

磷酸铁锂正极墨水配制及其电化学性能研究

李 杨, 李 进, 席 文, 张佃平

(宁夏大学 宁夏光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 磷酸铁锂 (LiFePO₄, LFP) 作为锂离子电池正极材料因其放电容量大、价格低廉和对环境无污染受到广泛关注。本研究旨在制备出适用于微电子打印机的性能优良的磷酸铁锂及相应复合材料正极墨水。通过配制不同浓度的磷酸铁锂墨水并制备成电极, 研究最优浓度墨水制备成电极的电化学性能。研究表明, 倍率为 0.1 C 时, 打印浓度为 10% 的磷酸铁锂电极放电比容量高达 142 mAh g⁻¹, 基于磷酸铁锂具有较差的导电性, 选择加入少量还原氧化石墨烯提高其导电性。还原氧化石墨烯质量分数为 0.6% 时, 磷酸铁锂和还原氧化石墨烯复合材料放电比容量达 152.1 mAh g⁻¹, 库伦循环效率为 99.2%, 说明引入还原氧化石墨烯有利于提高材料整体性能。

关键词: 磷酸铁锂; 氧化石墨烯; 墨水配制; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3070-07

近年来, 随着世界人口逐渐增加、工业快速发展和化石能源的过度消耗造成了严重的环境污染。开发使用绿色清洁能源已迫在眉睫, 而锂离子电池因其优异的充放电性、优良的循环性、质量轻、无污染等优点被广泛应用于日常生活中各个领域^[1-5]。目前, 在新能源汽车飞速发展的带动下, 我国锂离子电池正极材料市场呈爆发式增长。在各种正极材料中磷酸铁锂 (LFP) 材料表现出更加廉价、环保、安全的性能^[6-9]。然而, 磷酸铁锂材料存在电导率低、高温性能差、锂离子扩散速率低等缺点, 国内外研究者通过碳元素或金属元素包覆、离子掺杂、结构纳米化等方法来对其进行改性^[10-13]。这些方法从一定程度上提升了磷酸铁锂的容量和电化学性能, 但仍存在工艺复杂、操作效率低、制备成本高等缺陷, 限制了磷酸铁锂的发展。

目前电极制备方法^[14-16]有: 射频磁控溅射法、脉冲激光沉积法、金属有机化学气相沉积法、静电喷雾沉积法及溶胶凝胶涂膜法等。虽然传统电极制备技术已经较为成熟, 但依然存在对设备要求高、操作复杂、制作速度慢、电极形状和尺度较难精确控制等缺点^[17-21]。微电子打印机作为一种基于 3D 打印技术的新型设备, 在制备电极方面具有操作便捷、成型速度快、材料损耗小等优点。然而, 在使用微电子打印机制备电极时, 电极墨水的配制在一定程度上影响最终电极的电化学性能^[22-25]。Huang^[26]等人使用微电子打印机在柔性 PLA 薄膜上打印了具有紫外光响应的半

导体活性层墨水, 制备柔性有机场效应晶体管 (OFET) 紫外传感器, 结果发现其具备良好的紫外光响应性能, 并且可长期稳定的工作, 在进行弯折时依然不影响其性能。Zhang 等^[27]人开发了一款无任何添加剂的 MXene 墨水, 并通过挤出式和喷墨打印这 2 种印刷方式成功制备了微型超级电容器, 与传统的制造方式相比较, 喷墨打印和挤出印刷等类印刷工艺均可实现数字化增材制造, 能够极大提高材料利用率, 并且非常适用于快速生产, 结果表明, 全 MXene 印刷的微超级电容器的体积电容和能量密度比传统制备方法有较好的提升。王一博^[28]等利用直接挤出 3D 打印技术制备柔性锂离子电池电极, 以高浓度聚偏氟乙烯 (PVDF) 和碳纳米管混合制成可打印墨水向其中加入 LFP 或钛酸锂 (LTO) 活性材料制成正负极, 制备出的电极具有较好的柔性, 电极的电化学性能也较好。黄俊杰^[29]等用挤压式 3D 打印机制备了锰酸锂电极, 将锰酸锂粉末、乙炔黑、分散剂、乙醇胺、粘结剂羧甲基纤维素 (CMC)、去离子水按质量比 300:15:3:1:1.5:1500 混合配成墨水。结果发现该电极能保持很好的稳定性, 充放电 54 次后容量可保持原来的 97.4% 左右。通过上述研究结果发现, 打印电极最关键在于墨水的配制工艺及添加成分, 这些参数将会决定电极的最终性能。基于此, 研究打印电极墨水的配制尤为关键。另外, 微电子打印机在锂离子电池方面的研究较少, 将其应用于电极的制备研究也相当重要。

收稿日期: 2021-11-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51962030)

作者简介: 李 杨, 男, 1996 年生, 硕士, 宁夏大学宁夏光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021, E-mail: 15809420996@163.com

本研究从磷酸铁锂正极材料出发, 配制了不同浓度的墨水, 研究磷酸铁锂打印电极水系墨水的制备工艺。另外, 研究不同比例还原氧化石墨烯 (rGO) 对磷酸铁锂导电性能的影响机理及规律, 为提升磷酸铁锂的导电性及电化学性能提供一种新的工艺和思路。

1 实验

1.1 实验材料

磷酸铁锂粉末, 粒度 $1.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$, 振实密度 $\geq 0.6 \text{ g/cm}^3$, 天津贝特瑞新材料集团股份有限公司; 氧化石墨烯 (GO) 粉末, 层数 < 3 层, 直径 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$, 中科时代纳米中国科学院成都有机化学有限公司; 粘结剂羧甲基纤维素, 广州松柏化工有限公司; 导电炭黑; 无水乙醇; 去离子水; 涂炭铝箔 ($15 \mu\text{m}$)。

1.2 磷酸铁锂正极墨水配制及电极制备

取适量无水乙醇与商业磷酸铁锂混合, 置于球磨罐中以质量比 15:1 的球料比例在转速为 260 r/min 下球磨 10 h 使颗粒细化。将材料放入 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱烘干 6 h, 烘干后取出置于研钵中研磨, 过 $37 \mu\text{m}$ (400 目) 筛得到所需的细小颗粒。接着, 称取 CMC 0.1 g 加入 5 mL 去离子水, 磁力搅拌 1 h 使其变为透明澄清状凝胶, 静止一段时间待其中气泡消失。称取细化后 LFP 粉末 0.8 g 和导电炭黑 0.1 g 混合均匀, 加入适量水和乙醇进行磁力搅拌 15 min, 超声分散 20 min, 将得到溶液加入到上述水溶性载体中, 继续磁力搅拌 3 h。将搅好的墨水装入离心管 3000 r/min 离心 10 min, 除去较大团聚颗粒, 得到正极墨水, 装入瓶中待用。

为了获得适宜微电子打印机打印电极的墨水浓度, 分别配制浓度为 8%、9%、10%、11%、12% 5 种不同磷酸铁锂的微电子打印机墨水, 并在相同打印参数下进行刮涂制备电极, 5 种不同浓度墨水参数如表 1 所示。

首先, 将制备好的墨水灌入墨筒中, 装上微电子打印机刮涂组件, 并将其放置到打印架上。准备刮涂基底, 裁剪涂炭铝箔尺寸为 $60 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$ 长方形, 取一块标准的 PET 基底, 在其表面喷洒少量去离子水, 将裁剪好的涂炭铝箔轻轻贴到 PET 基底上用手铺平, 排出下方空气使其更平整, 四周用透明胶带固定。将

表 1 不同浓度墨水配制参数

Ink density/%	Active material/g	Water/mL	Ethyl alcohol/mL
8	1	6.9	1.6
9	1	7.7	1.8
10	1	8.5	2.0
11	1	9.3	2.2
12	1	10.1	2.4

组装好的基底放到打印平台上。选定刮刀涂布模式设定刮涂区域, 调节气压为 200 kPa, 刮刀宽度为 40 mm, 刮刀高度为 $300 \mu\text{m}$, 刀头移动速度为 2 mm/s, 用配制好的 5 组不同浓度的墨水进行刮涂, 将打印效果进行对比。

1.3 磷酸铁锂/还原氧化石墨烯复合材料的制备及电极制备

图 1 所示为 LFP/rGO 复合材料制备流程图。称取一定量细化后的 LFP 颗粒, 再称取其质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 的氧化石墨烯粉末分别分散于适量无水乙醇, 超声分散 30 min, 磁力搅拌 2 h, 将分散好的氧化石墨烯倒入 LFP 分散液, 继续搅拌 3 h, 低温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥至溶剂完全挥发, 将所得材料放入坩埚管式炉于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 在氩氢气氛中煅烧 4 h, 从而还原氧化石墨烯。煅烧完成后将所得材料放入研钵中研磨成粉末, 得到含有不同还原氧化石墨烯质量比的 LFP/rGO 复合材料。

将上述复合材料、导电炭黑、粘结剂按质量比 8:1:1 称取, 按浓度 10% 配制打印墨水, 溶剂为水和乙醇 (体积比 2:1)。先将粘结剂 CMC 分散在水中, 磁力搅拌至透明凝胶, 再将活性材料与导电炭黑混合溶于水和乙醇的混合溶剂中, 超声分散 20 min, 磁力搅拌 2 h。将活性材料混合溶液倒入 CMC 凝胶中继续搅拌 4 h, 得到均匀、分散性良好的墨水。接着将墨水灌入墨筒中进行打印 (打印参数和制备磷酸铁锂正极墨水一致)。含有不同还原氧化石墨烯质量分数 (0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%) 的 LFP/rGO 墨水分别对应组号 LFP/rGO-G1、LFP/rGO-G2、LFP/rGO-G3、LFP/rGO-G4、LFP/rGO-G5。

2 结果与讨论

2.1 打印结果与分析

图 2 为微电子打印机刮涂时的模拟模型内部照片, 从图中可以清晰看到, 墨水在匀速的压力下从墨

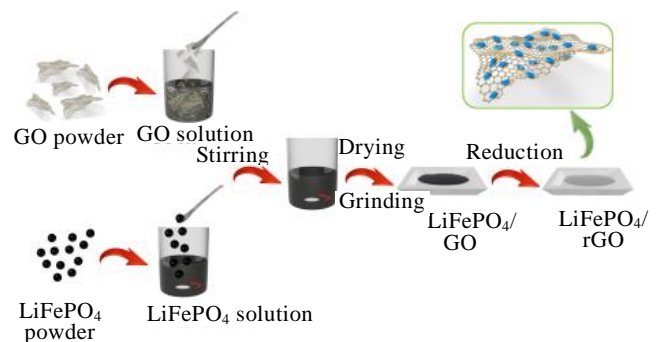


图 1 LFP/rGO 复合材料制备流程图

Fig.1 Preparation process of LFP/rGO composite

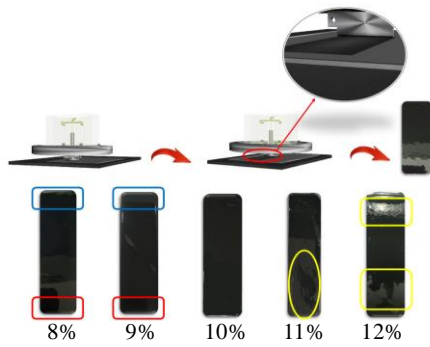


图 2 刮涂组件工作模拟图及不同浓度 LFP 墨水刮涂效果图
Fig.2 Working simulation diagram of squeegee components and squeegee effect diagram of different concentrations of LFP inks

筒流经刮涂刀口，并均匀将墨水打印在基底上，基底相对刮刀向相反方向运动，导致墨水在基底上形成长条形刮涂区域。浓度为 8% 和 9% 的墨水打印出来会在刮涂区域前端（图中红色部分）和后端（图中蓝色

部分）出现大量墨水的堆积，分析可能是由于墨水固含量较低导致墨水较稀，流动性较强。浓度为 11% 和 12% 的墨水，可以明显看到刮涂区域存在颗粒和不均匀条纹（如黄色部分所示），这是由于墨水固含量较高造成大量没有分散好的活性材料颗粒团聚，使刀口处出墨不均匀。与其它不同浓度的墨水相比，浓度为 10% 的墨水各方面表现较好，成膜最为均匀。因此后面刮涂均使用浓度为 10% 的墨水来制备电极。

2.2 材料形貌表征

图 3a 和图 3b 为 LFP 颗粒及局部放大的 SEM 形貌。从图可以看出，LFP 样品由圆片状颗粒组成，颗粒表面较为光滑，分布比较均匀，且没有出现较大面积的团聚。图 3c 显示了 LFP 颗粒粒径分布。从图中可以明显看到，LFP 颗粒尺寸基本保持在 0.5~1 μm 之间，其中平均颗粒尺寸 0.72 μm，最大粒子尺寸 1.05 μm，最小粒子尺寸 0.42 μm。通过上述结果可以确定大部分颗粒尺寸在 0.8 μm 左右。

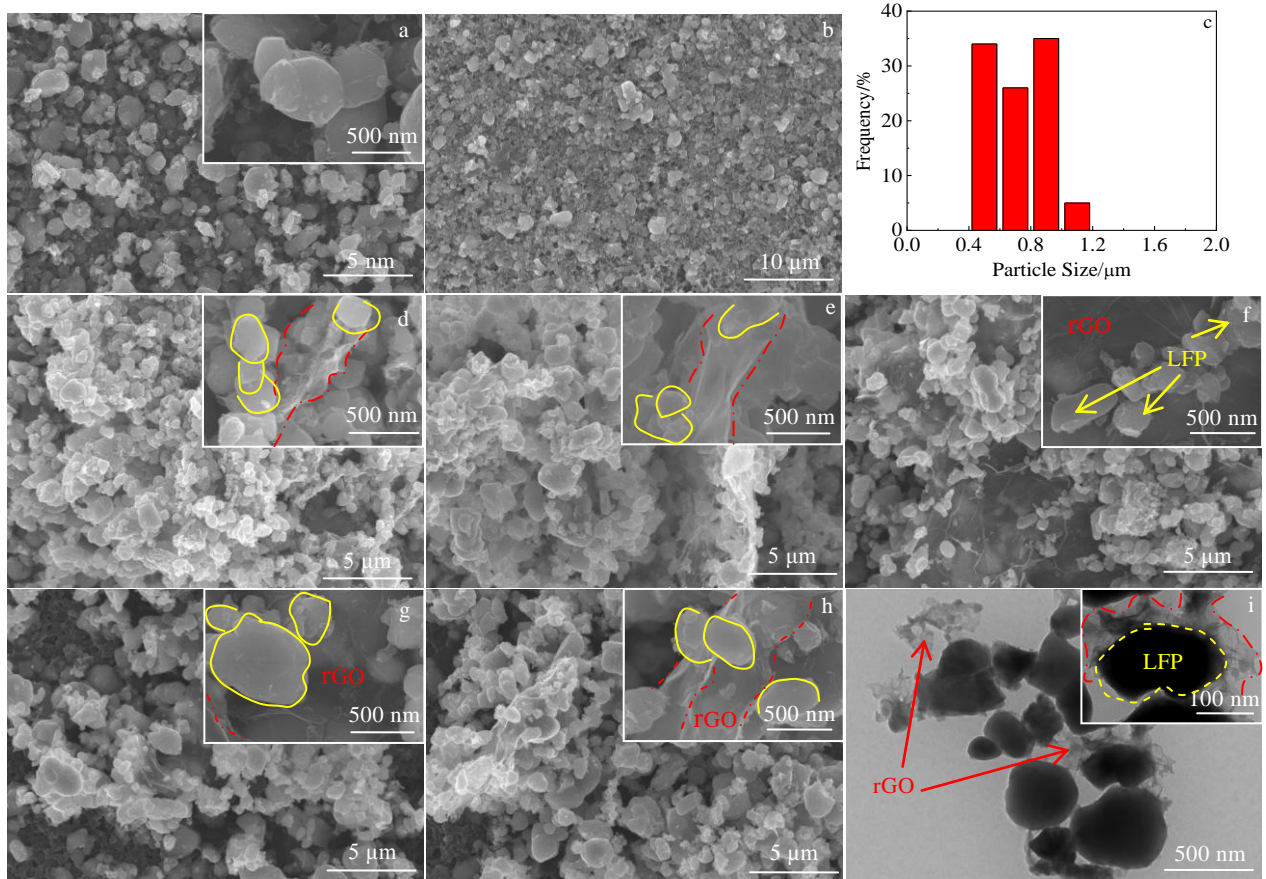


图 3 LFP 和 LFP/rGO 颗粒的微观形貌及分布

Fig.3 LFP and LFP/rGO particle morphologies and distribution: SEM morphologies of LFP (a, b); particle size distribution of LiFePO₄ (c); SEM morphologies of LFP/rGO-G1 (d), LFP/rGO-G2 (e), LFP/rGO-G3 (f), LFP/rGO-G4 (g), and LFP/rGO-G5 (h); TEM image of LFP/rGO-G3 (i)

图 3d~图 3h 为 LFP/rGO-G1、LFP/rGO-G2、LFP/rGO-G3、LFP/rGO-G4 和 LFP/rGO-G5 的 SEM 形貌。图 3d, 3e 分别是 LFP/rGO-G1、LFP/rGO-G2 在不同放大倍数下的 SEM 形貌。由于 LFP/rGO-G1 和 LFP/rGO-G2 中 rGO 添加量较少, 在图 3d 和图 3e 右上方插图中明显发现只有少部分 LFP 与 rGO 结合, 导致电化学性能不理想。图 3g, 图 3h 分别是 LFP/rGO-G4 和 LFP/rGO-G5 的 SEM 形貌。从图中可看到 LFP/rGO-G4 和 LFP/rGO-G5 中均匀分散着褶皱状 rGO, 说明 rGO 混合成功。由于 GO 需要在高温下还原, 导致发生严重的团聚现象, 致使 rGO 与 LFP 集合较差影响复合材料整体的电化学性能。图 3f 为 LFP/rGO-G3 的 SEM 形貌, 从图中发现 rGO 连接成片, LFP 颗粒和 rGO 结合紧密, 且 LFP 颗粒均匀分布在 rGO 表面, 有利于离子扩散与电子传导。

图 3i 为 LFP/rGO-G3 的透射电镜照片, 黄色部分为 LFP 颗粒, 红色箭头所指为 rGO 片, 可以很明显地看到 rGO 层上面均匀分布着 LFP 颗粒, rGO 与 LFP 颗粒紧密接触, 提高了材料的导电性。图 3i 中 LFP 颗粒表面被 rGO 完全包裹, 这有效抑制了 LFP 的团聚。总的来说, rGO 的加入会提升 LFP 颗粒的分散性能, 而且分散性能会随加入量的增大出现先增大后减小的趋势。当 LFP/rGO 复合材料中 rGO 的质量分数为 0.6% 时, 对 LFP 电极的电化学性能提升更有利。

图 4a 为 5 组 LFP/rGO 复合材料和 LFP 的 XRD 图谱。可以明显看到加入不同质量分数的 rGO, LFP 颗粒的衍射峰峰位及峰形并未发生变化, 各峰的峰位也完全吻合, 说明制备材料过程中没有引入其它杂质, 以及加入 rGO 不影响 LFP 的晶相。另外, 从图中可以观察到, 随着加入 rGO 量增加, 在 $2\theta=20^\circ$ 时, rGO 特征峰强度增加, 说明 rGO 成功加入到 LFP 中, 形成 LFP/rGO 复合材料。

图 4b 为 LFP 和 LFP/rGO-G3 的傅里叶红外光谱。从图中观察到, 位于 $400\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处的 -PO 基团特征吸收峰峰形和峰位未发生变化, 但峰强增加, 说明 rGO 带有 -PO 基团, 导致峰强增加。位于 1592 和 2974 cm^{-1} 处各出现 1 个特征峰, 归因于 rGO 上 C=O 的伸缩振动和 C-OH 的弯曲振动吸收峰。与此同时, 位于 3413 cm^{-1} 处出现 1 个宽而矮的峰, 可归因于 -OH 的伸缩振动, 说明 rGO 成功加入在 LFP 中。然而, 在 LFP 红外光谱图中没有出现上述特征峰, 说明 rGO 成功与 LFP 复合, 这与 SEM 和 XRD 所得结果一致。

图 4c 为 LFP 和 LFP/rGO-G3 的拉曼光谱。在加入 rGO 后, 位于 $386、587、1042\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰峰位未发生变化, 说明加入 rGO 不会对特征峰产生影响。另外, D 峰和 G 峰强度增加, 以及 LFP/rGO-G3 的 I_D/I_G 值 (1.01) 比纯 LFP 高, 说明 rGO 的成功加入和 rGO

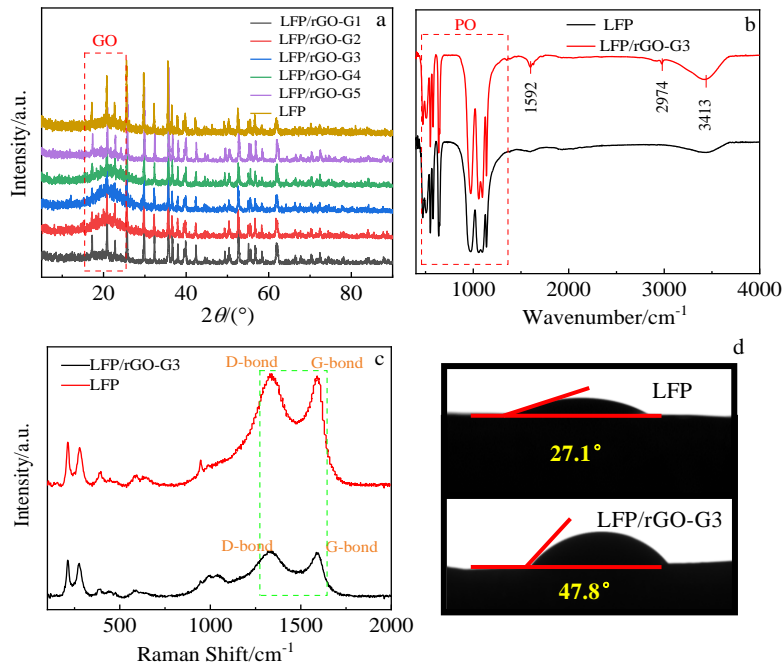


图 4 LFP 和 LFP/rGO-G3 材料的 XRD 图谱, 红外光谱图, 拉曼光谱和接触角测试

Fig.4 XRD patterns (a), infrared spectra (b), Raman spectra (c) and contact angle test (d) of LFP and LFP/rGO-G3 materials

被成功还原。除了出现上述特征峰外，没有出现其它特征峰，说明加入 rGO 不会引入其它杂质，这与 SEM 和 XRD 的观察结果一致。

图 4d 为 LFP 和 LFP/rGO-G3 的接触角测试图。从图中明显看到，LFP/rGO-G3 润湿角(47.8°)比纯 LFP(27.1°)高 20.7%，这可能是由于 rGO 在还原过程中引入其它基团导致润湿角增加。此外，LFP/rGO-G3 接触角仍在锐角范围内，可以与集流体良好接触，以此保证电极的电化学性能稳定。

2.3 材料电化学性能表征

图 5a 展示了 5 种不同质量分数的 LFP/rGO 复合材料在倍率为 0.1 C、电压范围 2.5 ~ 4.2 V 下的首次充放电曲线。从图中看出 LFP/rGO-G3 的首次放电比容量为 152.1 mAh g⁻¹，首次充电比容量为 158.6 mAh g⁻¹，充放电比容量都要远高于其它的复合材料，其中放电比容量为理论比容量的 89.4%，充放电平台最窄，而纯 LFP 在 0.1 C 倍率下的放电比容量仅仅只有 142 mAh g⁻¹，说明 LFP/rGO-G3 具有优异的首次充放电性能。

图 5b 为 LFP/rGO-G3 在 0.1、0.2、1、5 C 4 种倍率下的首次充放电曲线。随着倍率从 0.1 C 增加到 5 C，LFP/rGO-G3 的首次充放电比容量逐渐减小。与纯 LFP 相比，LFP/rGO-G3 的充放电曲线间的电压差有所减小，且 LFP/rGO-G3 放电平台更平坦，说明充放电过

程中极化程度较小。

图 5c 展示了 5 种不同质量分数的 LFP/rGO 复合材料和纯 LFP 的电化学阻抗谱 (EIS) 图。在频率为 0.01 Hz~100 kHz，幅度为 5 mV 的情况下对电池进行扫描，高频区的半圆代表电极界面的电荷转移电阻 (R_{ct})，低频区直线代表离子扩散情况。与其它 LFP/rGO 复合材料相比，LFP/rGO-G3 的 R_{ct} (121 Ω) 最小，表明 LFP/rGO-G3 的电荷传输阻力较小，有利于离子的传输。LFP/rGO-G3 直线斜率大于 45° 表明离子扩散阻抗较小，说明离子在材料中扩散速率较快，有利于提高材料倍率性能。

图 5d 为 5 种不同质量分数的 LFP/rGO 复合材料和纯 LFP 在扫速为 0.1 mV/s、电压范围 2.5 ~ 4.2 V 下的循环伏安曲线。由图可明显看到加入氧化石墨烯后，LFP/rGO 复合材料的氧化峰和还原峰强度明显降低，LFP/rGO-G3、LFP/rGO-G4 峰强度较小，说明电池充电放电后该材料的极化影响程度最小。

图 5e 为 5 种不同质量分数的 LFP/rGO 复合材料和纯 LFP 在 0.1 C 倍率下 100 次循环的放电比容量图。可以看出，5 种不同质量分数的 LFP/rGO 复合材料都具有较好的循环性能，循环初始时放电比容量起伏较大，在循环 20 次后，放电比容量基本稳定。与其它质量分数的 LFP/rGO 复合材料相比，LFP/rGO-G3 在稳定后放电比容量最大达到 156 mAh g⁻¹ 左右，循环性能较好。

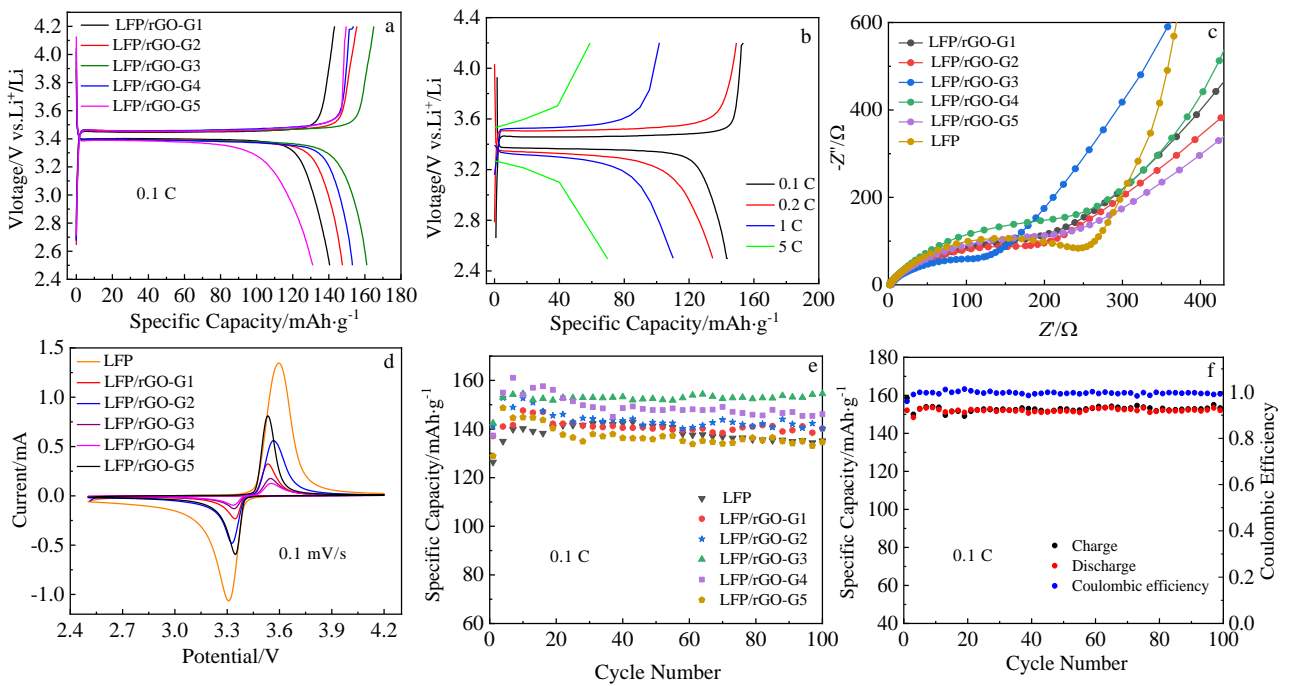


图 5 LFP/rGO 材料首次充放电曲线，电化学阻抗谱，循环伏安曲线，100 次放电比容量曲线及 100 次循环库伦效率

Fig.5 First charge-discharge curves (a, b), EIS impedance spectra (c), CV spectra (d), 100-cycle discharge specific capacity curves (e) and 100-cycle coulombic efficiency (f) of LFP/rGO material

图 5f 为 LFP/rGO-G3 在倍率 0.1 C 下 100 次时的库伦效率循环图。可以看出 LFP/rGO-G3 有良好的库伦效率, 在首次充放电时库伦效率高达 96%。在 100 次循环后, LFP/rGO-G3 放电比容量和库伦效率并没有衰减, 反而有所提升。在 100 次循环后, 放电比容量为 153.7 mAh g^{-1} , 库伦效率为 99.2%, 充放电效率都有所提升。

图 6a 所示为 LFP 在 100 次充放电前后两者的循环伏安曲线。由图可知, 平衡电极电势在 3.4 V 左右且充放电前后循环伏安曲线基本保持不变, 只有氧化峰和还原峰位置稍有偏移, 峰强略有下降, 说明在循环后 LFP 发生了极化。然而, 极化未随循环次数的增加而变大, 说明电池内部微观结构保持较稳定, 没有发生相变。图 6b 为 LFP 在 100 次循环后 EIS 谱。从图中可以明显看到, 在循环后高频区电荷转移电阻 (R_{ct}) 明显减小, 说明离子传输速度增加。低频区直线斜率小于 45° , 说明锂离子扩散速率降低, 导致 LFP 性能下降。

综上所述, 在加入 rGO 后 LFP 的各项电化学性能都有所提升, 说明 rGO 加入极大地提高了材料的电子导电性, 进而改善了材料的电化学性能。

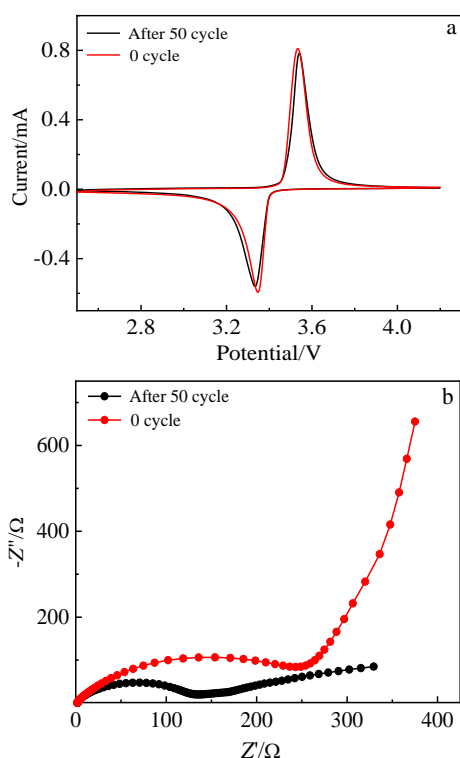


图 6 LFP 100 次循环后循环伏安曲线和电化学阻抗谱

Fig.6 Cyclic voltammety curves after 100 cycles (a) and EIS impedance spectra (b) of LFP

3 结 论

1) 在 5 组墨水浓度逐渐升高的过程中, 墨水的打印效果先变好再变差, 其中浓度为 10% 的墨水打印效果最优, 获得了优异的电化学性能。

2) 引入 rGO 的复合电极电化学性能有所提升, 说明 rGO 的加入构筑了三维导电网络, 使锂离子传输速率加快, 容易脱嵌。另外, 引入较少的 rGO 就可以使 LFP 材料电化学性能得到很大的提升。

3) 随着增加 rGO 添加量, LFP/rGO 复合材料电化学性能表现出先升高后降低的趋势。在 rGO 质量分数达到 0.6% 时, LFP/rGO-G3 电化学性能最佳。在 0.1 C 时, 首次放电比容量达 152.1 mAh g^{-1} , 为理论放电比容量的 89.4%。与纯 LFP 相比, LFP/rGO-G3 电荷转移电阻最小 (121Ω), 有利于离子传输。另外, 在 0.1 C 倍率下 100 次循环后库伦效率为 99.2%。而 LFP/rGO-G4 和 LFP/rGO-G5 库伦效率较低, 说明 rGO 加入量过多发生团聚从而影响材料电化学性能。

参考文献 References

- [1] Shambhoo Y, Prathima Y, Sudarshan K. *Energy Conversion and Management*[J], 2015, 99: 1
- [2] Chou S K, Yang W M, Chua K J *et al. Applied Energy*[J], 2011, 88: 1
- [3] Zhang Jianzhong(张建中), Wang Baomin(王保民), Li Changjin(李昌进). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2002(S1): 236
- [4] Ji Changwei(纪常伟), Wang Bing(王兵), Wang Shuofeng(汪硕峰) *et al. Journal of Beijing University of Technology*(北京工业大学学报)[J], 2020, 46(6): 630
- [5] Zhang Naiqing(张乃庆), Li Wei(李伟), Liu Zhimin(柳志民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 372
- [6] Gabriel Oltean, Mario Valvo, Leif Nyholm *et al. Thin Solid Films*[J], 2014, 562: 63
- [7] Sha Ou(沙鸥), Zhao Minshou(赵敏寿), Zhai Jin(翟静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2060
- [8] Zhang Minshu(张旻澍), Xie An(谢安), Chang Lijuan(常丽娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3708
- [9] Hu Jiangtao(胡江涛), Zheng Jiaxin(郑家新), Pan Feng(潘锋). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2019, 35(4): 361
- [10] Wang Jingjie(王婧洁), Xu Liming(徐丽敏), Yang Bing(杨

- 兵) *et al. Baosteel Technology*(宝钢技术)[J], 2018(5): 60
- [11] Zhu Wen(朱文), Li Zhenxuan(李振轩), Tan Cong(谭聪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1239
- [12] Nan Wenzheng(南文争), Yan Shaojiu(燕绍九), Peng Sikan(彭思侃) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(4): 43
- [13] Bai Yongmei(白咏梅), Qiu Peng(邱鹏), Han Shaochang(韩绍昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 917
- [14] Yang Shuling(杨淑玲), Yue Zishuang(岳子双), Xiang Feng(向枫) *et al. Journal of Nanchang University, Natural Science*(南昌大学学报, 理科版)[J], 2018, 42(4): 348
- [15] Tan Hongbin(谭宏斌), Ma Xiaoling(马小玲), Guo Congsheng(郭从盛) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2016, 52(2): 5
- [16] Jiang Bo(蒋波), Yang Gai(杨改), Cai Feipeng(蔡飞鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 2043
- [17] Chien Wenchen, Li Yaru, Wu Shehuang *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2020, 31(11):
- [18] Zhang Kai(张凯), Bai Hongmei(白红美), Cheng Fangyi(程方益) *et al. Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2011, 28(8): 918
- [19] Nan Wenzheng(南文争), Yan Shaojiu(燕绍九), Peng Sikan(彭思侃) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2020, 48(11): 108
- [20] Yu Y, Gu L, Dhanabalan A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(28): 7227
- [21] Wen Z S, Cheng M K, Sun J C *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 56(1): 372
- [22] Zhao Yanliang(赵彦亮), Liu Fei(刘菲). *Shandong Chemical Industry*(山东化工)[J], 2017, 46(24): 37
- [23] Xu Zhaoxin(徐照鑫). *China Strategic Emerging Industry*(中国战略新兴产业)[J], 2017, 48: 134
- [24] Wang Xiaofei(王小斐). *Metallurgical Collections*(工程技术研究)[J], 2017(12): 68
- [25] Su Shaoyan(苏少岩). *Information Recording Materials*(信息记录材料)[J], 2017, 18(12): 5
- [26] Huang J, Du J, Cevher Z *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(9): 1 604 163
- [27] Zhang C, Mckeeon L, Kremer M P *et al. Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 54
- [28] Wang Yibo(王一博). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017
- [29] Huang Junjie(黄俊杰). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Fudan University, 2008

Study on Preparation and Electrochemical Performance of Lithium Iron Phosphate Cathode Ink

Li Yang, Li Jin, Xi Wen, Zhang Dianping

(Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: As a cathode material for lithium-ion batteries, lithium iron phosphate (LiFePO_4) has received widespread attention due to its large discharge capacity, low price and no pollution to the environment. This article aims to prepare lithium iron phosphate and corresponding composite cathode inks with excellent performance suitable for microelectronic printers. Lithium iron phosphate inks with different concentrations were configured and then prepared into electrodes and the electrochemical performance of the electrodes prepared from the ink with optimal concentration was studied. The results show that when the ratio is 0.1 C, the specific discharge capacity of the lithium iron phosphate electrode with a printing concentration of 10% is as high as 142 mAh g^{-1} . Based on the poor conductivity of lithium iron phosphate, a small amount of reduced graphene oxide was added to improve its conductivity. When the mass fraction of reduced graphene oxide is 0.6%, the discharge specific capacity of the composite material of lithium iron phosphate and reduced graphene oxide reaches 152.1 mAh g^{-1} , and the Coulomb cycle efficiency is 99.2%, showing that the introduction of reduced graphene oxide is beneficial to improving the overall performance of the material.

Key words: lithium iron phosphate; graphene oxide; ink configuration; electrochemical performance

Corresponding author: Li Jin, Ph. D., Professor, Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Ningxia University, Yinchuan 750021, P. R. China, E-mail: li-jin@163.com