

碳材料包覆 LiFePO_4 正极材料研究进展

高 媛¹ 熊 昆¹ 朱冰峰^{1,2*}

(1.重庆工商大学环境与资源学院,废油资源化技术与装备教育部工程研究中心,重庆 400067;

2.重庆市职业病防治院,重庆 400067)

摘 要 磷酸铁锂(LiFePO_4)因其优异的性能,是极有发展潜力的锂离子动力电池用正极材料,但材料本身较低的电导率制约了其大规模应用。采用高导电碳材料对 LiFePO_4 进行表面包覆可有效解决这一问题。综述了 LiFePO_4 表面碳材料包覆改性研究进展,对碳材料包覆提升 LiFePO_4 正极材料电化学性能的作用机制进行了阐述,并对 LiFePO_4 正极材料的研究方向进行了展望。

关键词 磷酸铁锂,包覆,碳材料,研究进展

Research progress of carbon modified LiFePO_4 anode material for Li-ion battery

Gao Yuan¹ Xiong Kun¹ Zhu Bingfeng^{1,2}

(1.School of Environment and Resources,Engineering Research Center for Waste Oil Recovery

Technology and Equipment of Ministry of Education,Chongqing Technology and Business

University,Chongqing 400067;2.Chongqing Occupational Disease Prevention Hospital,

Chongqing 400067)

Abstract Olivine-structured lithium iron phosphate (LiFePO_4) is considered as one of the most promising anode materials for lithium-ion high power batteries due to its excellent performance. However, the low conductivity of the material itself restricts its large-scale commercial application. Coating conductive carbon materials on particles surface can effectively solve this problem. Some recent researches progress on surface modification of LiFePO_4 with different carbon-containing materials were summed, and explained the mechanisms of modification. Finally, an outlook for the research direction of LiFePO_4 anode materials was given.

Key words LiFePO_4 , coating, carbon material, research progress

锂离子电池因具有质量轻、工作电压高、比能量高、安全稳定、循环性能好和工作温度范围宽等优点,被广泛应用于军事和民用微电子电器^[1]。随着新能源汽车的推广,高性能锂离子电池最有希望成为电动汽车的动力电源之一。正极材料是锂电池的核心部分,其性能直接决定着锂离子电池产品的性能指标。橄榄石结构磷酸铁锂(LiFePO_4)开路电压为 3.4V(Vs.Li),理论比容量较高(170mAh/g),结构稳定、循环寿命长、价格便宜、环境友好,被认为是最有发展潜力的锂离子动力电池用正极材料

但 LiFePO_4 本身较低的电导率和锂离子

扩散系数^[2],使其在大电流充放电时容量迅速衰减,倍率性较差,阻碍了 LiFePO_4 在动力电池领域的大规模应用。针对上述问题,研究者通过表面修饰,体相掺杂,形貌、粒径控制和优化合成工艺等手段,来提高材料电化学性能。表面包覆是改善 LiFePO_4 电化学性的重要方法之一。通过含碳材料的包覆在磷酸铁微粒之间形成三维的导电联结网络,增强颗粒之间的电子传导能力,提高 LiFePO_4 的导电性能;同时包覆层能抑制 LiFePO_4 晶粒生长,防止团聚,得到粒径更小、分散性更好的微粒,缩短充放电过程中 Li^+ 在体相中的扩散路径;此外,碳作为还原

基金项目:国家自然科学基金青年项目(201606028);重庆市教委科学技术研究项目(KJ1600630 和 KJQN201800819);重庆市基础科学与前沿研究项目(cstc2017jcyjAX0209);重庆工商大学高层次人才科研启动项目(1856022)

作者简介:高媛(1979-),女,博士,讲师,主要从事新能源材料、催化材料研究。

联系人:朱冰峰(1978-),男,工程师,主要从事材料表征、检测研究。

剂可以防止二价铁离子的氧化。

笔者综述了近年来 LiFePO_4 正极材料表面碳材料修饰研究进展,主要包括传统无机碳材料、新型无机碳材料和有机碳材料对 LiFePO_4 表面包覆改性,以提高材料的电子电导性和离子电导性。

1 无机碳材料

1.1 传统无机碳材料

传统无机碳材料导电性好、价廉、易得,目前在 LiFePO_4 表面包覆碳材料是提高其导电性能的有效手段。碳包覆层厚度一般以 2~5nm 为宜;碳层石墨化程度较高,电导率较高;混合碳源比单一碳源改性效果更好^[3]。常用的无机炭有乙炔黑、石墨、SP 等各种形式,以及通过葡萄糖、蔗糖、柠檬酸、聚丙烯、聚乙烯醇、酚醛树脂、生物质等有机含碳材料热解得到的包覆碳层^[4-6]。

Wang 等^[7]将聚糠醇作为热解碳源和模板剂,采用自限域原位聚合法合成了核-壳结构 LiFePO_4/C 纳米微粒。“核”为高结晶度 LiFePO_4 纳米微粒,粒径在 20~50nm,“壳”为均匀包覆的碳层,厚度约 1.6~2.0nm。得益于纳米化的微粒与连续的 3D 导电碳网络,核-壳结构 LiFePO_4/C 纳米微粒展现出优异的倍率性,在 150C 的超高倍率下仍能保持 95.4mAh/g 的放电比容量。Cao 等^[8]以面包酵母细胞作为模板剂和生物碳源,采用仿生溶胶-凝胶法合成了 LiFePO_4/C 纳米复合材料。当酵母细胞用量为 20g/L 时得到的复合材料为 300nm 的微球,热解后的碳均匀包覆在微粒表面,在 0.1C 条件下放电比容量达到 151.6mAh/g,循环 50 次后容量保持率为 97.5%。Kim 等^[9]创新地使用橘皮中的生物质作为碳源,采用改进的机械活化法合成了含碳量为 6% 的 LiFePO_4/C 复合材料。材料粒径分布均匀,约为 90nm。电化学测试结果表明,生物质作为热解碳源改性修饰后 LiFePO_4/C 电化学性能得到提升,在 1C 倍率下展现出 139.8mAh/g 的放电比容量,容量保持率达到理论容量的 82%。

杂原子掺杂能大幅提高碳材料的电导率,很多研究组将掺杂碳材料作为包覆层,用以提升 LiFePO_4 的导电性。Xia 等^[10]将 1-丁基-3-甲基咪唑双氰胺([BMIM]-N(CN)₂)离子液作为热解碳源,通过水热法得到了 N 掺杂碳包覆的 LiFePO_4/C 复合材料。拉曼检测结果显示离子液热解后得到的碳包覆层石墨化程度较高,有利于 LiFePO_4 导电性的提升。

离子液热解后产生的碳膜均匀包裹在 LiFePO_4 微粒表面,将粒子连接起来,形成导电通路,极大提高了 LiFePO_4 的导电性,N 掺杂 LiFePO_4/C 复合材料表现出好的可逆性和倍率性能。Xiong 等^[11]通过简单的两步水热-聚合工艺得到了氮掺杂碳(N-C)包覆的 LiFePO_4 纳米球($\text{LiFePO}_4@\text{N-C}$),N-C 包覆层厚度约为 2.5nm。导电性更好的 N-C 修饰层有利于离子/电子的快速迁移, $\text{LiFePO}_4@\text{N-C}$ 纳米球表现出更好的电化学性能,在 1C 倍率下循环 200 次后,仍能保持 158.4mAh/g 的放电比容量,30C 下放电比容量仍高达 107.5mAh/g。Pan 等^[12]以碳纤维布作支撑,采用水热法得到 N-C 包覆的 LiFePO_4 薄膜复合材料($\text{LiFePO}_4/\text{N-C}$ 薄膜)。相比于微粒材料, $\text{LiFePO}_4/\text{N-C}$ 薄膜正极材料表现出更好的电化学性能,1C 和 5C 倍率下放电比容量分别为 169mAh/g 和 154mAh/g。Li 等^[13]采用溶胶-凝胶法,以三苯基磷作为掺杂剂和促进剂合成了磷掺杂碳(P-C)包覆的 LiFePO_4 复合正极材料($\text{LiFePO}_4/\text{P-C}$)。电化学测试结果表明, $\text{LiFePO}_4/\text{P-C}$ 复合正极的容量有了显著提高,在 0.1C 倍率下,放电比容量为 169mAh/g,循环 100 次,保持率为 98.8%。

双包覆层修饰也是目前 LiFePO_4 改性研究的热点。Chen 等^[14]以淀粉和酚醛树脂为碳源,采用水热法联合二次烧结技术制备了碳/聚并苯(carbon/PAS)双包覆层修饰的 LiFePO_4 正极材料($\text{LiFePO}_4/\text{carbon/PAS}$)。PAS 与 C 均匀包裹在 LiFePO_4 颗粒表面,双包覆层厚度为 2nm。双包覆 $\text{LiFePO}_4/\text{carbon/PAS}$ 材料表现出优异的电化学性能,0.2C 下初始放电比容量为 161.7mAh/g,在 1C 倍率下循环 50 次,容量保持了高达 99.7%。Heng 等^[15]采用马来酸钠二次包覆在 LiFePO_4/C 表面,显著降低了 LiFePO_4 的电极阻抗,材料的倍率性、循环性和高温性能得到有效的提升。二次包覆开辟了 LiFePO_4/C 正极材料表面修饰的新途径,具有广泛的应用前景。

1.2 石墨烯修饰 LiFePO_4

石墨烯因其独特的二维结构、高比表面积和优异的电子传输能力,在电池电极材料应用领域受到广泛关注^[16]。

Hu 等^[17]采用电化学剥离法合成了石墨烯包覆 LiFePO_4 正极材料。结果显示当石墨烯包覆质量为 2% 时,电极材料展现出最好的性能,在 0.1C 倍率下正极材料的放电比容量达到 208mAh/g。比容

量的提高归功于石墨烯与电解质中的锂离子发生了额外的可逆还原-氧化反应,而石墨烯自身容量高于 2000mAh/g。此外,石墨烯的引入还减少了正极材料初始循环时容量的不可逆性,在不同倍率下没有显著的衰减,库仑效率接近 100%。Longoni 等^[18]通过石墨液相剥落法在 LiFePO_4 胶体上原位生长,获得单层石墨烯薄片(FLG)修饰 LiFePO_4 纳米材料(LiFePO_4 -FLG)。 LiFePO_4 -FLG 具有低电荷转移电阻、高稳定性,在 2C 倍率下循环 700 次,容量保持率为 88.8%,20C 倍率下仍有 110mAh/g 的放电比容量。He 等^[19]以有机酸乙二胺四磷酸(EDTMPA)作为磷源,采用水热法合成了石墨烯包覆的 LiFePO_4 @G 纳米复合材料。在 EDTMPA 分子中特殊的螯合和还原官能团诱导下,纳米片状石墨烯原位生长并均匀包裹在 LiFePO_4 粒子周围,形成独特的核-壳结构, LiFePO_4 @G 粒径小于 100nm。 LiFePO_4 @G 纳米复合材料展现出优异的电化学性能,0.2C 下展现出 161.8mAh/g 的高可逆比容量,在 10C 倍率下,放电比容量仍高达 125.9mAh/g。Wang 等^[20]以 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、葡萄糖和石墨烯为原料,丙酮作为介质在高能球磨机里球磨 6h,随后进行固相烧结,得到多层石墨烯修饰的碳包覆 LiFePO_4 纳米球状材料(LiFePO_4 @C/G)。 LFP@C/G 纳米复合材料具有独特的三维片、球层叠导电网络结构,可促进电子和离子传输,提高橄榄石型 LiFePO_4 的倍率性能和循环性能。 LiFePO_4 @C/G 正极材料在 0.1C 下放电比容量为 163.8mAh/g,在 10C 倍率下循环 500 次后,容量衰减率只有 8%。先进阴极的智能化设计对材料高性能的发展具有重要意义。Ma 等^[21]采用化学气相沉积-水热法合成了新型 LiFePO_4 /石墨烯泡沫(LiFePO_4 /GF)无粘结剂正极材料。 LiFePO_4 纳米片均匀地分布在 GF 骨架上,形成了三维多孔电极。多孔结构和石墨烯泡沫导电骨架协同作用,有利于提高反应动力学,制备出的 LiFePO_4 /GF 具有良好的倍率性,在 24C 放电倍率下仍能保持 110mAh/g 的放电比容量, LiFePO_4 /GF 纳米复合材料作为锂离子电池优良的阴极材料大有前途。

石墨烯包覆虽然能够提升 LiFePO_4 正极材料的电化学性能,但无缺陷的石墨烯层状结构会阻碍 Li^+ 的迁移,特别是在大电流下,极化加剧,石墨烯修饰 LiFePO_4 正极材料的高倍率放电性能明显降

低。还原氧化石墨烯(RGO)具有多孔、不规则结构,且缺陷较多,有利于 Li^+ 的传递。研究者对 RGO 修饰 LiFePO_4 正极材料进行了大量研究,希望得到高性能的电极材料。Kim 等^[22]通过催化剂辅助自组装方法在 LiFePO_4 和石墨烯之间引入稳定的酰胺键,从而得到多孔 LiFePO_4 /RGO 复合正极材料。多孔 LiFePO_4 /RGO 复合正极材料在 0.1C 倍率下循环 100 次后比容量仍有 140mAh/g。Claire 等^[23]采用微波辅助溶剂热技术制备了 RGO 包覆锰掺杂磷酸铁锂(LFMP)多孔微球。LFMP/RGO 作为电极材料表现出更好的循环稳定性、倍率性和库仑效率。

新技术的引入也促进了 LiFePO_4 /RGO 复合正极材料的工业化进程。Liu 等^[24]采用水热法联合冷冻干燥技术合成了 RGO 修饰的 LiFePO_4 介孔结构复合正极材料(LiFePO_4 /RGO)。材料整体呈现为新型荔枝状球体,由 20nm 的 LiFePO_4 颗粒和还原石墨烯氧化物组装而成。材料内部的介孔结构和表面相互联结的 RGO 为电子和离子传递提供了更短的路径, LiFePO_4 /RGO 介孔正极材料在 0.2C 倍率下循环 200 后,放电比容量仍高达 161mAh/g,库仑效率接近 100%。Tang 等^[25]第一次将激光还原技术用于氧化石墨烯的还原,在 LiFePO_4 微粒表面快速将氧化石墨烯完全还原,得到高质量的 LiFePO_4 /RGO 电极材料。还原的氧化石墨烯直接修饰在 LiFePO_4 微粒表面,形成大石墨烯薄膜和小石墨烯碎片交错的分层导电网络。这种特殊的分层导电网络可以为电子提供高速迁移通道,同时不妨碍锂离子传输,提高了电极材料的倍率性能。结果表明, LiFePO_4 @RGO 复合材料在 1C 和 20C 倍率下,放电比容量分别为 148.3mAh/g 和 108mAh/g,高于仅用石墨烯改性的 LiFePO_4 材料。此外, LiFePO_4 @RGO 的使用寿命令人满意,在 500 次充放电循环后几乎没有容量衰减。Yang 等^[26]将水热法、碳包覆和喷雾干燥技术相结合,三步工艺制备出多孔氧化石墨烯与碳共同包覆的三维微/介孔 LiFePO_4 复合正极材料(SP-LFP/PGO/C)。氧化石墨烯特殊的多孔结构在 LFP 表面提供了大量的微/中孔通道,有利于物质快速传递。SP-LFP/PGO/C 正极材料表现出优异的倍率性、循环性能和能量密度,在 10C 倍率能提供 107mAh/g 的放电比容量和 373Wh/Kg 的能量密度,循环 1000 后,容量保持率为 97%。SP-LFP/PGO/C 复合材料是一种性能优良的复合

电极材料,在大功率锂离子电池领域应用前景广阔。

与传统的无机碳包覆材料相比,石墨烯改性 LiFePO_4 复合正极表现出更好的电化学性能,尤其是在提高倍率性能方面。石墨烯对 LiFePO_4 电极材料性能的影响主要表现在以下方面:(1)石墨化程度较高的石墨烯更容易构建三维导电网络,提高电子导电性;(2)石墨烯多孔和层状结构有助于 Li^+ 在充放电过程中的储存和释放,特别是在高倍率放电时电子和离子能够快速响应;(3)具有多孔和层状结构的石墨烯,特别是 RGO,能降低锂离子扩散时各向异性,提高锂离子在脱嵌和嵌入时的有序度,从而提高材料的离子电导率。

2 有机碳材料修饰 LiFePO_4

有机碳聚合物是多为由小分子聚合而成,具有共轭 π 键,经化学“掺杂”后具有优良导电性的一类高分子材料^[27]。

Chen 等^[28]通过原位聚合法制备了聚苯胺(PANI)包覆正极复合材料 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 。PANI 具有优异的导电性和可逆氧化还原性,使用 PANI 作为涂层材料能促进电子传导,参与电极反应以提高电极材料的电化学性能。 $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 展现出优异的放电比容量和倍率性,在 0.2C 和 10C 下,初始放电容量分别达到 165mAh/g 和 123mAh/g。Fedorková 等^[29]采用原位聚合法合成了聚乙二醇(PEG)改性 LiFePO_4 /聚吡咯(PPY)复合正极材料。添加 PEG 有利于 Li^+ 在电极表面的交换过程,促进电荷转移。 $\text{LiFePO}_4/\text{PPY}$ 复合正极材料在 0.1C 下初始放电比容量达到 153mAh/g,循环 50 次后无明显衰减。Vicente 等^[30]采用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)掺杂的聚 3,4-亚撑二氧噻吩(PEDOT)作为导电材料对 LiFePO_4 进行包覆改性。PEDOT 能降低电荷传递阻抗,有利于 LiFePO_4 体相内 Li^+ 的脱/嵌反应。 $\text{LiFePO}_4/\text{PEDOT}$ 正极复合材料在 2C 倍率下仍保持 130mAh/g 的放电比容量,同时展现出稳定的电压平台。Guo 等^[31]将芳香族重氮盐 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ 喷涂于 LiFePO_4 微粒表面,通过化学还原在 LiFePO_4 表面形成导电聚苯包覆层。与未包覆的 LiFePO_4 相比,聚苯包覆的 LiFePO_4 具有更好的导电性、倍率能力和良好的循环性,20C 下循环 1000 次,容量无明显衰减,同时材料具有较高的振实密度($2.02\text{g}/\text{cm}^3$)。

3 结语与展望

作为锂离子电池的正极材料, LiFePO_4 凭借其优异的性能具有广阔的应用前景。然而, LiFePO_4 材料本身较差的电子导电性和较低的锂离子扩散系数,使其在大电流密度下充放电比容量衰减厉害,阻碍了其在混合动力电动汽车和纯电动汽车中的应用。目前表面包覆改性是克服上述缺陷的重要方法之一,已得到广泛应用。

笔者综述了近年来传统无机碳材料、新型无机碳材料和有机含碳材料对 LiFePO_4 表面改性研究进展,对不同含碳材料包覆提升 LiFePO_4 正极材料电化学性能的作用机制进行了阐述。通过各种含碳材料修饰改性 LiFePO_4 能有效的提升材料的电子导电率和离子导电率,改善大电流密度下锂离子电池的比容量和循环性能。然而,要进一步提高 LiFePO_4 正极材料的电化学性能,实现其在动力汽车中的应用,还有很长的路要走。继续寻找成本低、制备工艺可控、性能优良的包覆材料,以及深入探讨相关的机理仍是正极材料包覆改性的研究重点。同时将掺杂、形貌控制等改性手段与包覆相结合,协同提高 LiFePO_4 电化学性能未来的研究方向。值得一提的是,随着越来越多的新合成方法和生产技术不断涌现,这必将促进 LiFePO_4 在汽车动力领域的大规模应用。

参考文献

- [1] Nagaura T, Ozawa K T. Lithium ion rechargeable battery[J]. Progress in Batteries and Solar Cells, 1990, 9: 209-217.
- [2] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [3] Wilcox J D, Doeff M M, Marcinek M. Factors influencing the quality of carbon coatings on LiFePO_4 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(5): A389-A395.
- [4] Kong L B, Zhang P, Liu M C, et al. Fabrication of promising LiFePO_4/C composite with a core-shell structure by a moderate in situ carbothermal reduction method[J]. Electrochimica Acta, 2012, 70: 19-24.
- [5] Dominko R, Bele M, Gaberscek M. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(3): A607-A610.
- [6] Ong C W, Lin Y K, Chen J S. Effect of various organic precursors on the performance of LiFePO_4/C composite cathode by

- coprecipitation method[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(6): A527-A533.
- [7] Wang H B, Wang R W, Liu L J, et al. In-situ self-polymerization restriction to form core-shell LiFePO_4/C nanocomposite with ultrafast rate capability for high-power Li-ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 39: 346-354.
- [8] Cao Y, Feng W J, Su W X. Bio-synthesis of LiFePO_4/C composites for lithium ion battery[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12: 9084-9093.
- [9] Kim H J, Bae G H, Lee S M, et al. Properties of lithium iron phosphate prepared by biomass-derived carbon coating for flexible lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 300: 18-25.
- [10] Xia J, Zhu F L, Wang G R, et al. Synthesis of LiFePO_4/C using ionic liquid as carbon source for lithium ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2017, 308: 133-138.
- [11] Xiong Q Q, Lou J J, Teng X J, et al. Controllable synthesis of N-C@ LiFePO_4 nanospheres as advanced cathode of lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 377-382.
- [12] Pan G X, Cao F, Zhang Y J, et al. Integrated carbon cloth supported $\text{LiFePO}_4/\text{N-C}$ films as high-performance cathode for lithium ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 98: 70-76.
- [13] Li C L, Xie Y C, Zhang N S, et al. Optimization of LiFePO_4 cathode material based on phosphorus doped graphite network structure for lithium ion batteries[J]. Ionics, 2019, 5: 1-11.
- [14] Chen Z Y, Du B L, Xu M, et al. Polyacene coated carbon/ LiFePO_4 cathode for Li ion batteries; understanding the stabilized double coating structure and enhanced lithium ion diffusion kinetics[J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 262-268.
- [15] Heng S, Shi Q, Zheng X Y, et al. An organic-skinned secondary coating for carbon-coated LiFePO_4 cathode of high electrochemical performances[J]. Electrochimica Acta, 2017, 258: 1244-1253.
- [16] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [17] Hu L H, Wu F Y, Lin C T, et al. Graphene-modified LiFePO_4 cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity[J]. Nature Communications, 2013, 4(2): 1687.
- [18] Longoni G, Panda J K, Gagliani L, et al. In situ LiFePO_4 nanoparticles grown on few-layer graphene flakes as high-power cathode nanohybrids for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2018, 51: 656-667.
- [19] He L P, Zhan W K, Chen D H, et al. Effects of organic phosphorus acid on the core-shell structure and electrochemical properties of LiFePO_4 uniformly wrapped with in-situ grown graphene nanosheets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727: 948-955.
- [20] Wang X F, Feng Z J, Huang J T, et al. Graphene-decorated carbon-coated LiFePO_4 nanospheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2018, 127: 149-157.
- [21] Ma H, Xiang J Y, Xia X H. Graphene foam supported LiFePO_4 nanosheets composite as advanced cathode for lithium ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 101: 205-209.
- [22] Kim W, Ryu W, Han D, et al. Fabrication of graphene embedded LiFePO_4 using a catalyst assisted self assembly method as a cathode material for high power lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(7): 4731-4736.
- [23] Claire A R, Kumar R, Zheng H T, et al. Capacity and charge-transport enhancement of LFP/RGO by doping with $\alpha\text{-MnO}_2$ in a microwave-assisted synthesis[J]. Applied Physics A, 2017, 123: 769.
- [24] Liu J Y, Lin X R, Han T L, et al. A novel litchi-like LiFePO_4 sphere/reduced graphene oxide composite Li-ion battery cathode with high capacity, good rate-performance and low temperature property[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 233-241.
- [25] Tang J, Zhong X W, Li H Q, et al. In-situ and selectively laser reduced graphene oxide sheets as excellent conductive additive for high rate capability LiFePO_4 lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 412: 677-682.
- [26] Yang C C, Hsu Y H, Shih J Y, et al. Preparation of 3D micro/mesoporous LiFePO_4 composite wrapping with porous graphene oxide for high-power lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2017, 258: 773-785.
- [27] 贾向明, 杨其, 李光宪. 本征导电高分子材料及复合材料的研究[J]. 化学世界, 2004(11): 610-613.
- [28] Chen W M, Qie L, Yuan L X, et al. Insight into the improvement of rate capability and cyclability in $\text{LiFePO}_4/\text{polyaniline}$ composite cathode[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(6): 2689-2695.
- [29] Fedorková A, Oriňáková R, Oriňák A, et al. Electrochemical and XPS study of LiFePO_4 cathode nanocomposite with PPy/PEG conductive network[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(8): 1238-1243.
- [30] Vicente N, Haro M, Cintora-Juárez D, et al. LiFePO_4 particle conductive composite strategies for improving cathode rate capability[J]. Electrochimica Acta, 2015, 163: 323-329.
- [31] Guo L M, Zhang Y L, Wang J W, et al. Unlocking the energy capabilities of micron-sized LiFePO_4 [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7898.