



石墨烯引导 LiFePO_4 纳米片的一步溶剂热反应制备及其电化学性能

曾 涛¹, 安长胜¹, 易 旭², 何文洁¹, 戴琮雨¹, 张 宝¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 针对本征低的电子导电率和锂离子迁移速率导致 LiFePO_4 较差的电化学性能, 以石墨烯作为模板, 采用一步溶剂热法制备梭形结构的 LiFePO_4 /石墨烯(LFP/G)复合正极材料; 采用 XRD 和 SEM 等表征复合正极材料的物相结构和微观形貌, 微米级梭型 LiFePO_4 颗粒是由平均厚度约为 55 nm 的纳米薄片堆叠而成。电化学性能研究表明: 在 0.1C 倍率下, LFP/G 复合正极材料的初始可逆比容量可达 153.2 mA·h/g, 高于相同条件下 LiFePO_4 的; 在 10C 倍率下充放电时, LFP/G 表现出高达 85.9 mA·h/g 的可逆比容量, 远高于 LiFePO_4 的可逆比容量 (56.3mA·h/g), 展现出明显增强的电化学倍率性能。

关键词: 磷酸铁锂纳米片; 石墨烯复合材料; 梭型结构; 正极材料; 锂离子电池

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0319-07

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

随着能源危机的不断加剧, 二次可充放锂离子电池由于对环境友好、可持续性強以及优越的高效率储能能力, 被用来满足现代社会不断增长的能源需求^[1-3]。橄榄石型结构的磷酸铁锂(LiFePO_4)正极材料由于其较高的理论储锂容量(170 mA·h/g)、环境友好、成本可控、安全性高和循环稳定性良好等优点, 自从 1997 年 GOODENOUGH 等^[4]最先开展研究以来, 已引起了广泛的关注。然而, LiFePO_4 也存在一些本征的缺点, 如较差的电子电导率(约为 1×10^{-9} S/cm)以及较低的离子扩散速率(约为 1×10^{-14} cm²/s), 这些主要受限于 LiFePO_4 存在的锂离子一维扩散通道^[5-6]。目前, 有多种方法被用来增强 LiFePO_4 的电化学储锂性能, 比如构建纳米结构电极材料^[7-9]以及碳的修饰作用^[10-16]。石墨烯由于其高的比表面积、优异的柔韧性、良好的结构稳定性和增强的电导性, 已被广泛用于增强电极材料的电化学性能, 以使电极材料的性能得到显著增强^[17-24]。NAGARAJU 等^[17]制备了三维石墨烯缠绕的 LiFePO_4 复合正极材料, 该材料呈现出高的比容量和长的循环寿命。为了改善电极材料的锂离子扩散效率, WANG 等^[6]报道了沿着 *ac* 晶面生长的 LiFePO_4 纳米片, 可以有效改善 LiFePO_4 的倍率性能; ZHAO 等^[7]通过溶剂热反应和机械剥离法合成了具

有晶面占优的单晶 LiFePO_4 纳米片, 通过改性赋予了 LiFePO_4 优异的倍率能力、可观的循环稳定性和超高的体积能量密度。尽管将电极材料纳米化能有效增大电极材料的比表面积, 有助于增强电解液在电极里的浸润, 缩短锂离子的扩散距离, 从而提高电极材料的电化学性能, 然而, 纳米材料大的比表面积, 容易产生更多的副反应, 不利于电极材料性能的充分发挥, 基于此, 开发具有三维纳微结构的电极材料成为了一大趋势^[8, 21]。然而, 目前三维纳米材料的构筑主要通过多步组装过程实现, 工序复杂, 操作繁琐, 因此, 亟需发展一种三维纳微复合结构材料新的制备方法。

本文首次通过一步溶剂热法来制备石墨烯纳米片形成的导电网络与梭型结构的 LiFePO_4 颗粒复合形成的纳米材料, 单个 LiFePO_4 粒子的平均颗粒尺寸约为 5 μm , 每一个颗粒是由平均厚度约为 55 nm 的 LiFePO_4 纳米片所构成。作为锂离子电池正极材料时, 制备得到的 LFP/G 复合材料在可逆比容量和倍率性能上, 展现出增强的电化学锂离子嵌入/脱出性能。电化学性能的提高主要归因于石墨烯形成的二维导电网络改善了 LiFePO_4 的导电性并增强了锂离子的扩散速率, 同时, LiFePO_4 纳米片有效地缩短了电化学脱嵌锂时锂离子的扩散路径。

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51772334)

收稿日期: 2018-06-08; 修订日期: 2018-11-05

通信作者: 张 宝, 教授, 博士; 电话: 0731- 88836357; E-mail: zengtaot@163.com

1 实验

1.1 材料制备

采用鳞片石墨作为原料,用已报道过的修饰的 Hummers 方法制备得到了氧化石墨烯^[25]。具体的制备流程如下:96 mL 浓 H_2SO_4 中加入 2 g 鳞片石墨和 2 g 硝酸钠。在冰水混合浴(0 °C)中,将上述混合液磁力搅拌 10 min,充分混合。接着,将 12 g 高锰酸钾粉末缓慢地加入到混合液中,并在 0 °C 下连续搅拌 90 min,接着,混合液被加热到 35 °C,并恒温持续搅拌 2 h,之后,将 80 mL 去离子水呈液滴状加入到混合液。继续加入 200 mL H_2O 和 10 mL H_2O_2 ,最后将氧化石墨进行透析,pH 值变为中性,并分散到去离子水里。通过三次超声与离心分离后,去除杂质和沉淀,最后得到了具有良好分散性的氧化石墨烯悬浮液。

LFP/G 复合材料通过溶剂热法制备得到。特别地,将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为 3:1:1 用作为原材料,乙二醇被用作为溶剂。首先,将 0.98 g 的磷酸缓慢加入到 40 mL(0.25 mol/L)的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇溶液里,在磁力搅拌下,形成透明的混合溶液。同时,将 0.157 g 氧化石墨烯粉末和 0.5 g 过硫酸铵加入到混合液中,同时,将 40 mL $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 乙二醇混合溶液(0.75 mol/L)加入到上述混合液中,形成深绿色的悬浮液。在磁力搅拌 1 h 后,获得的混合液转移到 100 mL 带特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,在密封条件下加热到 180 °C 并保持 10 h,之后,自然冷却到室温,将形成的灰绿色沉淀进行收集并采用去离子水和酒精洗涤三次待用。最后,将灰绿色的沉淀在 650 °C 下的氩氢(Ar 与 H_2 体积比 95:5)保护气下热处理 10 h 得到 LFP/G 复合正极材料。同时,采用相同条件下制备的无石墨烯添加的 LiFePO_4 样品用作为对比样。

1.2 物相结构表征

所制备样品的物相结构分析采用粉末 XRD 谱(Rigaku Rint-2000, Japan)来表征,主要采用 $\text{Cu K}\alpha$ 特征辐射($\lambda=1.5418$ Å),扫描范围为 10°~80°,扫描速度为 5 (°)/min。样品的基本形貌和结构主要通过扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM-230)来进行表征。

1.3 电化学性能测试

材料的电化学性能测试都是采用的扣式半电池(CR2025)来进行。电极材料的制备过程主要为如下:

将 80%(质量分数)的活性材料、10%的 PVDF 粘接剂和 10%的导电剂(Super P 碳黑)与溶剂 NMP 一起混合形成浆料,将浆料涂覆到铝箔上并采用真空烘箱在 120 °C,4 h 持续真空干燥除掉 NMP 溶剂,得到电极。将电极切割成直径为 14 mm 的小圆片作为工作电极待用,控制单个电极的活性材料的面密度达到 1.2 mg/cm^2 。金属锂片用作为对电极和参比电极,多孔的聚丙烯膜被用作为隔膜。采用 1 mol/L 的 LiPF_6 溶解在 EC、DMC 和 EMC(EC、DMC 和 EMC 的体积比为 1:1:1)的溶解中形成为电解液。所有的半电池组装都在填充有 Ar 气的密闭手套箱(O_2 浓度小于 1×10^{-7} 和 H_2O 浓度小于 1×10^{-7})中进行。

电池的电化学性能测试采用恒流充放电测试系统(NEWWARE BTS-5V5mA, China),在电压范围 2.5~4.2 V(vs Li/Li^+)于室温下进行。电化学阻抗谱测试和循环伏安测试采用电化学工作站(CHI660D, CH Instruments, USA)进行。循环伏安曲线在电压范围 2.5~4.2 V 下进行,电化学阻抗谱在 0.01~100 kHz 频率范围内,采用 5 mV 的振幅进行。

2 结果与讨论

图 1 所示分别为制备的 LiFePO_4 和 LFP/G 的 XRD 谱。由图 1 可以看出,两类样品的 XRD 衍射峰的峰位与 LiFePO_4 标准峰位(JCPDS File No.40-1499)相一致,晶体结构属于 $Pnma$ 的空间群,验证了所制备得到的样品为 LiFePO_4 。另外,通过仔细对比后发现,LFP/G 复合材料的衍射峰的强度随着石墨烯加入量的增加而降低。同时,LFP/G 复合材料的最高峰的半峰

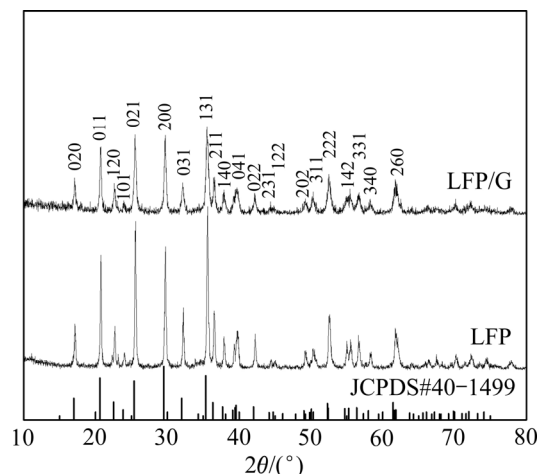


图 1 LFP/G 复合材料与 LiFePO_4 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of LFP/G composite and LiFePO_4

宽要比 LiFePO₄ 峰要大, 由此可知, 加入石墨烯后, 生成的复合材料中 LiFePO₄ 晶体颗粒比 LiFePO₄ 样品中的颗粒尺寸要小。此外, LFP/G 复合材料中没有明显的石墨烯峰出现, 这是由于石墨烯的量比较少, 相比于 LiFePO₄ 具有较低峰强的衍射峰。

图2所示分别为氧化石墨烯、LiFePO₄、LFP/G复合材料的SEM像。由图2(a)可以知道, 尺寸大于20 μm

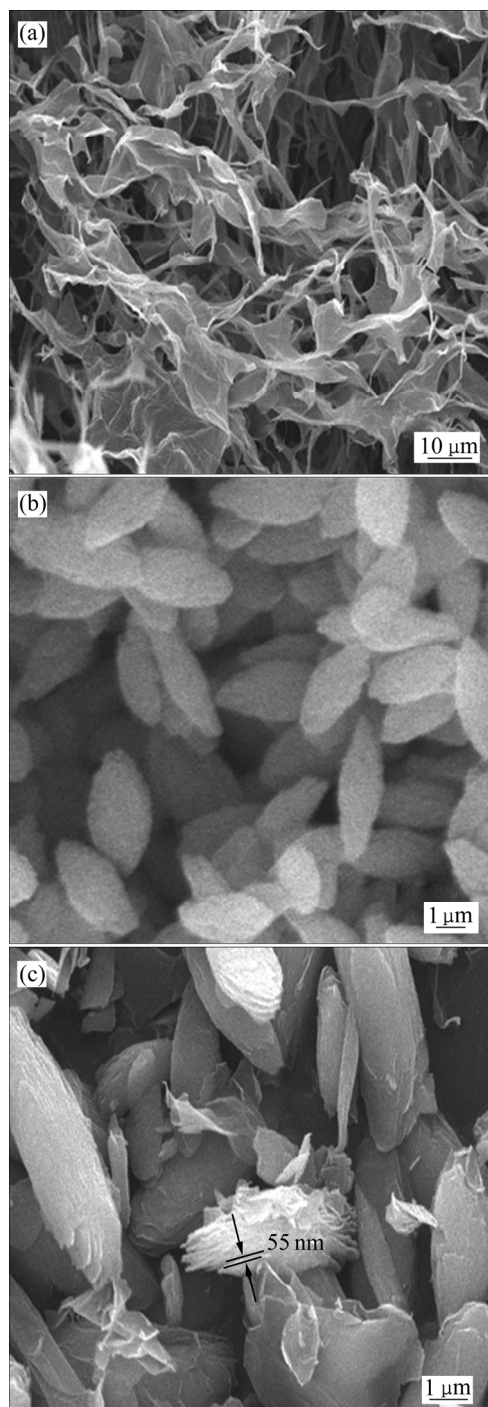


图2 氧化石墨烯、LiFePO₄和LFP/G复合材料的SEM像
Fig. 2 SEM images of graphene oxide(a), LiFePO₄(b) and LFP/G composite(c)

的未发生折叠的氧化石墨烯具有二维片状结构。由图2(b)可以看出, 没有添加石墨烯的LiFePO₄颗粒呈现出了梭型的宏观形貌, 颗粒尺寸为3.5~5.5 μm。然而, 氧化石墨烯和APS的出现改变了LiFePO₄的微观结构。由图2(c)可知, LFP/G复合材料中的LiFePO₄颗粒呈现出梭型结构, 这种梭型颗粒是由若干片厚度约为55 nm的纳米薄片堆叠组成。此外, 大部分展开的石墨烯纳米片均匀地分散或者嵌入到LiFePO₄中, 由纳米薄片组成的微米级LiFePO₄复合材料的梭形结构的形成可以归因于石墨烯和APS的协同作用。

图3所示为LiFePO₄和LFP/G复合材料在2.5~4.2 V的电压范围内在0.1C倍率下的充放电曲线图。由图3可以清晰地看出, LFP/G复合材料展示出高达153.2 mA·h/g的放电比容量, 已达到其理论比容量的90%。与此同时, LiFePO₄的放电比容量仅为123.6 mA·h/g。另外, LiFePO₄和LFP/G复合正极材料在3.4 V时展示了一个电压平台。可以清楚地见到, LFP/G复合正极的电压平台比LiFePO₄的电压平台要长很多, 显示了增强的储锂能力, 这些可归因于石墨烯的协同增强效应, 在电化学LiFePO₄脱锂与嵌锂的过程中, 有效改善了电极的整体电导性, 从而有利于活性材料的充分利用, 并降低电极的极化。LFP/G复合正极材料的过电势(见图3中插图)约为38.1 mV, 远小于LiFePO₄的过电势(约85.2 mV), 进一步确认, LFP/G复合正极材料在充放电过程中具有较低的极化。

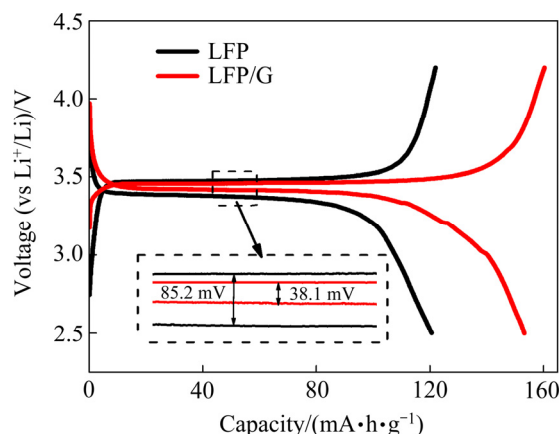


图3 LiFePO₄与LFP/G复合材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图(插图为长方形区域的放大图)

Fig. 3 Charge/discharge profiles of LiFePO₄ and LFP/G at 0.1C in the first cycle (Inset is magnified rectangular area)

图4所示为LiFePO₄和LFP/G在不同倍率与不同循环次数时的放电比容量图。在0.1C倍率下, LiFePO₄和LFP/G复合正极材料的初始比容量分别达到153.2

和 $123.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。然后,随着倍率在 $0.1\text{C}\sim 10\text{C}$ 范围内不断增加,两种材料的比容量逐渐降低。当放电倍率为 0.5C 、 1C 、 5C 和 10C 的时候, LFP/G 复合正极材料分别具有 152.4 、 138.3 、 110.8 和 $85.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 放电比容量,然而, LiFePO_4 分别只有 103.5 、 93.1 、 67.5 和 $56.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。相较于 LiFePO_4 ,在高倍率下, LFP/G 复合正极材料表现出了更好的电化学性能,同时,通过与目前报道的碳包覆 LiFePO_4 材料相比较^[15-16], LFP/G 表现出更优越的倍率性能,这些意味着石墨烯的修饰作用能有助于提升电化学倍率性能。

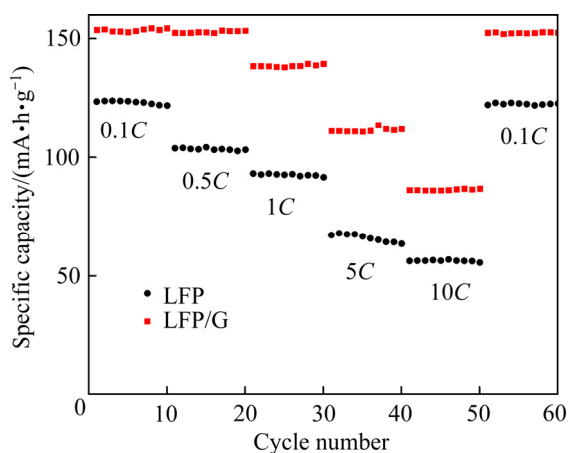


图4 LiFePO_4 和 LFP/G 在不同的倍率下的电化学循环性能图

Fig. 4 Electrochemical cyclic performance of pure LFP and LFP/G composite at different C rates

为了进一步揭示 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料的电化学反应过程,对两种材料分别进行了循环伏安扫描分析。图5所示为 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料在 0.1 mV/s 的扫描速率下的循环伏安曲线图。两组曲线展示了两对阴极和阳极峰对应于两相 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的还原/氧化反应。 LiFePO_4 正极材料的氧化还原电位分别位于 3.647 V 和 3.223 V , LFP/G 复合正极材料的氧化还原电位分别位于 3.580 V 和 3.306 V 。 LiFePO_4 与 LFP/G 复合正极材料的氧化还原峰之间的电位间隔分别为 0.424 V 和 0.274 V ,说明在 Li^+ 脱嵌与插入过程中, LFP/G 电极表现出更低的极化,这与充电/放电时的过电位的结果相一致。此外,与 LiFePO_4 相比, LFP/G 正极的峰电流变得更大,这表明由于石墨烯的优异的离子和电子的传导性, LFP/G 复合电极具备优异的带电荷(Li^+ 或 e^-)传输能力。

电化学阻抗谱进一步用来研究 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料的锂存储性能的结构效应。图6(a)所示为 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料的交流阻抗谱图。

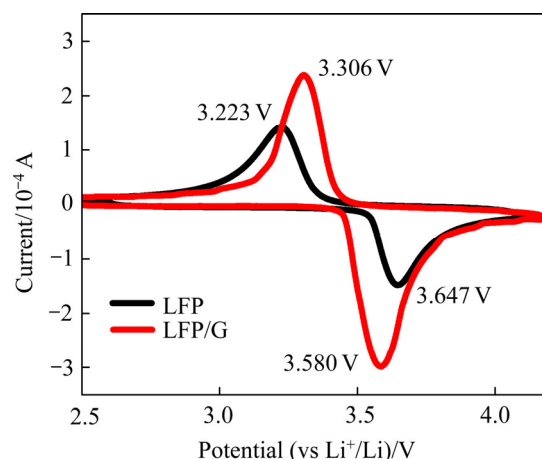


图5 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料的循环伏安曲线图
Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of pure LiFePO_4 and LFP/G composite

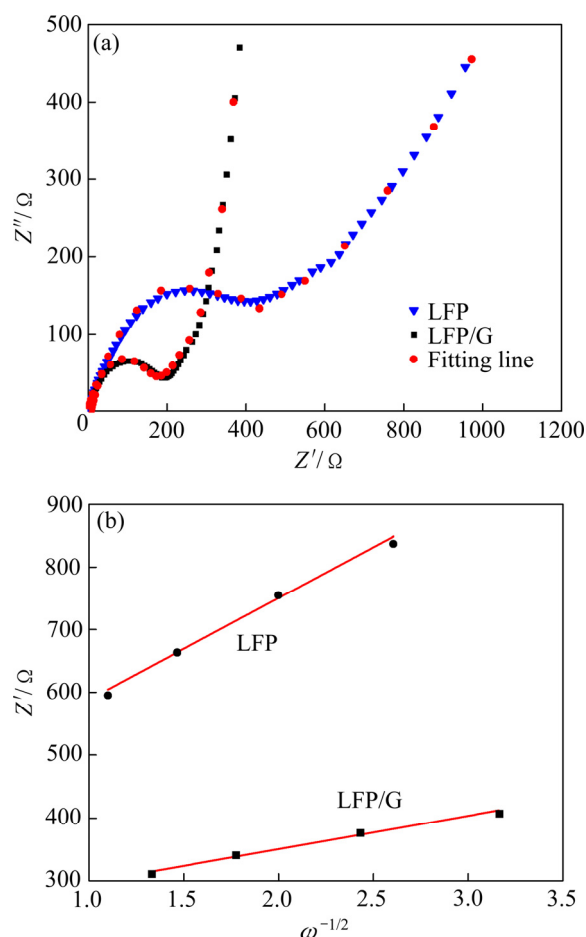


图6 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料的电化学阻抗谱图(插图为相对应的等效电路图)及 LiFePO_4 和 LFP/G 复合正极材料的 Z'' 对 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合图

Fig. 6 EIS of pure LiFePO_4 and LFP/G cathode materials(a) (Inset is equivalent circuit fitting recorded impedance spectra) and linear fitting of Z'' versus $\omega^{-1/2}$ for pure LFP and LFP/G electrodes(b)

谱图在高频区有一个交接点,在中高频区有一个半圆,在低频区有一条斜线部分。与此同时,等效电路图被用来拟合所测量的电化学阻抗谱(见图 6(a))。其中的 R_e 是电解液与电极的欧姆电阻; R_{ct} 是电极与电解液界面的电荷传递电阻; W_o 代表了扩散控制的韦伯电阻,主要源自于电极里的锂离子扩散; C_{PE} 代表了双电层电容。表 1 所列为图 6(a)中等效电路图中 LiFePO₄ 和 LFP/G 复合正极材料的拟合参数。同时, Li^+ 在两种材料里的扩散系数(D_{Li})通过式(1)进行计算得到,计算得到的数值被列在表 1 中。

$$D_{Li} = 0.5 \left(\frac{RT}{AF^2 \sigma_w C_{Li}} \right)^2 \quad (1)$$

式中: R 是摩尔气体常数; T 是温度; A 是电极的整体的表面面积; F 是法拉第常数; C_{Li} 是锂离子的浓度; σ_w 是韦伯系数对应式(2)中的 Z' :

$$Z' = R_e + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中: R_e 和 R_{ct} 是与频率无关的动力学参数; ω 代表低角频率; σ_w 是低频区角频率平方根($\omega^{-1/2}$)相对于 Z' 的斜率。由图 6(b)所示, Z' 相对于 $\omega^{-1/2}$ 线性拟合可以计算得到,韦伯系数(σ_w)可以通过计算得到。

表 1 LiFePO₄ 和 LFP/G 复合正极材料的锂离子扩散系数

Table 1 Diffusion coefficients of lithium ions in LiFePO₄ and LFP/G electrodes

Sample	R_e/Ω	R_{ct}/Ω	σ_w	$D_{Li}/(cm^2 \cdot s^{-1})$
LFP	1.16×10^{-7}	429.7	160.23	5.51×10^{-19}
LFP/G	2.23×10^{-9}	145.3	51.46	5.65×10^{-18}

经过计算, LiFePO₄ 和 LFP/G 复合正极材料的锂离子扩散系数分别为 5.51×10^{-19} 和 $5.65 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。锂离子在 LFP/G 复合正极材料的扩散系数是 10 倍于 LiFePO₄ 的扩散系数。由于石墨烯的出现对电化学性能的增强主要源于缩短的锂离子扩散距离,磷酸铁锂纳米片状结构和石墨烯优异的电导性。由表 1 可见, R_e 远小于 R_{ct} , 这意味着正极材料的主要的阻抗是 R_{ct} 。LiFePO₄ 阻值 R_{ct} 是 429.7 Ω , 对于 LFP/G 复合正极材料的 R_{ct} 仅为 145.3 Ω 。因此,电极材料倍率性能的增强的主要源于较低的电荷传递电阻。

3 结论

1) 具有梭形结构的 LFP/G 复合正极材料通过一

步溶剂热法制备得到。微米尺寸大小的 LiFePO₄ 颗粒由平均厚度约为 55 nm 纳米薄片堆积组成。所制备的 LFP/G 复合材料用于锂离子电池正极时,在 0.1C 倍率下充放电时, LFP/G 表现出高达 153.2 mA·h/g 的初始可逆比容量,远高于 LiFePO₄ 正极材料的。当充放电速率高达 10C 时, LFP/G 正极材料展现出了 85.9 mA·h/g 的比容量,展示了增强的电化学储锂倍率性能。

2) LFP/G 复合正极材料显著增强的锂存储性能,可归因于石墨烯二维导电网络有效改善电极的电导性和锂离子的扩散速率以及 LiFePO₄ 纳米片缩短的锂离子扩散路径,增强了锂离子的快速传输能力。

REFERENCES

- [1] WANG Bo, LIU An-min, ABDULL W, WANG Dian-long, ZHAO Xiao-song. Desired crystal oriented LiFePO₄ nanoplatelets in situ anchored on a graphene cross-linked conductive network for fast lithium storage[J]. Nanoscale, 2015, 7: 8819–8828.
- [2] JIN En-mei, JIN Bo, JUN D, PARK K, GU Hai-bon, KIM K. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO₄ cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method[J]. J Power Sources, 2008, 178(2): 801–806.
- [3] GONG Chun-li, XUE Zhi-gang, WEN Sheng, YE Yun-sheng, XIE Xiao-lin. Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 318(30): 93–112.
- [4] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [5] KIM W, RYU W, HAN D, LIM S, EOM J, KWON H. Fabrication of graphene embedded LiFePO₄ using a catalyst assisted self-assembly method as a cathode material for high power lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(7): 4731–4736.
- [6] WANG Li, WANG Hai-bo, LIU Zhi-hong, XIAO Chen, DONG Shan-mu, HAN Peng-xian, ZHANG Zhong-yi, ZHANG Xiao-ying, BI Cai-feng, GUI Guang-lei. A facile method of preparing mixed conducting LiFePO₄/graphene composites for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(37): 1685–1689.
- [7] ZHAO Yu, PENG Le-le, LIU Bo-rui, YU Gui-hua. Single-crystalline LiFePO₄ nanosheets for high-rate Li-ion batteries[J]. Nano Lett., 2014, 14 (5): 2849–2853.
- [8] TIAN Gui-ying, SCHEIBA F, PFAFFMANN L, FEDLER A, CHAKRAVADHANULA V S K, BALACHANDRAN G, ZHAN

- Zi-jian, EHRENBERG H. Electrostatic self-assembly of LiFePO_4 cathodes on a three-dimensional substrate for lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 283: 1375–1383.
- [9] POSAIAH P, ZHU Jing-hui, HUSSAIN O M, LIU Zhong-gui, QIU Ye-jun. Well-dispersed rod-like LiFePO_4 nanoparticles on reduced graphene oxide with excellent electrochemical performance for Li-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2018, 811: 1–7.
- [10] XU Huan, CHANG Jie, SUN Jing, GAO Lian. Graphene-encapsulated LiFePO_4 nanoparticles with high electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Mater Lett*, 2012, 83: 27–30.
- [11] ZHOU Xu-feng, WANG Feng, ZHU Yi-mei, LIU Zhao-ping. Graphene modified LiFePO_4 cathode materials for high power lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3353–3358.
- [12] WEI Wei, LÜ Wei, WU Ming-bo, SU Fang-yuan, HE Yan-bing, LI Bao-hua, KANG Fei-yu, YANG Quan-hong. The effect of graphene wrapping on the performance of LiFePO_4 for a lithium ion battery[J]. *Carbon*, 2013, 57: 530–533.
- [13] SHI Yi, CHOU Shu-lei, WANG Jia-zhao, WEXLER D, LI Hui-jun, LIU Hua-kun, WU Yu-ping. Graphene wrapped LiFePO_4/C composites as cathode materials for Li-ion batteries with enhanced rate capability[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16465–16470.
- [14] LIU Wan-min, LIU Qi-long, QIN Mu-lan, XU Lü, DENG Ji-yong. Inexpensive and green synthesis of multi-doped LiFePO_4/C composites for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 257: 82–88.
- [15] YAN Ying-lin, LI Qiao-le, REN Bing, YANG Rong, XU Yun-hua, ZHONG Li-sheng, WU Hong. An efficient process to fabricate spherical hierarchical LiFePO_4/C cathode composites with controllable coating thickness[J]. *Ionics*, 2018, 24: 671–679.
- [16] RAJ H, SIL A. Effect of carbon coating on electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material for Li-ion battery[J]. *Ionics*, 2018, 24: 2543–2553.
- [17] NAGARAJU D, KUEZMA M, SURESH G. LiFePO_4 wrapped reduced graphene oxide for high performance Li-ion battery electrode[J]. *J Mater Sci*, 2015, 50(12): 4244–4249.
- [18] OH S W, HUANG Zhen-dong, ZHANG Biao, YU Yang, HE Yan-bing, KIM Jang-kyo. Low temperature synthesis of graphene-wrapped LiFePO_4 nanorod cathodes by the polyol method[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17215–17221.
- [19] LUO Wen-bin, CHOU Shu-lei, ZHAI Yu-chun, LIU Hua-kun. Self-assembled graphene and LiFePO_4 composites with superior high rate capability for lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 4927–4931.
- [20] LONGONI G, PANDA J K, GAGLIANI L, BRESCIA R, MANNA L, BONACCORSO F, PELLEGRINI V. In situ LiFePO_4 nano-particles grown on few-layer graphene flakes as high-power cathode nanohybrids for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 656–667.
- [21] WANG Hong-bin, LIU Li-jia, WANG Run-wei, YAN Xiao, WANG Zi-qi, HU Jiang-tao, CHEN Hai-biao, JIANG Shang, NI Ling, QIU Hai-long, TANG Hai-tong, WEI Ying-jin, ZHANG Zong-tao, QIU Shi-lun, PAN Feng. Self-assembly of antisite defectless nano- LiFePO_4/C /reduced graphene oxide microspheres for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Chem Sus Chem*, 2018, 11: 2255–2261.
- [22] RAJOBA S J, JADHAV L D, KALUBARME R S, PATIL P S, VARMA S, WANI B N. Electrochemical performance of $\text{LiFePO}_4/\text{GO}$ composite for Li-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 6886–6893.
- [23] YI Xu, ZHANG Fu-qin, ZHANG Bao, YU Wan-jing, DAI Qiong-yu, HU Sheng-yong, HE Wen-jie, TONG Hui, ZHENG Jun-chao, LIAO Ji-qiao. (010) facets dominated LiFePO_4 nano-flakes confined in 3D porous graphene network as a high-performance Li-ion battery cathode[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 18181–18188.
- [24] WANG Qi, PENG Da-chun, CHEN Yu-xi, XIA Xiao-hong, LIU Hong-bo, HE Yue-de, M, Qian. A facile surfactant-assisted self-assembly of $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composites with improved rate performance for lithium ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2018, 818: 68–75.
- [25] LIU Tao, LESKES M, YU Wan-jing, MOORE A J, ZHOU Li-na, BAYLEY P M, KIM G, GREY C P. Cycling Li-O_2 batteries via LiOH formation and decomposition[J]. *Science*, 2015, 350(6260): 530–533.

Preparation and enhanced electrochemical performance of LiFePO_4 nanoflakes directed by graphene through one-pot solvothermal reaction

ZENG Tao¹, AN Chang-sheng¹, YI Xu², HE Wen-jie¹, DAI Qiong-yu¹, ZHANG Bao¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Aiming at the intrinsic shortcomings of LiFePO_4 , a spindle-like LiFePO_4 /graphene (LFP/G) composite cathode material was conveniently prepared by a one-step solvothermal method using graphene as a template. The as-obtained material was characterized by XRD, SEM and other methods. The results show that the micron-sized spindle-like LiFePO_4 particles are stacked by nano-sheets with average thickness of about 55 nm. Electrochemical performance study results show that the LFP/G composite cathode material exhibits an initial reversible specific capacity of 153.2 mA·h/g at 0.1C rate, which is higher than that of LiFePO_4 under the same conditions; when charged and discharged at 10C rate, LFP/G exhibits a reversible specific capacity of up to 85.9 mA·h/g, which is much higher than that of LiFePO_4 (56.3 mA·h/g), exhibiting significantly enhanced electrochemical rate performance.

Key words: LiFePO_4 nanoflakes; graphene composite; spindle-shaped structure; cathode material; lithium-ion batteries

Foundation item: Project(51772334) supported by the General Project of National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-06-08; **Accepted date:** 2018-11-05

Corresponding author: ZHANG Bao; Tel: +86-731-88836357; E-mail: zengtaot@163.com

(编辑 龙怀中)