

磷酸铁锂/石墨烯复合材料的合成及电化学性能

Synthesis and Performance of
LiFePO₄-C/Graphene Composite

南文争, 燕绍九, 彭思侃, 张晓艳, 刘大博, 戴圣龙

(中国航发北京航空材料研究院 石墨烯及应用研究中心, 北京 100095)

NAN Wen-zheng, YAN Shao-jiu, PENG Si-kan,

ZHANG Xiao-yan, LIU Da-bo, DAI Sheng-long

(Research Center of Graphene Applications, AECC Beijing

Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用研磨、超声分散与搅拌干燥的工艺方法制备磷酸铁锂/石墨烯复合材料。利用 TEM, SEM, XRD 和 Raman 对材料组织结构进行表征, 并组装成扣式电池进行电化学性能测试。SEM 图像表明, 在该工艺所制备的磷酸铁锂/石墨烯复合材料中, 石墨烯贴附在磷酸铁锂颗粒表面, 并且均匀地分散在复合材料中形成良好的导电网络。电化学测试结果显示, 添加 2% (质量分数) 石墨烯后, 磷酸铁锂的倍率性能和循环性能都得到明显提高。具体表现为: 倍率性能方面, 在 5C 充放电条件下, 放电比容量提高到 94.2 mAh · g⁻¹, 是添加前的 2.53 倍; 循环性能方面, 100 次循环 (1C 充放电) 后容量衰减由添加前的 43.5% 下降到添加后的 9.6%。这种简便的工艺能够实现石墨烯在电极材料中的均匀分散, 充分发挥石墨烯优异的导电性, 进而提升磷酸铁锂正极材料电化学性能。

关键词: 磷酸铁锂/石墨烯复合材料; 电化学性能; 倍率性能; 循环性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000826

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)04-0043-08

Abstract: LiFePO₄-C/graphene composite was successfully prepared by a facile approach of grinding, ultrasonic dispersion, stirring and drying and used as the cathode material for lithium-ion batteries. The structure and morphology of as-prepared LiFePO₄-C/graphene composite material was characterized with transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy, and the electrochemical performance was tested using coin cells assembled in an argon-filled glovebox. SEM images show that in the as-prepared material, graphene nanoflakes are adhered on the surface of LiFePO₄-C particles, and uniformly dispersed in the composite material forming an effective 3D conducting network. Electrochemical tests show that after adding 2% of graphene, rate and cycling performances of the LiFePO₄-C/graphene composite material are obviously improved. For the rate performance, a high reversible capacity of 94.2 mAh · g⁻¹ is achieved at 5C rate, which is more than 2.53 times higher than that of pristine LiFePO₄-C; For cycling performance, the composite material shows a low capacity decay rate of 9.6% when cycles under 1C rate for 100 times, which is lower than pure LiFePO₄-C (43.5%). The electrochemical performance enhancement can be mainly ascribed to the effective 3D conducting network formed by graphene nanoflakes with superior conductivity.

Key words: LiFePO₄-C/graphene composite; electrochemical performance; rate performance; cycling performance

随着化石燃料的不断消耗和环境污染问题的日益严重, 绿色环保的新能源开发及利用变得越来越迫切。锂离子电池具有高电压、高容量以及环境友好等特点,

被视为最高效的电化学储能系统之一, 而正极材料是决定锂离子电池电化学性能的关键因素。自 1997 年 Goodenough 研究小组^[1]开创性地发现了磷酸铁锂可

作为锂二次电池的正极材料以来,磷酸铁锂因其放电平台稳定、使用寿命长、安全性能高、成本低廉、环境友好等优点,成为最具发展前景的锂离子电池正极材料^[2]。然而,磷酸铁锂的橄榄石结构所固有的缺陷导致了其电子导电性低($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Li^+ 在材料本体中的迁移速率低($10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$),从而限制了它的商业化应用。因此,通过改性手段提高磷酸铁锂的电子和离子传导率成为研究热点,而碳材料因具有资源丰富、导电性优异、电化学稳定性良好等优势,常被用作磷酸铁锂材料的改性剂。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的单原子层片状结构材料,是迄今为止发现的最薄的二维纳米材料,具有超大的比表面积($2600 \text{ m}^2/\text{g}$);是目前已知的、在常温下导电性最好的材料,电子迁移率高达 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[3]。利用石墨烯优异的导电性、超大的比表面积、独特的二维网络结构改性正极材料,将明显提高电极材料的导电性能,加快充放电过程中 Li^+ 及电子的传输速度。这对于提高锂电池的倍率性能、循环寿命、充电速度等具有重要意义,有着巨大的应用前景。

制备磷酸铁锂/石墨烯复合材料,目前正被广泛地开展,并取得了一定的研究成果^[4-5]。有研究表明,通常在正极材料中添加约 2% (质量分数,下同)的石墨烯便可产生明显的改性效果,当石墨烯的添加比例过大时,由于立体位阻效应,会导致充放电过程中 Li^+ 扩散困难,从而降低材料的倍率性能^[6-7]。目前,磷酸铁锂/石墨烯复合材料的制备方法主要有:固态反应法、共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、喷雾干燥法等。Wang 等^[8]采用固态反应法合成了磷酸铁锂/石墨烯复合材料,50C 倍率条件下,其放电比容量仍可保持在 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Ding 等^[9]利用共沉淀法合成了磷酸铁锂/石墨烯复合材料,通过添加 1.5% 的石墨烯,将其 10C 倍率下的放电比容量提高到了 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yuan 等^[10]通过水热法用石墨烯改性磷酸铁锂材料,使电极材料的倍率性能和循环性能都得到明显提高。而 Yang 等^[11]采用溶胶凝胶法制备出的磷酸铁锂/石墨烯复合材料,在 0.1C 倍率条件下循环 100 次,其放电比容量仍可达 $146 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,Zhou 等^[12]采用喷雾干燥方法制备的磷酸铁锂/石墨烯复合材料具有优异的倍率循环性能,在高倍率下充放电(10C 倍率下充电,20C 倍率下放电)1000 次,其可逆容量衰减低于 15%。然而,以上制备方法各存在以下不足:固态反应法、共沉淀法等容易出现产物粒度不均、颗粒粗大等问题,而水热法、溶胶凝胶法、喷雾干燥法等制备工艺流程长,不利于产业化^[6]。此外,上述制备过程没有很好地解决能耗、成本等问题,各类有机、无机添加剂

的使用也容易在最终产物中引入杂质。因此,寻求一种操作简单利于产业化的制备方法具有很大的科学意义和应用价值。

本工作以商用磷酸铁锂粉末为原材料,采用研磨、超声、搅拌干燥的工艺路线制备了一种石墨烯/磷酸铁锂复合材料。表征和分析结果显示,复合材料中的石墨烯具有二维褶皱结构,能够在复合材料中形成良好的导电网络,最终减小充放电过程中的电化学极化,提升磷酸铁锂材料的循环和倍率性能。同之前报道的共沉淀等制备方法相比,该方法具有操作简单、成本低、易实现产业化等优点。另外,本工作对复合材料的电化学性能、微观形貌及结构也进行了测试和表征,并详细分析了石墨烯提升磷酸铁锂材料电化学性能的机理。

1 实验材料与方法

1.1 石墨烯/磷酸铁锂复合材料的制备

将商用磷酸铁锂粉末($\text{LiFePO}_4\text{-C}$)和石墨烯粉体(graphene,北京北方国能科技有限公司)分别通过 325 目筛,按 8 : 0.2 质量比称取,在玛瑙研钵中充分研磨 30min,再将得到的均匀混合物加入到一定量无水乙醇溶液中超声振荡 30min,然后在 80°C 下搅拌直至混合物呈糊状,最后将糊状物在 100°C 烘箱中烘干并研磨,再次通过 325 目筛,得到最终的石墨烯/磷酸铁锂复合材料。

1.2 扣式电池的组装

正极导电添加剂选用导电炭黑(SP),正极黏结剂选用电池级聚偏氟乙烯粉末(PVDF)。将商用磷酸铁锂粉末、导电炭黑、聚偏氟乙烯粉末按一定质量比称取($\text{LiFePO}_4\text{-C} : \text{SP} : \text{PVDF} = 8 : 1 : 1$, $\text{LiFePO}_4\text{-C/graphene} : \text{SP} : \text{PVDF} = 8.2 : 0.8 : 1$)并均匀混合得到两种混合物。以 N-甲基吡咯烷酮(NMP,电子级)为溶剂,将上述两种混合物分别搅拌均匀后涂覆于 $16 \mu\text{m}$ 厚的铝箔上,在真空条件下于 120°C 干燥 12h 获得正极极片,将其裁成直径 14mm 的圆片即制得工作电极。测试电池为 CR2016 型扣式电池,以锂片为对电极,聚丙烯 Celgard2500 为隔膜,电解液采用 LBC 305-1 型号商用锂离子电池电解液(适用于磷酸铁锂材料),在手套箱中完成装配,控制手套箱内水、氧浓度 $< 5 \times 10^{-7}$ 。

1.3 材料微观组织表征和电化学性能测试

采用透射电子显微镜(Tecnai G2 F30)、场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)观察材料的形貌;利用 X 射线衍射仪(D8ADVANCE)、拉曼光谱仪(HORIBA LabRAM HR800)对材料的微观结构进行表征;

利用蓝电充放电测试系统(CT2001A)对组装好的半电池进行恒流充放电测试,扫描电压范围为 2.5~4.1V;在电化学工作站(Zennium)上进行伏安循环测试(扫描电压范围为 2.5~4.1V,扫描速率为 0.1mV/s)和电化学阻抗谱测试(频率范围为 100kHz~10mHz,振幅为 5mV)。所有电化学测试都在 25℃下进行。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

目前工业化生产磷酸铁锂材料,往往通过单质碳包覆改善其电子导电性,通常是将有机碳源(葡萄糖、

木糖醇、酚醛树脂、纤维素等)在高温下热解产生的单质碳包覆在 LiFePO_4 颗粒表面^[13]。图 1 为所使用的商用磷酸铁锂材料的透射照片。可以看出,磷酸铁锂表面包覆的碳无明显取向,为无定形碳(图 1(a))。采用表面碳包覆的改性方法,虽然在一定程度上解决了 LiFePO_4 导电性差的问题,但是无法保证碳对其包覆的完整及均匀性(图 1(b)),将材料制备成电极后会影响电极的电导率,因此表面碳包覆对 LiFePO_4 的电子导电性的提高作用有限。

图 2 为磷酸铁锂材料及磷酸铁锂/石墨烯复合材料的场发射扫描电子显微镜照片。从图 2(a)中可以看出,选用的商用磷酸铁锂材料为二次球形颗粒,一次

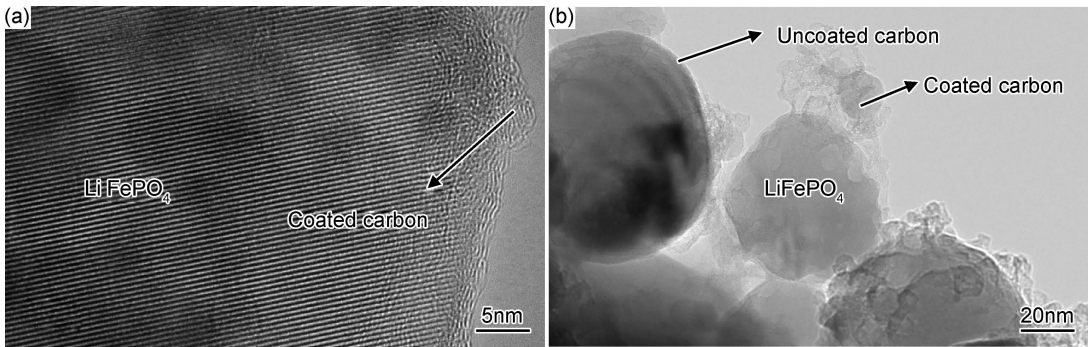


图 1 磷酸铁锂材料的透射电子显微镜照片 (a)高倍;(b)低倍
Fig. 1 TEM images of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ (a)high magnification;(b)low magnification

颗粒尺寸在纳米级至亚微米级,一次颗粒团聚形成二次颗粒,二次颗粒最大尺寸在 $5\mu\text{m}$ 左右,粒径分布范围较宽。从图 2(b)中可以看出,在磷酸铁锂/石墨烯复合材料中,石墨烯具有典型的褶皱弯曲结构特征,径向尺寸在微米级。磷酸铁锂颗粒附着在石墨烯的表面,且颗粒与颗粒之间边界明显,颗粒分布均匀,由于石墨烯特殊的褶皱弯曲结构特征,石墨烯与磷酸铁锂颗粒之间能够形成大量的孔隙(图 3),说明石墨烯的加入有效阻碍了磷酸铁锂颗粒之间的团聚,有利于活

性材料在电极中的分散^[14-15]。同时也可以看出,石墨烯在电极中也得到均匀分散(图 2(b)),说明磷酸铁锂颗粒也有效阻碍了石墨烯纳米片的堆叠、团聚。石墨烯与活性材料在电极中均匀分散,充分接触,能够形成良好的多孔导电网络(图 3),加快电子及 Li^+ 在充放电过程中的传输速度。除此之外,大比表面积的石墨烯具有良好的吸液能力,有利于电解质对磷酸铁锂表面的浸润^[16-17],增加了有效电化学反应面积,从而提高了磷酸铁锂的反应活性。

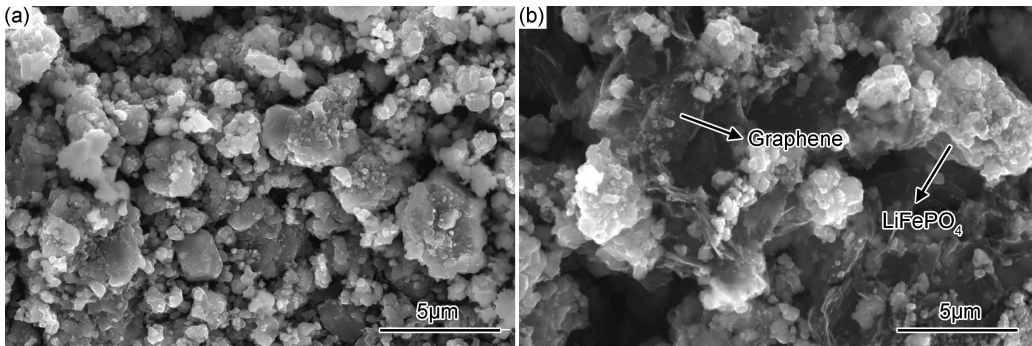


图 2 磷酸铁锂材料(a)和磷酸铁锂/石墨烯复合材料(b)的场发射扫描电子显微镜照片
Fig. 2 SEM images of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ (a) and $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ /graphene composite(b)

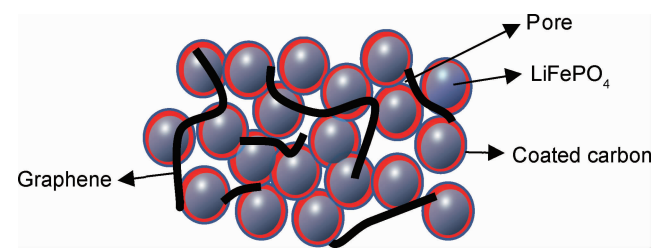


图 3 石墨烯/磷酸铁锂复合材料示意图

Fig. 3 Schematic of LiFePO₄-C/graphene composite

2.2 结构分析

图 4 为磷酸铁锂材料及石墨烯/磷酸铁锂复合材料的 X 射线衍射图谱。可以看出,两种材料的衍射峰都可以与橄榄石结构的磷酸铁锂标准卡片(JCPDS: 40-1499)对应^[18],且衍射峰尖锐,强度较高。这些表明,本实验选用的商用磷酸铁锂材料为纯相,且结晶度高。另外,石墨烯/磷酸铁锂复合材料的衍射图谱中没有出现石墨烯的衍射峰,可能是因为石墨烯的添加量少,未在 XRD 检测范围内。

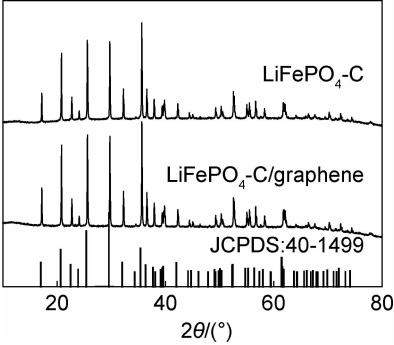


图 4 磷酸铁锂材料和磷酸铁锂/石墨烯复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD spectra of LiFePO₄-C and LiFePO₄-C/graphene composite

图 5 为磷酸铁锂材料及石墨烯/磷酸铁锂复合材料的拉曼光谱。分析发现两种样品都存在两个特征

峰,且都分别位于 1350cm⁻¹ 和 1590cm⁻¹ 处。其中, 1350cm⁻¹ 处主要对应于无序结构碳的 D 峰,而 1590cm⁻¹ 处主要对应于石墨化结构的 G 峰。D 峰源于环中 sp² 原子的呼吸振动,而 G 峰源于碳链和环中 sp² 原子对的伸缩振动。由于商用磷酸铁锂颗粒表面包覆有无定形碳,因此也在 1350cm⁻¹ 和 1590cm⁻¹ 处存在两个强吸收谱带,属于无定形碳的特征拉曼光谱。此外, I_D/I_G 反映了 sp² 杂化原子的比例。与磷酸铁锂材料相比,复合材料的 I_D/I_G 值由 0.93 增加到 1.08, sp² 杂化原子比例提高,这与复合材料中加入石墨烯有关。本实验选用的石墨烯 D 峰强于 G 峰,这可能是由掺杂改性或者较多的结构缺陷导致的^[16,19-21]。

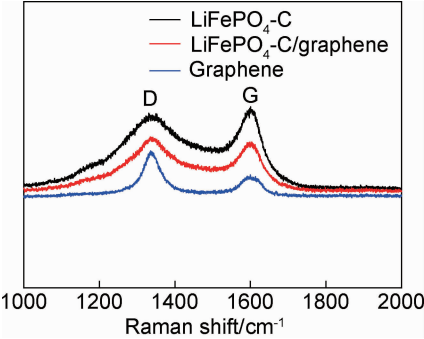


图 5 磷酸铁锂材料和石墨烯/磷酸铁锂复合材料的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of LiFePO₄-C and LiFePO₄-C/graphene composite

2.3 电化学性能表征

2.3.1 倍率性能

为了比较磷酸铁锂材料和磷酸铁锂/石墨烯复合材料的倍率性能,图 6 给出了两种材料在不同倍率条件下的充放电曲线。可以明显地看出,随着充放电电流强度的提高,两种材料的充放电曲线变化呈现出相同的规律:可逆容量变小,放电电压降低,充放电电压平台分离变得更明显,电极极化增大^[22]。

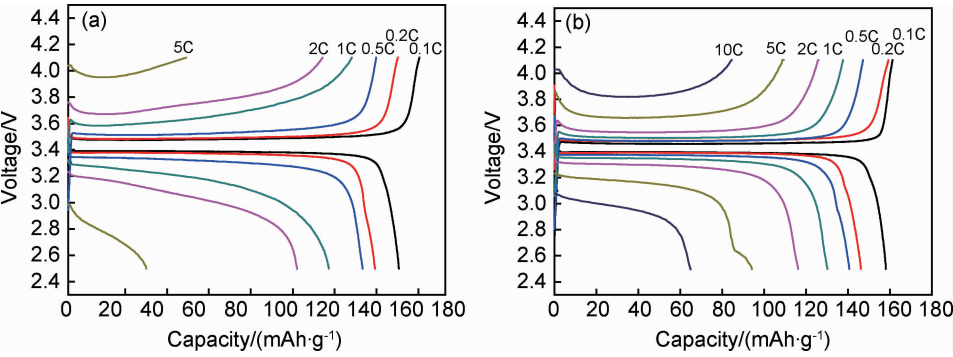


图 6 两种试样不同倍率下的充放电曲线 (a)磷酸铁锂材料;(b)磷酸铁锂/石墨烯复合材料

Fig. 6 Charge/discharge profiles of two specimens at different C rates (a)LiFePO₄-C;(b)LiFePO₄-C/graphene composite

表 1 给出了两种材料在不同倍率下的充放电比容量。磷酸铁锂材料在 0.1C 倍率下的充放电比容量为 $167.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}/157.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，充放电效率 94.2%，略小于石墨烯/磷酸铁锂复合材料的 98.1%；而 5C 倍率下，磷酸铁锂材料的充放电比容量衰减到 $56.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}/37.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，充放电效率为 66.4%，远小于石墨烯/磷酸铁锂复合材料的 86.2%。

表 1 两种正极材料的充放电倍率性能对比							
Table 1 Charge/discharge property comparison of various cathodes at different C rates							
Cathode	Charge/discharge rate performance/(mAh · g ⁻¹ /mAh · g ⁻¹)						
	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	5.0C	10C
LiFePO ₄ -C	167.7/157.9	157.4/146.5	147.0/140.6	135.4/124.4	121.4/109.2	56.2/37.3	N/A
LiFePO ₄ -C/graphene	161.2/158.1	159.3/146.2	147.2/140.6	137.6/130.2	126.0/116.2	109.3/94.2	84.5/64.9

高了倍率性能。

图 7 给出了两种材料在 0.1C 倍率下的充放电曲线图，并对充放电平台电势差(极化电位)进行了分析。充放电平台电势差反映了电极材料的极化程度，电势差越大说明电极的极化程度越大，最终导致电化学性

由此可见，充放电倍率越高，后者性能优势体现得越明显，尤其是在 10C 倍率条件下，后者充放电比容量仍可达到 $84.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}/64.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，而未加入石墨烯的磷酸铁锂材料无法在 10C 倍率下进行充放电循环。产生上述现象的原因可归结为，石墨烯在电极中形成良好的导电网络，加快了电子的传输速度，在大电流充放电过程中实现了对容量的快速响应，进而提

能越差^[23]。可以看到，添加石墨烯后，在 0.1C 的较低倍率下，充放平台电势差 ΔV 依然由 114mV 降为 89mV，说明添加石墨烯后，电子和 Li^+ 在充放电过程中能及时到达或脱离反应位点，从而减小了反应极化^[24]。

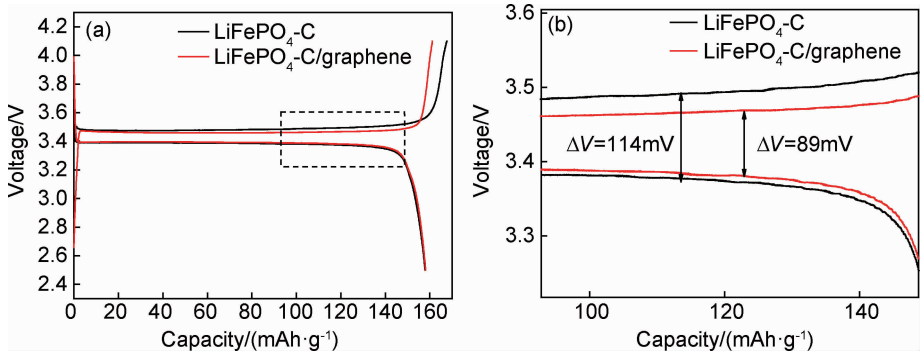


图 7 两种试样的充放电曲线(0.1C) (a)原始充放电曲线;(b)充放电平台放大图
Fig. 7 Initial charge/discharge profiles of LiFePO₄-C and LiFePO₄-C/graphene composite at 0.1C rate(a) and magnification of the charge/discharge plateau(b)

2.3.2 循环性能

图 8 为两种材料在 1C 充放电条件下前 100 次循环的比容量变化趋势图。图中数据显示，随着充放电次数的增加，两种电极材料的可逆放电比容量均有所下降。这是因为，循环过程伴随着 Li^+ 多次的嵌入和脱出，破坏了正极材料的结构稳定性，从而使材料的放电比容量逐渐下降。石墨烯/磷酸铁锂复合材料经过 100 次循环后，放电比容量由 $130.4\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $117.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，容量保持率为 90.4%；而磷酸铁锂材料放电比容量由 $122.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $69.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，容量保持率为 56.5%，稳定性较差。可见，前者的循环性要好于后者。这是因为，在充放电过程中， Li^+ 不断的嵌入和脱出会造成磷酸铁锂晶体膨胀和收缩，产

生应力。在复合材料中，磷酸铁锂周围均匀分散的石墨烯抵消了部分应力，有效抑制了 Li^+ 脱嵌时造成的磷酸铁锂结构形变，从而提高了材料的结构稳定性^[10]。另外，石墨烯形成的三维导电网络，加快了充放电过程中电子的传输速度，减小了反应极化，同时，有部分学者认为，具有大比表面积的石墨烯贴附在正极材料表面，可以抑制长时间充放电循环中电解液对电极材料的溶解、腐蚀，减少了电解液与正极材料间的副反应^[25]。这都有利于正极材料循环性能的改善。

2.3.3 循环伏安测试

为了进一步分析石墨烯对磷酸铁锂电化学性能改善的原因，采用循环伏安和电化学阻抗进一步分析了材料的电化学性质。图 9 是两种材料在扫描速率为

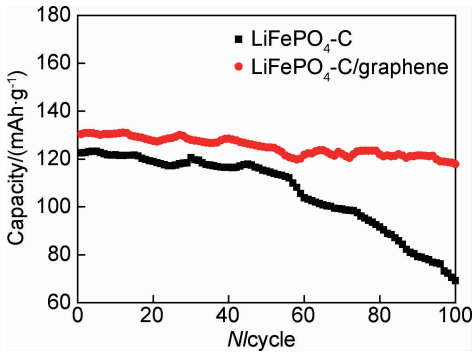


图 8 两种材料的循环曲线(1C)

Fig. 8 Cycling performance of LiFePO₄-C and LiFePO₄-C/graphene composite

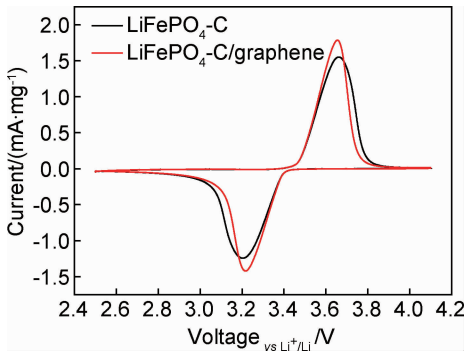


图 9 两种试样的伏安曲线(0.1mV/s)

Fig. 9 CV curves of LiFePO₄-C and LiFePO₄-C/graphene composite

0.1mV/s 下的循环伏安曲线,测试窗口为 2.5~4.1V。分析可以发现,两种曲线都在 3.2V 和 3.6V 附近处有一对氧化还原峰,该反应峰与 Fe²⁺/Fe³⁺ 反应的氧化还原反应密切相关,是反映充放电循环中 Li⁺ 从磷酸铁锂晶体脱出和嵌入情况的重要参数。

从图 9 中可以看出,两种阴极材料的反应峰分别为 3.65V/3.22V(磷酸铁锂/石墨烯复合材料),3.66V/3.20V(磷酸铁锂材料),磷酸铁锂/石墨烯复合材料的峰电位差(430mV)比纯磷酸铁锂材料(460mV)低 30mV,这意味着后者的极化现象更严重。同时,前者的峰更高,曲线对称性更好,表明了充放电过程中电化学反应可逆性更好,材料的电化学活性更高^[26]。

上述实验结果表明,石墨烯有利于电解液对磷酸铁锂颗粒的浸润,促进了 Li⁺ 的扩散;同时提高了磷酸铁锂表面电导率,加快了颗粒间的电子传输速度。因而起到了减小极化的作用,在充放电循环过程中能有效提高磷酸铁锂材料电化学反应的可逆性^[24]。

2.3.4 交流阻抗

图 10 是室温下(25℃)两种材料从 100kHz 到 10mHz 一个循环次数下的交流阻抗测试曲线

(Nyquist 图)。两种图谱都是由高频区的半圆弧和低频区的斜线构成。其中半圆弧在实轴高频区的截距值(接近坐标 0 处)代表电解液电阻 R_s ,而中高频处的圆弧直径代表了电极材料与电解液界面间电荷转移的信息,即电荷转移阻抗 R_{ct} ^[26-28]。而低频区的斜线部分是 Li⁺ 从电极材料表面扩散至电极材料晶格过程中所引起的 Warburg 阻抗,用符号 Z_w 表示。

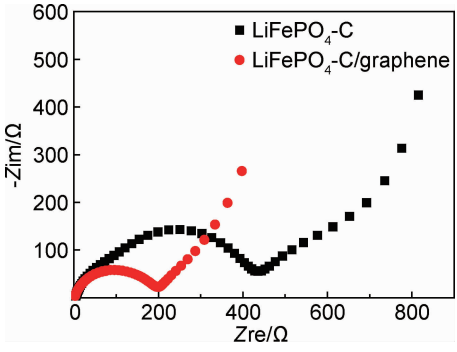


图 10 两种试样的交流阻抗谱

Fig. 10 EIS curves of LiFePO₄-C and LiFePO₄-C/graphene composite

从图 10 中可以看出,磷酸铁锂材料电荷转移阻抗明显大于磷酸铁锂/石墨烯复合材料,说明石墨烯的加入,明显降低了电解液与磷酸铁锂材料之间的界面电阻。由于后者在 Li⁺ 嵌入和脱出过程中的反应阻抗更小,因此有着更高的工作电压,该结论与前文中分析的充放电测试结果(图 7)一致。同时,低频区曲线的斜率,复合材料的要高于磷酸铁锂材料,表明经石墨烯改性后,材料的 Warburg 阻抗变小。究其原因,一方面同传统包覆碳材料相比,石墨烯的石墨化程度更高,层间 π 电子可自由移动,因此更有利于提高磷酸铁锂的导电率^[29];另一方面,石墨烯在电极中与活性材料均匀分散、接触良好所形成的导电网络也有效提高了电荷转移效率,降低了电荷转移极化电阻^[30-31]。由此可见,石墨烯的添加对于提高循环过程中 Li⁺ 及电子的传导速度是非常重要的。

3 结论

(1)在磷酸铁锂/石墨烯复合材料中,石墨烯与磷酸铁锂颗粒接触良好,分散均匀。石墨烯的加入降低了磷酸铁锂颗粒的团聚程度,同时磷酸铁锂颗粒分布于石墨烯的表面,也有效阻碍了石墨烯的堆叠、团聚。

(2)添加石墨烯后,磷酸铁锂的倍率性能和循环性能都得到明显提高,5C 倍率下,放电比容量由 37.3mAh·g⁻¹ 提高到 94.2mAh·g⁻¹,100 次循环后,容量保持率由 56.5% 提高到 90.4%。

(3) 石墨烯的加入提高了电子及 Li^+ 的传输速度, 减小了反应极化, 有效地改善了材料的电化学性能, 石墨烯作为正极材料导电添加剂具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B, et al. Phosphoolivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188.
- [2] 王文琴, 郭志猛, 姜冰, 等. 碳热还原法制备 LiFePO_4/C 锂电池正极材料的研究[J]. 稀有金属, 2012, 63(4): 578-583.
WANG W Q, GUO Z M, JIANG B, et al. Synthesis of LiFePO_4/C cathode material by carbothermal reduction method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 63(4): 578-583.
- [3] 杨文彬, 张丽, 刘菁伟, 等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(3): 91-97.
YANG W B, ZHANG L, LIU J W, et al. Progress in research on preparation and application of graphene composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(3): 91-97.
- [4] KUCINSKIS G, BAJARS G, KLEPERIS J, et al. Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review[J]. Journal of Power Sources, 2013, 240: 66-79.
- [5] GENG W T, PING D H, NARA J, et al. Formation of perpendicular graphene nanosheets on LiFePO_4 : a first-principles characterization[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2012, 116: 17650-17656.
- [6] 云强, 周园, 李翔, 等. 石墨烯改性 LiFePO_4 正极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2015, 39(7): 1525-1529.
YUN Q, ZHOU Y, LI X, et al. Research progress on modification of LiFePO_4 by graphene[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2015, 39(7): 1525-1529.
- [7] HA J, PARK S, YU S, et al. A chemically activated graphene-encapsulated LiFePO_4 composite for high-performance lithium ion batteries[J]. Nanoscale, 2013, 5: 8647-8655.
- [8] WANG Y, FENG Z S, CHEN J J, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composites by solid-state reaction[J]. Mater Lett, 2012, 71: 54-56.
- [9] DING Y, JIANG Y, XU F, et al. Preparation of nano-structured $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composites by co-precipitation method[J]. Electrochem Commun, 2010, 12: 10-13.
- [10] YUAN G H, BAI J T, DOAN T N L, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composite as a novel cathode material for rechargeable hybrid aqueous battery[J]. Material Letters, 2015, 158: 248-251.
- [11] YANG J L, WANG J J, WANG D N, et al. 3D porous $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ hybrid cathodes with enhanced performance for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 340-344.
- [12] ZHOU X F, WANG F, ZHU Y M, et al. Graphene modified LiFePO_4 cathode materials for high power lithium ion batteries[J]. Journal of Material Chemistry, 2011, 21: 3353-3358.
- [13] 梁广川, 等. 锂离子电池用磷酸铁锂正极材料[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 73.
- LIANG G C, et al. LiFePO_4 cathode material used for Li-ion battery[M]. Beijing: Science Press, 2013: 73.
- [14] DHINDSA K S, MANDAL B P, BAZZI K, et al. Enhanced electrochemical performance of graphene modified LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries[J]. Solid State Ionic, 2013, 253: 94-100.
- [15] WANG B, WANG D L, WANG Q M, et al. Improvement of the electrochemical performance of carbon-coated LiFePO_4 modified with reduced graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 135-144.
- [16] WANG L, WANG H B, LIU Z H, et al. A facile method of preparing mixed conducting $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composites for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2010, 181: 1685-1689.
- [17] LI X L, LI T T, ZHANG Y L, et al. Graphene nanoribbon-wrapping LiFePO_4 by electrostatic absorbing with improved electrochemical performance for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 139: 69-75.
- [18] AMINE K, LIU J, BELHAROUAK I, et al. High-temperature storage and cycling of C- $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ Li-ion cells[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7: 669-673.
- [19] LIU H B, MIAO C, MENG Y, et al. Effect of graphene nanosheets content on the morphology and electrochemical performance of LiFePO_4 particles in lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 135: 311-318.
- [20] MO R W, LEI Z Y, ROONEY D, et al. Facile synthesis of nanocrystalline $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composite as cathode material for high power lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 130: 594-599.
- [21] SHANG W L, KONG L Y, JI X W, et al. Synthesis, characterization and electrochemical performances of $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ cathode material for high power lithium ion batteries[J]. Solid State Sciences, 2014, 38: 79-84.
- [22] SU F Y, HE Y B, LI B H, et al. Could graphene construct an effective conducting network in a high-power lithium ion battery[J]. Nano Energy, 2012, 1(3): 429-439.
- [23] ZHANG Y, WANG W C, LI P H, et al. A simple solvothermal route to synthesize graphene-modified LiFePO_4 cathode for high power lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210: 47-53.
- [24] LONG Y, SHU Y, MA X H, et al. *In-situ* synthesizing superior high-rate LiFePO_4/C nanorods embedded in graphene matrix[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 105-112.
- [25] 吕璐, 洪建和, 何岗, 等. 石墨烯在锂离子电池正极材料中应用的进展[J]. 电池, 2012, 42(4): 225-228.
LV L, HONG J H, HE G, et al. Progress in application of graphene in Li-ion battery cathode materials[J]. Battery, 2012, 42(4): 225-228.
- [26] FATHOLLAHI F, JAVANBAKHT M, OMIDVAR H, et al. Improved electrochemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ cathode nanocomposite prepared by one-step hydrothermal method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 627: 146-152.
- [27] TANG Y F, HUANG F Q, BI H, et al. Highly conductive three-dimensional graphene for enhancing the rate performance of

LiFePO₄ cathode[J]. Journal of Power Sources,2012,203:130-134.

[28] LEI X L,ZHANG H Y,CHEN Y M,et al. A three-dimensional LiFePO₄/carbon nanotubes/graphene composite as a cathode material for lithium-ion batteries with superior high-rate performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015,626:280-286.

[29] SU F Y,YOU C H,HE Y B,et al. Flexible and planar graphene conductive additives for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry,2010,20:9644-9650.

[30] BI H,HUANG F Q,TANG Y F,et al. Study of LiFePO₄ cathode modified by graphene sheets for high-performance lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta,2013,88:414-420.

[31] WU G,RAN R,ZHAO B,et al. 3D amorphous carbon and graphene co-modified LiFePO₄ composite derived from polyol process as electrode for high power lithium-ion cathode material for lithium batteries[J]. Journal of Energy Chemistry,2014,23:363-375.

收稿日期:2017-06-26;修订日期:2018-01-05

通讯作者:燕绍九(1980—),男,高级工程师,博士,主要从事纳米材料、磁性材料及石墨烯应用研究工作,联系地址:北京市 81 信箱 72 分箱(100095),E-mail:shaojiuyan@126.com

(本文责编:高磊)