

碳纳米管与还原氧化石墨烯构建高倍率石墨电极

郑小燕, 贾世奎, 谢 萍, 吴子平, 黎业生

(江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

摘 要:通过在金属铜箔上均匀排布碳纳米管宏观膜 (carbon nanotubes (CNTs) macro film, CMF), 制成复合集流体 (Cu-CMF), 从而改善活性物质与集流体的结合性, 降低电池界面电阻, 在活性材料石墨中掺杂还原氧化石墨烯 (rGO), 增大了活性物质石墨颗粒间的接触位点, 最后获得高比容量和化学稳定性的电池。采用扫描电子显微镜和电化学测试对复合集流体的微观形貌及电化学性能等进行表征。结果表明, 基于 Cu-CMF 复合集流体掺杂 rGO 的石墨电极, 在 2 C 倍率下发挥 101.5 mAh g^{-1} 的比容量, 是未掺杂基于铜箔集流体的石墨电极 (26.3 mAh g^{-1}) 的 3.7 倍以上, 表现出优异的倍率性能。

关键词: 石墨烯; 碳纳米管; 石墨; 倍率性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2192-07

锂离子电池 (lithium-ion batteries, LIBs) 具有高能量密度和长循环寿命^[1-3], 被广泛应用于便携电子设备和动力能源, 如笔记本电脑、移动智能手机、平板电脑以及电动汽车等^[4,5]。目前, 商用 LIBs 正、负极活性材料分别有正极钴酸锂、磷酸铁锂、三元材料 (Ni、Co、Mn)^[6-8], 负极石墨 (graphite, Gra)、金属锂片 (Li)、钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)^[9-11]。其中由于负极材料种类较少, 且存在较大的提升空间, 备受人们关注^[12]。Li 片作为 LIBs 的负极材料时虽比容量较高但容易形成锂枝晶, 安全性较差^[13-15]; LTO 具有较好的稳定性能但其理论和实际比容量均较低^[16,17]; 石墨虽具有较高的比容量, 但其层状结构在锂离子脱嵌过程中在大倍率下会受到很大影响^[18-21], 所以改变石墨组分提高其倍率性能^[22-24], 对提高 LIBs 的性能具有重要意义。但仅仅依靠优化活性材料的结构和组成来提高电池的性能, 只能改变电池活性材料的本身性能, 不能解决电池与外电路的接触和结合处的阻力问题^[25-29]。为此想要进一步全面提高 LIBs 的倍率性能, 应从改善集流体与活性材料的结合性和活性材料结构或组成两方面入手。

本工作研究了以铜箔基底均匀排布一层厚度为 $1 \mu\text{m}$ 的碳纳米管宏观膜 (carbon nanotubes (CNTs) macro film, CMF) 制备 Cu-CMF 复合集流体, 不同组分还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 掺杂 Gra 对其倍率性能的影响。研究结果表明, 所掺杂的 Gra 负极倍率性能得到显著提高。其原因是片层状 rGO 均匀

分布在石墨颗粒间, 并与复合集流体 Cu-CMF 紧密结合, 形成了从集流体到石墨材料的传输网络, 大幅提高了 Gra 与集流体的结合性以及石墨颗粒间的相互传输, 显著降低了电池的界面传输电阻, 提高了 Gra 的倍率性能。这为 LIBs 朝着更高的能量密度、功率密度以及更好的倍率性能发展提供了广阔的应用前景。

1 实 验

基于本课题组制备 CMF 的方法^[30], 将 CNTs 气凝胶均匀排布在铜箔上制成 Cu-CMF 复合集流体。具体为先用无水乙醇均匀喷涂到铜箔基底上备用, 然后采用本研究所制备出的 CNTs 气凝胶均匀排列到铜箔上, 无水乙醇可起到吸附固定作用, 最后自然蒸发无水乙醇, 即获得具有三维多孔结构 CMF 功能层的 Cu-CMF 复合集流体。

首先将制备好的氧化石墨烯在氮气保护下 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 预还原 2 h, 然后在真空石墨化炉中 $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ 石墨化处理, 最终获得 rGO, 将获得的 rGO 在砂磨机中以 2000 r min^{-1} 转速下砂磨 2 h, 得到直径小于 $5 \mu\text{m}$ 的 rGO。按照设计比例 $[x:(91-x):3]$ 将 rGO 与 Gra 和导电剂 (Super-P, SP) 在球磨机 (球磨条件: 在行星式球磨机 QM-3SP4-1 中用玛瑙罐在密闭条件下, 用 6 颗 4.5 mm 的小球, 球料比为 6:1 球磨) 中加入无水乙醇在 300 r min^{-1} 混合 20 h, 即可得到 rGO 掺杂的 Gra 负极材料。

对铜箔、Cu-CMF 集流体, 铜箔集流体涂覆未掺杂

收稿日期: 2021-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51861009); 江西省教育厅科技重点项目 (GJJ160596)

作者简介: 郑小燕, 女, 2000 年生, 江西理工大学材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000, 电话: 0797-8312422, E-mail: 1320181415@mail.jxust.edu.cn

Gra的Cu-Gra负极片和Cu-CMF集流体上涂覆掺杂rGO的负极片Cu-CMF-Gra@rGO进行表面、断面SEM(ZEISS EVO MA10)分析和方块电阻测试。通过SEM观察铜箔、Cu-CMF复合集流体表面形貌和复合集流体的断面结合情况,观察Cu-Gra、Cu-CMF-Gra@rGO极片表面Gra和rGO的形貌和分布情况,对比2种极片活性物质和集流体的结合情况。采用RTS-4型四探针测试铜箔排布CMF层前后电阻的变化情况。

以铜箔和Cu-CMF分别为Cu-Gra和Cu-CMF-Gra@rGO集流体,未掺杂Gra、rGO掺杂Gra分别为活性物质。采用球磨法制备浆料,刮涂法制备出Cu-Gra和Cu-CMF-Gra@rGO 2类极片。Cu-Gra极片制备,按照Gra:SP:PVDF=91:3:6的质量比,与N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合(固液比为45%),球磨(球磨条件:在行星式球磨机QM-3SP4-1中用玛瑙罐在密闭条件下,用6颗4.5 mm的小球,球料比为6:1)12 h得到浆料,通过刮涂法并在120 °C下干燥,最终得到Cu-Gra极片。Cu-CMF-Gra@rGO极片制备,按照Gra:rGO:SP:PVDF=(91-x):x:3:6(x=1, 2, 3)的质量比,并加入一定量NMP(固液比为45%),球磨12 h得到浆料,通过刮涂法并在120 °C下干燥,最终得到rGO掺杂比例为1%、2%、3%的Cu-CMF-Gra@rGO负极片。

在充满氩气的手套箱中(H_2O 含量 $<0.01 \mu\text{L/L}$, O_2 含量 $<0.01 \mu\text{L/L}$),采用碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯1:1的比例混合的 LiPF_6 溶液(1 mol/L)作为电池电解液,Cu-Gra和Cu-CMF-Gra@rGO为正极片和Li片,按

照正极片、隔膜、Li片顺序组装成CR2032型纽扣电池。电池组装后需静置12 h,待电解液充分浸润电极,然后测试组装电池的倍率性能、循环性能及交流阻抗等。

2 结果与讨论

2.1 复合集流体性能分析

采用CVD法制备出CNTs气凝胶,利用无水乙醇作为喷洒液,将CNTs气凝胶均匀排布在铜箔基底上,制备出具有CMF层的Cu-CMF复合集流体。从铜箔和Cu-CMF复合集流体宏观形貌可以看出,铜箔表面较为光滑并具有金属光泽,而Cu-CMF复合集流体表面的CMF层没有金属光泽,如图1a、1b所示。分析Cu-CMF复合集流体表面的SEM形貌如1d所示,可知复合集流体表面具有三维多孔结构的CMF层存在,其表面具有一定孔洞,而铜箔的SEM形貌不存在CMF形貌(图1c)。由此可知,具有三维多孔结构的CMF层的Cu-CMF复合集流体,为提高活性物质与集流体的结合性提供了条件。图1e、1f分别为铜箔和Cu-CMF集流体的表面三维轮廓,从图中可看出经过CMF处理过的复合集流体表面较未处理的铜箔表面更加平整,其粗糙度有明显降低。这是因为CNTs气凝胶的均匀排布可填充铜箔表面微观凸起,同时也为铜箔提供了一层具有优异表面形貌的CMF层,从而为提高集流体与活性物质的结合性提供了可能。

2.2 集流体与活性物质结合性分析

分析复合集流体中CMF层与铜箔基底的结合情况,观察Cu-CMF集流体的断面情况。从图2a可看出

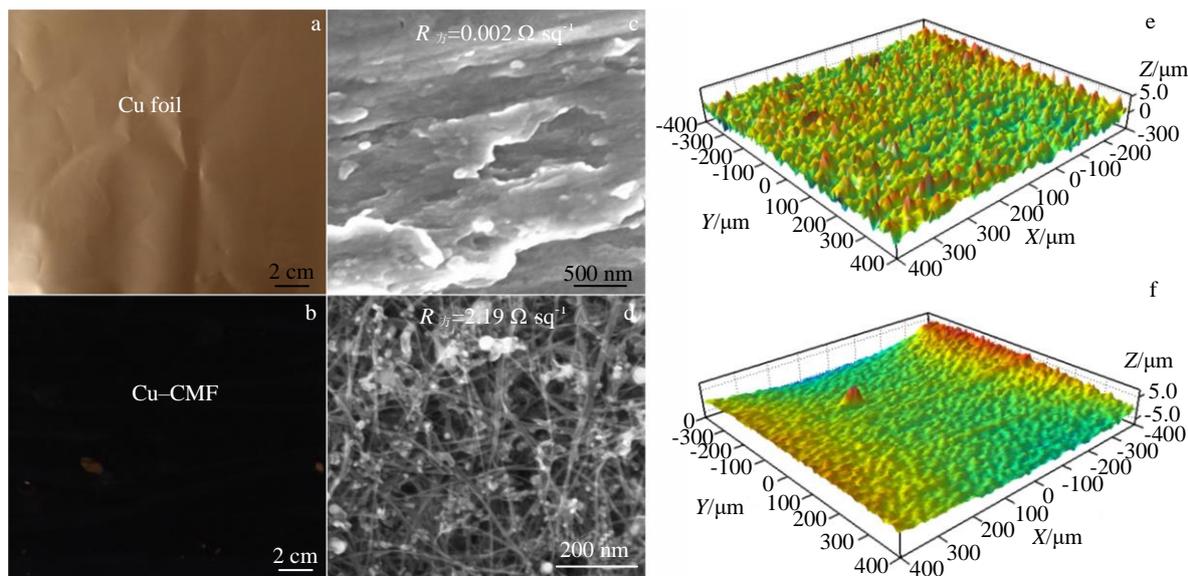


图1 集流体宏观形貌、SEM照片及表面三维轮廓

Fig.1 Macroscopic morphologies (a, b), SEM images (c, d), and three dimensional profiles (e, f) of the current collectors: (a, c, e) Cu foil and (b, d, f) Cu-CMF

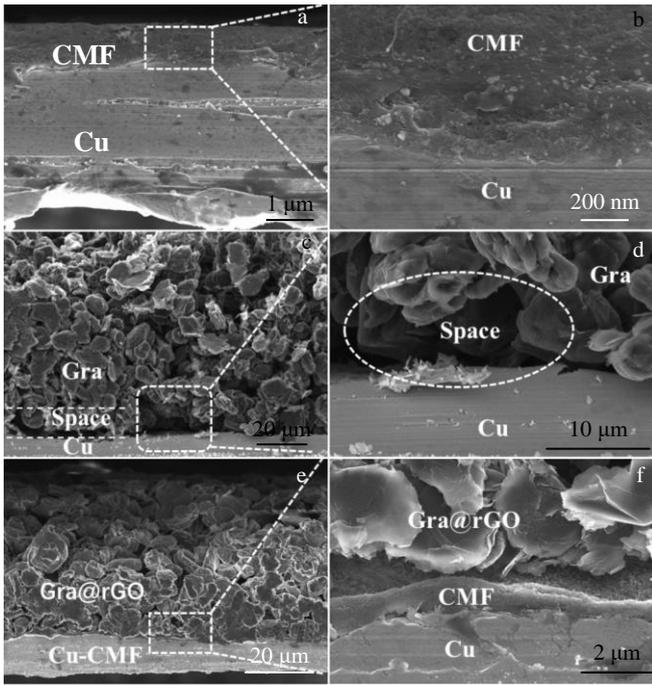


图 2 集流体及极片微观形貌

Fig.2 SEM images of the current collector and electrodes: (a, b) Cu-CMF, (c, d) Cu-Gra, and (e, f) Cu-CMF-Gra@rGO

复合集流体上的 CMF 层与铜箔基层可紧密结合，进一步放大结合处，如图 2b 所示，CNTs 气凝胶可紧紧粘附在铜箔上，二者得到紧密结合，基本成为一体。这证明所制备的 Cu-CMF 复合集流体具有均一整体性。在具有三维多孔结构 CMF 层的 Cu-CMF 复合集流体上涂覆掺杂 rGO 的 Gra 负极，制备出 rGO 掺杂 Gra 极片。

观察此极片活性材料与集流体的断面结合情况，如图 2e 所示，从图中可看出活性物质与集流体结合非常紧密且无缝隙。进一步放大活性物质与集流体结合处，如图 2f 所示，从图中可知 Gra 与集流体结合如此紧密的原因是在铜箔之间有一层将二者紧密连接的 CMF 存在。观察铜箔集流体上涂覆 Gra 极片断面（图 2c），可知活性物质与铜箔集流体间存在明显间隙，放大观察结合处，可明显看出在活性材料与铜箔集流体间确实存在不连接的间隙。由上分析可知，Cu-CMF 复合集流体，具有三维多孔结构的 CMF 层可与铜箔基底紧密结合，且 CMF 层的存在可显著提高活性物质与集流体的结合性。这为解决活性物质与集流体间结合不好问题提供了可能。

采用本研究所制备的 Cu-CMF 复合集流体大幅度提高了活性物质与集流体的结合性，通过观察 Cu-Gra 极片上 Gra 颗粒的情况，如图 3e 所示，可知活性物质 Gra

呈椭圆颗粒状，颗粒平均直径为 7 μm，彼此之间的接触不是特别紧密。为此，为提高石墨颗粒间的结合性，采用具有优异导电性^[31]、高比表面的 rGO 掺杂到 Gra 负极材料中，从而起到连接 Gra 颗粒的作用。图 3a 为砂磨前 rGO 的 SEM 形貌，rGO 砂磨前为微米级片层状结构，片层宽度为 3.2~4.8 μm，图 3b 为砂磨后掺杂有 rGO 的 SEM 形貌，rGO 呈多层片状结构，片层宽度为 3.4~4.6 μm，由图 3a、3b 可以看出还原氧化石墨烯在砂磨机中高速砂磨前后未发生质变。还可发现所制备的 rGO 具有丰富的多层结构，如图 3c 所示。同时，图 3d 为球磨前石墨与导电剂混合的 SEM 形貌，活性物质 Gra 呈椭圆颗粒状，颗粒平均直径为 6.8 μm，通过图 3d、3e 可以看出球磨前后石墨形貌和尺寸无明显差异。图 3d、3e 中更小的团聚的颗粒即为导电剂，颗粒平均直径为 1.5~2 μm，导电剂在球磨前后也无明显差异。从掺杂 rGO 的 Gra 表面 SEM 照片图 3f 可以看出，rGO 可均匀分布在 Gra 颗粒间和颗粒上，片层宽度为 4.0~5.0 μm，由图 3b、3f 可以看出球磨前后石墨烯尺寸没有明显差别。这为提高 Gra 颗粒间的接触提供了可能，在此掺杂基础上，为提高石墨的倍率性能，探究了不同 rGO 掺杂量对 Gra 倍率性能的影响，并分析提高 Gra 负极材料倍率性能的影响因素。

2.3 电化学性能及机制分析

对 Cu-Gra 和不同 rGO 掺杂比的 Cu-CMF-Gra@rGO 电池进行电化学性能测试。图 4a 为 Cu-Gra 和不同 rGO 掺杂比（1%、2%、3%）的 Cu-CMF-Gra@rGO 电池的首次充放电曲线。从图中可以看出，其首次充放电的放电比容量依次为 340、391、407、394 mAh g⁻¹，首次充放电效率分别为 90.4%、87.6%、89.5%、88.2%，可看出经掺杂的 Cu-CMF-Gra@rGO 电池放电比容量有了较大的提升，首次充放电效率相差很小。图 4b 为未掺杂 Cu-Gra、掺杂 Cu-CMF-Gra@rGO-(1%，2%，3%) 电池在不同充放电倍率下（0.5、1、2、3、0.5 C）的倍率性能测试。可以看出掺杂了各种比例 rGO 的倍率性能显著提升，特别是 rGO 掺杂量为 2% 时其倍率性能最优，在 2 C 倍率下仍有 102.7 mAh g⁻¹ 的放电比容量，明显高于 27.4 mAh g⁻¹（Cu-Gra）、61.3 mAh g⁻¹（rGO-1%）、88.1 mAh g⁻¹（rGO-3%）。同时，经 rGO 掺杂的 Gra 电池在不同倍率循环后，在 0.5 C 倍率下，仍可恢复到循环前的放电比容量水平；而未掺杂 rGO 的 Cu-Gra 电池经循环后在 0.5 C 倍率下不能很好恢复到初始状态，这证明以 Cu-CMF 为集流体，并在 Gra 中掺杂一定量 rGO 可大幅提高 Gra 的倍率稳定性。

图 4c 为上述 4 种电池的 CV 测试曲线。从图中可看出，掺杂前后电池并未出现新的氧化还原峰，但峰的位置

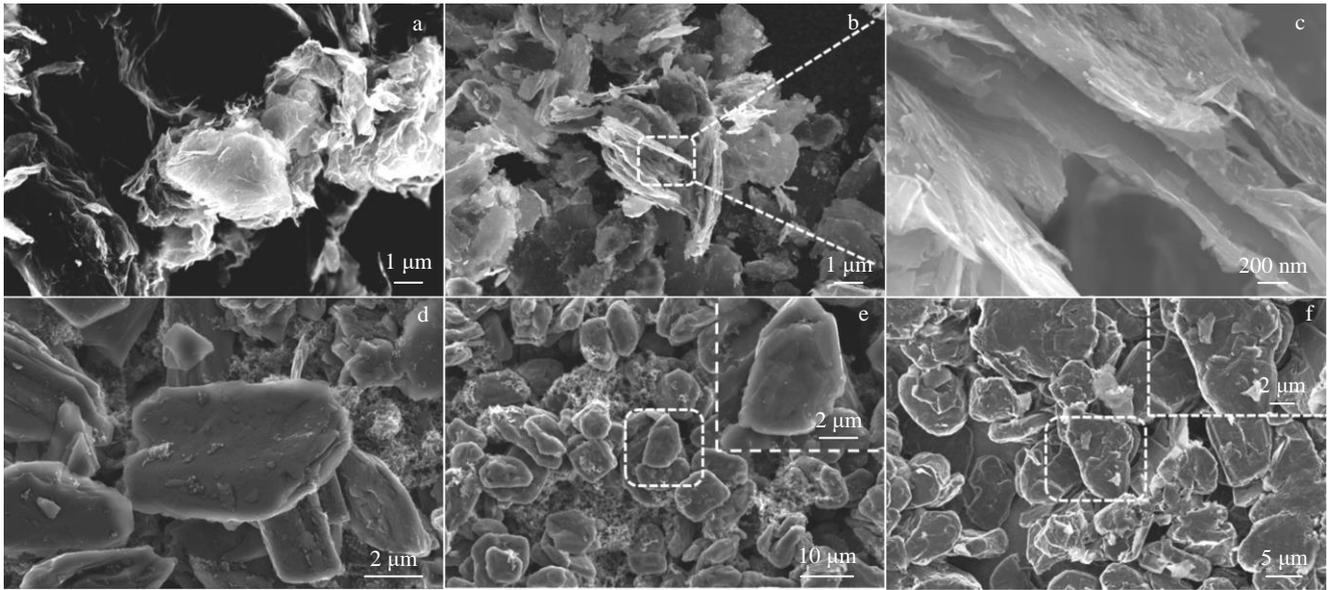


图 3 rGO 掺杂 Gra 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of rGO before sanding (a); rGO after sanding (b, c); graphite mixed with conductive agent before ball milling (d); Cu-Gra electrode after ball milling (e); rGO added into Cu-CMF-Gra@rGO electrode after ball milling (f)

置有一定偏移。由图可知，经 rGO 掺杂后其电池极化电压均有所改善，均小于 Cu-Gra 的 0.288 V。其中 rGO 掺杂量为 2% 时其极化电压值最小为 0.248 V，其他掺杂量极化电压和未掺杂相比都有所降低。这与图 3b 所示的倍率性能，掺杂后 Gra 倍率性能均有所提高，且掺杂 rGO 为 2% 时倍率性能提升最大相一致。图 4d 为不同 rGO 掺杂量电池的交流阻抗情况，分别对测试结果进行等效电路拟合。从图中可看出经 rGO 掺杂的 Gra 电池其界面传输电阻 R_{ct} （对应曲线半圆直径）均有所降低，这是因为采用 Cu-CMF 集流体可明显提高活性物质 Gra 与集流体的结合性（见图 2），从而显著降低了电池的界面传输电阻。而电池欧姆电阻 R_s （对应曲线起始点 Z' 数值）略有提升，这是因为 Cu-CMF 复合集流体表面 CMF 层的存在降低了导电性，但降低较小，如图 1 所示。

为确定掺杂后 Gra 电池是否具有实际应用价值，对不同 rGO 掺杂量电池在 2 C 倍率下进行长循环性能测试，如图 4e 所示。从图中可看出在 2 C 倍率下，经 rGO 掺杂后是 Gra 其放电比容量较未掺杂 Gra 有大幅提升，特别是在 2% rGO（均值 101.5 mAh g⁻¹）掺杂量时，其放电比容量是未经 rGO 掺杂 Gra（均值 26.3 mAh g⁻¹）的 3.7 倍以上。这是因为 Cu-CMF 复合集流体的存在，使得极片与活性物质之间有优异的结合性，使得活性物质与集流体间的电荷传输更为便利，降低界面阻抗，降低了电池使用过程中的内阻和极化，同时，掺杂的片层石墨烯

的存在，使得活性物质之间的接触面积增大，这些协同作用使得基于复合集流体的电池具有了优异的倍率和循环性能，其传输机制如图 5 所示。除此之外，掺杂量为 3% 较 1% 的长循环性能也更加优异，这是因为在掺杂量为 1% 时，rGO 的数量不足以在 Gra 颗粒间形成较为有效的连接，所以其性能较差，但掺杂量过多时，由于 rGO 的过多会降低 Gra 颗粒传输的有效界面会一定程度上提高电池的界面电阻，从交流阻抗图 4d 可看出掺杂 rGO-3% ($R_{ct}=25.7 \Omega$) 时的电池界面电阻 R_{ct} 确实较掺杂 rGO-2% ($R_{ct}=19.1 \Omega$) 时的有所提升。同时，与其他的文献进行了比较，程仲富^[32]等通过静电纺丝法制备有富含氧官能团的柔性碳纤维（CCNFs），作为锂离子电池的自支撑负极，电池在电流密度为 0.5 A g⁻¹ 下（相对于本研究 0.7 A g⁻¹），循环 1000 次后，比容量高达 524.1 mAh g⁻¹。Zhang^[33]等通过对石墨片施加磁场改变其取向程度，锂离子电池的排列程度越高，Li⁺传输路径越短，Li⁺在传输路径中的扩散越快，锂离子电池的倍率性能越好。在 2 C 条件下，装载量为 8.9 mg cm⁻² 的垂直排列电极的比容量可达 59.1 mAh g⁻¹，是参考电极的 4.5 倍。Wu^[34]等用碱熔盐处理石墨原料，将石墨颗粒和氯化钾简单地与去离子水混合并烧结，与原材料相比，经钾改性的石墨在 2 C 下经过 200 次循环处理后的性能显著提高到 90 mAh g⁻¹，提高了 LIBs 石墨负极的电化学性能。Ding^[35]等对石墨粉末表面进行 AlF₃ 涂层的改性在 AlF₃ 包覆石墨颗粒上形成了更稳定、导电的固体电极界

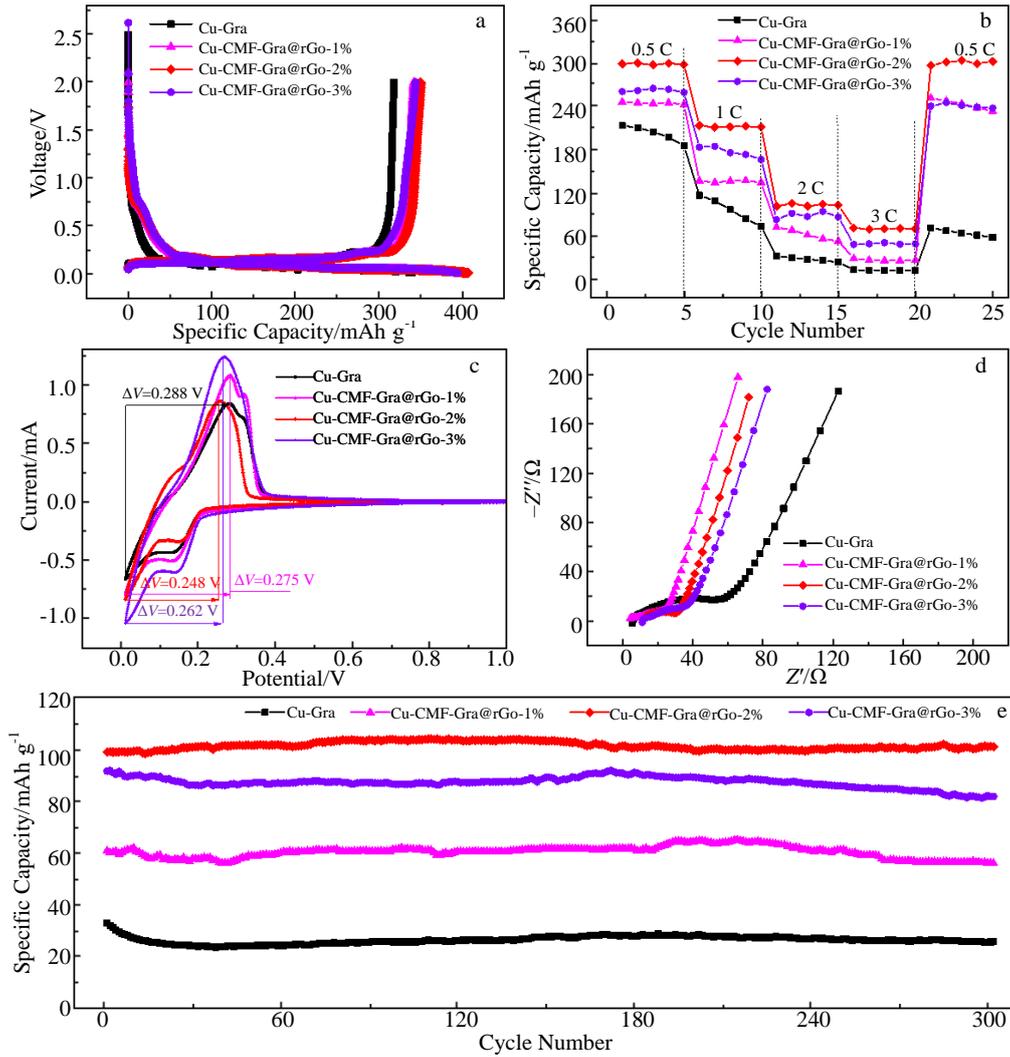


图 4 rGO 掺杂量对 Gra 电化学性能的影响

Fig.4 Effect of rGO addition on the electrochemical performances of the Gra: (a) galvanostatic charge/discharge curves at 0.1 C; (b) rate capability; (c) CV curves; (d) Nyquist plots; (e) cycling performances of the electrode at 2C

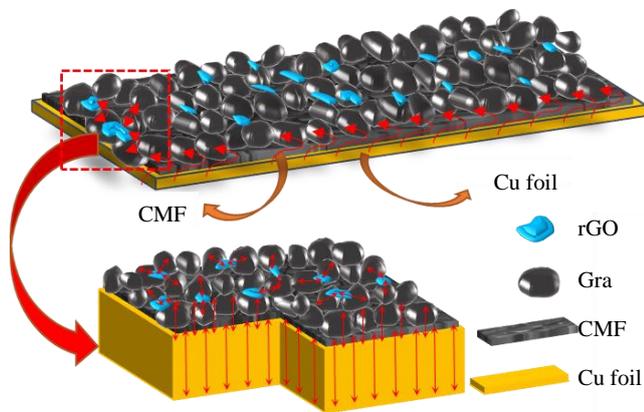


图 5 基于 Cu-CMF 复合集流体 rGO 掺杂 Gra 组成传输通道示意图
Fig.5 Schematic diagram of transmission channel composed of rGO added into Gra based on Cu-CMF current collector

面层，提高了锂离子电池石墨阳极的性能。300 次循环后，用 0.5% AlF₃ 涂层石墨在 2 C 倍率下性能显著提高至 70 mAh g⁻¹。

由上分析可知，采用 Cu-CMF 为复合集流体，对 Gra 进行 rGO 掺杂，可使 Gra 倍率性能明显提高，且循环稳定性也得到了改善。这是因为 Cu-CMF 集流体 CMF 层的存在可将活性材料 Gra 与集流体结合性显著提高，提供了有效的传输基底。在 Gra 中掺杂适量 rGO，可在 Gra 颗粒间形成一定的传输桥梁，从而在 Gra 电极上形成从集流体到活性材料间的有效传输网络，其传输机制如图 5 所示。经 SEM 可观察到 Cu-CMF 集流体确实提高了活性物质与集流体的结合性(图 2 所示)，rGO 掺杂可在 Gra 间形成有效桥梁连接(图 3f)。正是此传输网络降低了电池的界面电阻，从而有效地改善了电池的倍率性能。

3 结 论

1) 在金属铜箔上覆盖一层 CMF 制成复合集流体, 提高了极片与活性物质之间的结合性, 使得活性物质与集流体间的电荷传输更为便利。

2) 在活性物质中掺杂不同比例的 rGO, 显著提高了活性物质之间的接触位点。

3) 对电池进行测试, 发现基于复合集流体掺杂 2%rGO 的 Gra 在 2 C 下仍保持有 101.5 mAh g^{-1} 的放电容量, 是未掺杂 Gra (26.3 mAh g^{-1}) 的 3.7 倍以上, 用此方法改进的 Gra 负极具有优异的倍率和循环性能。

参考文献 References

- [1] Zubi G, Dufo L R, Carvalho M *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 89: 292
- [2] Duffner F, Kronemeyer N, Tubke J *et al. Nature Energy*[J], 2021, 6: 123
- [3] Fan X P, Tan C L, Li Y *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2021, 410: 124 610
- [4] Wang Q S, Jiang L H, Yu Y *et al. Nano Energy*[J], 2019, 55: 93
- [5] Winter M, Barnett B, Xu K. *Chemical Reviews*[J], 2018, 118: 11 433
- [6] Yang Y, Yuan W, Zhang X Q *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2020, 127: 109 884
- [7] Shi J L, Xiao D D, Ge M Y *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(9): 1 705 755
- [8] Wang X F, Feng Z J, Hou X L *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 379: 122 371
- [9] Yang C, Zhang X Y, Li J Z *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 346: 136 244
- [10] Liu Q, Rao A M, Han X *et al. Advanced Science*[J], 2021, 8: 2 003 639
- [11] Wang D D, Liu H X, Shan Z Q *et al. Energy Storage Materials*[J], 2020, 27: 387
- [12] Meng X Q, Xu Y L, Cao H B *et al. Green Energy & Environment*[J], 2020, 5(1): 22
- [13] He J R, Manthiram A. *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 10(3): 1 903 241
- [14] Yang T Z, Sun Y W, Qian T *et al. Energy Storage Materials*[J], 2020, 26: 385
- [15] Ni S Y, Tan S S, An Q Y *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 44: 73
- [16] Gockeln M, Ruiter T, Saura A P *et al. ACS Applied Energy Materials*[J], 2020, 3: 9667
- [17] Li Y A, Chen Q L, Meng Q Q *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2021, 54: 699
- [18] He M, Zhou H P, Ding G Q *et al. Carbon*[J], 2019, 146: 194
- [19] Li Z F, Lin X Y, Zhou H B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2020, 467: 228 343
- [20] Yang C, Zhang X Y, Li J Z *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 346: 136 244
- [21] Yang L J, Cheng X Q, Gao Y Z *et al. RSC Advanced*[J], 2014, 4: 26 335
- [22] Son Y, Kim N, Lee T *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(37): 2 003 286
- [23] Aupperle F, Eshetu G G, Eberman K W *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8: 19573
- [24] Ko M, Chae S, Ma J *et al. Nature Energy*[J], 2016, 1(9): 16113
- [25] Zhang D, Dai A, Fan B F *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12: 31 542
- [26] Zhou G M, Yang A K, Gao G P *et al. Science Advanced*[J], 2020, 6: 5098
- [27] Aminu I S, Geaney H, Imtiaz S *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(38): 2 003 278
- [28] Zhang Minhao(张旻澍), Xie An(谢安), Chang Lijuan(常丽娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3708
- [29] Dai Haihua(戴海花), Li Kairui(李凯瑞), Dai Zhengkun(代正昆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1781
- [30] Wu Z P, Xu Q F, Wang J N *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(1): 20
- [31] Wei Guangning(魏广宁), Gao Erlong(高二龙), Ding Zhenguo(丁振国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1735
- [32] Cheng Zhongfu(程仲富), Zhao Xiaojuan(赵小娟), Fan Weidong(范伟东) *et al. Carbon Techniques*(炭素技术)[J], 2021, 40(3): 20
- [33] Zhang L, Zeng M, Wu D, Yan X. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2019, 7(6): 6152
- [34] Wu Y, Wang L Y, Li Y F *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(24): 13 052
- [35] Ding F, Xu W, Choi D *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(25): 12 745

Constructing Graphite Electrode with High-Rate by Carbon Nanotube and Reduced Graphene Oxide

Zheng Xiaoyan, Jia Shikui, Xie Ping, Wu Ziping, Li Yesheng

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The interfacial resistance would be reduced significantly by coating carbon nanotubes (CNTs) macro film (CMF) on metallic copper foil for composite current collector (Cu-CMF), which will improve the adhesion between the active materials and current collectors. In addition, mixing the reduced graphene oxide (rGO) in graphite will further increase the contact area between the active materials. Thereby high specific capacity and electrochemical stability of the graphite electrode can be obtained. The microstructure and electrochemical properties of the electrodes were tested by SEM and electrochemical measurements. The results indicate that the graphite electrode has a specific capacity of 101.5 mAh g⁻¹ at a rate of 2 C based on Cu-CMF current collector mixed with rGO, which is 3.7 times (26.3 mAh g⁻¹) higher than that of the untreated graphite electrode with copper current collector.

Key words: graphene; carbon nanotubes; graphite; rate performance

Corresponding author: Li Yesheng, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. P. China, E-mail: Liyesheng@sohu.com