

# 锂离子电池中石墨烯导电剂分散方法的研究进展

文 芳<sup>1</sup>, 彭小坡<sup>2</sup>, 李 爽<sup>1</sup>, 郭华超<sup>1</sup>, 黄国家<sup>1</sup>

(1. 广州特种承压设备检测研究院 国家石墨烯产品质量监督检验中心, 广东 广州 510663)

(2. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623)

**摘 要:** 石墨烯具有柔性、二维、超薄的结构特性, 兼具电导率高、导热性好、力学性能强及化学稳定性良好等物理化学性质, 是一种极具潜力的锂离子电池导电剂, 石墨烯难以分散的问题是制约其在锂离子电池中广泛应用的重要原因。结合石墨烯的结构特征、衍生物种类及制备方法, 从提升石墨烯的浸润性、协同分散以及防止二次团聚等方面, 综述了石墨烯导电剂的分散方法, 包括化学改性法、原位还原法、复合导电剂法、引入分散剂法以及其它方法, 并对未来石墨烯导电剂的应用趋势及研究方向进行了展望。

**关键词:** 锂离子电池; 石墨烯; 导电剂; 分散方法; 导电网络; 离子传输

**中图分类号:** TM912; TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0215-07

**引用格式:** 文芳, 彭小坡, 李爽, 等. 锂离子电池中石墨烯导电剂分散方法的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 215-221.

WEN F, PENG X P, LI S, *et al.* Research Progress in the Dispersion of Graphene Conductive Agents in Lithium-Ion Batteries[J]. Materials China, 2022, 41(3): 215-221.

## Research Progress in the Dispersion of Graphene Conductive Agents in Lithium-Ion Batteries

WEN Fang<sup>1</sup>, PENG Xiaopo<sup>2</sup>, LI Shuang<sup>1</sup>, GUO Huachao<sup>1</sup>, HUANG Guojia<sup>1</sup>

(1. National Quality Supervision and Inspection Center of Graphene Product, Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, China)

(2. Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** Graphene has flexible, two-dimensional, ultra-thin structure characteristics, and physical and chemical properties such as high electrical conductivity, good thermal conductivity, strong mechanical properties and good chemical stability, which make it a promising conductive agent for lithium-ion batteries. The dispersion of graphene is the main factor restricting its wide application in lithium-ion batteries. In this paper, based on the structural characteristics, derivative types and preparation methods of graphene, the dispersion methods of graphene conductive agents are reviewed from the aspects of improving the wettability, synergistic dispersion and preventing secondary agglomeration of graphene, including chemical modification method, *in-situ* reduction method, composite conductive additive method, adding dispersant method and other methods. Finally, the application trend and research direction of graphene conductive agent in the future are prospected.

**Key words:** lithium-ion battery; graphene; conductive additive; dispersion method; conductive network; ion transmission

## 1 前 言

锂离子电池作为储能器件, 具有能量密度高、循环寿命长、安全性好、绿色环保等优点<sup>[1]</sup>, 在消费类电子

产品、电动交通工具以及储能电站等领域有着普遍应用。为了满足汽车产业快速转型升级要求和储能装置对高能量密度、高功率密度的迫切需求, 进一步提升锂离子电池及其关键材料的容量、功率及安全性至关重要<sup>[2-5]</sup>。

目前, LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub> 和 Li(Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-x-y</sub>)O<sub>2</sub> 是最常用的锂离子电池正极材料<sup>[6, 7]</sup>, 但是这些材料本身的导电性差, 使得电极的内阻较大, 严重影响电池的循环、倍率及安全等性能。此外, 锂离子电池负极材料中石墨、硅碳、硬碳等在充放电循环过程中会发生结构

收稿日期: 2020-09-10 修回日期: 2020-10-29

基金项目: 广州市市场监督管理项目(2019kj11)

第一作者: 文 芳, 女, 1990 年生, 助理工程师,

Email: 853578146@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202009011

膨胀和收缩<sup>[8]</sup>, 导致电活性物质之间的不良接触<sup>[9]</sup>, 容易引起电化学极化。因此, 需要添加导电剂用于加速电极材料界面间的电子传导, 降低接触电阻和极化现象。碳系材料具有轻质、高导电、导热性、良好的化学稳定性, 是目前应用最为广泛的一类导电剂<sup>[10, 11]</sup>。碳系材料中导电石墨、导电炭黑等传统导电剂已经无法满足市场需求, 因此研究和发展新型导电剂势在必行。

石墨烯作为一种新型二维(2D)层状结构的碳材料, 具有良好的电子导电性, 碳原子在电子转移中利用率高, 同时具有高柔韧性, 使其能与活性材料良好地接触<sup>[12]</sup>。石墨烯在锂离子电池电极中能够形成高效、稳定且低渗流阈值的导电网络, 少量石墨烯就能够极大地改善电池的 electrochemical 性能, 因此被认为是理想的锂离子电池导电剂<sup>[13]</sup>, 被广泛研究并应用于锂离子电池。

## 2 石墨烯的结构及性质

石墨烯是由单层碳原子以  $sp^2$  杂化方式形成的蜂窝状二维晶体薄膜, 厚度为 0.335 nm, 具有至柔至薄的特性(图 1)。石墨烯碳原子之间以  $\sigma$  键结合(键长 1.42 Å, 键角 120°), 每个碳原子中未成键的 p 轨道电子垂直于

石墨烯平面, 形成离域大  $\pi$  键, 使石墨烯拥有良好的载流子传导和热传输性能, 其载流子迁移率约为  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[14]</sup>, 热导率约为  $5000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[15]</sup>, 理论电阻率约  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[16]</sup>, 杨氏模量超过 1100 GPa<sup>[17]</sup>, 抗拉强度超过 130 GPa<sup>[18]</sup>。石墨经过氧化得到碳氧比为 2.0~2.9 的氧化石墨烯(GO)<sup>[19]</sup>, 其表面和边缘存在大量的含氧官能团, 如: 羟基(—OH)、环氧基[—C(O)C—]、羰基(—C=O)、羧基(—COOH)等<sup>[20]</sup>, 赋予其良好的分散性和反应活性, 经 GO 还原得到的石墨烯边缘存在少量的含氧官能团, 平面内存在大量的缺陷, 如空位、非晶排列的碳平面、多元环等。

目前, 石墨烯的制备方法非常多, 大致可分为 2 类: “自下而上”和“自上而下”的方法。“自下而上”法是利用碳的原子或分子排列来构建纳米级材料, 从而生产出石墨烯片, 如热解法、外延生长法、化学气相沉积法等; “自上而下”法是通过剥离或分离高度有序热解石墨或其衍生物来制备石墨烯片<sup>[21]</sup>, 如机械剥离法、化学剥离法、氧化还原法等。其中化学剥离法成本低廉、实验要求低、可大规模制备, 因此储能材料研究用的石墨烯材料大多采用此方法制备<sup>[22, 23]</sup>。

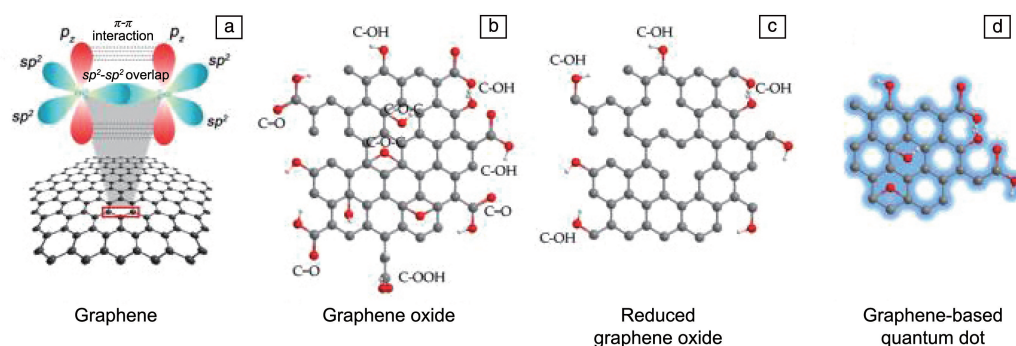


图 1 石墨烯基材料的结构<sup>[19]</sup>: 原始石墨烯(纯排列的碳原子)与  $sp^2$  杂化的碳原子(a); 化学修饰的石墨烯, 包括氧化石墨烯(GO)(b), 化学修饰的还原氧化石墨烯(rGO)(c), 石墨烯量子点(GQD)(d)

Fig. 1 Structures of graphene-based materials<sup>[19]</sup>: the pristine graphene (pure-arranged carbon atoms) with  $sp^2$ -hybridized carbon atoms (a); the chemically modified graphene, including GO (b), rGO (c) and GQD (d)

## 3 石墨烯导电剂的分散方法

良好的分散性是实现石墨烯优异物理化学特性的基本前提。石墨烯作为导电剂, 通常只有最外层与活性物质接触的片层才能起到有效的导电作用, 因此, 提高石墨烯的分散性对提高导电剂的导电效率、减少导电剂用量和提升电池容量极为重要<sup>[24]</sup>。然而, 石墨烯理论比表面积高达  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[25]</sup>, 片层间存在非常强的范德华力以及  $\pi$ - $\pi$  键作用力, 导致其表面活性低, 极易发生团聚, 严重制约了其在锂离子电池中的实际应用。此外, 在制备正极浆料过程中, 一定量粘结剂的加入会增加导电剂

颗粒与活性物颗粒之间、导电剂内部颗粒之间以及活性物内部颗粒之间的粘附力, 使浆料的整体粘度变大, 加剧了石墨烯的二次团聚, 因此, 众多科研工作者针对石墨烯导电剂的分散方法和分散工艺开展了大量研究。本文从提升石墨烯的浸润性、协同分散以及防止二次团聚等方面, 将石墨烯分散方法分为化学改性法、原位还原法、复合导电剂法、引入分散剂法以及其它方法, 并进行了详细阐述。

### 3.1 化学改性法

化学改性法是采用共价键结合以及元素掺杂的办法对石墨烯表面的缺陷或者基团进行修饰, 其中共价键结

合改性是指石墨烯或 GO 表面的活性双键或其表面含氧基团与引入的基团发生化学反应生成共价键, 包括碳骨架功能化, 官能团羟基、羧基和环氧基的功能化; 元素掺杂是指非金属元素取代石墨烯上碳原子的位置, 形成电子转移或电子空穴, 掺杂的元素包括 B, N, F, P 和 S 等<sup>[26, 27]</sup>。化学改性法能够表现出修饰基团的反应活性, 并赋予石墨烯更好的浸润性、表面活性以及分散性, 使其更易分散在介质中。但是, 化学改性法大都会破坏石墨烯的本征结构, 改变石墨烯自身特有的化学和物理性质, 需要综合考虑是否采用该方法。

完整的高导电性石墨烯的比表面积高, 但存在成本高、分散难、影响锂离子在电池中传输的问题, 研究表明, 其高电导率并不总是与锂离子电池的性能直接相关<sup>[28, 29]</sup>。Wu 等<sup>[30]</sup>将 GO 和尿素分散在超纯水中, 利用抗坏血酸部分还原 GO 后与石墨混合进行水热处理, 然后在 Ar/H<sub>2</sub> 中烧结, 得到氮掺杂石墨烯/石墨复合材料 (N-doped G/C)。实验结果显示, 石墨颗粒均分散在三维

石墨烯骨架中, 石墨烯作为导电剂连接石墨颗粒并形成大量孔洞, 极大地提高了电极材料的导电性、电解质的输运和电极的结构稳定性。石墨烯骨架还可作为锂离子电池负极的膨胀剂, 以缓解高放电倍率下产生的大应变, 结果显示, N-doped G/C 具有高比容量、优异的倍率性能和良好的循环稳定性。

Yu 等<sup>[31]</sup>利用 GO 片表面的羟基 (包括酚羟基) 和羧基在水中电离, 使 GO 表面带负电荷, 与带正电的 Li<sup>+</sup> 通过静电作用力相结合, 再加入钛酸四丁酯与 GO 上带负电的基团发生反应, 通过 GO 表面形成的均一 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) 纳米前驱体来实现对 GO 的分散, 经过喷雾干燥和高温煅烧, GO 卷曲成多孔微球形成三维石墨烯导电骨架, 从而获得大量的电解质渗透和离子扩散通道 (图 2), LTO/rGO 复合材料赝电容容量的比值显著增加, 并具有超高倍率性能: 200C 时可逆比容量为 70.3 mAh/g, 50C 循环 1000 次后的比容量保持率为 84.7%。

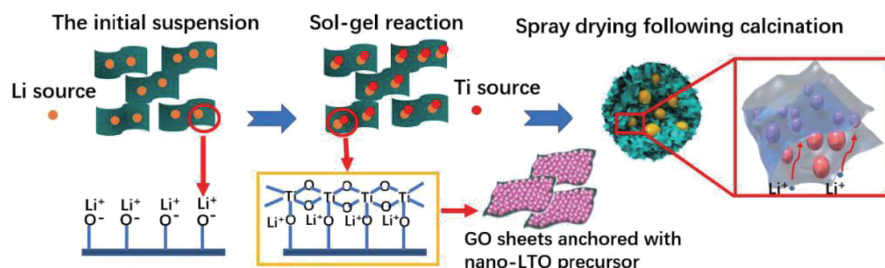


图 2 LTO/rGO 微球复合材料的合成过程<sup>[31]</sup>

Fig. 2 The synthetic process of LTO/rGO microsphere composite<sup>[31]</sup>

### 3.2 原位还原法

GO 因表面存在羟基、羧基、羰基以及环氧基等含氧官能团, 故相较于石墨烯来说成本低且亲溶剂性良好, 分散性较石墨烯要好很多。但由于存在缺陷, GO 的导电性、导热性以及力学性能等大部分特性相比石墨烯大大降低。综合考虑石墨烯和 GO 的优势和缺点, 设计利用 GO 与电极活性材料组装成复合材料, 再将 GO 进行原位还原, 形成均匀、牢固的复合电极材料, 既能克服石墨烯团聚、提高石墨烯在电极中的分散性, 又可以利用石墨烯导电剂的高电导率来改善电极材料的性能。

直接将活性材料与 GO 相结合再还原, 是构建稳定有效的电子通路、提升长循环性能的有效办法<sup>[32]</sup>, Zhao 等<sup>[33]</sup>采用原位法使纳米尺寸的 Li<sub>1.26</sub>Fe<sub>0.22</sub>Mn<sub>0.52</sub>O<sub>2</sub> (LFMO) 材料结合不同含量的 GO, 经过高温热还原得到了一种新型富锂正极材料 (GO-LFMO)。设计以 GO 构建碳导电网络, 调节和控制复合材料微纳结构稳定性, 为电解液的流动和渗透提供畅通的通道, 加速电子传导和锂离子传

输, 从而提升 LFMO 的长循环性能。

GO 薄片可以被水合肼、乙二醇、苯胺等还原剂化学还原成 rGO, 基于此, Shen 等<sup>[34]</sup>以 LiFePO<sub>4</sub>、GO 和苯胺为原料, 通过 GO 与苯胺在室温下发生原位氧化还原反应制备 LiFePO<sub>4</sub>/rGO/PANI 复合材料, rGO 和 PANI 相互交织, 均匀地包覆在 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒表面形成三维网状结构。二者协同作用, 即使在 rGO 和 PANI 含量较低的情况下, LiFePO<sub>4</sub> 的倍率性能和循环稳定性也能得到较好的改善。LiFePO<sub>4</sub>/RGO/PANI 比裸态的 LiFePO<sub>4</sub> 和单独使用 RGO 或 PANI 改性的 LiFePO<sub>4</sub> 具有更大的可逆比容量、更优的倍率性能以及更好的循环稳定性。

在集流体上涂布电极材料后原位还原 GO 用作导电添加剂是一种极佳的选择。Tang 等<sup>[35]</sup>将 LiFePO<sub>4</sub> 电极材料涂布到集流体后直接对电极中的 GO 进行选择性的超快原位激光还原, 该工艺避免了石墨烯在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或其他溶剂中的疏溶剂性和团聚问题。在优化的激光还原条件下, LiFePO<sub>4</sub> 颗粒保存完好, GO 被还原



形成层次导电网络结构的膨胀石墨烯, 构建了高速电子通道(图 3), 从而提升了  $\text{LiFePO}_4$  电极的倍率性能和循环性能。该电极 2C 下循环 1000 次后电池的比容量保持率为 84.5%, 从 0.5C 增加到 20C 的比容量保持率为 72.9%, 表现了优异的循环性能和倍率性能。

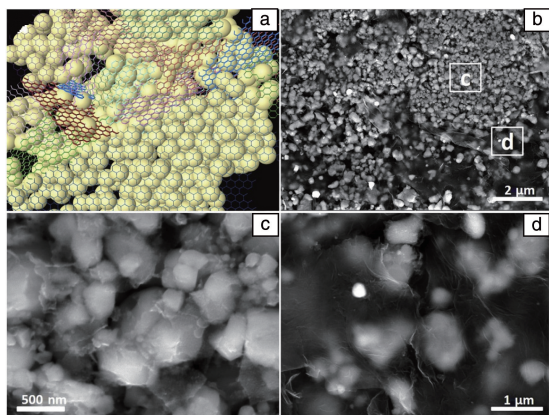


图 3 2L-GO(2 次激光还原的  $\text{LiFePO}_4/\text{GO}$  电极)石墨烯导电网络层次结构示意图(a)和 SEM 照片(b), 小碎片 rGO 作为电子“桥梁”连接相邻的  $\text{LiFePO}_4$  颗粒(c), 大片 rGO 作为电子高速通道(d)<sup>[35]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration (a) and SEM image (b) of the hierarchical structure of 2L-GO (the  $\text{LiFePO}_4/\text{GO}$  electrodes which are laser reduced for two times) graphene conductive network; smaller fragmental rGO sheets work as electronic “bridges” connecting adjacent  $\text{LiFePO}_4$  particles (c), larger rGO films work as electronic super highway (d)<sup>[35]</sup>

### 3.3 复合导电剂法

将石墨烯与零维(0D)或一维(1D)具有高导电性的碳材料复合使用, 构筑“面-点”“点-点”“线-点”的多元导电网络, 兼顾“长程”和“短程”导电<sup>[36]</sup>, 形成插嵌、桥连、搭接协同分散, 使导电剂充分地活性物质接触, 为电子的快速传输和锂离子的高效输运提供捷径, 这种方法在作者团队之前的工作中就有报道<sup>[37]</sup>。

由于  $\text{LiFePO}_4$  颗粒较小, 石墨烯作为导电剂在电极中不仅存在团聚和堆叠的现象, 而且其大平面结构会阻碍电极中锂离子的扩散。Liu 等<sup>[38]</sup>研究发现, 与传统碳材料相比, 石墨烯和超级碳(SP)复配作为导电添加剂加入  $\text{LiFePO}_4$  电池可降低石墨烯用量, 缓解石墨烯的团聚, 还可以构建有效的电子导电网络, 使锂离子电池获得优异的电化学性能。Xu 等<sup>[39]</sup>采用 KOH 活化制备多孔石墨烯(HG), 利用多孔结构缩短锂离子的传输路径。为了进一步降低电池中石墨烯的含量、提高石墨烯的分散性, 研究了质量分数各为 1% 的 HG 和 SP 组成的二元导电剂, 协同构建  $\text{LiFePO}_4$  电池的离子和电子传输网络, 获得高能量密度和倍率性能(图 4)。

液相剥离法可以将石墨分散到特定的溶剂或表面活性剂中, 制备具有缺陷少、质量高、导电性好的少层的石墨烯稳定分散液<sup>[40]</sup>。Wang 等<sup>[41]</sup>将射流空化法制备的液相剥离石墨烯加入到 0D 乙炔黑(AB)中(石墨烯和 AB 的总质量分数保持在 10%), 得到一种复合导电剂, 与商

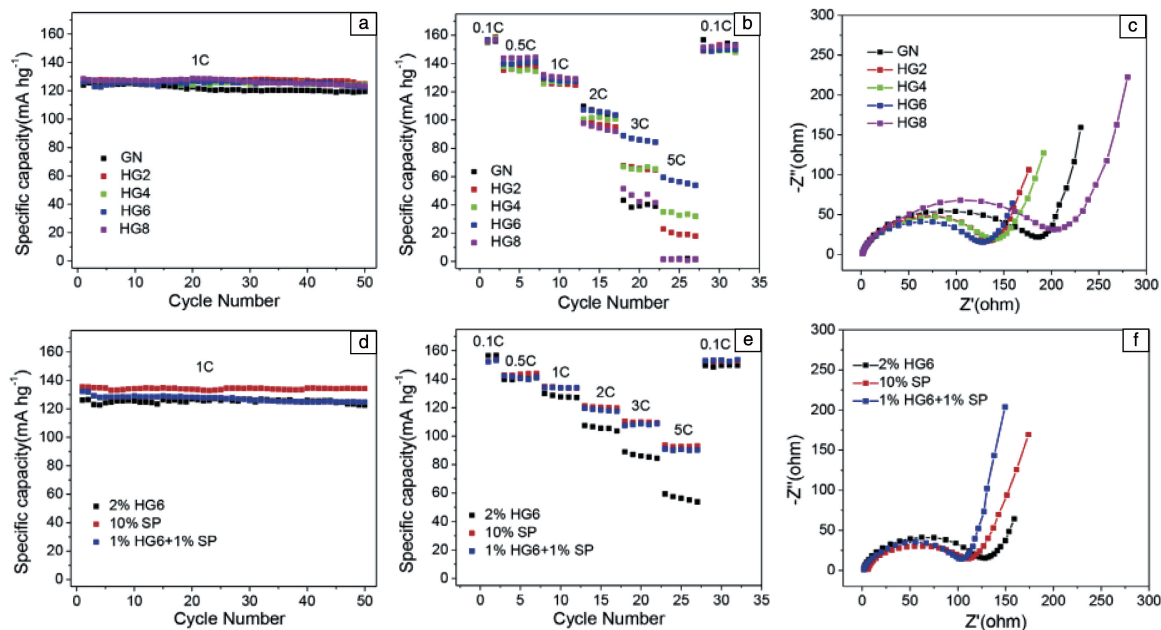


图 4 2%GN、HG2、HG4、HG6 和 HG8(石墨烯与 KOH 质量比为 1:2, 1:4, 1:6 和 1:8)电极的循环性能(a)、倍率性能(b)和 EIS 图谱(c); 2% HG6、10% SP 和 1% HG6+1% SP 电极的循环性能(d)、倍率性能(e)和 EIS 图谱(f)<sup>[39]</sup>

Fig. 4 Cycling performance (a), rate performance (b) and EIS spectra (c) of the electrodes with 2wt% GN, HG2, HG4, HG6 and HG8 (the weight ratios of initial graphene and KOH are 1:2, 1:4, 1:6 and 1:8); cycling performance (d), rate performance (e) and EIS spectra (f) of the electrodes with 2wt% HG6, 10wt% SP and 1wt% HG6+1wt% SP<sup>[39]</sup>



用的  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  进行复合, 2D 石墨烯和 0D AB 构筑了高效“点-面”导电网络。该导电网络协同分散形成电子高速传输通道, 提高电极动力学和可逆性, 实验结果显示, 加入约 3% 的石墨烯,  $\text{LiFePO}_4$  电池在 0.1C 下的比容量由 150 增加到 178 mAh/g,  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  的比容量分别增大到 156 和 168 mAh/g。

此外, 还可以结合 0D、1D 及 2D 多种碳源各自的优势, 协同作用, 使导电剂与活性物质充分接触, 从而提高锂离子电池的性能。Han 等<sup>[42]</sup> 采用逐层沉积法结合静电作用制备了 0D 氮掺杂碳(NDC)、1D 碳纳米管(CNTs)和 2D rGO 3 种碳导电剂改性的  $\text{TiO}_2$  复合材料( $\text{TiO}_2/\text{C}$ ),  $\text{TiO}_2/\text{C}$  中 CNTs 和  $\text{TiO}_2$  同轴固定在 rGO 上, NDC 均匀分散在纳米线上, 合成示意图如图 5, 3 种碳源构成分散良好的 3D 碳导电框架, 在  $\text{Li}^+$  嵌入/脱出过程中实现电荷的快速转移,  $\text{TiO}_2/\text{C}$  复合材料作为锂离子电池的负极材料, 具有良好的倍率性能和循环稳定性。在 4 A/g 电流密度下比容量为 150 mAh/g, 在 2 A/g 电流密度下循环 1000 次后比容量仍高达 140 mAh/g。

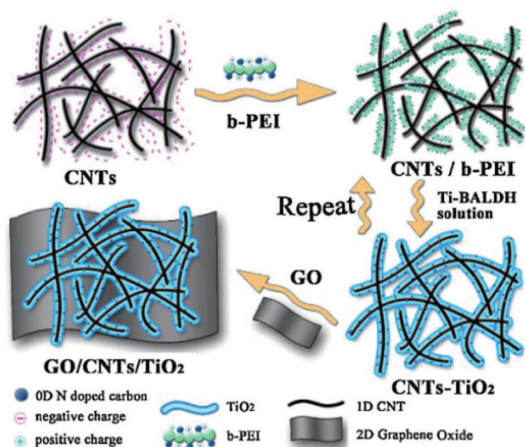


图 5  $\text{TiO}_2/\text{C}$  复合材料的合成示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 5 Schematic representation of the preparation of the  $\text{TiO}_2/\text{C}$  composite<sup>[42]</sup>

石墨烯复合导电剂在很大程度上解决了石墨烯难以分散的问题, 同时能够构建有效的三维导电网络、降低导电剂的用量、避免引入杂质和损失容量, 有利于降低成本、提升电池能量密度和安全性, 被认为是目前推动石墨烯导电浆料产业化发展的关键<sup>[43]</sup>。目前, 鸿纳东莞新材料科技有限公司、宁波墨西科技有限公司、厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司以及常州第六元素材料科技股份有限公司等等众多国内企业实现了石墨烯复合导电剂的生产及销售。随着石墨烯复合导电剂在各行各业中的应用越来越广泛和成熟, 针对石墨烯的分散性、稳定性及成本等关键问

题的研究也将逐渐深入, 有望扩大石墨烯的应用市场。

### 3.4 引入分散剂法

石墨烯表面具有很高的化学稳定性, 与其他介质的相互作用力很弱, 且片层之间的范德华力作用过强, 导致其不亲水也不亲油, 几乎无法在溶剂中溶解。利用分散剂与石墨烯之间的  $\pi$ - $\pi$  键堆积作用、离子键相互作用、氢键作用和静电作用等<sup>[44]</sup>, 可以在不破坏石墨烯结构的情况下, 实现石墨烯的高效分散和长期稳定性, 并保持石墨烯性能不受影响<sup>[45]</sup>。

吴永健等<sup>[46]</sup> 探讨了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、KD1、BYK-2150 这 3 种高分子分散剂在 NMP 体系中对石墨烯分散稳定性的影响, 结果显示, 采用分散剂 BYK-2150 以及 KD1 处理的石墨烯分散效果最好, 堆叠层数在 5 层以下。分析认为, 非离子型分散剂 BYK-2150 含有可与石墨烯表面形成  $\pi$ - $\pi$  键结合的芳香环结构, 该结构使其有效吸附在石墨烯表面并形成空间位阻效应, 阻碍石墨烯的再次团聚; KD1 为阳离子分散剂, 电离后产生的静电排斥力以及由其大分子链形成的空间位阻效应, 能够抑制石墨烯片层的二次团聚, 使得石墨烯具有良好的分散稳定性。

石墨烯的分散性难题导致其只有在低浓度情况下才能分散得很好, 而浓度过低的石墨烯不具有实际应用价值, 因此, 开发高浓度石墨烯制备方法至关重要。Wu 等<sup>[47]</sup> 将机械搅拌、超声分散和分散剂表面改性相结合, 生产出高质量分数(1%)的石墨烯导电浆液, 通过对比 PVP、木质素磺酸钠(SLS)、羧甲基纤维素钠(CMC)这 3 种分散剂对石墨烯分散及浆料稳定性的影响, 发现分散剂能够有效改善石墨烯导电剂的分散性, 其中 CMC 的作用最佳。这是因为 CMC 与石墨烯之间可以形成  $\pi$ - $\pi$  非共价键, 稳定地分散在石墨烯表面, 形成空间位阻, 使石墨烯片层实现分离。

Wang 等<sup>[48]</sup> 以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂, 利用分散剂与石墨烯之间的结合作用力, 通过简单的表面活性剂辅助自组合法, 将工业用的  $\text{LiFePO}_4$  (LF) 纳米颗粒和 GO 组装成 LF/G 复合材料, 对比发现, 原始 LF 颗粒发生明显团聚形成二次颗粒, 而复合石墨烯之后的 LF 纳米颗粒被石墨烯紧紧包裹, 分散较好, 形成了有效的电子运输导电网络。Li 等<sup>[49]</sup> 将水热处理后的针状  $\text{TiO}_2$  与石墨烯结合, 加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为辅助分散剂以提高导电石墨烯的相容性, 制备了针状  $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合导电材料, 制备过程如图 6 所示。在 CTAB 的辅助作用下, 针状  $\text{TiO}_2$  纵横交错附着在石墨烯表面, 形成稳定的三维网状导电结构, 结果显示  $\text{TiO}_2$  与石墨烯之间具有快速电子传输特性, 极大地提升了  $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合材料的导电性。

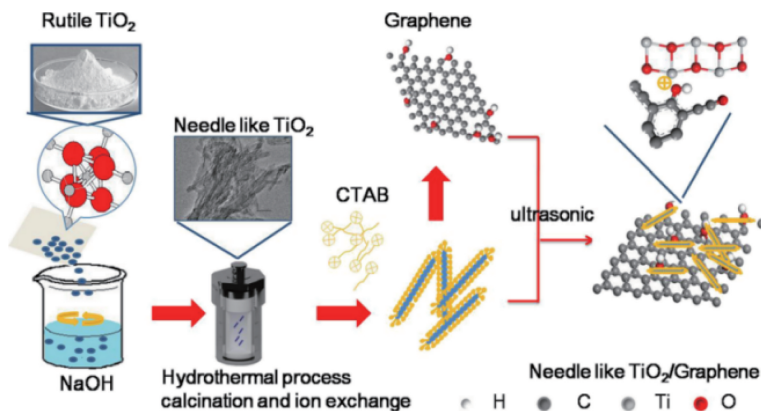


图 6 针状  $\text{TiO}_2$ /石墨烯复合材料的制备过程示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the preparation process of needle-like  $\text{TiO}_2$ /graphene composite<sup>[49]</sup>

### 3.5 其它方法

除通过上述常见的办法改善石墨烯的分散性外,还可以尝试采用其它方法来提高石墨烯的分散性,充分发挥石墨烯的优良性质,改善石墨烯的成型加工性。Meng等<sup>[50]</sup>以氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )为成孔剂,采用气相发泡法制备具有分层多孔结构的3D网状钛酸锂/还原氧化石墨烯(LTO/G)复合材料,在 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 浓度为1 mg/mL制备的复合材料(1-LTO/G)中,LTO颗粒均匀分散在3D网状石墨烯上,并存在大量微/介孔,分析是由于在热处理过程中, $\text{NH}_4\text{Cl}$ 进入石墨烯片之间的间隙,进一步分解产生气体并形成分层孔隙,1-LTO/G复合材料疏松多孔的结构使电解质具有更好的穿透性,为锂离子提供了更快速的扩散通道,1-LTO/G在1C倍率下的比容量高达176.6 mAh/g,10C下循环100次后的比容量保持率为95.4%。

化学剥离法制备的普通石墨烯存在许多结构缺陷,在用作锂离子电池导电剂时,会降低锂离子电池的电化学性能。Yu等<sup>[51]</sup>采用超声空化法和射流空化法2种物理方法制备石墨烯,在 $\text{LiFePO}_4$ 电池制造过程中创新性地引入了超声预分散技术,有效减缓了石墨烯的团聚,在电极中构建了均一且有效的导电网络,提高了电池的电化学性能。测试结果显示,射流空化法制备的石墨烯具有较高的导电性,采用该石墨烯制备的电池也具有较好的循环性能;而超声空化法制备的石墨烯电池具有较好的倍率性能。

## 4 结 语

石墨烯具有优异的电学性能、出色的机械性能、极高的导热性、超大比表面积等特性,作为导电剂有望突破锂离子电池的研究瓶颈,然而,石墨烯的团聚及堆叠问题是限制其在锂离子电池中广泛应用的巨大屏障。化学改性法、原位还原法、复合导电剂法、引入分散剂法及其它石墨烯分散方法各有优势,但均未完全解决石墨

烯在电极中的分散问题。推动石墨烯导电剂走向更大的产业化市场,还需要科研人员做以下研究工作:①目前对石墨烯导电剂分散性的表征手段尚不严谨,且费时费力,建立健全的石墨烯物理及化学性能的测试方法以及石墨烯分散性的表征手段是首要工作。②针对石墨烯导电剂分散方法的详细研究内容较少,还需要对石墨烯分散的内部和外部影响因素、各种分散方法的具体作用机制以及不同分散方法之间的联系等进行深入系统的研究。③现有石墨烯导电剂分散方法中的化学改性法、原位还原法以及其它方法能够在一定程度上改善石墨烯的流动性、分散性,但是目前大多数还处于研究阶段,需要进一步针对锂离子电池不同的应用需求,深入开展对石墨烯导电剂的研究,扩大石墨烯导电剂的应用市场。

### 参考文献 References

- [1] ZHU P, ZHANG Z, HAO S, *et al.* Carbon[J], 2018, 139: 477-485.
- [2] 沈文卓, 郭守武. 电子元件与材料[J], 2017, 36(9): 79-82.  
SHEN W Z, GUO S W. Electronic Components and Materials[J], 2017, 36(9): 79-82.
- [3] LUO H, XU C, WANG B, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 313: 10-19.
- [4] KE L, LV W, SU F Y, *et al.* Carbon[J], 2015, 92: 311-317.
- [5] LU L, LI S, LI J, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2019, 14(1): 1-11.
- [6] TANG R, YUN Q, LV W, *et al.* Carbon[J], 2016, 103: 356-362.
- [7] LIU W, LI C, SUN X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 758: 206-213.
- [8] WANG M S, WANG Z Q, YANG Z L, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 240: 7-15.
- [9] 陈志金, 张一鸣, 田爽, 等. 电源技术[J], 2019, 43(2): 333-337.  
CHEN Z J, ZHANG Y M, TIAN S, *et al.* Chinese Journal of Power Sources[J], 2019, 43(2): 333-337.
- [10] 李娟, 韩广欣, 刘兴福, 等. 电池工业[J], 2018, 22(6): 323-328.  
LI J, HAN G X, LIU X F, *et al.* Chinese Battery Industry[J], 2018,

- 22(6): 323–328.
- [11] BAUER W, NOTZEL D, WENZEL V, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2015, 288: 359–367.
- [12] SHEN L, ZHANG X, LI H, *et al.* The Journal of Physical Chemistry Letters [J], 2011, 2(24): 3096–3101.
- [13] ZHU N, LIU W, XUE M, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2010, 55(20): 5813–5818.
- [14] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, *et al.* Solid State Communications [J], 2008, 146(9/10): 351–355.
- [15] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, *et al.* Nano Letters [J], 2008, 8(3): 902–907.
- [16] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, *et al.* Nature [J], 2009, 457(7230): 706–710.
- [17] LEE C, WEI X, KYSAR J W, *et al.* Science [J], 2008, 321(5887): 385–388.
- [18] van den BRINK J. Nature Nanotechnology [J], 2007, 2(4): 199.
- [19] ARSHAD A, JABBAL M, YAN Y, *et al.* Journal of Molecular Liquids [J], 2019, 279: 444–484.
- [20] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 化学学报 [J], 2016, 74(10): 789–799.
- HUANG G J, CHEN Z G, LI M D, *et al.* Acta Chimica Sinica [J], 2016, 74(10): 789–799.
- [21] ADETAYO A, RUNSEWE D. Open Journal of Composite Materials [J], 2019, 9(2): 207.
- [22] 闻雷, 刘成名, 宋仁升, 等. 化学学报 [J], 2014, 72(3): 333–344.
- WEN L, LIU C M, SONG R S, *et al.* Acta Chimica Sinica [J], 2014, 72(3): 333–344.
- [23] SHI P C, GUO J P, LIANG X, *et al.* Carbon [J], 2018, 126: 507–513.
- [24] 苏方远. 基于石墨烯的锂离子电池导电网络构建及其规模化应用 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- SU F Y. Graphene-Based Conducting Network in Lithium-Ion Battery and Its Large-Scale Application [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [25] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, *et al.* Nature [J], 2004, 427(6974): 523–527.
- [26] 韩军凯, 冯奕钰, 封伟. 天津大学学报(自然科学与工程技术版) [J], 2020, 53(5): 467–474.
- HAN J K, FENG Y Y, FENG W. Journal of Tianjin University (Science and Technology) [J], 2020, 53(5): 467–474.
- [27] KUMATANI A, MIURA C, KURAMOCHI H, *et al.* Advanced Science [J], 2019, 6(10): 1900119.
- [28] JUAREZ-YESCAS C, RAMOS-SANCHEZ G, GONZALEZ I. Journal of Solid State Electrochemistry [J], 2018, 22(10): 3225–3233.
- [29] SHI Y, WEN L, PEI S, *et al.* Journal of Energy Chemistry [J], 2019, 30: 19–26.
- [30] GUANGHUI W, RUIYI L, ZAIJUN L, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2015, 171: 156–164.
- [31] XIANG Y, ZHAO P, JIN Z. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2018, 10(49): 42258–42267.
- [32] ZHAI J, LEI Z, ROONEY D, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2019, 313: 497–504.
- [33] ZHAO Y, WANG Y, JI C, *et al.* RSC Advances [J], 2016, 6(38): 31762–31768.
- [34] SHEN W, WANG Y, YAN J, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2015, 173: 310–315.
- [35] TANG J, ZHONG X, LI H, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2019, 412: 677–682.
- [36] 苏方远, 唐睿, 贺艳兵, 等. 科学通报 [J], 2017, 62(32): 3743–3756.
- SU F Y, TANG R, HE Y B, *et al.* Chinese Science Bulletin [J], 2017, 62(32): 3743–3756.
- [37] 文芳, 杨波, 黄国家, 等. 电子元件与材料 [J], 2019, 38(5): 6–13.
- WEN F, YANG B, HUANG G J, *et al.* Electronic Components and Materials [J], 2019, 38(5): 6–13.
- [38] LIU T, SUN S, ZANG Z, *et al.* RSC Advances [J], 2017, 7(34): 20882–20887.
- [39] XU L, LV W, SHI K, *et al.* Carbon [J], 2019, 149: 257–262.
- [40] HERNANDEZ Y, NICOLASI V, LOTYA M, *et al.* Nature Nanotechnology [J], 2008, 3(9): 563.
- [41] WANG J, SHEN Z, YI M. Carbon [J], 2019, 153: 156–163.
- [42] HAN M, CHEN G. Applied Surface Science [J], 2016, 388: 401–405.
- [43] 官亦标, 沈进冉, 李康乐, 等. 储能科学与技术 [J], 2020, 9(1): 70–81.
- GUAN Y B, SHEN J R, LI K L, *et al.* Energy Storage Science and Technology [J], 2020, 9(1): 70–81.
- [44] 丁建涛, 孟凡涛, 隋江, 等. 应用化工 [J], 2018, 47(5): 1043–1047.
- DING J T, MENG F T, SUI J, *et al.* Applied Chemical Industry [J], 2018, 47(5): 1043–1047.
- [45] 刘朋, 闫翠霞, 凌自成, 等. 材料导报 [J], 2016, 30(19): 39–45.
- LIU P, YAN C X, LING Z C, *et al.* Materials Reports [J], 2016, 30(19): 39–45.
- [46] 吴永健, 唐仁衡, 欧阳柳章, 等. 材料导报 [J], 2020, 34(12): 12030–12035.
- WU Y J, TANG R H, OUYANG L Z, *et al.* Materials Reports [J], 2020, 34(12): 12030–12035.
- [47] YONGJIAN W U, RENHENG T, WENCHAO L I, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 80: 154575.
- [48] WANG Q, PENG D, CHEN Y, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry [J], 2018, 818: 68–75.
- [49] LI Y, TAO E, LIU L, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2020, 55(2): 670–679.
- [50] MENG T, YI F, CHENG H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2017, 9(49): 42883–42892.
- [51] HE Y, LIU L, SHEN Z. Graphene Prepared by Two Physical Exfoliation Methods is Used as Conductive Agent for lithium-Ion Batteries [C]//Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference of Young Scholars in Aeronautical Sciences, Beijing: 3<sup>rd</sup> International Conference of Young Scholars in Aeronautical Sciences, 2018: 286–294.