

电沉积还原氧化石墨烯对人造石墨锂离子电池负极材料电化学性能的影响

丁浩原*, 庄云朋

上海交通大学电子信息与电气工程学院, 上海
Email: *qq976069783@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2020年12月2日; 录用日期: 2021年2月18日; 发布日期: 2021年3月8日

摘要

石墨烯作为具有优异电化学性能的导电碳材料, 已经被广泛应用于锂离子电池负极材料当中。本文作者利用电沉积方法制备了石墨/还原氧化石墨烯复合材料, 并研究了所制备复合材料的形貌与电化学、动力学性能, 同时讨论了不同电沉积时间对其形貌和电化学性能的影响。结果显示, 在电沉积时间为30分钟条件下, 石墨/还原氧化石墨烯复合材料表现出较高的首次库伦效率、较优的倍率和循环性能。经过对比发现, 石墨烯层均匀的包覆在石墨颗粒表面, 同时形成的网络结构将石墨颗粒之间进行了桥连是其电化学性能提高的主要原因。

关键词

石墨烯, 负极材料, 锂离子电池

Effect of Electroplating of Reduced Graphene Oxide on Electrochemical Performance of Artificial Graphite Anode for LIBs

Haoyuan Ding*, Yunpeng Zhuang

School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai
Email: *qq976069783@sjtu.edu.cn

Received: Dec. 2nd, 2020; accepted: Feb. 18th, 2021; published: Mar. 8th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 丁浩原, 庄云朋. 电沉积还原氧化石墨烯对人造石墨锂离子电池负极材料电化学性能的影响[J]. 材料科学, 2021, 11(3): 169-177. DOI: 10.12677/ms.2021.113022

Abstract

As a conductive carbon material with excellent electrochemical properties, graphite has been widely used in anode materials of lithium-ion batteries. In this paper, graphite/reduced graphene oxide composites were prepared by electroplating, and the morphology, electrochemical and kinetic properties of the composites were studied. The effects of different electroplating time on the morphology and electrochemical properties of the composites were also discussed. The results showed that the graphite/reduced graphene oxide composites exhibited higher initial coulombic efficiency, cycle stability, and better rate capability under the condition of 30 min. After comparison, it was found that the graphene layer was uniformly coated on the surface of graphite particles, and the network structure formed bridged the graphite particles, which was the main reason for the improvement of its electrochemical performance.

Keywords

Graphene, Anodes, Lithium-Ion Batteries

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨(graphite)作为一种性能优异, 结构稳定的负极材料, 具有低生产成本、较高的电化学性能和较高的安全性能等优势[1] [2] [3]。然而, 随着人们对便携式电子设备需求的增加, 石墨材料较低的能量密度和较差的倍率性能已无法满足实际的应用需求。针对这些问题, 有许多对石墨进行表面改性的方法被广泛研究, 如电沉积、表面掺杂与化学修饰等[4] [5] [6] [7]。然而, 现有的改性方法依然存在着工艺复杂、沉积不均匀等问题。因此, 如何得到一个稳定且均匀的镀层是是现如今该领域的一大挑战。

石墨烯作为一种导电性能优异的碳材料, 已经被广泛应用于锂离子电池负极材料的表面改性当中。一方面, 石墨烯可以作为缓冲材料, 减少一些结构不稳定材料(如 Si, 金属氧化物等)在嵌锂/脱锂过程中的结构变化[8] [9] [10]; 另一方面, 石墨烯作为导电网络可以提高所修饰材料的导电性和界面电荷的快速转移能力, 从而减少充放电过程中造成的不可逆容量损失[11] [12] [13]。在本文中, 为了提高石墨材料的首次库伦效率, 倍率以及循环等电化学性能, 采用电沉积方法制备了不同时间条件下的石墨/还原氧化石墨烯(graphite/rGO)复合材料。利用 FE-SEM、TEM 等方法来分析复合材料的微观形貌。在此基础上, 研究对比不同条件下石墨/还原氧化石墨烯复合材料的电化学与动力学性能, 并进一步探讨其储锂能力。

2. 实验

实验中使用的人造石墨是由课题组将无烟煤在 2800°C 下高温煅烧得到, 氧化石墨烯由课题组内通过 Hummers 法制备得到[14]。在搅拌 30 min, 超声 30 min 后, 配置 10 mL 1 mg mL⁻¹ 的氧化石墨烯水分散液备用。电沉积使用的装置如图 1 所示, 将 1 g 人造石墨与配置好的氧化石墨烯水分散液置入不锈钢滚筒中, 通电后转动滚筒保证电沉积的均匀性。通过设置不同的电沉积时间(15~60 min), 得到了不同还原氧化石墨烯包覆量的石墨材料。抽滤后, 将材料置于真空干燥箱中, 在 110°C 下干燥 12 h。以 N-甲基吡

咯烷酮(NMP)为溶剂, 将活性物质、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑以 8:1:1 的比例混合, 搅拌均匀后涂敷在厚度为 $9\ \mu\text{m}$ 的铜箔上, 110°C 真空干燥后切成直径为 $12\ \text{mm}$ 的圆片备用。在充满氩气的手套箱内以上述圆片为工作电极, 直径 $15\ \text{mm}$ 、厚度 $0.45\ \text{mm}$ 的锂片为对电极, 以 $1\ \text{M LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)/碳酸二甲酯(DMC) (体积比 1:1:1)混合溶剂为电解液, 以 Celgard 2325 膜为隔膜, 组装 CR 2025 扣式电池。

随后, 对所制备的复合材料的微观结构、电化学与动力学性能进行表征: 使用德国 Zeiss Ultra 55 场发射扫描电镜(FE-SEM)观察分析样品的表面微观形貌; 使用 LAND-CT2001A 型中国武汉蓝电生产的电化学工作站对上述电极进行恒电流充放电测试; 使用 JOEL JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)观察样品第一次嵌锂/脱锂后的表面微观结构变化; 使用 PGSTAT 302N 瑞士万通公司生产的电化学工作站在 $0.01\sim 3\ \text{V}$ 范围内的伏安循环(CV)曲线, $0.1\sim 100\ \text{kHz}$ 频率范围内的电化学阻抗谱图(EIS)以及 $0.5\ \text{V}$ 电压下的恒电位阶跃曲线进行了测试。

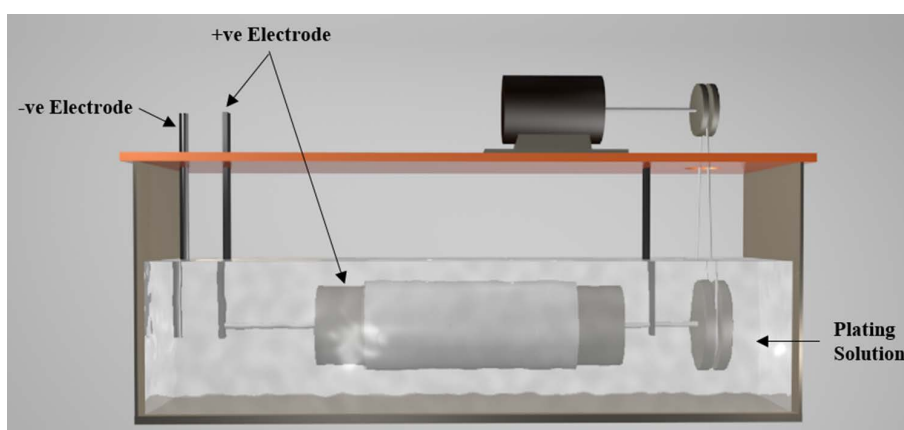


Figure 1. Electroplating experimental setup
图 1. 电沉积装置图

3. 结果与讨论

3.1. Graphite/rGO 材料的形貌分析

如图 2 所示, 为石墨材料与石墨/还原氧化石墨烯复合材料的 FE-SEM 图。相较于未经处理的石墨材料(图 2(a)), 被还原氧化石墨烯修饰后的石墨材料颗粒表面出现了石墨烯片层。当电沉积时间为 $15\ \text{min}$ 时, 如图 2(b)所示, 石墨表面分布有少量的石墨烯片层, 而当电沉积时间为 $30\ \text{min}$ 时, 如图 2(c)所示, 薄纱状的片层石墨烯片层均匀的包覆在石墨颗粒表面, 同时形成的网络结构将石墨颗粒之间进行了桥连。而在图 2(d)中, 对应电沉积时间为 $60\ \text{min}$, 还原氧化石墨烯层明显变厚, 说明此时氧化石墨烯已经过量。此外, 如图 3 所示, 为氧化石墨烯、石墨与石墨/还原氧化石墨烯复合材料的 FTIR 图谱。原材料中的特征峰强度较为微弱, 而在复合材料中 $1730\ \text{cm}^{-1}$ 处, 代表氧化石墨烯的羧基中的(C=O)的特征振动峰出现在其 FTIR 图谱中。说明在电沉积过程中复合材料中的氧化石墨烯被部分还原。

3.2. Graphite/rGO 材料的电化学性能分析

如图 4(a)所示, 与石墨相比, 石墨/还原氧化石墨烯具有较高的首次库伦效率, 其中, 石墨/还原氧化石墨烯($30\ \text{min}$)材料的首次库伦效率高达 81.1% (表 1)。不同电沉积时间的石墨/还原氧化石墨烯复合材料在不同电流密度下的恒电流充放电曲线如图 4(b)所示。从图中可以看出, 与石墨相比, 石墨/还原氧化石

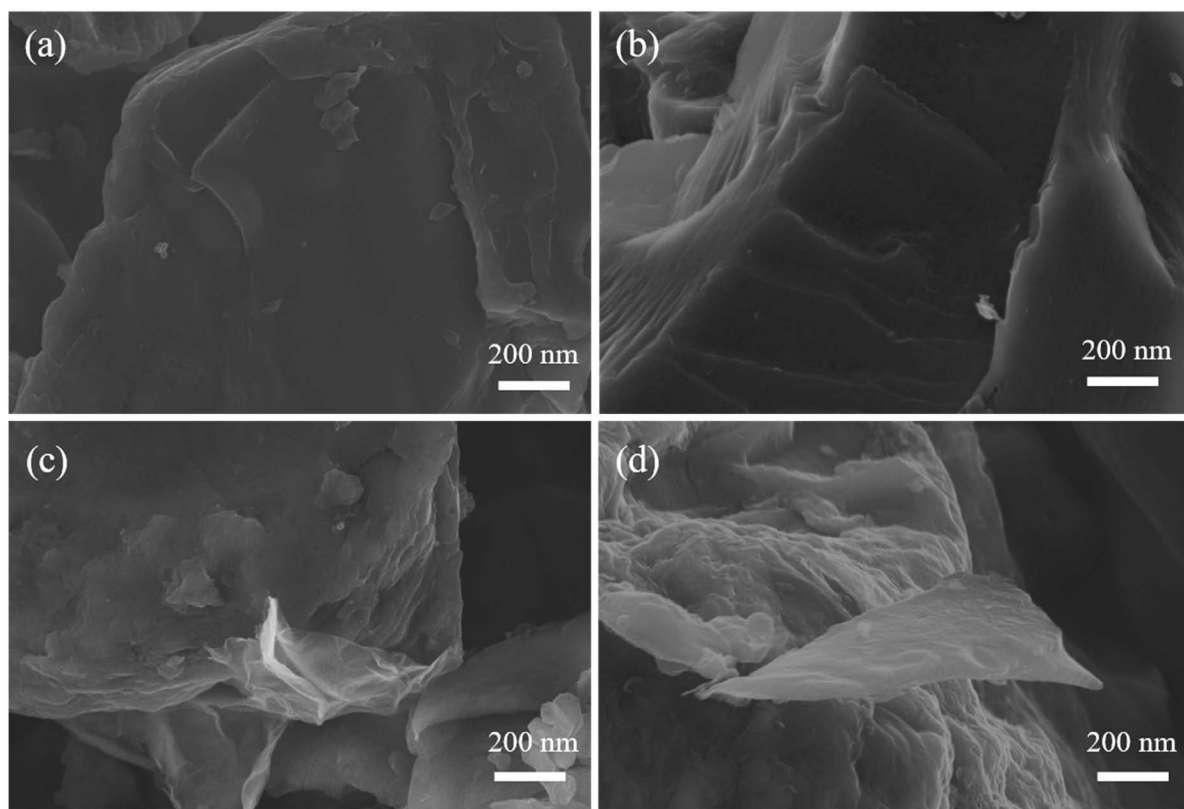


Figure 2. SEM images of graphite (a) and graphite/rGO composite of electroplating time of (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min

图 2. 石墨与电沉积时间分别为 15 min (b), 30 min (c), 60 min (d) 的石墨/还原氧化石墨烯复合材料的扫描电子显微照片

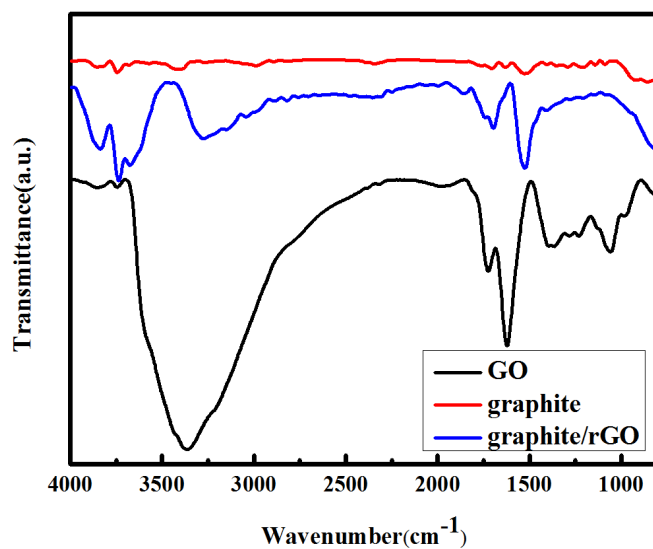


Figure 3. FTIR spectra of GO, graphite and graphite/rGO composite

图 3. 氧化石墨烯、石墨与石墨/还原氧化石墨烯复合材料的 FTIR 谱图

石墨烯复合材料具有较高的充放电比容量。石墨/还原氧化石墨烯(30 min)在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的平均可

逆储锂比容量为(397 mAh·g⁻¹), 高于石墨的储锂比容量(302 mAh·g⁻¹)。由此可知, 石墨/还原氧化石墨烯复合材料中由还原氧化石墨烯形成的导电网络可以为材料提供一些额外的储锂位点。石墨/还原氧化石墨烯的倍率性能表现也优于石墨, 在 0.1、0.2、0.5、1 A·g⁻¹ 电流密度下, 石墨/还原氧化石墨烯的平均可逆比容量分别为 397 mAh·g⁻¹、308 mAh·g⁻¹、203 mAh·g⁻¹、78 mAh·g⁻¹。倍率性能测试完成后, 将电流密度设置为 0.1 A·g⁻¹, 如图 4(c)所示, 石墨/还原氧化石墨烯(30 min)表现出更好的循环稳定性; 并且相较于石墨, 石墨/还原氧化石墨烯材料在循环后具有更高的比容量, 这是由于 rGO 的包覆为材料表面提供了更多的储锂位点。在石墨/还原氧化石墨烯复合材料中, 还原氧化石墨烯形成的导电网络有利于维持材料结构的稳定性, 同时也有利于为材料颗粒之间提供更好的电接触。

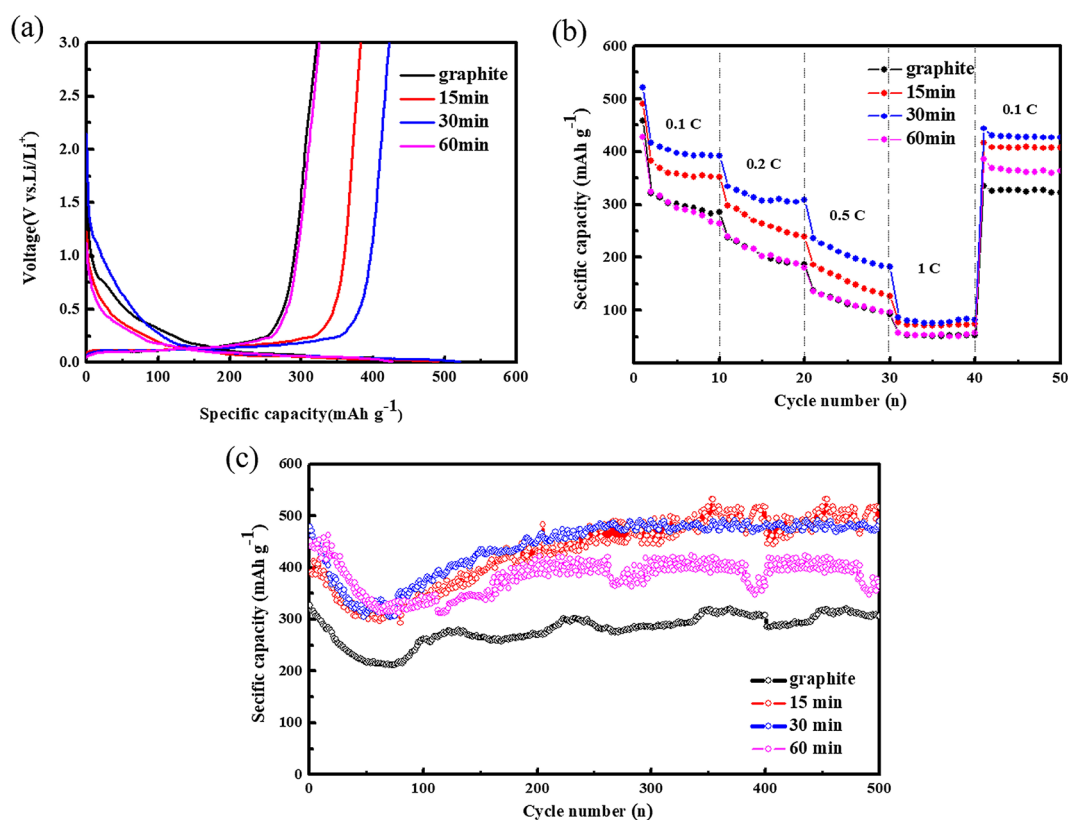


Figure 4. (a) charge/discharge voltage profiles during the first charge/discharge, measured at a current density of 0.1 A·g⁻¹, (b) Galvanostatic charge/discharge curves of graphite and graphite/rGO composite as anode materials, measured at current densities from 0.1 to 1 A·g⁻¹, and (c) charge/discharge cycling curves at 0.1 A·g⁻¹

图 4. 石墨与不同电沉积时间的石墨/还原氧化石墨烯复合材料的(a) 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下首次充放电过程中电压与比容量的关系曲线, (b) 不同电流密度下的恒电流充放电曲线, (c) 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下的充放电循环曲线

Table 1. Initial coulombic efficiency of graphite and graphite/rGO as anode materials for LIBs

表 1. 石墨与石墨/还原氧化石墨烯作为锂离子电池负极材料的首次库伦效率

Anodes	Initial coulombic efficiency/%
graphite	70.3
graphite/rGO (15 min)	77.6
graphite/rGO (30 min)	81.1
graphite/rGO (60 min)	75.8

为了进一步探究石墨/还原氧化石墨烯复合材料首次库伦效率高的原因,对两种材料第一次充放电后的 TEM 图像进行了分析(图 5)。可以看出在经过第一次嵌锂/脱锂后,石墨形成的 SEI 膜厚度约为 20 nm,而石墨/还原氧化石墨烯复合材料形成的 SEI 膜约为 5 nm,远小于石墨材料。这说明 rGO 的包覆有助于在首次充放电过程中形成更薄的 SEI 膜,从而减少不可逆容量损失,提高锂离子电池的首次库伦效率。

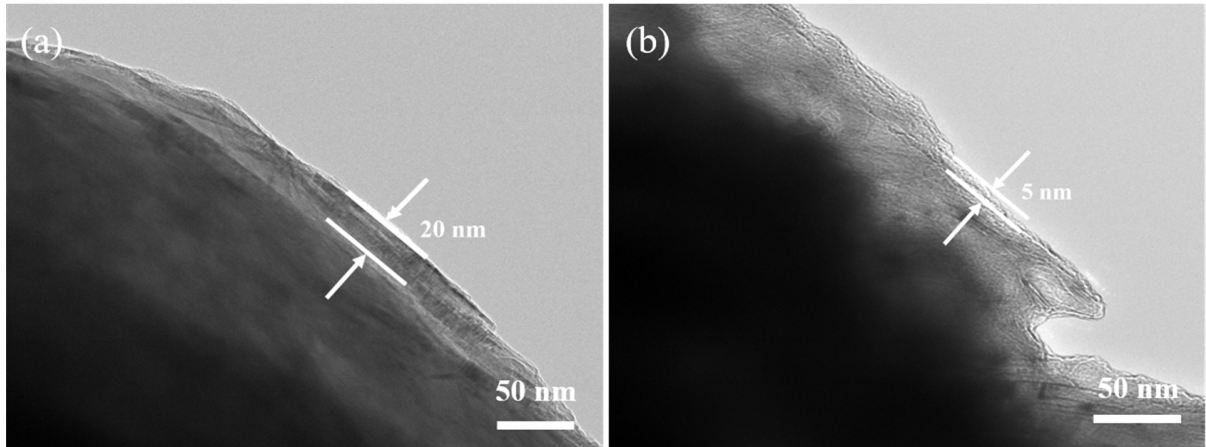


Figure 5. TEM image of (a) graphite/rGO composite after (b) initial lithiation/delithiation
图 5. (a) 石墨, (b) 石墨/还原氧化石墨烯复合材料首次嵌锂/脱锂后的 TEM 图

为了探究石墨与石墨/还原氧化石墨烯复合材料的储锂机制,对两种材料的前 3 次充放电循环 CV 曲线进行了分析。如图 6(a)所示,在第一次充放电过程中,石墨的 CV 曲线在 0.92 V 处出现 SEI 膜形成对应的峰,而在石墨/还原氧化石墨烯复合材料的第一次充放电中(图 6(b)),该峰位得到了抑制。而且,石墨/还原氧化石墨烯的第二次及第三次充放电循环中的 CV 曲线具有更好的重叠性,这表明还原氧化石墨烯的包覆增强了材料的导电性,这有助于减小电池极化,并提高锂离子嵌入脱出时的可逆性。

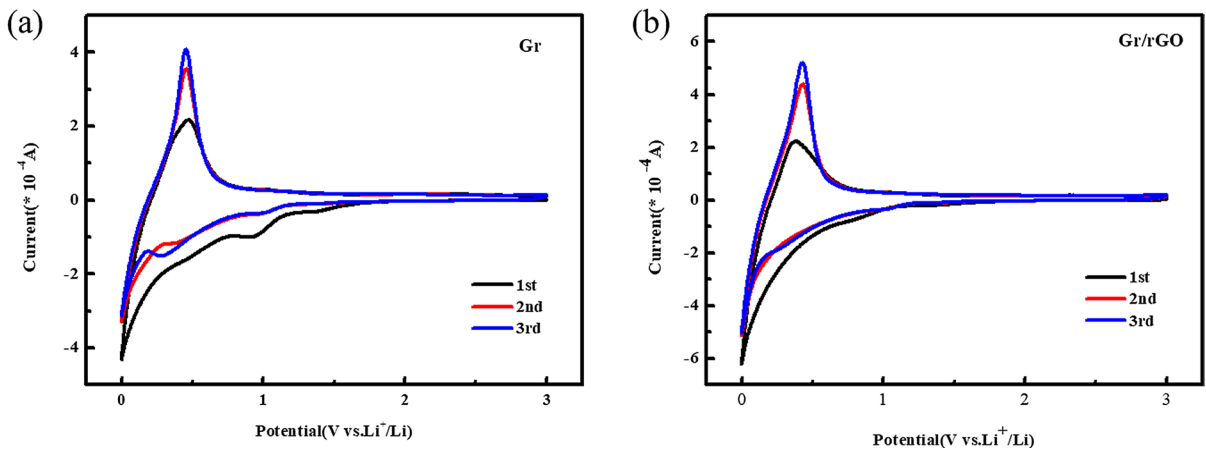


Figure 6. CV curves of (a) graphite and (b) graphite/rGO composite as anode materials, measured at a scanning rate of 0.01 mV s^{-1}

图 6. (a) 石墨, (b) 石墨/还原氧化石墨烯复合材料作为负极材料在 0.01 mV s^{-1} 扫速下的 CV 曲线

图 7(a)~(b)所示为未经处理的石墨和石墨/还原氧化石墨烯复合材料分别作为锂离子电池负极材料时的奈奎斯特曲线。图 7(c)为使用 Nova 软件建立的对应等效电路图,高频处的半圆对应电荷转移阻抗(R_{ct}),中频区对应的是电荷转移过程中的极化电阻(R_e),低频内的斜线对应 Warburg 阻抗 Z_w ,对应的是锂离子扩散过程。根据该等效电路图拟合得到石墨和改性后的石墨/还原氧化石墨烯复合材料的 R_{ct} 分别为 121 Ω

和 94.2Ω , 这说明 rGO 的包覆可以有效提高复合材料的导电性, 同时加速充放电时的界面电荷转移能力, 进而提高材料的倍率性能。图 8 是石墨和石墨/还原氧化石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料的恒电位阶跃曲线, 根据公式 1, 可以计算得出锂离子扩散系数(D), 并列在表 2 当中。与石墨相比, 石墨/还原氧化石墨烯复合材料表现出更高的 D 值, 这是由于包覆在石墨表面的 rGO 对电极表面与电解液的浸润性有改善作用, 锂离子在材料内部的扩散能力得到了提升。

$$\ln I(t) = \ln(2nFAD(C_\infty - C_0)/r) - \pi^2 Dt/4r^2 \quad (1)$$

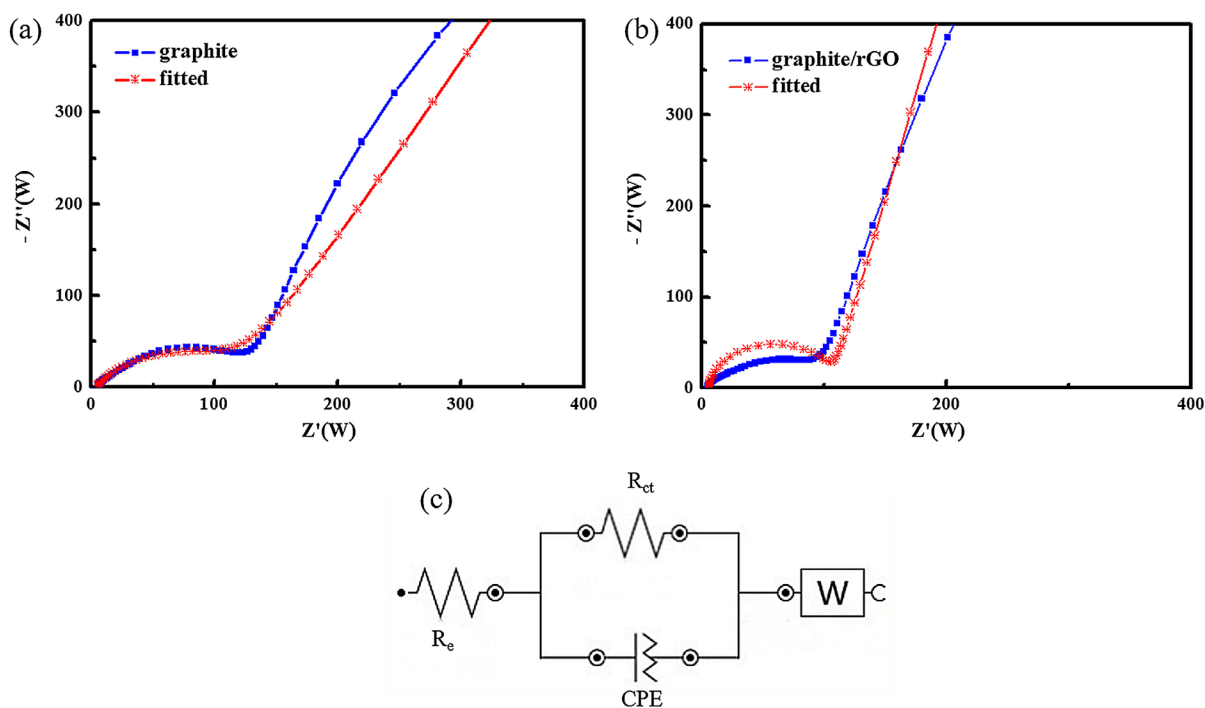


Figure 7. EIS (Nyquist plots) of (a) graphite, (b) graphite/rGO composite as anode materials as well as the fitted curves, and (c) the corresponding equivalent circuit

图 7. (a) 石墨, (b) 石墨/还原氧化石墨烯复合材料的 EIS (奈奎斯特曲线图) 及其拟合曲线, (c) 对应的等效电路图

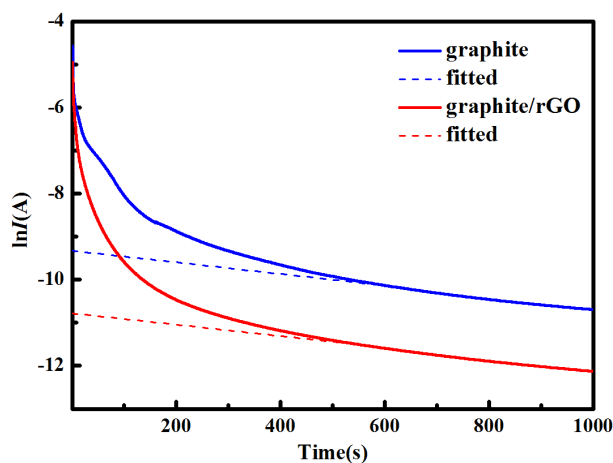


Figure 8. Chronoamperometry data (the natural logarithm of the anodic current versus charge time) of graphite and graphite/rGO as anode material, acquired at step potential of + 0.5 V for 1000 s

图 8. 石墨与石墨/还原氧化石墨烯复合材料作为锂离子电池负极在 0.5 V 下 1000 s 的恒电位阶跃曲线

Table 2. Kinetic values of graphite and graphite/rGO as anode materials for LIBs
表 2. 石墨与石墨/还原氧化石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料的动力学参数

Anodes	R_{ct}/Ω	$D/cm^2 s^{-1}$
graphite	121	1.65×10^{-10}
graphite/rGO	94.2	2.21×10^{-10}

4. 结论

本文通过电沉积方法制备了均匀性较好的石墨/还原氧化石墨烯复合材料, 并研究了不同电沉积时间对其表面微观结构和电化学性能的影响。对比石墨材料与所制备的石墨/还原氧化石墨烯复合材料, 证明了还原氧化石墨烯层的包覆不仅可以提高材料的导电性, 同时表面形成的网络结构将石墨颗粒进行了桥接, 通过电沉积还原氧化石墨烯包覆后的石墨材料的电荷传递电阻减小, 锂离子扩散系数增大。此外, 还原氧化石墨烯的包覆导致材料生成了更薄的 SEI 膜, 因此, 这种改性后的复合材料可以提供更高的首次库伦效率、倍率与循环等电化学性能。综合考虑制备方法的简洁性以及所制备材料良好的电化学性能, 有望提高其在实际领域中的应用。

参考文献

- [1] Jiang, F., Yan, X., Du, R., Kang, L., Du, W., Sun, J. and Zhou, Y. (2019) Fe₃O₄ Hollow Nanosphere-Coated Spherical-Graphite Composites: A High-Rate Capacity and Ultra-Long Cycle Life Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Nanomaterials*, **9**, 996. <https://doi.org/10.3390/nano9070996>
- [2] Han, Y.-J., Kim, J., Yeo, J.-S., An, J.C., Hong, I.-P., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., Jung, J.-D. and Yoon, S.-H. (2015) Coating of Graphite Anode with Coal Tar Pitch as an Effective Precursor for Enhancing the Rate Performance in Li-Ion Batteries: Effects of Composition and Softening Points of Coal Tar Pitch. *Carbon*, **94**, 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.030>
- [3] Wu, Y.-S., Wang, Y.-H. and Lee, Y.-H. (2006) Performance Enhancement of Spherical Natural Graphite by Phenol Resin in Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **426**, 218-222. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.093>
- [4] Schulze, M.C., Belson, R.M., Kraynak, L.A. and Prieto, A.L. (2020) Electrodeposition of Sb/CNT Composite Films as Anodes for Li- and Na-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **25**, 572-584. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.025>
- [5] Kim, S.-K. and Oh, T.-S. (2011) Electrodeposition Behavior and Characteristics of Ni-Carbon Nanotube Composite Coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, s68-s72. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61063-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61063-7)
- [6] Hannula, P.-M., Peltonen, A., Aromaa, J., Janas, D., Lundström, M., Wilson, B.P., Koziol, K. and Forsén, O. (2016) Carbon Nanotube-Copper Composites by Electrodeposition on Carbon Nanotube Fibers. *Carbon*, **107**, 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.008>
- [7] Yan, X., Jiang, F., Sun, X., Du, R., Zhang, M., Kang, L., Han, Q., Du, W., You, D. and Zhou, Y. (2020) A Simple, Low-Cost and Scale-Up Synthesis Strategy of Spherical-Graphite/Fe₂O₃ Composites as High-Performance Anode Materials for Half/Full Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **822**, Article ID: 153719. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153719>
- [8] Yang, Y., Yang, H.-X., Wu, Y.-Q., Pu, H., Meng, W.-J., Gao, R.-Z. and Zhao, D.-L. (2020) Graphene Caging Core-Shell Si@Cu Nanoparticles Anchored on Graphene Sheets for Lithium-Ion Battery Anode with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *Electrochimica Acta*, **341**, Article ID: 136037. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136037>
- [9] Liu, X., Shen, C., Lu, J., Liu, G., Jiang, Y., Gao, Y., Li, W., Zhao, B. and Zhang, J. (2020) Graphene Bubble Film Encapsulated Si@C Hollow Spheres as a Durable Anode Material for Lithium Storage. *Electrochimica Acta*, **361**, Article ID: 137074. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137074>
- [10] Li, H., Yang, B., Yu, B., Huang, N., Liu, L., Lu, J. and Jiang, X. (2020) Graphene-Coated Si Nanowires as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Applied Surface Science*, **541**, Article ID: 148486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148486>
- [11] Basu, K., Selopal, G.S., Mohammadnezad, M., Akilimali, R., Wang, Z.M., Zhao, H., Vetrone, F. and Rosei, F. (2020)

-
- Hybrid Graphene/Metal Oxide Anodes for Efficient and Stable Dye Sensitized Solar Cell. *Electrochimica Acta*, **349**, Article ID: 136409. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136409>
- [12] Du, J., Zhang, D., Wang, X., Jin, H., Zhang, W., Tong, B., Liu, Y., Burn, P.L., Cheng, H.-M. and Ren, W. (2021) Extremely Efficient Flexible Organic Solar Cells with a Graphene Transparent Anode: Dependence on Number of Layers and Doping of Graphene. *Carbon*, **171**, 350-358. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.038>
- [13] Zhang, M., Tang, C., Cheng, W. and Fu, L. (2021) The First-Principles Study on the Performance of the Graphene/WS₂ Heterostructure as an Anode Material of Li-Ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **855**, Article ID: 157432. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157432>
- [14] Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J. and Guo, S. (2010) Reduction of Graphene Oxide via L-Ascorbic Acid. *Chemical Communications*, **46**, 1112-1114. <https://doi.org/10.1039/B917705A>