

碳包覆的磷/石墨烯复合材料的制备及其 储锂性能研究

汤永威 王 倩 刘红红 李 华 梅 毅 廉培超*

(昆明理工大学化学工程学院云南省高校磷化工重点实验室,昆明 650500)

摘 要 以纳米黑磷和氧化石墨烯为原料,通过高温热处理的方法合成了碳包覆的磷/石墨烯复合材料,通过 XRD、Raman、FT-IR、XPS 及 SEM 对该复合材料进行表征。电化学性能测试表明,在 100mA/g 的电流密度下,制备的复合材料首次充电比容量为 530mAh/g,循环 50 次后比容量仍然保持在 492mAh/g,容量保持率为 92.8%,表现出优异的电化学性能。

关键词 磷,石墨烯,负极材料,锂离子电池

Synthesis of P@C/G composite with enhanced lithium storage performance as cathode for Li-ion battery

Tang Yongwei Wang Qian Liu Honghong Li Hua Mei Yi Lian Peichao

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of
Yunnan Province, Kunming 650500)

Abstract The P@C/G composite was prepared from nano black phosphorus and graphene oxide through heat treatment. The structure characterization and surface morphology were investigated using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM). Electrochemical tests showed that the initial charge capacity of P@C/G reached 530mAh·g⁻¹, the maintained capacity was 492mAh·g⁻¹ after 50 cycles, with a capacity retention of 92.8%, indicating that P@C/G had excellent electrochemical performance.

Key words phosphorus, graphene, cathode material, lithium-ion battery

迄今为止,在已报道的负极材料中,单质磷拥有高达 2596mAh/g 的理论比容量,远远高于碳基材料、金属氧化物等,被认为是锂离子电池极有前景的负极替代材料^[1-4]。然而,磷系材料的天然缺陷也限制了其自身的发展,主要可以归结为两方面的原因:一是磷系材料自身的电子电导率很低,造成材料在充放电过程中呈现的比容量远低于理论比容量;二是材料在嵌脱锂过程中出现巨大的体积膨胀,严重影响其电化学储锂性能^[5]。目前,研究主要通过磷系材料与碳材料(如石墨烯、碳纳米管、多孔碳等)的复合以及纳米结构的构筑^[6-9]来改善磷系材料的导电性及电化学性能^[10-11]。

目前磷/碳复合材料的制备方法主要分为气相沉积法和球磨法^[12-15]。气相沉积法以具有多孔结构的碳材料作为载体,利用多孔炭的吸附能力制得红磷/碳复合材料,但是多孔炭材料的比表面积和孔容有限而且磷气化过程中存在不可控因素易导致红磷的负载量不高。球磨法则是将单质磷和碳材料机械混合,但红磷很容易在球磨过程中发生颗粒团聚形成大的团聚体,造成磷、碳之间的接触面积大大减小,进而使得复合材料在电化学循环过程中依然会出现电极破碎、循环效率低等严重问题。黑磷的结构类似于石墨,经机械剥离或液相剥离能够得到二维层状纳米黑磷(黑磷烯),与红磷相比更易实现纳

基金项目:云南省自然科学基金(2016FB018);云南省中青年学术技术带头人后备人才项目(2015HB022)

作者简介:汤永威(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为黑磷制备及应用。

联系人:廉培超(1983-),男,副教授。

米化^[16-18]。相较于普通的碳材料,石墨烯稳定的晶格结构使其具有更为优异的导电性^[19]。因此,针对上述问题,本研究选择黑磷烯作为磷源,制备了碳包覆的磷/石墨烯(P@C/G)复合材料,并测试了其电化学性能。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

石墨(分析纯),上海胶体化工厂;黑磷(分析纯),昆明黑磷科技服务责任有限公司;葡萄糖(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;导电炭黑(Super P,工业纯),瑞士 TIMCAL 公司;聚偏氟乙烯(PVDF,工业纯),法国阿科玛公司;LiPF₆,多多化学试剂;N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯),天津市大茂化学试剂厂。

X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国 Bruker 公司;红外光谱仪(FI-IR,Tensor II 系列),德国 Bruker 公司;显微共焦激光拉曼光谱仪(Invia 型),英国 Renishaw 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS,K-alpha 型),美国赛默飞世尔公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,SU8010 型),日本 HITACHI 公司。

1.2 P@C/G 复合材料的制备

首先,将 1.5mg 研磨后的黑磷分散于 500mL 的去离子水中;超声 48h 后,以 3000r/min 的速度进行离心分离,收集上层清液;随后进行细胞粉碎,维持 11h;随后以 1000r/min 的转速离心分离,收集上层清液,得到黑磷烯水溶液,所有的步骤都应确保在氩气气氛保护下进行。实验中的氧化石墨烯(GO)通过超声剥离氧化石墨制备得到。氧化石墨采用改进 Hummers 法^[20]制得。将 1g 葡萄糖、100mL (3mg/mL)的黑磷烯水溶液和 25mL 的氧化石墨烯水溶液超声 1h 后,进行冷冻干燥得到 P@C/GO 复合材料;最后,将其在氩气气氛下于 900℃ 煅烧 3h,得到 P@C/G 复合材料,具体制备流程如图 1 所示。

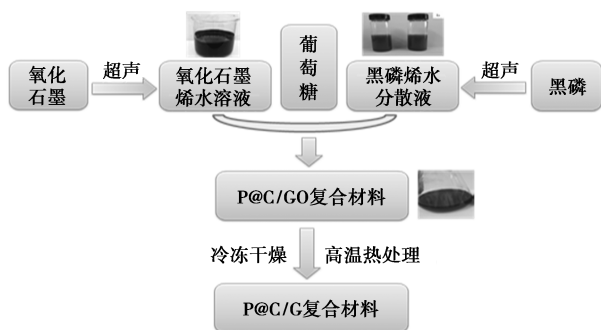


图 1 P@C/G 复合材料的制备示意图

1.3 材料的结构形貌表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪和 Tensor II 系列的红外光谱仪,英国 Renishaw 公司的 Invia 型显微共焦激光拉曼光谱仪和美国赛默飞世尔公司的型号为 K-alpha 的 X 射线光电子能谱仪对复合材料的结构组成进行表征。采用日本 HITACHI 公司生产的 SU8010 型号的场发射扫描电子显微镜对复合材料的微观形貌进行表征。

1.4 材料的电化学性能测试

将 P@C/G 复合材料、Super P 和 PVDF 按 70:20:10 的质量比混合均匀,加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)充分研磨制得料浆;然后用刮刀涂布于集流体铜箔上,在真空干燥箱中 100℃ 干燥 2h,冲压成 14mm 的极片;以金属锂作为对电极和参比电极,隔膜为 Whatman 公司生产的玻璃纤维滤纸膜,电解液选用 1M 的 LiPF₆ 溶于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液(体积比为 1:1);采用新威 CT-4008 电池测试系统进行充放电测试,设置电压范围为 0.01~3.0V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 对比了葡萄糖、石墨、P@C/GO 复合材料和 P@C/G 复合材料的 XRD 谱图。从图 2(c)中可以明显看出,在 $2\theta=10.5^\circ$ 处有较强的衍射峰,这说明石墨的结构已经被破坏,片层间距相比石墨明显增大。在氧化过程中,强氧化剂中的氧原子与碳原子进行各种各样的键合,从而使石墨片层的上下、边缘等位置引入了 C—OH、C=O、O=C—OH 等含氧官能团,在 P@C/GO 复合材料中形成了新的晶体结构^[21]。此外,在 17° 、 26.7° 、 34.6° 和 35.3° 处还出现了黑磷的特征峰,与文献报道的一致^[22]。其他衍射峰和葡萄糖的特征衍射峰相互匹配,证明材料

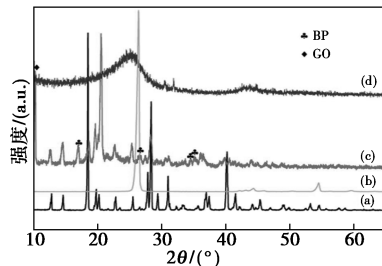


图 2 不同样品的 XRD 谱图

[(a)葡萄糖;(b)石墨;(c)P@C/GO 复合材料;
(d)P@C/G 复合材料]

中没有其他杂质。当氧化石墨烯被还原成石墨烯时,在石墨的衍射峰附近出现了特征峰,但是这个衍射峰明显变宽,而且强度也相对减弱,这是因为石墨烯的片层尺寸减小了,晶体结构的完整性被破坏,无序度也发生变化。经过高温热处理,黑磷已经无法保持最初的晶型,因而在 XRD 谱图中无法显示出黑磷的特征峰。

2.2 拉曼光谱分析

图 3 对比了 P@C/GO 复合材料和 P@C/G 复合材料的拉曼光谱图。由图可见,两个样品均在 $1000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内出现两个明显的特征峰,分别对应碳材料的 D 峰和 G 峰。D 峰是由 A_{1g} 对称的点声子的呼吸振动模式引起的,与石墨烯样品中碳晶格的边缘缺陷和有序程度有关,而 G 峰代表的是石墨烯中 sp^2 杂化碳原子(E_{2g})的面内振动模式。经过计算, P@C/GO 复合材料的 I_D/I_G 值为 1.06, P@C/G 复合材料的 I_D/I_G 值为 1.26,相较于还原前有明显的上升。这是由于还原后的石墨烯边缘引入缺陷位点和无序,该结果有力地证明了氧化石墨烯已经成功地还原为石墨烯。

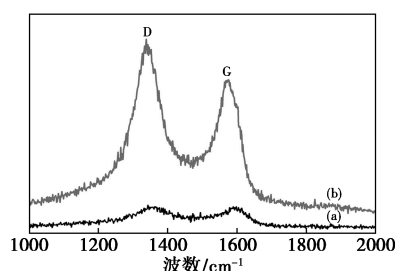


图 3 P@C/GO 复合材料(a)和 P@C/G 复合材料(b)的拉曼光谱图

2.3 FT-IR 和 XPS 分析

图 4 对比了 P@C/GO 复合材料和 P@C/G 复合材料的 FT-IR 谱图。由图可见, P@C/GO 复合材料[图 4(a)]位于 3446cm^{-1} 和 1387cm^{-1} 处的两个吸收峰分别可归为—OH 的伸缩振动和弯曲振动^[23],位于 2976cm^{-1} 和 2890cm^{-1} 处的两个吸收峰则可归因于—CH₂—上 C—H 的伸缩振动峰^[24]。位于 1763cm^{-1} 和 1717cm^{-1} 的峰分别对应于羰基和羟基上 C=O 的伸缩振动峰^[24],而位于 1450cm^{-1} 则归属于羧基上 C—O 键的伸缩振动,在 1049cm^{-1} 处对应的是为环氧基 C—O—C 键的伸缩振动^[25]。在 1621cm^{-1} 出现的特征峰一般认为是氧化石墨烯片层上由碳原子构成的骨架振动峰。在 885cm^{-1} 则对应的是芳烃的 C—H 面外振动峰。经过高温热处理后,能够明显观察到一些含氧官能团(如 C=O、

C—OH)消失,证明 P@C/GO 复合材料经热处理已经有效还原为 P@C/G 复合材料。而且观察到在 673cm^{-1} 位置有 C—P 键的产生^[26],证明反应前后磷和石墨烯有键合作用。XPS 分析进一步证实了这一结论,如图 5 所示。

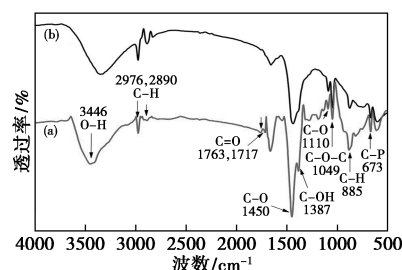


图 4 P@C/GO 复合材料(a)和 P@C/G 复合材料(b)的 FT-IR 谱图

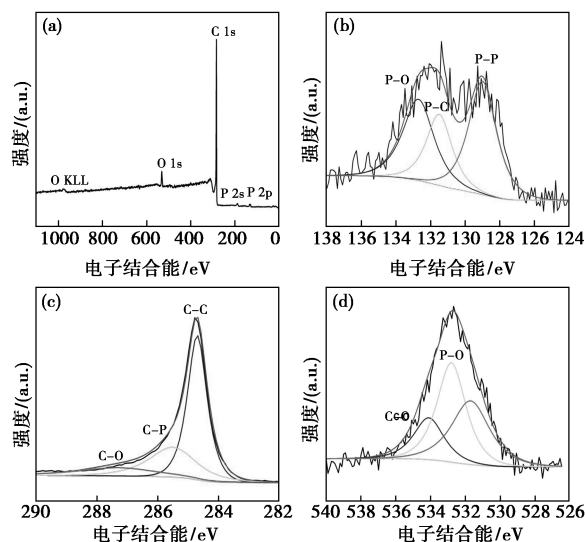


图 5 P@C/G 复合材料的 XPS 谱图

[(a) 总谱; (b) P 2p 谱图; (c) C 1s 谱图; (d) O 1s 谱图]

从图 5(a)中可以看到 C 1s、O 1s、P 2s、P 2p 峰,表明纳米磷和石墨烯已经成功复合。对 P 2p 的峰进行了分峰处理,如图 5(b)所示,其中 132.8eV 、 131.5eV 处出现的峰对应于 P—O 键和 P—C 键,而 129eV 则对应的是 P—P 键^[27]。P—O 键可能是由高温热处理后的石墨烯中含有的少量氧以及 XPS 测试前暴露于空气中吸附的氧与复合材料中的磷相互作用产生的。对 C 1s 进行分峰拟合,在图 5(c)中, 284.7eV 处出现了石墨化的 sp^2 C—C 键,在 285.5eV 和 287.3eV 出现的峰分别对应 C—P 键和 C—O 键^[28], C—O 键较小的峰面积表明碳骨架上大部分的含氧官能团在热处理后已经被去除。同样,在图 5(d)中, O 1s 峰经分峰后在 531.7eV 出现的峰可能为物理吸附的氧, 534.1eV 出现的峰

对应于 C—O 键, 532.8 eV 出现的主要峰可归为 P—O 键^[29]。

2.4 SEM 分析

图 6 展示了 P@C/GO 前驱体的 SEM 图, 从图 6(a) 中能够明显看出褶皱和卷曲的结构形貌, 由于葡萄糖包覆在材料表面, 无法观察到明显的片层结构; 从图 6(b) 中能够观察到纳米黑磷颗粒的存在。从相应的元素分布图 6(c)、(d) 中能够看出纳米黑磷是均匀分布在氧化石墨烯当中的, 由能谱分析得知磷元素的含量为 10.3% (wt, 质量分数, 下同)。

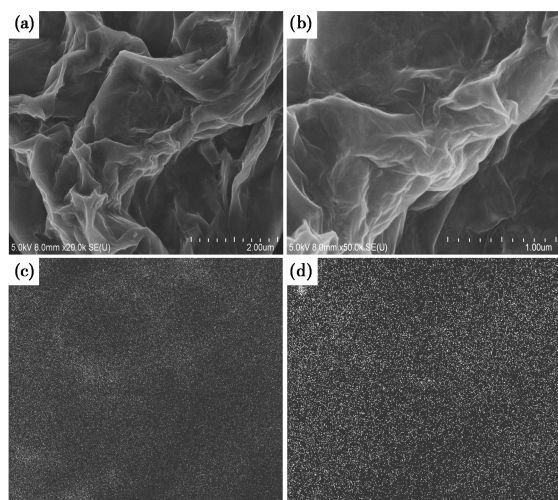


图 6 P@C/GO 前驱体的 SEM 图(a,b)和相应的元素分布图(c,d)

[(a)20000 倍率;(b)50000 倍率;(c)磷元素;(d)碳元素]

图 7 为经高温处理后的 P@C/G 复合材料的 SEM 图。从图 7(a) 中看到, 碳化后的材料表面变

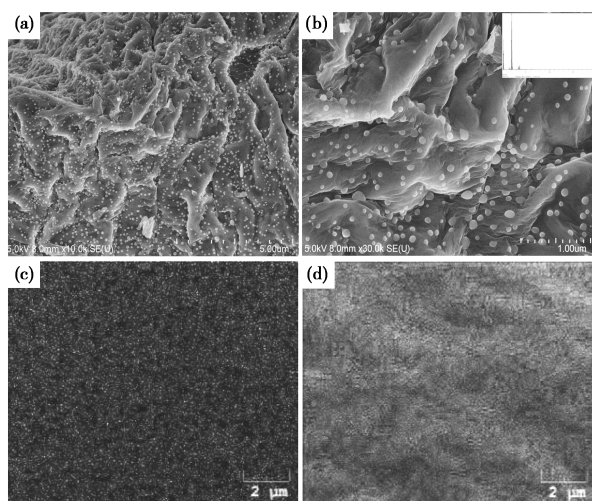


图 7 高温处理后 P@C/G 的 SEM 图(a,b)和相应的元素分布图(c,d)

[(a)10000 倍率;(b)30000 倍率(插图为元素含量图);(c)磷元素;(d)碳元素]

得较为粗糙, 能够看到明显的片层结构, 并且可以观察到有大量的纳米颗粒附着在石墨烯表面且分布比较均匀。如图 7(b) 中的插图所示, 碳元素和磷元素特征峰比较明显, 确定小球为碳包覆的纳米磷颗粒, 纳米磷颗粒表面包覆有碳层能够有效改善团聚现象。从图 7(c) 中可以确定碳包覆的纳米磷颗粒粒径主要分布在 30~150 nm 的范围内。除此之外, 石墨烯的片层看起来相对较厚, 这可以归因于表面包覆有葡萄糖高温碳化产生的碳层。图 7(c,d) 是复合材料的元素分布图, 从图中可以看出, 经过高温热处理后磷元素仍然均匀分布在石墨烯表面的, 经过高温热处理后磷含量变为 6.75%。

2.5 储锂性能研究

图 8 是 P@C/G 复合材料的恒流充放电曲线, 其电压窗口为 0.01~3.0 V, 电流密度为 100 mA/g。从图中可以看出, P@C/G 复合材料的首次放电比容量为 769 mAh/g, 首次充电比容量为 530 mAh/g, 相应首次库伦效率经过计算为 68.9%。从第 3 次循环开始, 充放电曲线整体呈现重合的趋势, 表明该材料具有优异的循环稳定性。从图中还能够观察到, 该复合材料在首次循环中产生了一定的容量损失, 首次不可逆比容量主要来源于 P@C/G 复合材料表面固体电解质膜 (SEI 膜) 的形成, 以及石墨烯中不可逆锂的嵌入。

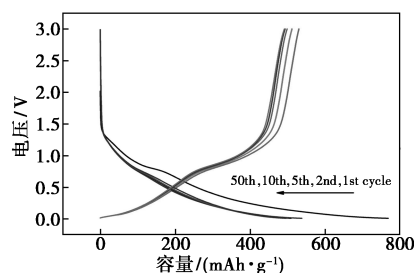


图 8 P@C/G 复合材料的恒流充放电曲线

图 9 显示了 P@C/G 复合材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能。由图可见, 该复合材料在循

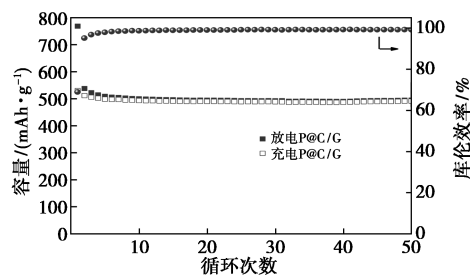


图 9 P@C/G 复合材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能和库伦效率图

环 50 次后可逆比容量为 492mAh/g, 容量保持率为 96.3% (与第二圈相比)。在循环 6 次后库伦效率就已经达到 98% 以上, 并且在随后的循环过程中保持在 99% 以上, 表明 P@C/G 复合材料具有优异的循环稳定性。

为了研究材料的倍率性能和循环性能, 将经过 50 次恒流充放电测试 (100mA/g) 的电池继续在不同的电流密度下 (从 100~1000mA/g) 进行测试, 结果如图 10、图 11 所示。由图可见, P@C/G 复合材料在 0.01~3.0V 电压下, 电流范围为 100~1000mA/g 时, 具有良好的倍率性能和循环性能。由图 10 可知, 在电流密度为 100、200、500mA/g 的情况下, P@C/G 复合材料的比容量分别为 469、453、432mAh/g; 即使在 1000mA/g 的大倍率条件下, 仍旧保持在 398mAh/g, 说明此复合材料的倍率性能较好。由图 11 可知, 在小电流密度 100mA/g 下, 其可逆比容量高达 469mAh/g; 当电流密度增加至 200mA/g 和 500mA/g 时, 可逆比容量仍能保持 453mAh/g 和 432mAh/g; 即使在 1000mA/g 的大倍率条件下, 仍旧保持着 398mAh/g。值得一提的是, 当电流密度回到原来的小电流密度 100mA/g 时, 该复合材料表现出的比容量为 469mAh/g, 相当于首次可逆比容量 (第 51 次循环测试) 的 99.8%。当电池在不同的电流密度下分别循环 10 次, 在第 100 次充放电测试中呈现出了 467mAh/g 的高可逆容量。结果表明, P@C/G 复合材料具有良好的可

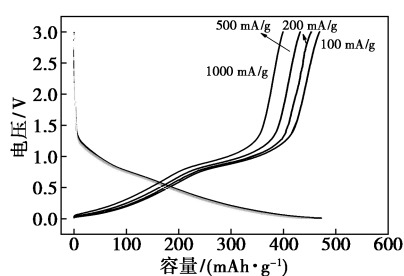


图 10 P@C/G 复合材料在不同电流密度下的恒流充放电曲线

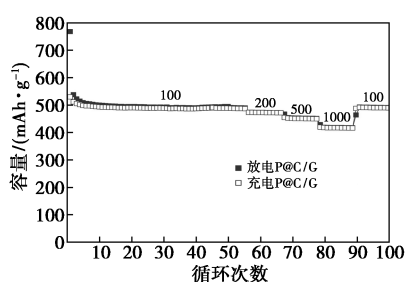


图 11 P@C/G 复合材料的倍率性能图

逆性、良好的循环性能和高倍率充放电性能, 是锂离子电池极具发展潜力的电极材料。

3 结论

采用纳米黑磷作为磷源, 与氧化石墨烯复合, 经过高温热处理成功制备了碳包覆的磷/石墨烯复合材料。实验发现, 复合材料展现出优异的储锂性能。在这个结构设计中, 纳米磷颗粒被包裹在碳层中附着于石墨烯表面, 一方面能够有效的防止纳米磷颗粒团聚, 另一方面能够缓冲磷电极材料在充放电过程中产生的体积膨胀。

参考文献

- [1] Sun J, Zheng G, Lee H W, et al. Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes[J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4573-4580.
- [2] Chen L, Zhou G, Liu Z, et al. Scalable clean exfoliation of high-quality few-layer black phosphorus for a flexible lithium ion battery[J]. Advanced Materials, 2016, 28(3): 510-517.
- [3] Sun L Q, Li M J, Sun K, et al. Electrochemical activity of black phosphorus as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(28): 14772-14779.
- [4] Li W, Yang Z, Jiang Y, et al. Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2014, 78: 455-462.
- [5] Stan M C, Zamory J v, Passerini S, et al. Puzzling out the origin of the electrochemical activity of black P as a negative electrode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(17): 5293-5300.
- [6] Yu Z, Song J, Gordin M L, et al. Phosphorus-graphene nanosheet hybrids as lithium-ion anode with exceptional high-temperature cycling stability[J]. Advanced Science, 2015, 2(1-2): 1400020.
- [7] Yuan D, Cheng J, Qu G, et al. Amorphous red phosphorous embedded in carbon nanotubes scaffold as promising anode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 301: 131-137.
- [8] Li W, Yang Z, Li M, et al. Amorphous red phosphorus embedded in highly ordered mesoporous carbon with superior lithium and sodium storage capacity[J]. Nano Letters, 2016, 16(3): 1546-1553.
- [9] Wang Q, Lian P, Wang B, et al. Red phosphorus encapsulated in porous carbon derived from cigarette filter solid waste as a promising anode material for lithium-ion batteries[J]. Ionics, 2018: 1-11.

- [10] Li J, Wang L, Ren Y, et al. Distinctive slit-shaped porous carbon encapsulating phosphorus as a promising anode material for lithium batteries[J]. *Ionics*, 2015, 22(2): 167-172.
- [11] Kim Y, Park Y, Choi A, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3045-3049.
- [12] Xu Z, Zeng Y, Wang L, et al. Nanoconfined phosphorus film coating on interconnected carbon nanotubes as ultrastable anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 18-26.
- [13] Wang L, He X, Li J, et al. Nano-structured phosphorus composite as high-capacity anode materials for lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(36): 9034-9037.
- [14] Marino C, Debenedetti A, Fraisse B, et al. Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochemical Communications*, 2011, 13(4): 346-349.
- [15] Park C M, Sohn H J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2465-2468.
- [16] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [17] Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [18] Hanlon D, Backes C, Doherty E, et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8563.
- [19] 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.
- [20] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [21] Lian P, Zhu X, Liang S, et al. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3909-3914.
- [22] Zhang Y, Wang H, Luo Z, et al. An air stable densely packed phosphorene-graphene composite toward advanced lithium storage properties[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(12): 1600453.
- [23] Wang R, Wang Y, Xu C, et al. Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(4): 1194-1200.
- [24] Ren P G, Yan D X, Ji X, et al. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(5): 055705.
- [25] Zhu P, Shen M, Xiao S, et al. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(3): 498-502.
- [26] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martinez-Alonso A, et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin[J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2857-2868.
- [27] Latorre-Sanchez M, Primo A, Garcia H. P-doped graphene obtained by pyrolysis of modified alginate as a photocatalyst for hydrogen generation from water-methanol mixtures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(45): 11813-11816.
- [28] Choi C H, Park S H, Woo S I. Phosphorus-nitrogen dual doped carbon as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media: effects of the amount of P-doping on the physical and electrochemical properties of carbon[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(24): 12107-12115.
- [29] Liu Z W, Peng F, Wang H J, et al. Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(14): 3257-3261.

收稿日期: 2018-05-17

(上接第 118 页)

料的放电比容量达到 154.06mAh/g, 1C 条件下 50 次循环容量保持率在 96% 以上, 材料整体的结构稳定性高, 整体的电化学性能得到提高。采用对 LiFePO₄ 的形貌调控, 来优化材料的电化学性能有积极的探索意义, 同时工艺十分简单, 原料易得。

参考文献

- [1] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002, 1: 123-128.
- [2] Sun S J, Ghimbeu Camelia Matei, Janot Raphael, et al. One-pot synthesis of LiFePO₄-carbon mesoporous composites for Li-ion batteries[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 198: 175-184.
- [3] Kiani G R, Boroomand S, Khodabakhshi R, et al. A novel co-doped LiFePO₄/C cathode material modified for enhanced high power density battery applications[J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 136(2015): 77-80.
- [4] 徐科, 申来法, 米常焕, 等. 石墨烯掺杂 LiFePO₄ 电极材料的合成及其电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 105-110.
- [5] 陈露露, 杨柳, 刘双任, 等. Mn 掺杂改性 {010} 面择优生长的磷酸铁锂纳米片[J]. *西南民族大学学报*, 2015, 41(3): 373-377.
- [6] Chen J, Yao B W, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [7] Yu W. Quasi-spherical silver nanoparticles: aqueous synthesis and size control by the seed-mediated lee-meisel method[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394: 263-268.

收稿日期: 2018-04-20

修稿日期: 2019-07-21