- [1] 胡忠良, 李雪锋, 刘伟健, 梁耀华, 冷琪. 石墨烯材料的结构、性质及表征解析[J]. 湖南工业大学学报, 2016, 30(3): 58-62.
- [2] 曹宇臣, 郭鸣明. 石墨烯材料及其应用[J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1149-1157.
- [3] Wang, X., Feng, Z., Huang, J., Deng, W., Li, X., Zhang, H. and Wen, Z. (2018) Graphene-Decorated Carbon-Coated $LiFePO_4$ Nanospheres as a High Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Carbon*, **127**, 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.101>
- [4] Ju, Z., Zhang, S., Xing, Z., Zhuang, Q., Qiang, Y. and Qian, Y. (2016) Directly Synthesis Few-Layer F-Doped Graphene Foam and Its Lithium/Potassium Storage Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 20682-20690. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04763>
- [5] Wang, X., Feng, Z., Hou, X., Liu, L., He, M., He, X., Huang, J. and Wen, Z. (2020) Fluorine Doped Carbon Coating of $LiFePO_4$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **379**, Article ID: 122371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122371>
- [6] 张宇, 袁世丹, 李成海, 李星逸. 氯化钠作为造孔剂制备含氯多孔羟基磷灰石实验研究[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2014, 32(6): 920-922+933
- [7] 郭繁锦, 姚杰, 陈广, 李震, 王志伟, 王巧英. 不同溶剂制备的 PVDF 微滤膜使用后膜性能的变化[J]. 净水技术, 2019, 38(12): 86-92
- [8] Liu, S., Wang, J., Wang J., Shen, B., Zhai J., Guo, C. and Zhou, J. (2017) Core-Shell Structured $BaTiO_3@SiO_2$ Nanofibers for Poly (Vinylidene Fluoride) Nanocomposites with High Discharged Energy. *Materials Letters*, **189**, 176-179. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.008>
- [9] Correia, D.M., Ribeiro, C., Sencadas, V., Vikingsson, L., Gasch, M.O., Gomez Ribellesdes, J.L., Botelho, G. and Lanceros-Mendez, S. (2016) Strategies for the Development of Three Dimensional Scaffolds from Piezoelectric Poly (Vinylidene Fluoride). *Materials & Design*, **92**, 674-681. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.043>
- [10] Ribeiro, C., Costa, C.M., Correia, D.M., Nunes-Pereira, J., Oliveira, J., Martins, P., GonçAlves, R., Cardoso, V.F. and Lanceros-Mendez, S. (2018) Electroactive Poly (Vsnylidene Fluoride)-Based Structures for Advanced Applications. *Nature Protocols*, **13**, 681-704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>