

碳和石墨烯对磷酸锰锂材料性能的影响

罗迪迪 田建华 朱 希 王熠东 单忠强*

(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 在采用溶剂热法制备磷酸锰锂的基础上, 以蔗糖和石墨烯为碳源, 制备了裂解碳和石墨烯含量不同的磷酸锰锂/碳/石墨烯复合材料, 研究了裂解碳和石墨烯对材料性能的影响。采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对材料的形貌进行了表征。裂解碳包覆可以提高 LiMnPO_4 纳米片表面的电子导电性, 对于材料性能的改善起到主要的作用; 石墨烯可以提高纳米片之间的电子和离子导电性, 改善材料的电化学性能。电化学测试表明, 当裂解碳含量为 4%、石墨烯含量为 2% 时, LiMnPO_4 电极具有较好的电化学性能, 在 0.5C 下的放电比容量为 $139.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后, 容量保持率为 93.6%。与添加单一碳和单一石墨烯的 LiMnPO_4 电极相比, 该电极在 0.5C 下的放电比容量分别提高了 35.0% 和 48.6%。

关键词: 磷酸锰锂; 碳包覆; 石墨烯; 电化学性能

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)06-1000-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.129

Effect of Carbon and Graphene on Performance of LiMnPO_4 Material

LUO Di-Di TIAN Jian-Hua ZHU Xi WANG Zhao-Dong SHAN Zhong-Qiang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: LiMnPO_4 was synthesized by solvothermal method. LiMnPO_4 /carbon/graphene composites with different amount of pyrolytic carbon and graphene were prepared using sucrose and graphene as carbon sources. The effect of pyrolytic carbon and graphene on the performance of material was investigated. The morphology of the material was characterized by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). Pyrolytic carbon coating can enhance the surface electronic conductivity of LiMnPO_4 nanoplates, which plays a major role in improving the performances of the material. Graphene can enhance the electronic and ionic conductivity between nanoplates, and then improve the electrochemical properties of the material. Electrochemical measurements indicate that LiMnPO_4 electrode with 4% pyrolytic carbon and 2% graphene exhibits better electrochemical performances. The specific capacity is $139.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5C and the capacity retention is 93.6% after 100 cycles. Compared with single carbon and single graphene LiMnPO_4 electrode, the specific capacity at 0.5C of LMP-C(4)-G(2) electrode is increased by 35.0% and 48.6%.

Keywords: lithium manganese phosphate; carbon coating; graphene; electrochemical performance

近年来, 橄榄石型的 LiMPO_4 聚合阴离子类化合物由于能量密度高、化学和热稳定性好、安全可靠等优点而备受关注^[1-3]。其中, LiFePO_4 材料由于无污染、成本低等优点得到普遍使用, 但是 3.4 V 的工

作电压导致 LiFePO_4 的能量密度较低, 无法满足现有动力汽车的使用要求。与 LiFePO_4 相比, LiMnPO_4 的放电电压平台为 4.1 V, 正好处于现有电解液体系的稳定电化学窗口, 这使得 LiMnPO_4 具有极大的

收稿日期: 2016-12-26。收修改稿日期: 2017-03-10。

国家重点基础研究发展计划(No.2015CB251100)资助项目。

*通信联系人。E-mail: shanzq@tju.edu.cn

应用前景,引发了广大研究者的持续关注^[4-6]。

但是, LiMnPO_4 材料本身导电性较差,不利于电子的传输。为了改善 LiMnPO_4 的电化学性能,通常采用以下3种途径:减小颗粒尺寸^[7-9]、碳包覆^[10-11]和金属离子掺杂^[12-13],其中碳包覆的方法因成本低廉易于实现且可以有效改善材料的电化学性能而备受重视^[14-16]。石墨烯独特的二维结构以及优异的导电性,使其具有很多潜在的应用,目前已经有研究报告石墨烯基复合材料被应用到超级电容器和锂离子电池中^[17-20]。因此,本文采用溶剂热法制备了磷酸锰锂,然后分别以蔗糖和石墨烯作为碳源,制备了一系列碳和石墨烯含量不同的 LiMnPO_4 复合材料,探索了碳和石墨烯的最佳含量及共同作用。

1 实验部分

1.1 材料的制备

按照物质的量之比 1:1:0.5 分别称取一定质量的 Li_3PO_4 (15 mmol)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15 mmol) 和十六烷基三甲基溴化铵 (7.5 mmol),再量取 40 mL 的二乙二醇和 H_2O (两种溶剂的体积比为 3:1) 的混合溶液,加入到球磨罐中,以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度球磨 1 h,然后将混合物转移至 50 mL 反应釜中,密封后在电热恒温干燥箱中 190°C 下反应 24 h。自然冷却至室温,离心干燥得到 LiMnPO_4 材料。

对所得到的材料进行碳包覆,将所制得的 LiMnPO_4 、一定质量的蔗糖和 40 mL 的乙醇加入到球磨罐中,以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度球磨 2 h,在 55°C 下鼓风干燥。将上述混合物在研钵中研磨后置入石英舟,放入到管式炉中,在氩气氛围中 600°C 下煅烧 4 h,自然冷却,即得到碳包覆的 LiMnPO_4 材料。本实验制备了包覆不同碳量的 LiMnPO_4 材料,控制碳含量的做法是:称取一定质量的蔗糖,放入到管式炉中,在氩气氛围中 600°C 下煅烧 4 h,自然冷却,并称量所剩物质的质量,得出蔗糖裂解前后的质量比,从而可以控制碳包覆 LiMnPO_4 复合材料中的碳含量。本实验中控制材料的裂解碳含量分别为 0%、2%、4% 和 6%,4 种样品分别命名为 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4) 和 LMP-C(6)。然后将 LMP-C(4) 和不同量的石墨烯进行复合,所采用的石墨烯采用化学氧化还原法制备,石墨烯的加入量分别为 1%、2%、3% 和 4%。具体做法为:将石墨烯和 LMP-C(4) 分别分散在乙醇中,超声 2 h,然后将石墨烯悬浮液逐滴加入到 LMP-C(4) 分散液中,在 80°C 下温和搅拌至溶剂

全部蒸发,然后在 55°C 下干燥至溶剂完全去除,将得到的石墨烯含量不同的材料分别命名为 LMP-C(4)-G(1)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(4)-G(3) 和 LMP-C(4)-G(4)。作为对比,我们同时制备了两种总含碳量为 6% 的磷酸锰锂复合材料,其中一种是石墨烯含量为 6% 的材料,命名为 LMP-G(6);另外一种为碳含量为 2%、石墨烯含量为 4% 的材料,命名为 LMP-C(2)-G(4)。

1.2 材料的表征

本实验使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max 2500, 日本 Rigaku 公司) 对样品进行了物相分析,测试条件如下: Cu 靶的 $K\alpha$ 为辐射源, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 50^\circ$ 。样品的碳含量采用热重分析仪 (TGA, TG209, 德国 NETZSCH 公司) 测定。样品的形貌和表面包覆情况采用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司) 和透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20, 美国 FEI 公司) 进行表征。

1.3 材料的电化学性能测试

按照质量比 8:1:1 分别称取一定量的磷酸锰锂复合材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯,加入到研钵中,然后加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮,研磨 30 min,将浆料用涂片器均匀地涂在清洗好的铝箔上,在 50°C 下干燥 1 h,随后在真空烘箱中 120°C 下干燥 12 h。用冲片机将极片冲成小圆片,得到工作电极,所负载活性物质的质量为 $2 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,在本实验中,活性物质的质量为 LiMnPO_4 纳米片以及裂解碳和石墨烯的总质量。以金属锂为负极,以多孔聚丙烯膜 (Celgard 2320) 为隔膜,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ (其中 EC 和 DEC 的体积比 1:1) 为电解液,组装成 CR2032 型电池。静置 12 h 后进行电化学性能测试。采用充放电测试仪 (CT2001A, 武汉蓝电电子股份有限公司) 对电池进行循环寿命和倍率性能测试。在电压范围为 $2.5 \sim 4.5 \text{ V}$ 之间使用电化学工作站 (Lk3200, 天津兰力科电子科技公司) 对电池进行了循环伏安测试,扫描速度为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在电化学工作站 (IM6e, 德国 Zahner 公司) 上进行了交流阻抗测试,频率范围 $0.1 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$,振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 裂解碳含量的影响

采用热重分析法对材料的碳含量进行测定,得到 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4) 和 LMP-C(6) 4 种样品

的实际碳含量与实验设计的碳含量相吻合。

采用 X 射线衍射仪对包覆不同碳量的 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6) 4 种样品进行了物相分析。图 1 为 4 种样品的 XRD 图。如图所示,4 种样品的所有衍射峰的位置均与 LiMnPO_4 (PDF#33-0803) 的标准谱图相吻合,没有发现明显的杂峰。同时,从 LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6) 的 XRD 图中均没有发现碳的衍射峰,由此表明,蔗糖热处理后形成的碳为无定型的,碳包覆过程对于 LiMnPO_4 材料的晶体结构没有影响。

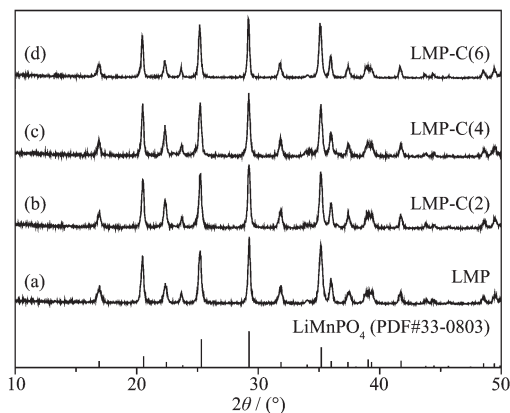


图 1 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LMP, LMP-C(2), LMP-C(4) and LMP-C(6) samples

本实验采用 TEM 表征材料的形貌。图 2 是包覆不同碳量的 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6)的 HRTEM 图。从图中可以看出,LMP-C(2)、LMP-

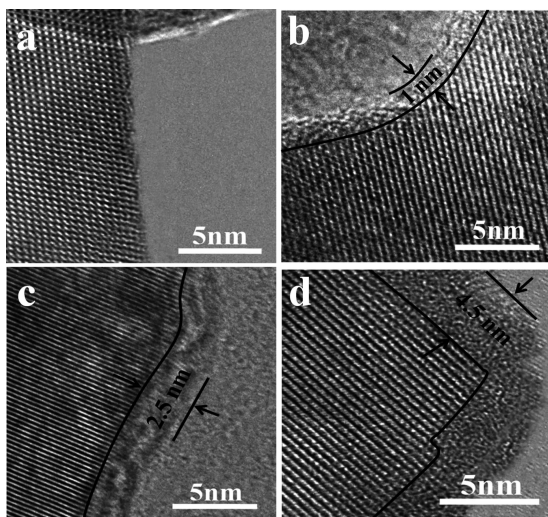


图 2 (a) LMP、(b) LMP-C(2)、(c) LMP-C(4)和(d)LMP-C(6)的 HRTEM 图

Fig.2 HRTEM images of (a) LMP, (b) LMP-C(2), (c) LMP-C(4) and (d)LMP-C(6)

C(4)和 LMP-C(6)样品的表面均包覆有一层比较均匀的碳层^[21],且随着碳含量的增加,材料表面的碳层厚度在不断增大,厚度大约为 1、2.5 和 4.5 nm。

为了研究碳含量对于电极材料电化学性能的影响,我们对其进行了电化学性能表征。图 3a 为包覆不同碳量的 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6)的倍率性能图。在 4 种样品中,碳包覆量为 4% 的 LMP-C(4)样品表现出了较好的倍率性能,在 0.05C 下的放电比容量为 $127.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当放电倍率增加至 10C 时,其放电比容量为 $68.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而对于 LMP、LMP-C(2)和 LMP-C(6) 3 种样品,当放电倍率为 10C 时,其放电比容量分别为 6、24.0 和 $44.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 3b 为 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6)在 0.5C 下的循环性能图。从图中可以看出,碳包覆量为 4% 的样品 LMP-C(4)在 0.5C 下的首次放电比容量为 $123.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 次后,其放电比容量为 $112.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 90.8%。样品 LMP-C(2)和 LMP-C(6)的首次放电比容量分别为 76.9 和 $102.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 次后容量保持率分别为 82.2%和 90.0%。没有包覆碳的 LMP 样品的放电比容量较低,表现出了 LiMnPO_4 本身导电性差的缺点。因此,碳包覆可以有效地改善 LiMnPO_4 材料的导电性能,而且包覆量对于材料的电化学性能有较大的影响。与其他 3 种样品相比,LMP-C(4)具有较高的放电比容量,表现出较好的循环性能。主要原因是碳包覆可以增加材料表面的导电性,改善材料的电化学性能。除此之外,碳包覆也可以阻止 LiMnPO_4 材料在充放电过程中的扩张和损坏^[22]。但是当碳含量较低时,材料表面碳层较薄,不能有效提高材料表面的电子导电性;而碳含量过高时,一方面复合材料中没有活性的碳较多,会降低活性物质的相对含量,另一方面,较厚的碳层会延长锂离子的传输通道,因而材料的电化学性能较差^[23]。因此,对于该材料,较为合适的碳包覆量为 4%。

图 3c 为 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6) 4 种样品的交流阻抗图谱。从图中可以看到,4 种样品的交流阻抗图谱均由高频区的一个半圆和低频区的一条倾斜直线组成。高频区的半圆代表电荷转移阻抗(R_{ct}),阻抗图谱在坐标轴(Z')上的截距为欧姆阻抗(R_s),低频区的斜线对应锂离子扩散过程的 Warburg 阻抗。采用插图中的等效电路对 EIS 图谱进行拟合,拟合结果见表 1。可以得到,4 种样品的

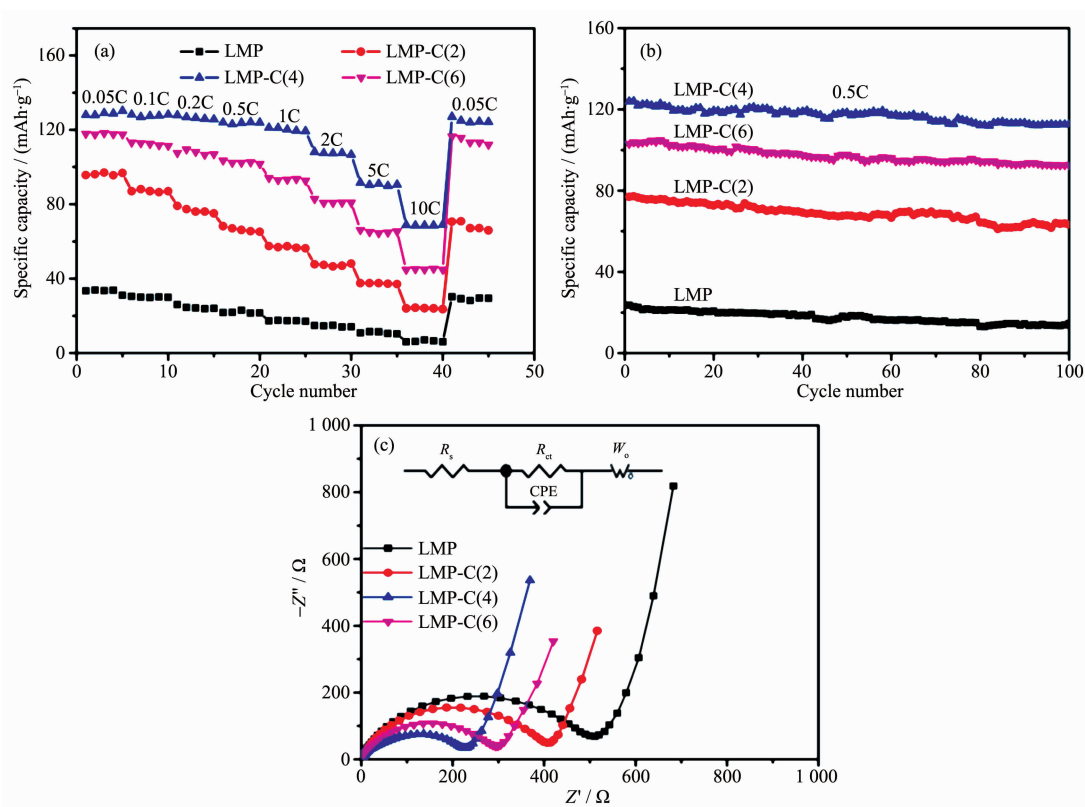


图 3 LMP、LMP-C(2)、LMP-C(4)和 LMP-C(6)的(a) 倍率性能图、(b) 在 0.5C 下的循环性能图和(c) 交流阻抗图谱

Fig.3 (a) Rate performances from 0.05 C to 10 C, (b) cycling performances at 0.5C and (c) EIS profiles of LMP, LMP-C(2), LMP-C(4) and LMP-C(6) samples

R_s 值较小, 且没有明显变化; 碳含量为 4% 的样品 LMP-C(4) 具有最小的电荷转移阻抗, 碳含量的增加或减少均会导致 R_{ct} 值的增大, 这与倍率和循环性能测试结果相一致, 进一步证明了碳包覆量为 4% 的样品具有较好的电化学性能。

表 1 交流阻抗图谱拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS profiles

Sample	R_s / Ω	R_{ct} / Ω
LMP	1.508	445.5
LMP-C(2)	1.285	301.3
LMP-C(4)	1.188	207.8
LMP-C(6)	1.183	268.2

2.2 碳和石墨烯对复合材料的影响

为了进一步提升材料的电化学性能, 我们采用机械混合法将碳包覆量为 4% 的材料 LMP-C(4) 与石墨烯复合, 并探讨了石墨烯的加入对碳包覆后的磷酸锰锂复合材料的性能影响。

图 4a 为石墨烯的 TEM 图, 可以看到, 石墨烯的尺寸在微米级, 其表面有丰富的褶皱; 图 4b 为 LMP-C(4) 的 TEM 图, 从图中可以看出, 磷酸锰锂为

纳米片结构。图 4c 和 4d 分别为 LMP-C(4)-G(2) 的 SEM 和 TEM 图, 可以看到, 石墨烯混合在磷酸锰锂

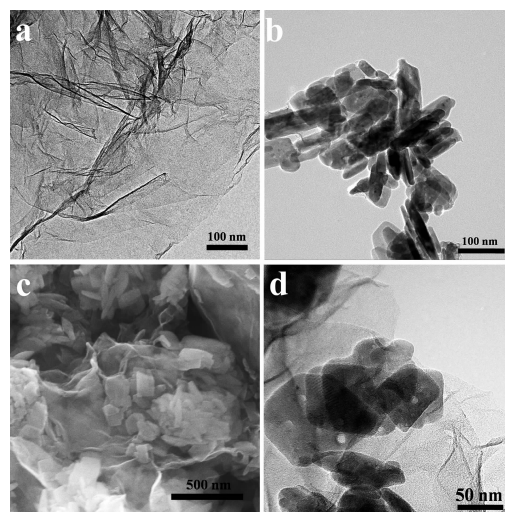


图 4 (a) 石墨烯的 TEM 图; (b) LMP-C(4) 的 TEM 图; (c) LMP-C(4)-G(2) 的 SEM 图; (d) LMP-C(4)-G(2) 的 TEM 图

Fig.4 (a) TEM image of graphene; (b) TEM image of LMP-C(4); (c) SEM image of LMP-C(4)-G(2) and (d) TEM image of LMP-C(4)-G(2)

的颗粒中。

图 5a 为 LMP-C(4)-G(1)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(4)-G(3)和 LMP-C(4)-G(4)的倍率性能比较图。从图中可以看出,与其他样品相比,石墨烯加入量为 1%的 LMP-C(4)-G(1)样品在不同倍率下的放电比容量都较低,当石墨烯加入量为 2%时,样品 LMP-C(4)-G(2)具有最高的放电比容量,其在低倍率 0.05C 下的放电比容量为 $157.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而当石墨烯加入量增加至 3%和 4%时,所得到的 2 种样品在 0.05C 下的放电比容量分别为 150 和 $141.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 低于 LMP-C(4)-G(2)样品。当放电倍率增加至 5C 和 10C 时, LMP-C(4)-G(2)电极仍具有较高的放电比容量,分别为 99.5 和 $85 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 5b 为加入石墨烯后的 4 种样品在 0.5C 下的循环性能图。如图所示,与其他 3 种样品相比,石墨烯加入量为 2%的 LMP-C(4)-G(2)样品具有较高的比容量和较好的循环性能,其在 0.5C 下的首次放电比容量为 $139.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 石墨烯加入量为 1%、3% 和 4% 的样品在 0.5C 下的放电比容量分别为

122.5 、 131.4 和 $125.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经过 100 次循环后, LMP-C(4)-G(2)电极的放电比容量为 $130.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 93.6%。因此, LMP-C(4)-G(2)样品具有较好的电化学性能,石墨烯的加入量应控制在 2%, 继续增加石墨烯的含量也不能进一步改善材料的性能。

与仅包覆碳的 LMP-C(4)样品相比,加入石墨烯后的样品的电化学性能都得到提升,在 0.05C 下的放电比容量分别提高了 8.8%、23.4%、17.3% 和 10.6%,表明石墨烯的加入可以改善材料的性能。石墨烯具有优异的导电性,加入石墨烯后,石墨烯和无定型碳可以形成三维网络结构,提高离子和电子的传输速度。

图 5c 为加入石墨烯后的 4 种样品的 EIS 图谱。采用插图中的等效电路对 EIS 谱图进行拟合,可以得到 LMP-C(4)-G(1)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(4)-G(3)和 LMP-C(4)-G(4) 4 种样品的电荷转移阻抗分别为 145.9 、 108.3 、 73.7 和 68.8Ω , 表明石墨烯的加入可以改善电极材料的导电性,随着石墨烯含量的

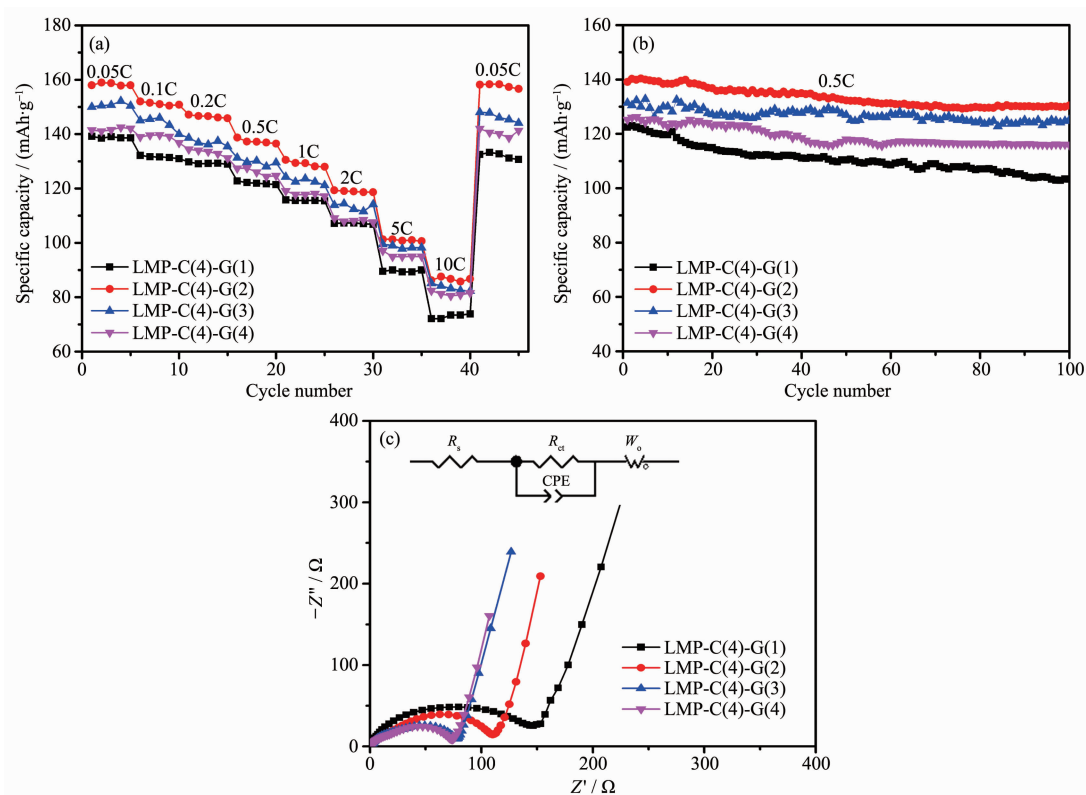


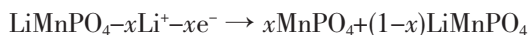
图 5 LMP-C(4)-G(1)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(4)-G(3)和 LMP-C(4)-G(4)的(a)倍率性能图、(b)在 0.5 C 下的循环性能图和(c)交流阻抗图谱

Fig.5 (a) Rate performances from 0.05C to 10C, (b) cycling performances at 0.5C and (c) EIS profiles of LMP-C(4)-G(1), LMP-C(4)-G(2), LMP-C(4)-G(3) and LMP-C(4)-G(4) samples

增多,导电性在不断增强。

为了进一步验证裂解碳和石墨烯对于磷酸锰锂复合材料的作用,我们将总含碳量控制在6%左右,改变裂解碳和石墨烯的比例,分别制备了石墨烯含量为6%的样品 LMP-G(6)和裂解碳含量为2%、石墨烯含量为4%的样品 LMP-C(2)-G(4)。将这2种样品与裂解碳含量为6%样品 LMP-C(6)和裂解碳含量为4%、石墨烯含量为2%的样品 LMP-C(4)-G(2)进行对比,研究裂解碳和石墨烯对 LiMnPO_4 材料的共同作用。

图6a为总含碳量为6%的样品 LMP-C(6)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(2)-G(4)和 LMP-G(6)的循环伏安曲线图。从图中可以看出,4种样品的循环伏安曲线均表现出一对氧化还原峰,相对应于 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原电对。所发生的氧化还原反应如下所示:



其中,样品 LMP-C(4)-G(2)的循环伏安曲线的阳极峰位于 4.32 V,阴极峰位于 4.028 V,电位差为

0.292 V,明显小于样品 LMP-C(6)(0.4442 V)、LMP-C(2)-G(4)(0.372 V)和 LMP-G(6)(0.392 V)的电位差,表明 LMP-C(4)-G(2)电极的电化学反应更为迅速,电极具有更好的电子导电性^[24]。

图6b为 LMP-C(6)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(2)-G(4)和 LMP-G(6)在不同倍率下的放电比容量图。从图中可以看出,LMP-C(6)、LMP-C(2)-G(4)和 LMP-G(6)3种样品在 0.05C 下的放电比容量分别为 117.8、136.8 和 107.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当放电倍率增加至 10C 时,放电比容量分别为 44.7、74.2 和 36.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,明显低于 LMP-C(4)-G(2)样品。图6c为 LMP-C(6)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(2)-G(4)和 LMP-G(6)在 0.5C 下的循环性能图。可以看出,4种样品在 0.5C 下的放电比容量分别为 102.9、139.1、123.9 和 93.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 次后,容量保持率分别为 90.0%、93.6%、83.1%和 70.1%。因此,LMP-C(4)-G(2)样品具有较好的倍率性能和循环性能。

与 LMP-C(4)-G(2)相比,LMP-C(2)-G(4)样品性能较差的原因在于裂解碳包覆量比较少,碳层较薄,

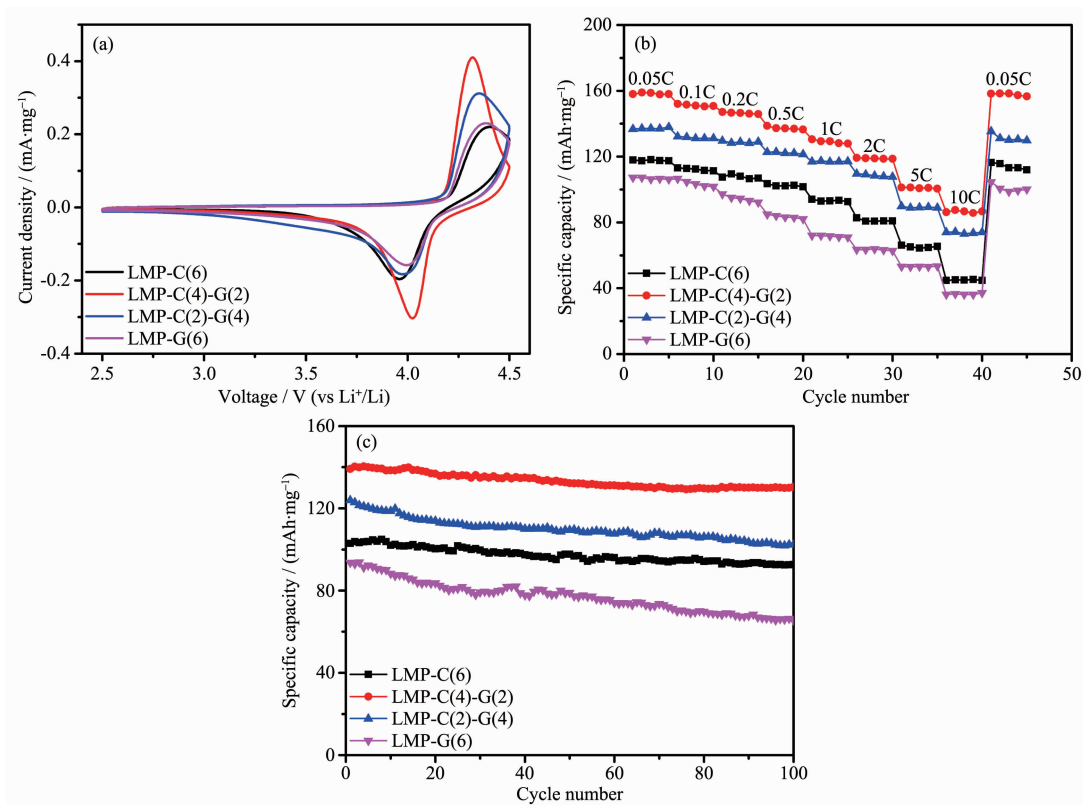


图6 LMP-C(6)、LMP-C(4)-G(2)、LMP-C(2)-G(4)和 LMP-G(6)的(a) 循环伏安曲线(扫描速度:0.1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)、(b) 倍率性能图和(c) 在 0.5C 下的循环性能图

Fig.6 (a) Cyclic voltammograms (scan rate: 0.1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$); (b) rate performances from 0.05C to 10C; (c) cycling performances at 0.5C of LMP-C(6), LMP-C(4)-G(2), LMP-C(2)-G(4) and LMP-G(6) samples

不能有效提高材料表面的电子导电性,加入 4% 的石墨烯也不能弥补这一缺陷;LMP-G(6)样品中没有进行裂解碳包覆,单纯加入石墨烯不足以改善磷酸锰锂纳米片表面的电子导电性,因而不能很好地改善 LMP 材料的电化学性能。因此,裂解碳包覆对于磷酸锰锂材料电化学性能的影响较大,合适的碳层厚度对于磷酸锰锂材料表面的电子导电性有较大的影响;石墨烯的主要作用是提高磷酸锰锂纳米片之间的电子导电性和离子传输速度,对于改善材料的电化学性能起到辅助作用。

3 结 论

采用水热法制备了 LiMnPO_4 , 然后制备了石墨烯和裂解碳含量不同的 LiMnPO_4 -C-G 复合材料,并对材料的物化性能进行了表征,得到了石墨烯和裂解碳的最佳添加量,研究了石墨烯和碳对材料性能的共同影响。裂解碳包覆可以在较大程度上影响材料的电化学性能,主要表现在其可以提高材料颗粒表面的电子导电性;石墨烯的主要作用是改善材料颗粒之间的电子和离子导电性,并且可以与裂解碳形成三维网络结构,进一步提升材料性能。结果表明,裂解碳和石墨烯的添加量分别为 4% 和 2% 时,所得材料 LMP-C(4)-G(2) 具有较好的电化学性能,其在 0.05C 下的首次放电比容量为 $157.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 0.5C 下的放电比容量为 $139.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 100 次后,容量保持率为 93.6%。因此,碳和石墨烯共同作用对于有效地改善 LiMnPO_4 材料的电化学性能具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] Croguennec L, Palacin M R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137** (9):3140-3156
- [2] Herrera J O, Camacho-Montes H, Fuentes L E, et al. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **2015**, **3**(05):54-64
- [3] HU Guo-Rong(胡国荣), PENG Qing-Yuan(彭清远), PENG Zhong-Dong(彭忠东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(6):1153-1158
- [4] Aravindan V, Gnanaraj J, Lee Y S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(11):3518-3539
- [5] Jiang Y, Liu R, Xu W, et al. *J. Mater. Res.*, **2013**, **28**(18):2584-2589
- [6] WAN Yang(汪洋), ZHENG Qiao-Ji(郑养佳), LIN Dun-Min(赁敦敏). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2014**, **72**(5):537-551
- [7] Qin Z, Zhou X, Xia Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(39):21144-21153
- [8] Voepel P, Suchomski C, Hofmann A, et al. *CrystEngComm*, **2016**, **18**(2):316-327
- [9] Zhao M, Fu Y, Xu N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(36):15070-15077
- [10] Choi D, Wang D, Bae I T, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **10**(8):2799-2805
- [11] Su L, Sha Y, Jiang J, et al. *J. Nanomater.*, **2015**, **16**(1):212 (8 pages)
- [12] Yi H, Hu C, He X, et al. *Ionics*, **2015**, **21**(3):667-671
- [13] Huo Z Q, Cui Y T, Wang D, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **245**:331-336
- [14] Liu J, Liu X, Huang T, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **229**:203-209
- [15] Li L, Liu J, Chen L, et al. *RSC Adv.*, **2013**, **3**(19):6847-6852
- [16] Zhang Y, Feng H, Wu X, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54** (11):3206-3210
- [17] LIN Zi-Xia(林子夏), WANG Gang(王刚), ZHENG Ming-Bo(郑明波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(7):1465-1470
- [18] Gong D, Wang B, Zhu J, et al. *Adv. Eng. Mater.*, **2017**, **7**(3):201601885
- [19] Zhu J, Childress A S, Karakaya M, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**(33):7185-7192
- [20] GENG Kai-Ming(耿凯明), WU Jun-Jie(吴俊杰), GENG Hong-Bo(耿洪波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(9):1495-1502
- [21] Yang X, Tu J, Lei M, et al. *Electrochim Acta*, **2016**, **193**:206-215
- [22] Yang Y, Wang B, Zhu J, et al. *ACS Nano*, **2016**, **10**(5):5516-5524
- [23] Yang S T, Zhao N H, Dong H Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**, **51**(1):166-171
- [24] Su C, Bu X, Xu L, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **64**:190-195