

用于锂离子电池的石墨烯导电剂: 缘起、现状及展望

苏方远^{1,2†}, 唐睿^{1†}, 贺艳兵¹, 赵严¹, 康飞宇¹, 杨全红^{3,1*}

1. 清华大学深圳研究生院, 深圳市石墨烯重点实验室, 深圳 518055;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 中国科学院炭材料重点实验室, 太原 030001;

3. 天津大学化工学院, 天津 300072

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: qhyangcn@tju.edu.cn

2017-06-13 收稿, 2017-09-08 修回, 2017-09-11 接受, 2017-10-16 网络版发表

国家自然科学基金(51525204, 51672156)和国家重大科学研究计划(2014CB932403)资助

摘要 石墨烯具有很高的电导率及柔性、二维、超薄的结构特性, 是兼具“至薄至柔至密”特征、极具潜力的锂离子电池导电剂。使用在锂离子电池中, 通过与活性物质“面-点”接触, “至薄至柔”的石墨烯具有非常低的导电阈值——使用量较少时就可以有效提高电极的电子电导率, 大幅降低作为非活性物质的导电剂使用量, 实现电池活性物质的“至密构建”, 有效提高电池的体积能量密度。然而, 石墨烯的二维平面结构又会对电极内部锂离子的传输产生“位阻效应”, 影响高倍率条件下锂离子电池性能的发挥。因此, 在使用石墨烯导电剂时, 需要结合最终锂离子电池设计需求(能量或功率性能优先), 综合考虑其对电子/离子传输过程的影响, 提出石墨烯导电剂的设计方案。本文从石墨烯及其用作导电剂的特点、影响石墨烯导电剂使用的关键因素等方面出发, 详细评述了石墨烯导电剂的应用缘起和研究现状, 并对石墨烯的未来应用趋势和产业化前景进行了展望。

关键词 石墨烯, 导电剂, 锂离子电池, “面-点”接触模式, 位阻效应, 至柔至薄至密

随着能源与环境问题的日益突出, 开发新能源、推广电动汽车已经是大势所趋, 而这些新兴技术都离不开储能器件的发展^[1,2]。作为最为重要的储能器件, 锂离子电池得到了广大研究者和产业界的密切关注。各种新型锂离子电池关键材料被研发出来, 推动了锂离子电池的迅猛发展^[2,3]。目前广泛应用的锂离子电池正极材料包括钴酸锂(LiCoO₂, LCO)、锰酸锂(LiMn₂O₄, LMO)、磷酸铁锂(LiFePO₄, LFP)和三元材料(LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂, NCM)等。由于上述正极材料的电导率较低, 需要在材料颗粒之间添加导电剂构建电子导电网络^[4], 为电子传输提供快速通道。锂离子电池中电化学反应的发生需要电子和锂离子同时到达活性物质表面^[5], 因此电子能够及时参与电化学反应^[6]才能实现正极活性物质性能的良好发挥^[7,8]。

如果不使用导电剂, 电池内部欧姆极化增大, 电池容量会显著降低。因此, 导电剂同样也是锂离子电池中的关键材料, 能够确保活性物质容量的充分发挥, 对于锂离子电池性能提升具有重要作用。

另一方面, 由于导电剂本身在充放电过程中并不提供容量, 所以往往希望在确保活性物质容量发挥的同时尽量减少导电剂的使用量, 以提高正极中活性物质的比例, 从而改善电池的质量能量密度。目前所使用的导电剂通常是碳材料^[9~11], 如导电炭黑、导电石墨及碳纳米管等。由于这些碳材料相对于活性物质来说密度较低, 减少导电剂的使用量能够显著提高电池的体积能量密度^[12]。

石墨烯是一种新型的纳米碳质材料, 具有独特的几何结构特征和物理性能。自2010年率先将其作

引用格式: 苏方远, 唐睿, 贺艳兵, 等. 用于锂离子电池的石墨烯导电剂: 缘起、现状及展望. 科学通报, 2017, 62: 3743–3756

Su F Y, Tang R, He Y B, et al. Graphene conductive additives for lithium ion batteries: Origin, progress and prospect (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3743–3756, doi: 10.1360/N972017-00668

为导电剂用于商品化锂离子电池中以来^[13], 本课题组针对石墨烯导电剂展开了系统的研究工作. 石墨烯用作导电剂具有“至柔至薄至密”的特点, 主要有以下4点优势: (1) 电子电导率高, 使用很少量的石墨烯就可以有效降低电池内部的欧姆极化; (2) 二维片层结构, 与零维的碳黑颗粒和一维碳纳米管相比, 石墨烯可以和活性物质实现“面-点”接触, 具有更低的导电阈值, 并且可以从更大的空间跨度上在极片中构建导电网络, 实现整个电极上的“长程导电”(不同制备方法制备得到的石墨烯材料尺寸有所区别^[14]; 本课题组^[15]采用热还原氧化石墨法, 制备得到的石墨烯片层尺寸约2 μm); (3) 超薄特性, 石墨烯是典型的表面性固体, 相较于具有多 sp^2 碳层的碳黑、导电石墨和多壁碳纳米管, 石墨烯上所有碳原子都可以暴露出来进行电子传递, 原子利用效率高, 故可以在最少的使用量下构成完整的导电网络, 提高电池的能量密度; (4) 高柔韧性, 能够与活性物质良好接触, 缓冲充放电过程中活性物质材料出现的体积膨胀收缩^[16], 抑制极片的回弹效应, 保证电池良好的循环性能. 由于上述优势, 基于石墨烯导电剂的锂离子电池可实现致密构建. 具有“至柔至薄至密”特征的石墨烯导电剂展现了良好的应用前景. 与将石墨烯和正极材料做成复合电极材料的思路相比^[17-21], 直接作为锂离子电池导电剂将有可能是石墨烯材料最先

产业化的应用^[22].

虽然就电子导电性而言, 石墨烯相比于其他导电剂具有非常明显的优势, 但是目前在实际应用过程中仍然有不少瓶颈. 一方面, 在电极内部, 其平面结构会对离子的传输产生位阻效应, 尤其是在较大电流倍率下时该作用更加明显. 如图1所示, 石墨烯对锂离子传输的位阻效应与电极厚度、石墨烯和活性材料颗粒的尺寸差异密切相关. 所以在开发使用石墨烯导电剂时需要综合考虑电子和离子传导的均衡性. 另一方面是在电极制备过程中石墨烯的片层分散问题^[23]. 导电剂的分散一直是锂离子电池制备中非常重要的技术环节^[24-30], 但是, 目前对于新型的石墨烯导电剂真正的单层分散尚没有特别有效的解决方法^[31].

目前, 石墨烯导电剂已经得到了国内外同行及产业界越来越多的关注^[21,32-34], 产业化生产和商业化应用也得到了快速发展. 虽然目前关于石墨烯在储能领域研究的综述较多^[7,8,35], 但是目前尚无文献对石墨烯用作导电剂的工作进行深入总结评述, 特别对相关的科学问题并没有系统阐述. 本课题组一直在积极探索并推动石墨烯导电剂的产业化应用, 结合锂离子电池内部真正的工作环境(如电极厚度、孔隙曲折度等), 从电子传导和离子输运两方面科学问题的探究对石墨烯的作用进行深入的探讨. 本文

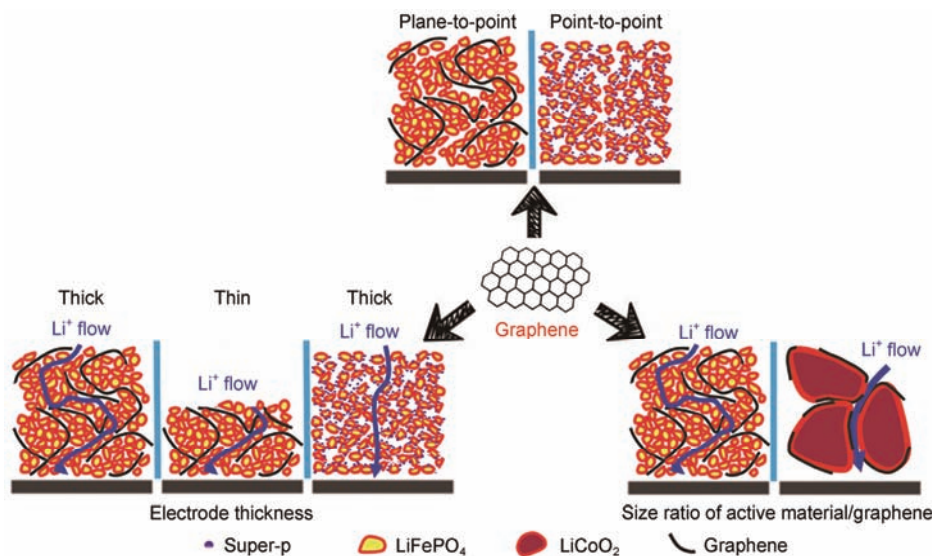


图1 (网络版彩色)石墨烯导电剂的主要特征. 基于“面-点”接触模式具有电子传导的优势, 片层结构又会影响离子传输

Figure 1 (Color online) Conducting modes of graphene conductive additives used in lithium ion batteries. “Plane-to-point” contact model promotes the electron conduction, while the planar structure of graphene blocks the transportation of lithium ions when the particle sizes of active materials are apparently less than those of the graphene planes

将从石墨烯导电剂的导电机理出发, 结合目前的研究现状详细讨论其对锂离子电池电化学过程的影响, 并展望石墨烯导电剂的实际应用前景.

1 石墨烯导电剂对电子传导的改善

1.1 基于“面-点”接触模式的导电优势

除自身的物理性质(良好的电子电导率)及结构(平面二维)特点外, 石墨烯导电剂的高效性还跟其与活性材料颗粒独特的接触模式有关. 本课题组^[13]率先提出如图2的石墨烯柔性“面-点”接触导电网络机理图. 如图2所示, 在石墨烯导电网络中, 石墨烯和活性物质之间通过“面-点”接触, 相对于碳黑和活性物质之间的“点-点”接触, 石墨烯具有更高的导电效率, 因而能够在更少使用量下达到整个电极的导电阈值, 使活性材料表现出更好的电化学性能, 提高电池的能量密度.

考虑到不同锂离子电池正极体系的特性有差别, 对于导电剂的需求量也不尽相同, 本课题组针对不同锂离子电池正极体系(包括LFP, LCO, NCM)系统考察了石墨烯导电剂在实验室工况下的最优使用量, 并与使用其他导电剂进行了对比, 探讨了基于“面-点”接触模式石墨烯导电剂具有的优势.

图3展示了石墨烯导电剂对LFP性能的改善作用. 对于LFP体系, 在论文研究的工况下石墨烯导电剂的最优使用量为2%(质量百分比, 下同)^[13]. 如图3(a), (b)所示, 在该使用量下, LFP在0.05 C充放电时的容量及0.1 C时的循环性能优于使用20%导电碳黑时的性能. 这证明了在该工况下, 使用石墨烯导电剂取代

导电碳黑能够显著提高LFP材料的容量. 图3(c), (d)分别给出了LCO和NCM正极体系中石墨烯导电剂与碳黑导电剂循环性能的对比^[36]. 可以看出, 1%石墨烯的引入相较于碳黑也可以发挥明显的导电效果, 在1 C下的循环性能要优于使用3%碳黑的电池性能. 在LCO和NCM体系中, 石墨烯最优使用量小于LFP体系的原因是活性物质的尺寸差异. LFP颗粒的粒径(300 nm~1 μm)远低于LCO和NCM(粒径约10 μm), 所以前者比表面积更高, 需要相对较多的石墨烯才能在电极内部构建有效的导电网络^[37].

Zhang等人^[33]将石墨烯作为导电剂引入钛酸锂负极, 并详细探讨了其导电阈值问题. 当石墨烯用量为5%时, 钛酸锂的电化学性能高于使用15%碳黑的性能. 利用颗粒之间距离的概念通过模拟得出石墨烯的导电阈值为0.54%, 比碳黑低1个数量级, 从定量的角度表明石墨烯导电剂的良好效果.

石墨烯导电剂的使用可以在很大程度上减少导电剂的用量, 从而有效提高锂离子电池体积能量密度. 目前锂离子电池对体积能量密度的要求远比质量能量密度迫切. 导电剂在电池内部不能提供容量, 但是由于其密度较轻, 即使用量很小也会占据很大的电极空间, 在很大程度上减少了整个体系的体积能量密度. 以导电炭黑为例, 其密度一般为0.4 g/cm³, 远小于LFP的2.0~2.3 g/cm³和LCO的3.8~4.0 g/cm³. 理论上讲, 每减少1%的导电碳黑就相当于增加了约5%的LFP或7%~10%的LCO, 可以大幅提高整个体系的体积能量密度.

碳纳米管也是一种具有独特结构的纳米碳质材料, 自身同样具有良好的电子传导性, 已大量被用作锂离子电池导电剂. 但是用于导电剂的碳纳米管以多壁为主, 且容易聚集成束, 在没有完全分散的工况下, 在用作导电剂时效果并不如石墨烯优异. 本课题组也曾就石墨烯和碳纳米管的性能做过对比, 添加量同样为2%时, 使用石墨烯导电剂的LFP性能优于使用碳纳米管. Huang课题组^[38]对比了碳黑、碳纳米管和石墨烯单独作为LFP导电剂时的性能, 发现当导电剂用量为5%时, 使用碳纳米管的LFP比容量在0.1 C时只有127 mAh/g, 低于使用石墨烯的146 mAh/g. Wang课题组^[34]比较了1%的碳纳米管与石墨烯对LFP的导电效果, 同样发现使用碳纳米管时LFP的电化学性能不及使用石墨烯的情况. 为了解决碳纳米管的分散问题, Sotowa等人^[39]将碳纳米管与导电碳黑按

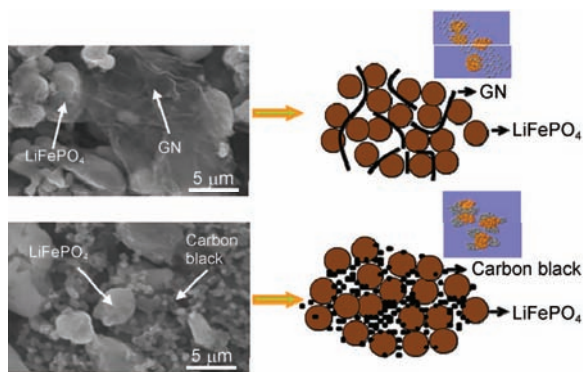


图2 (网络版彩色)石墨烯导电网络的导电机理示意图^[13]

Figure 2 (Color online) Schematic representation of graphene based conducting network for LFP in lithium ion batteries in reference to the carbon black case^[13]

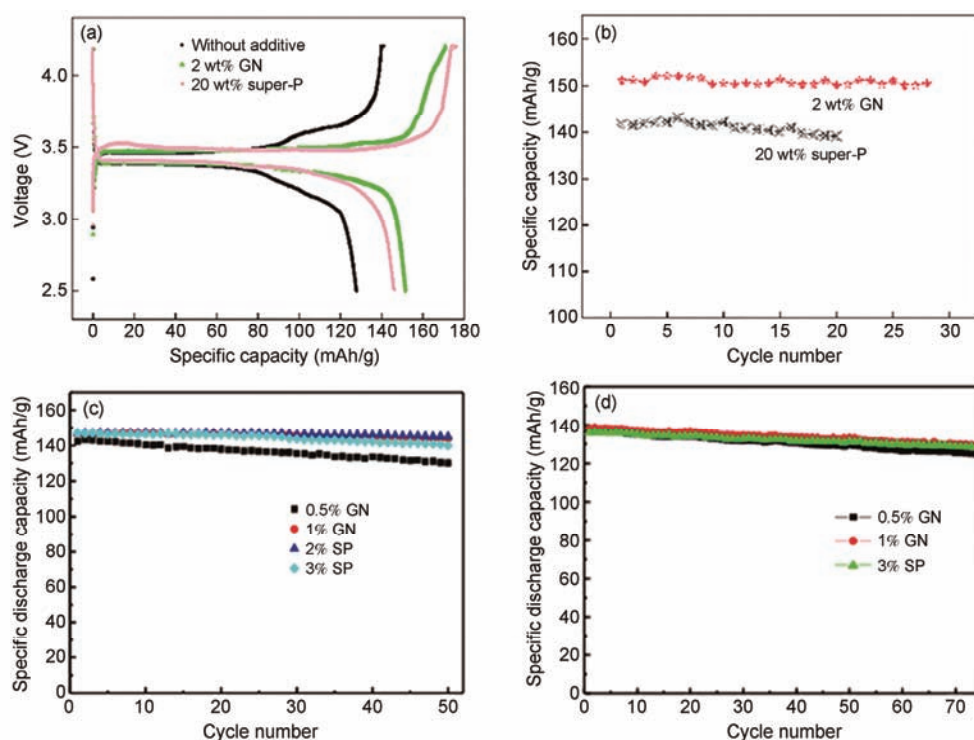


图3 (网络版彩色)在不同正极体系中石墨烯导电剂与碳黑导电剂的性能对比。(a), (b) LFP, (c) LCO, (d) NMC^[13,36]

Figure 3 (Color online) Performance comparisons between graphene and carbon black as the conductive additives for different positive materials in lithium ion batteries. (a), (b) LFP, (c) LCO, (d) NMC^[13,36]

照2:1做成了一种杂化材料,并用作LFP的导电剂。实验结果表明导电效果有一定的改善,LFP在0.2 C的放电容量从单纯使用碳纳米管时的148.6 mAh/g提升到156.1 mAh/g,但是实验中导电剂用量为10%,远高于其他工作报道的5%和2%。也有研究者比较了导电碳黑、碳纳米管和石墨烯对石墨负极的性能影响,同样得到了石墨烯导电效果最优的结论^[40]。

碳纳米管导电效果逊于石墨烯的主要原因除了难分散之外,接触模式也是一个重要因素。碳纳米管属于一维材料,与活性材料颗粒的接触模式为“线-点”类型,虽然优于导电碳黑的“点-点”接触,与石墨烯的“面-点”接触相比仍然有一定的差距,存在着接触面积较小、电子不能有效传导的缺点。需要指出的是,上述对比主要基于实验室制备的电池;对于大规模应用,还需要从实际工况出发,来对碳纳米管和石墨烯导电剂进行综合评价。

1.2 二元导电剂:更好地利用接触模式

在电极内部构建导电网络时,如果能够综合利用石墨烯与碳黑的“面-点”和“点-点”接触模式,可以

在使用更少石墨烯的前提下进一步提高正极活性材料的性能发挥。事实上,在实际锂离子电池制备过程中,为了综合利用不同导电剂的优势,在更大程度上综合提高电池性能,也往往将两种不同导电材料(导电碳黑与导电石墨或碳纳米管)组成二元导电剂使用^[39,41~44],在电极的不同尺度上同时建立导电网络^[45,46]。如Kim课题组^[41]将碳黑与导电石墨作为LCO的导电剂;Fan课题组^[42]将碳黑与碳纳米管引入到LCO体系;Sotowa等人^[39]将碳黑与碳纳米管用于LFP体系等(图4)。由于不同尺度的导电剂可以分别从电极的不同层次上构建协同导电网络,所以效果优于单一导电剂的情形。

石墨烯和导电碳黑的接触模式之间存在着良好的互补效应,可以在电极内部同时建立“长程”和“短程”导电网络。石墨烯导电剂虽然可以在较少的使用量下通过片层之间的搭接构建良好的导电网络,大幅度提高整个电极的电导率;但是具体到每个活性材料颗粒上,石墨烯片层不能完全覆盖整个颗粒表面,电子在“面-点”接触之外部分裸露表面上的传输显然会相对滞后^[27]。但是,如果将石墨烯片层完全

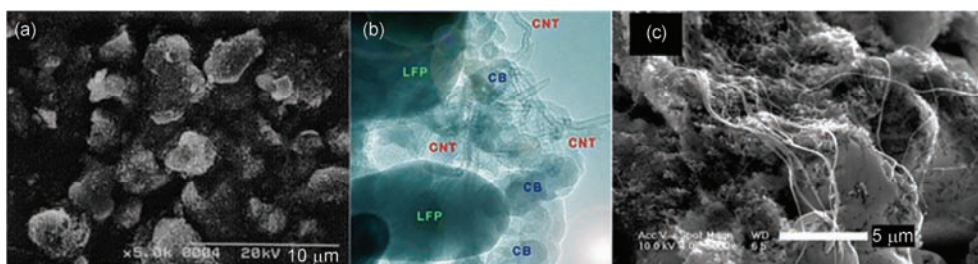


图4 (网络版彩色)二元导电网络。(a) 导电石墨/碳黑用于LCO^[44]; (b) 碳纳米管/碳黑用于LFP^[46]; (c) 碳纳米管/碳黑用于LCO^[45]

Figure 4 (Color online) Binary conducting network in lithium ion batteries. (a) Conducting graphite/carbon black for LCO^[44]; (b) carbon nanotube/carbon black for LFP^[46]; (c) carbon nanotube/carbon black for LCO^[45]

包覆活性材料颗粒, 由于石墨烯对Li离子传输的阻碍作用, 活性材料的电化学性能又会大幅度降低^[47]。因此, 使用石墨烯导电剂时需要使用维度更低的其他碳材料解决颗粒表面上的“短程”导电问题^[48,49]。碳黑导电剂是零维的碳纳米材料, 可以均匀地附着在活性物质表面^[29,50], 提高活性物质颗粒表面的电子输运。如果与石墨烯导电剂结合起来使用, 这种由碳黑颗粒构建的“短程”导电网络将会是石墨烯构筑的“长程”导电网络的一个很好的补充和完善。

本课题组^[51]在LFP和LCO正极体系中研究了石

墨烯/导电碳黑二元导电剂的协同导电机制。在LFP正极体系中, 使用二元导电剂可以显著降低电池中的极化现象; 而且相对于仅使用石墨烯导电剂的电池, 石墨烯/导电碳黑二元导电剂能够大幅降低所需石墨烯的用量。图5是石墨烯/碳黑二元导电剂对LCO正极体系的性能改善结果^[36]。从图5(a)的循环性能和图5(b)的倍率性能可以看出, 最优二元导电剂的用量为0.2%石墨烯和1%碳黑。LCO在1 C下的循环性能以及5 C下的倍率性能都要优于使用3%传统导电碳黑的锂离子电池的性能。该二元导电剂中石墨烯的使

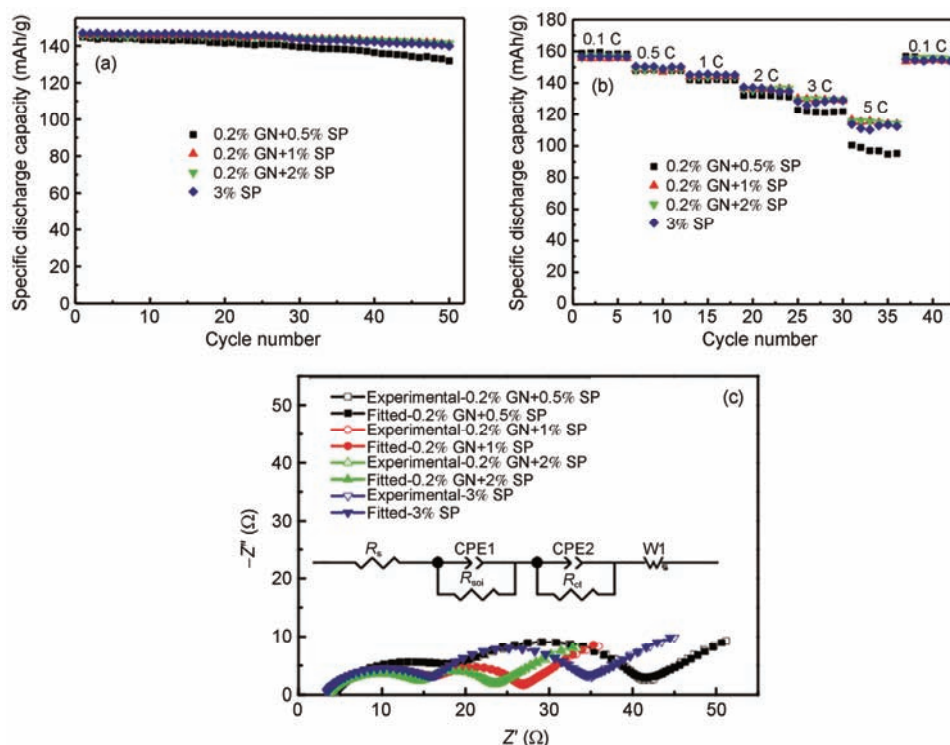


图5 (网络版彩色)石墨烯/导电碳黑二元导电剂对LCO性能的提升。(a) 循环性能; (b) 倍率性能; (c) 电化学阻抗^[36]

Figure 5 (Color online) Graphene/carbon black binary conductive additive to enhance LCO performance. (a) Cycle performances; (b) rate performances; (c) electrochemical impedance spectroscopy results^[36]

用量仅为0.2%,而且导电剂的总量为1.2%。为了深入理解石墨烯/导电碳黑二元导电添加剂的作用,进一步比较了二元导电剂与含3%导电碳黑一元导电剂的锂离子电池的电化学阻抗谱,结果如图5(c)所示。根据拟合结果,含0.2%石墨烯和1%导电碳黑二元导电剂和含3%导电碳黑一元导电剂的锂离子电池的电荷转移电阻分别为8.67和15.65 Ω 。虽然导电碳黑一元导电剂的用量明显多于石墨烯/导电碳黑二元导电剂,但是前者的电荷转移电阻却明显大于后者。

本课题组^[52]进一步将石墨烯和碳黑直接制成杂化材料,既可以防止石墨烯片层的团聚,改善石墨烯导电剂的分散,又能够进一步提高电子导电效率,用于LFP体系时表现出了良好的二元导电剂优势。所以,使用石墨烯/导电碳黑二元导电剂确实可以搭建更为有效的导电网络,达到降低成本和提高能量密度的效果,具有很高的实用前景。

1.3 石墨烯结构特征差异的影响

以上讨论的石墨烯都是通过氧化-还原法制备得到。该方法由于过程容易控制、易于放大而受到广泛关注,但是其制备过程需要进行氧化,所制备得到的石墨烯往往具有一定的缺陷,不可避免地影响其电子电导率。相反,液相剥离法、化学气相沉积(CVD)生长等方法则可以得到缺陷更少的石墨烯。Huang课题组^[21]比较了用氧化-还原法、CVD法等得到的石墨烯作为LFP的导电剂的效果。当导电剂用量都为15%(石墨烯与导电碳黑比例为1:2)时,使用CVD方法制备的石墨烯具有相对较好的性能,使用该导电剂的LFP在20和30 $^{\circ}\text{C}$ 的放电比容量分别达到80和60 mAh/g,而使用氧化-还原法制备的石墨烯的电池在20 $^{\circ}\text{C}$ 的放电比容量仅为60 mAh/g。同时,Wang课题组^[34]通过膨胀石墨超声剥离得到的多层(4~12层)、少缺陷石墨烯作为LFP的导电剂,1 $^{\circ}\text{C}$ 放电时,使用1%多层石墨烯+10%乙炔黑导电剂的LFP放电容量为139.1 mAh/g,比使用11%乙炔黑导电剂的LFP高2.8%。同时,前者在10和20 $^{\circ}\text{C}$ 放电时容量分别为121.9和107.8 mAh/g,比后者分别提高5.4%和9.6%。通过以上对比可以看出缺陷较少的石墨烯导电效果优势明显,这可能与相对完整的 sp^2 碳结构直接相关。但是也应该注意到,这些报道中石墨烯导电剂的添加量较大,远高于本课题组的使用量。虽然CVD制备的石墨烯缺陷少、电子导电率高,但是CVD方法制备

的石墨烯成本较高;另外,少缺陷石墨烯也不利于锂离子的传输,将会对电池的倍率性能造成影响。在产业界,液相剥离法得到的石墨烯已被大量用于锂离子电池导电剂,但文献上很少有报道。该石墨烯在LFP中的使用量为1%~2%,从实际效果来看,与本课题组的氧化-还原法石墨烯性能基本一致。但是氧化还原方法获得的石墨烯单层率较高,而液相剥离方法很难得到单层石墨烯;同时,采用氧化还原方法制备的石墨烯和活性物质之间的润湿性好很多,能够进一步减小接触内阻,提高导电网络构建效率,弥补了片层导电率下降的劣势。

除了制备方法不同带来的影响外,石墨烯片层的大小也会对导电效果产生影响。从导电阈值理论上讲,片层大的石墨烯更容易在电极内部产生导电网络。所以,一般认为在相同电化学性能条件下,片层尺寸较大的石墨烯导电剂用量应该更少。然而Wu课题组^[53]发现结果并非如此,使用片径5 μm 以下的石墨烯导电剂时LFP表现出较好的性能,5 $^{\circ}\text{C}$ 放电时LFP的比容量分别为112和104 mAh/g。但是相同添加量的10 μm 以上石墨烯导电剂效果反而变差,只有79 mAh/g。这表明对于片层很大的石墨烯导电剂,影响LFP电化学性能的因素不再仅仅是电子传导,还需要考虑离子传输问题。

2 电子/离子传导的均衡性

2.1 离子位阻效应

就石墨烯导电特性而言,本课题组提出的“面-点”接触导电模型基本达到共识^[4,21,32,33,38,40,54-58],很多课题组的结果也都表明石墨烯导电剂的引入会对锂离子电池的性能提升起到非常积极的促进作用。但2012年之前,除了少数工作(如本课题组对2 Ah工业软包电池进行了研究^[13]),绝大多数研究还都局限于实验室扣式电池。本课题组^[51]将导电剂真正用于商品化锂离子电池中时,发现了石墨烯导电剂的另一种行为——离子位阻效应,从而对石墨烯导电剂有了全新的认识。

图6是分别使用石墨烯与传统导电剂的10 Ah LFP电池在不同放电倍率下的性能对比^[51]。结果显示,使用了1%石墨烯导电剂+1%碳黑导电剂的锂离子电池的性能虽然在2 $^{\circ}\text{C}$ 及以下放电速率时的容量相对于使用了10%传统导电剂的锂离子电池有明显提

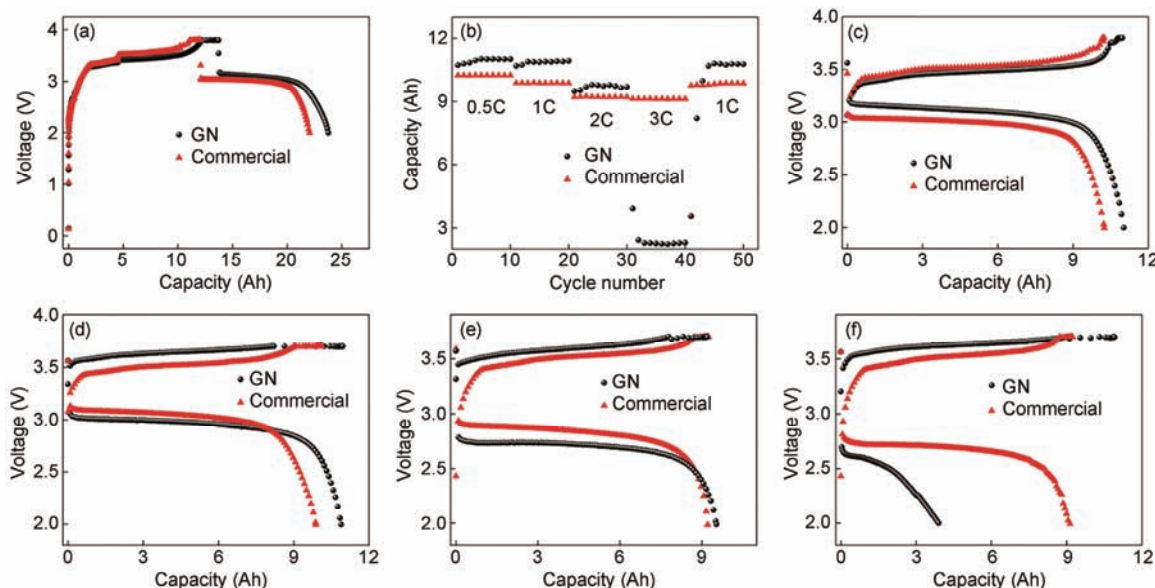


图6 (网络版彩色)使用石墨烯和传统导电剂的10 Ah LFP电池性能对比。(a) 化成过程;(b) 倍率性能;(c)~(f) 0.5/0.5, 0.5/1, 0.5/2 和 0.5/3 C时的充放电曲线^[51]

Figure 6 (Color online) Performance comparisons between 10 Ah LFP batteries respectively using graphene and commercial carbon black conductive additives. (a) Formation processes; (b) rate performances; (c)~(f) charge/discharge profiles at 0.5, 1, 2 and 3 C^[51]

升,但是当放电速度提高到3 C时,前者的容量骤然衰减,而后者没有太大变化。通过进一步的阻抗分析和模拟计算发现,大电流条件下容量骤降的原因是石墨烯片层对电解液中锂离子传输的阻碍。这说明虽然石墨烯导电剂能够显著改善正极材料的容量发挥,而提高电池的能量密度,但是由于石墨烯片层具有一定空间跨度,并且锂离子难以穿过石墨烯的六元环,石墨烯会对电解液中锂离子的传输带来一定的负面影响^[47,59],从而影响锂离子电池功率性能的输出。

前文述及,锂离子电池发生充放电反应时需要电子和锂离子同时到达活性物质表面,由于石墨烯片层对离子传输的阻碍,基于石墨烯导电剂的电池中锂离子传输速度相对于使用传统导电剂的电池较慢,电池内部极化效应显著增加,所以容量不能正常发挥。从图6可以看出,这种影响与充放电倍率密切相关。当放电倍率较小时,虽然锂离子由于石墨烯的阻碍而传输速率降低,但此时电池内部的“决速步骤”仍是电子电导率,同时由于使用石墨烯导电剂的电极片电导率更高,所以该电池放电容量仍然优于使用传统导电剂的电池。但是随着放电倍率的提高,电池内部电化学反应过程对锂离子的传输速度要求越来越高,“决速步骤”逐渐由电子传导转变到离子传

导,所以在高电流放电条件下,使用石墨烯导电剂的电池性能迅速下降。

石墨烯片层对离子传输过程的位阻效应决定了石墨烯导电剂在功率型锂离子电池中使用时效用有限,但在能量型LFP电池中使用则不会受太大影响。因为在能量型锂离子电池中,通常不需要进行大电流充放电,锂离子传输不是影响电池性能的最关键因素,所以使用石墨烯导电剂仍然能够显著提升电池的能量密度。而对于功率型LFP电池,则不能忽视锂离子传输对电池性能的影响,需要考虑石墨烯片层对锂离子的传输造成的位阻效应。

石墨烯对锂离子传输的阻碍行为与2012年以前绝大部分文献报道的结果是不一致的。很多研究者认为石墨烯可以在很大程度上改善正极材料性能的发挥,但是并没有发现对锂离子传输的阻碍行为;在实验室扣式电池中,即使在较高倍率下使用石墨烯导电剂的正极材料仍然能够发挥良好的性能。对于一个多孔体中的扩散过程来说,影响该过程的因素主要是扩散路径的长度和传输过程中路径的曲折程度^[60],反映到锂离子电池的电化学环境中,则分别对应电极的厚度和活性材料颗粒/石墨烯的尺寸比^[61,62]。为了统一学术界对石墨烯在锂离子电池中行为的认识,本课题组^[36,63]就石墨烯对锂离子传输

行为的主要影响因素进行了深入研究。

2.2 电极片厚度(传输路径长度)

锂离子电池在实际制备时,电极的厚度一般为60~100 μm ,个别情况下能量型的储能电池中电极厚度甚至达到200 μm 以上^[64,65]。这与实验室条件下组装扣式电池测试(普遍低于30 μm)时的情况有非常大的差别。极片越厚,充放电过程中锂离子需要传输的路径更长,电池的倍率性能往往越差^[66,67]。

本课题组^[63]研究了不同正极极片厚度条件下,石墨烯导电剂对LFP倍率性能的影响。在较薄(厚度为13和26 μm)的极片中,随着锂离子电池正极中石墨烯导电添加剂使用量的增加(1%增加到10%),电池的倍率性能逐渐提高,并没有出现电池容量突降的情况。这说明在较薄的电池极片厚度下,石墨烯并不会对锂离子在整个电极范围内的传输行为产生很大的影响,这与其他文献报道的结果基本一致。而在较厚(39和52 μm)的极片中,石墨烯明显会对锂离子的传输行为产生很大影响。使用5%石墨烯导电剂的锂离子电池的容量性能低于使用3.5%石墨烯导电添加剂的锂离子电池。随着石墨烯导电添加剂用量的增多,电池的功率性能降低,证明在较厚的电池极片中,石墨烯导电添加剂使用量过多会显著降低电池的功率性能。当极片本身很薄时,锂离子需要传输的距离非常短,即使石墨烯阻碍锂离子的传输也不会对整个电化学过程产生明显的影响;这时候决定电池性能的关键因素是极片的电子导电性,所以随着锂离子电池中石墨烯导电添加剂使用量的增加,电池的功率性能提高。而当LFP电极片较厚时,锂离子传输的路径较长,在这种情况下石墨烯导电添加剂对锂离子传输的位阻效应直接导致了电池性能的突

降。所以在评估石墨烯导电添加剂对锂离子电池能量密度和功率密度的影响时,要保证所使用电极的厚度与实际锂离子电池电极厚度一致。

为了降低石墨烯对锂离子传输带来的位阻效应,通过石墨烯的条带化以及表面引入孔隙,可以为锂离子的传输减少阻力或开辟通道。本课题组^[68]采用 KMnO_4 活化, Piao课题组^[57]采用 KOH 活化的方法,在石墨烯表面引入丰富的孔隙,然后将其作为LFP的导电剂。结果如图7所示,使用活化石石墨烯作为导电剂的LFP倍率性能大幅度提升,电流密度5 A/g时LFP容量仍有60 mAh/g以上。这进一步说明了石墨烯片层在LFP体系中对锂离子传输存在影响,同时也为石墨烯导电剂的实际应用提供了一种解决思路。

2.3 活性材料/石墨烯尺寸差异(传输路径曲折度)

锂离子电池不同正极材料的粒径具有很大差距,一般来讲,LCO,NMC等材料的粒径较大,通常为10 μm 左右,而LFP粒径普遍较小,500~800 nm居多。模拟计算结果表明,石墨烯与活性物质不同的尺寸比会影响电极孔隙的曲折度,进而增加锂离子传输的路径。当石墨烯片层尺寸小于活性物质或与活性物质相当时,石墨烯导电剂对锂离子的位阻效应可以忽略不计;而当前者明显大于后者时,传输路径的曲折度很大。这就意味着,石墨烯用于功率型锂离子电池时,石墨烯的尺寸要明显小于电极中活性物质的尺寸。

本课题组^[36,63]在微米尺寸LCO和纳米尺寸LFP中通过实验验证了该结论,具体结果如图8所示。在纳米尺寸LFP体系中使用石墨烯导电剂(图8(a)),在小于2 C的较低放电电流下,使用片径为1~2 μm 的石墨烯导电剂的锂离子电池比使用传统导电剂的电池具备更好的电化学性能;但是当放电电流提高到3 C

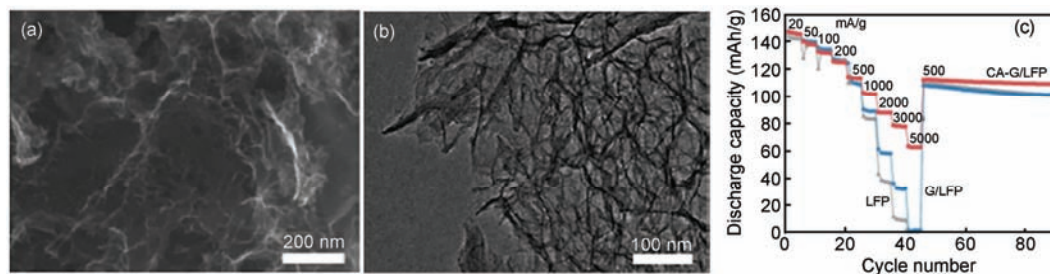


图7 (网络版彩色)多孔石墨烯导电剂。多孔石墨烯的扫描电子显微镜(SEM)照片(a)和透射电子显微镜(TEM)照片(b)。(c)使用多孔石墨烯导电剂的LFP的电化学性能^[57]

Figure 7 (Color online) Porous graphene conductive additive. SEM (a) and TEM (b) images of porous graphene. (c) The electrochemical performance of porous LFP using porous graphene as the conductive additive^[57]

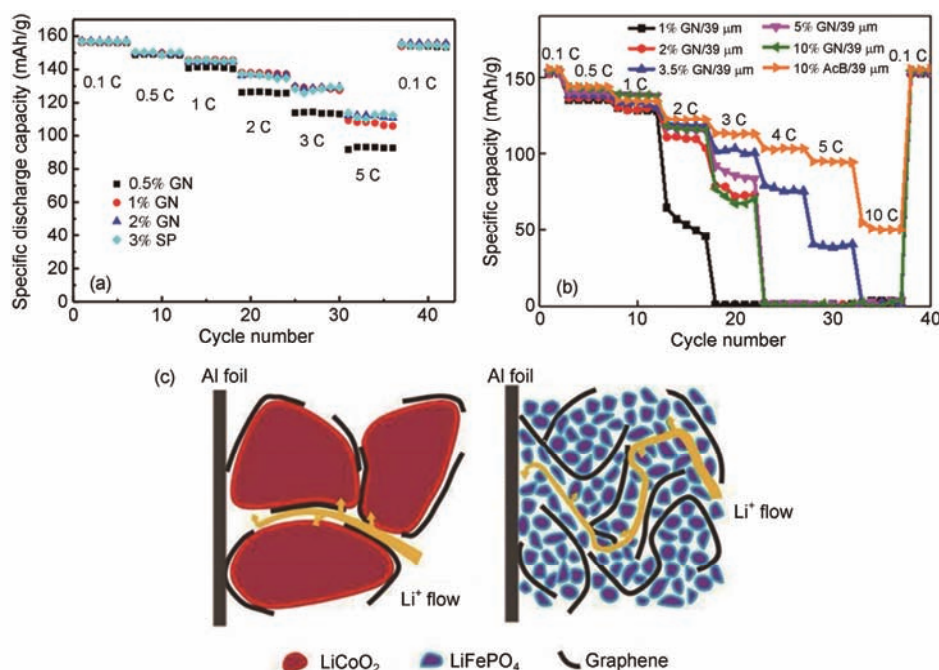


图 8 (网络版彩色)石墨烯/活性物质尺寸比对锂离子传输行为的影响, 所使用石墨烯尺寸 1~2 μm . (a) 粒径~10 μm 的LCO^[36]; (b) 纳米级的LFP^[63]; (c) 锂离子传输路径示意图^[36]

Figure 8 (Color online) The effect of size ratio of graphene/active material particle on the Li ion diffusion process. Graphene: 1–2 μm . (a) LCO: ~10 μm ^[36]; (b) nano-sized LFP^[63]; (c) schematic illustration of the steric effects for different active materials^[36]

以上时, 使用石墨烯导电剂的锂离子电池性能有明显的衰减, 这与前述10 Ah LFP电池的结果趋势一致. 当活性物质为10 μm 左右的LCO体系时(图8(b)), 使用相同的石墨烯导电剂在高达5 C的放电电流下, LCO仍然具有很好的倍率性能, 并没有发现石墨烯的引入对锂离子传输造成位阻效应. 我们据此提出了不同石墨烯/活性物质尺寸比的正极体系中的锂离子传输模型图(图8(c)). 在LCO的充放电过程中, 石墨烯对锂离子传输的影响行为并不明显, 而LCO活性物质会对锂离子传输造成位阻效应^[61], 此时主导正极体系内部锂离子传输路径的是活性物质.

3 分散工艺

研究石墨烯导电剂的过程中, 石墨烯的分散是影响石墨烯导电剂使用性能的关键因素之一^[19]. 导电剂在正极体系的作用是构建电子传输的导电网络, 如果导电剂本身不能很好地分散, 而是团聚在正极中, 那么“至柔至薄”的结构特征优势难以充分发挥, 不仅石墨烯的利用率大幅降低, 而且难以构建有效的导电网络^[69]. 石墨烯片层尺度较大, 在使用过程中受范德华力的影响, 容易团聚在一起. 如果在评估

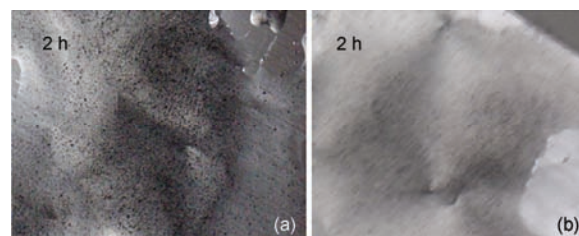


图 9 不同分散工艺下搅拌 2 h 的石墨烯/LFP导电剂浆料. (a) 无预处理; (b) 石墨烯预超声 1.5 h

Figure 9 The graphene/LFP slurry after 2 h mixing under different conditions. (a) free of pre-treatments; (b) with 1.5 h ultrasonic pretreatment

石墨烯导电剂的使用价值时没有采用恰当的分散工艺, 最终优化得到的石墨烯导电剂使用量会偏大, 从而低估石墨烯导电剂的应用前景^[31].

将石墨烯导电剂进行超声预处理, 可以显著提高石墨烯导电剂的分散效果. 如图9所示, 如果没有对石墨烯作任何预处理, 仅通过行星式真空搅拌机搅拌分散2 h后, 浆料表面仍然可以观察到非常明显的石墨烯团聚块, 证明石墨烯并没有很好地分散在正极体系中. 如果预先将石墨烯放置在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中强超声处理1.5 h之后再行搅拌, 2 h后发现相较于未经任何处理的情况, 石墨烯可以很

好地分散在浆料里。

4 结论与展望

基于柔性、二维、超薄结构特征和高的电导率, 石墨烯导电剂在锂离子电池电极中通过“面-点”接触模式构建“至柔至薄至密”导电网络, 大幅提高电池中电子的传导效率, 有效提升活性物质容量的发挥。同时, 由于石墨烯的二维大片层结构, 使用过程中会对电极内部锂离子的传输造成“位阻效应”。该位阻行为主要取决于电极片的厚度和石墨烯/活性物质的尺寸比: 当石墨烯/活性物质尺寸比大(如LFP体系)时, 石墨烯对锂离子传输的位阻效应非常明显, 并且位阻效应随着极片厚度的增加进一步加大; 当石墨烯/活性物质尺寸相当或比较小时(如LCO等体系), 主导锂离子传输路径的是活性物质而不是石墨烯, 石墨烯对锂离子的位阻效应不明显。

因此, 对于石墨烯导电剂的实际应用, 需要综合考虑石墨烯对电子电导的“面-点”促进作用和对离子传导的“位阻效应”; 针对导电剂用量和最终电池的能量/功率密度综合考虑设计电极的厚度。对于LFP体系的锂离子电池, 由于石墨烯对锂离子传输的影响非常强, 所以需要特别注意电极的厚度。当用于高功率放电的动力电池时, 电极片不能太厚; 同时也可以通过碳黑/石墨烯二元导电剂和导电剂的多孔化和条带化来保证电子导电性的同时适当减少石墨烯的用量。而对于能量型的LFP电池, 由于工作电流并不大, 电极厚度可以适当放宽, 也与能量型电池通常具有较厚电极的设计思路一致^[65]。而对于LCO等颗粒尺寸较大的锂离子电池, 石墨烯对锂离子传输过程影响有限, 这种情形下使用石墨烯导电剂, 既可以提高电池的能量密度, 同时还可以保证电池的功率性能。

在导电剂的实际应用工艺中, 通过将二维石墨烯与零维导电碳黑复合使用, 前者构筑的“长程”导电网络和后者附着在活性物质表面构筑的“短程”导电网络具有良好的协同效应, 能够在保证导电效率的同时减少导电剂的用量, 从而提高电池的能量密

度, 尤其可以明显提升体积能量密度。因此将石墨烯和导电炭黑组合成二元导电剂是一种具有良好产业化前景的锂离子电池导电剂使用策略。实际应用中, 另一个需要特别注意的是片状石墨烯导电剂的分散工艺, 超声预处理石墨烯有利于石墨烯在浆料中的分散, 获得石墨烯良好分散的电极体系, 进一步增加石墨烯导电剂的导电效率。在下一步的研究中, 需要结合二维片状结构开发更为高效的分散工艺, 真正发挥石墨烯“表面性固体”的潜力(理想状态下, 所有碳原子均为表面原子, 可以构建最为高效的导电网络), 大幅减少非活性的轻组分导电剂用量, 从而最大程度提高电池的体积能量密度。

石墨烯导电剂在锂离子电池中除了导电之外, 还可以有效抑制极片的回弹效应(充放电过程中体积变化), 对锂离子电池的散热行为也会起到良好的促进作用。锂离子电池, 尤其是电动汽车用大容量动力电池在高倍率条件下工作时往往会产生大量的热量, 如果不能及时导出, 积聚的热量会给电池带来安全隐患, 严重时发生热失控。石墨烯的热导率远比铜高, 是一种良好的导热添加剂^[70,71]。同时, 其与活性材料颗粒之间的“面-点”接触模式也会进一步促进对热量的传导。目前关于石墨烯在锂离子电池中导热行为的文献报道还很少, 据华为中央研究院瓦特实验室研究报道(<http://www.huawei.com/cn/news/2016/12/Graphene-Assisted-Li-ion-Batteries>), 采用石墨烯确实可有效改善锂离子电池与环境间的散热。在同等工作参数下, 使用石墨烯的锂离子电池的温升比普通锂离子电池降低5℃, 上限使用温度提高10℃, 使用寿命是普通锂离子电池的2倍。

相比于石墨烯的众多“高大上”应用, 可以实现“至柔至薄至密”导电模式的锂离子电池导电剂已经实现产业化应用, 在锂离子电池性能提高方面展示显著效果^[72]。但这个看似“下里巴人”的应用中也蕴含了丰富的科学问题, 还需要精确设计基于二维片状结构搭建的多孔电极体系, 优化离子和电子输运模型, 从而为锂离子电池性能的进一步提高奠定理论基础, 使其最终成为石墨烯规模应用的成功案例。

参考文献

- 1 Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat Chem*, 2015, 7: 19–29
- 2 Nitta N, Wu F, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater Today*, 2015, 18: 252–264

- 3 Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- 4 Wang J, Sun X. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5163–5185
- 5 Dudney N J, Li J. Using all energy in a battery. *Science*, 2015, 347: 131–132
- 6 Park M, Zhang X, Chung M, et al. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 7904–7929
- 7 Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 2015, 347: 1246501
- 8 Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66–79
- 9 Spahr M E, Goers D, Leone A, et al. Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 3404–3413
- 10 Wen L, Song R S, Shi Y, et al. Carbon materials for lithium-ion battery: Applications and prospect (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 3157–3171 [闻雷, 宋仁升, 石颖, 等. 炭材料在锂离子电池中的应用及前景. *科学通报*, 2013, 58: 3157–3171]
- 11 Zhang Q T, Yu Z L, Du P, et al. Carbon nanomaterials used as conductive additives in lithium ion batteries. *Recent Patents Nanotechnol*, 2010, 4: 100–110
- 12 Long Y, Shu Y, Ma X, et al. *In-situ* synthesizing superior high-rate LiFePO_4/C nanorods embedded in graphene matrix. *Electrochim Acta*, 2014, 117: 105–112
- 13 Su F Y, You C H, He Y B, et al. Flexible and planar graphene conductive additives for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9644–9650
- 14 Cai M, Thorpe D, Adamson D H, et al. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem*, 2012, 22: 24992–25002
- 15 Lv W, Tang D M, He Y B, et al. Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 2009, 3: 3730–3736
- 16 Sheem K, Lee Y H, Lim H S. High-density positive electrodes containing carbon nanotubes for use in Li-ion cells. *J Power Sources*, 2006, 158: 1425–1430
- 17 Zhu X, Hu J, Wu W, et al. LiFePO_4 /reduced graphene oxide hybrid cathode for lithium ion battery with outstanding rate performance. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7812–7818
- 18 Zhang Y, Chen L, Ou J, et al. Improving the performance of a LiFePO_4 cathode based on electrochemically cleaved graphite oxides with high hydrophilicity and good conductivity. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7933–7941
- 19 Yang J, Wang J, Tang Y, et al. LiFePO_4 -graphene as a superior cathode material for rechargeable lithium batteries: Impact of stacked graphene and unfolded graphene. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1521–1528
- 20 Wu G, Zhou Y, Shao Z. Carbon nanotube and graphene nanosheet co-modified LiFePO_4 nanoplate composite cathode material by a facile polyol process. *Appl Surface Sci*, 2013, 283: 999–1005
- 21 Bi H, Huang F, Tang Y, et al. Study of LiFePO_4 cathode modified by graphene sheets for high-performance lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 414–420
- 22 Lv W, Li Z, Deng Y, et al. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges. *Energy Storage Mater*, 2016, 2: 107–138
- 23 Chen Y R, Chiu K F, Lin H C, et al. The effect of dispersion status with functionalized graphenes for electric double-layer capacitors. *Mater Sci Eng B*, 2014, 190: 59–65
- 24 Wenzel V, Moeller R S, Nirschl H. Influence of mixing technology and the potential to modify the morphological properties of materials used in the manufacture of lithium-ion batteries. *Energy Technol*, 2014, 2: 176–182
- 25 Liu D, Chen L C, Liu T J, et al. An effective mixing for lithium ion battery slurries. *Adv Chem Eng Sci*, 2014, 4: 515–528
- 26 Patey T J, Hintennach A, La Mantia F, et al. Electrode engineering of nanoparticles for lithium-ion batteries—Role of dispersion technique. *J Power Sources*, 2009, 189: 590–593
- 27 Dominko R, Gaberscek M, Drogenik J, et al. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries. *J Power Sources*, 2003, 119–121: 770–773
- 28 Kim K M, Jeon W S, Chung I J, et al. Effect of mixing sequences on the electrode characteristics of lithium-ion rechargeable batteries. *J Power Sources*, 1999, 83: 108–113
- 29 Bauer W, Nötzel D, Wenzel V, et al. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 288: 359–367
- 30 Chang C C, Her L J, Su H K, et al. Effects of dispersant on the conductive carbon for LiFePO_4 cathode. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A481–A486
- 31 Kraytsberg A, Ein-Eli Y. Conveying advanced Li-ion battery materials into practice the impact of electrode slurry preparation skills. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600655

- 32 Jiang R, Cui C, Ma H. Using graphene nanosheets as a conductive additive to enhance the rate performance of spinel LiMn_2O_4 cathode material. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 6406–6415
- 33 Zhang B, Yu Y, Liu Y, et al. Percolation threshold of graphene nanosheets as conductive additives in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, 5: 2100–2106
- 34 Liu T, Zhao L, Zhu J, et al. The composite electrode of LiFePO_4 cathode materials modified with exfoliated graphene from expanded graphite for high power Li-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2822–2829
- 35 Wu S, Xu R, Lu M, et al. Graphene-containing nanomaterials for lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500400
- 36 Tang R, Yun Q, Lv W, et al. How a very trace amount of graphene additive works for constructing an efficient conductive network in LiCoO_2 -based lithium-ion batteries. *Carbon*, 2016, 103: 356–362
- 37 Indrikova M, Grunwald S, Golks F, et al. The morphology of battery electrodes with the focus of the conductive additives paths. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A2021–A2025
- 38 Li X L, Zhang Y, Song H, et al. The comparison of carbon conductive additives with different dimensions on the electrochemical performance of LiFePO_4 cathode. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7: 7111–7120
- 39 Sotowa C, Origi G, Takeuchi M, et al. The reinforcing effect of combined carbon nanotubes and acetylene blacks on the positive electrode of lithium-ion batteries. *ChemSusChem*, 2008, 1: 911–915
- 40 Chen T, Pan L, Liu X, et al. A comparative study on electrochemical performances of the electrodes with different nanocarbon conductive additives for lithium ion batteries. *Mater Chem Phys*, 2013, 142: 345–349
- 41 Cheon S E, Kwon C W, Kim D B, et al. Effect of binary conductive agents in LiCoO_2 cathode on performances of lithium ion polymer battery. *Electrochim Acta*, 2000, 46: 599–605
- 42 Wang K, Wu Y, Luo S, et al. Hybrid super-aligned carbon nanotube/carbon black conductive networks: A strategy to improve both electrical conductivity and capacity for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 233: 209–215
- 43 Liu X Y, Peng H J, Zhang Q, et al. Hierarchical carbon nanotube/carbon black scaffolds as short- and long-range electron pathways with superior li-ion storage performance. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 200–206
- 44 Lee C W. Effect of binary conductive agents in spinel LiMn_2O_4 cathodes on electrochemical performance of Li-ion batteries. *J Ind Eng Chem*, 2006, 12: 967–971
- 45 Seid K A, Badot J C, Dubrunfaut O, et al. Multiscale electronic transport in $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3-y}\text{Co}_{1/3-y}\text{Mn}_{1/3-w}\text{O}_2$: A broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 19790–19798
- 46 Seid K A, Badot J C, Dubrunfaut O, et al. Multiscale electronic transport mechanism and true conductivities in amorphous carbon- LiFePO_4 nanocomposites. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2641–2649
- 47 Wei W, Lv W, Wu M B, et al. The effect of graphene wrapping on the performance of LiFePO_4 for a lithium ion battery. *Carbon*, 2013, 57: 530–533
- 48 Badot J C, Ligneel É, Dubrunfaut O, et al. A multiscale description of the electronic transport within the hierarchical architecture of a composite electrode for lithium batteries. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2749–2758
- 49 Chen Y H, Wang C W, Liu G, et al. Selection of conductive additives in Li-ion battery cathodes—A numerical study. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A978–A986
- 50 Bockholt H, Haselrieder W, Kwade A. Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes. *Powder Technol*, 2016, 297: 266–274
- 51 Su F Y, He Y B, Li B, et al. Could graphene construct an effective conducting network in a high-power lithium ion battery? *Nano Energy*, 2012, 1: 429–439
- 52 Li Y, Lu X H, Su F Y, et al. A graphene/carbon black hybrid material: A novel binary conductive additive for lithium-ion batteries. *New Carbon Mater*, 2015, 30: 128–132
- 53 Liu T, Sun S, Zang Z, et al. Effects of graphene with different sizes as conductive additives on the electrochemical performance of a LiFePO_4 cathode. *RSC Adv*, 2017, 7: 20882–20887
- 54 Zhu N, Liu W, Xue M Q, et al. Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 5813–5818
- 55 Guo P, Song H, Chen X, et al. Effect of graphene nanosheet addition on the electrochemical performance of anode materials for lithium-ion batteries. *Anal Chim Acta*, 2011, 688: 146–155
- 56 Li X, Song H, Du K, et al. Additives of graphene nanosheets on the anode performance of spherical natural graphite for lithium-ion batteries. *Nanosci Nanotechnol Lett*, 2012, 4: 191–194
- 57 Ha J, Park S K, Yu S H, et al. A chemically activated graphene-encapsulated LiFePO_4 composite for high-performance lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2013, 5: 8647–8655

- 58 Nguyen B, Kumar N, Gaubicher J, et al. Nanosilicon-based thick negative composite electrodes for lithium batteries with graphene as conductive additive. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1351–1357
- 59 Yao F, Güneş F, Ta H Q, et al. Diffusion mechanism of lithium ion through basal plane of layered graphene. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8646–8654
- 60 Kehrwald D, Shearing P R, Brandon N P, et al. Local tortuosity inhomogeneities in a lithium battery composite electrode. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1393–A1399
- 61 Vijayaraghavan B, Ely D R, Chiang Y M, et al. An analytical method to determine tortuosity in rechargeable battery electrodes. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A548–A552
- 62 Suthar B, Northrop P W C, Rife D, et al. Effect of porosity, thickness and tortuosity on capacity fade of anode. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1708–A1717
- 63 Ke L, Lv W, Su F Y, et al. Electrode thickness control: Precondition for quite different functions of graphene conductive additives in LiFePO_4 electrode. *Carbon*, 2015, 92: 311–317
- 64 Porcher W, Lestriez B, Jouanneau S, et al. Design of aqueous processed thick LiFePO_4 composite electrodes for high-energy lithium battery. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: A133–A144
- 65 Singh M, Kaiser J, Hahn H. Thick electrodes for high energy lithium ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1196–A1201
- 66 Yu D Y W, Donoue K, Inoue T, et al. Effect of electrode parameters on LiFePO_4 cathodes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A835–A839
- 67 Zheng H, Li J, Song X, et al. A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochim Acta*, 2012, 71: 258–265
- 68 Yang Q H, Su F Y, Lv W, et al. Porous conductive additive and preparation method thereof, lithium ion battery (in Chinese). China Patent, 201210582083.0, 2012-12-28 [杨全红, 苏方远, 吕伟, 等. 一种多孔导电添加剂及其制备方法、锂离子电池. 中国专利, 201210582083.0, 2012-12-28]
- 69 Dominko R, Gaberšček M, Drofenik J, et al. Influence of carbon black distribution on performance of oxide cathodes for li ion batteries. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 3709–3716
- 70 Balandin A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- 71 Seol J, Jo I, Moore A, et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene. *Science*, 2010, 328: 213–216
- 72 Zhu Y, Ji H, Cheng H M, et al. Mass production and industrial applications of graphene materials. *Natl Sci Rev*, 2017, doi: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx055>

Summary for “用于锂离子电池的石墨烯导电剂: 缘起、现状及展望”

Graphene conductive additives for lithium ion batteries: Origin, progress and prospect

SU FangYuan^{1,2†}, TANG Rui^{1†}, HE YanBing¹, ZHAO Yan¹, KANG FeiYu¹ & YANG QuanHong^{3,1*}

¹ Shenzhen Key Laboratory for Graphene-based Materials, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

² Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

³ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: qhyangcn@tju.edu.cn

This paper gives a critical review on the scientific origin, current research progresses and application prospects of graphene conductive additives applied in lithium-ion batteries (LIBs) and emphasizes that the electron transport (enhancement of electron conductance by graphene) and ion diffusion (steric effect of graphene for ion diffusion) should be considered comprehensively for a real mass application.

Due to the high electronic conductivity, two-dimensional planar geometrical structure and the “most flexible and thinnest” character, our group proposed that graphene is a very promising conducting additive for LIBs. Through “plan-to-point” contact model with active material particles, graphene can improve the electronic conductivity of the electrode laminate with much less addition fraction, and hence enhance the energy density of the LIBs. Therefore, graphene shows much better performance than other types of conductive additives, such as carbon black, conducting graphite and even carbon nanotube. Due to the size difference of active material particles, the optimized addition fraction of graphene is different. For example, 2 wt% of graphene works best for LiFePO_4 , while the most suitable addition amount of graphene in LiCoO_2 is only 1 wt%. At the same time, graphene and conducting carbon black can work together to construct a much more efficient conductive network. This kind of binary conductive additive can build high speed pathway for electron both in long and short distance (that is, electrons can transport in the whole electrode and gain access to the whole surface of the active material particle simultaneously), and further improve the electrochemical performance of active materials. Hence, hybrid material containing graphene and carbon black is fabricated to use directly as a novel binary conductive additive.

Other than the improvement of the electron conduction, the introduction of graphene brings a bottleneck for its application in LIBs, which has been reported by our group in 2012 based on a 10 Ah LIB using graphene as conductive additive, that is, the steric effect for lithium ion diffusion. Ion diffusion in the porous electrode will be retarded by planar graphene because it is very hard to penetrate through the hexagonal carbon ring for lithium ions. Many efforts have been made by our group to illustrate this effect. We found that it is the thickness and tortuosity of the electrode laminate that determines and the situation varies with different active material. When it comes to LiFePO_4 , the ion steric effect is not obvious when the electrode is thin (e.g. thinner than 26 μm). When the electrode sheet is thicker (>39 μm), the rate performance of LiFePO_4 becomes worse when the graphene addition increases. However, when it comes to LiCoO_2 , which is large in particle size, the steric effect from graphene disappears. It can be attributed to the pore tortuosity of the electrode. Since the particle size of LiCoO_2 is much larger, the electrode is not as tortuous as that of LiFePO_4 electrode. Therefore, ions diffuse easily along the electrode thickness direction. Nevertheless, it should be noted that the steric effect in LiFePO_4 electrode can be eliminated by introducing pores on the surface of graphene or making ribbon-like graphene to provide more diffusion path for lithium ions in the porous electrode.

From the practical points, the dispersion of graphene in the active materials is a vitally important but a tough job. In order to construct an efficient conducting network, graphene should be well dispersed and cover every particle of the active material in the electrode. Agglomeration of graphene will not construct a good conducting network, and even bring adverse effects for the ion diffusion. Normal mixing equipments alone cannot ensure good dispersion of graphene, and ultrasonication is an efficient pre-treatment step. New techniques with higher dispersion efficiency are expected to realize really uniform and monolayered dispersion of graphene in active materials, which is very important for mass application of graphene additives in LIBs.

graphene, conductive additive, lithium ion battery, “plane-to-point” contact model, steric effect, most flexible, thinnest and most compact

doi: 10.1360/N972017-00668