

## 专业揭露石墨烯真面目

自从英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖洛夫(Konstantin Novoselov)二人因为“二维石墨烯材料的开创性实验”共同获得2010年诺贝尔物理学奖之后，任何与石墨烯有关的新闻或者研究成果都受到了人们极大的关注。

最近两年，石墨烯相关产业在国内也是如火如荼，尤其是石墨烯制备生产企业，如雨后春笋一般。

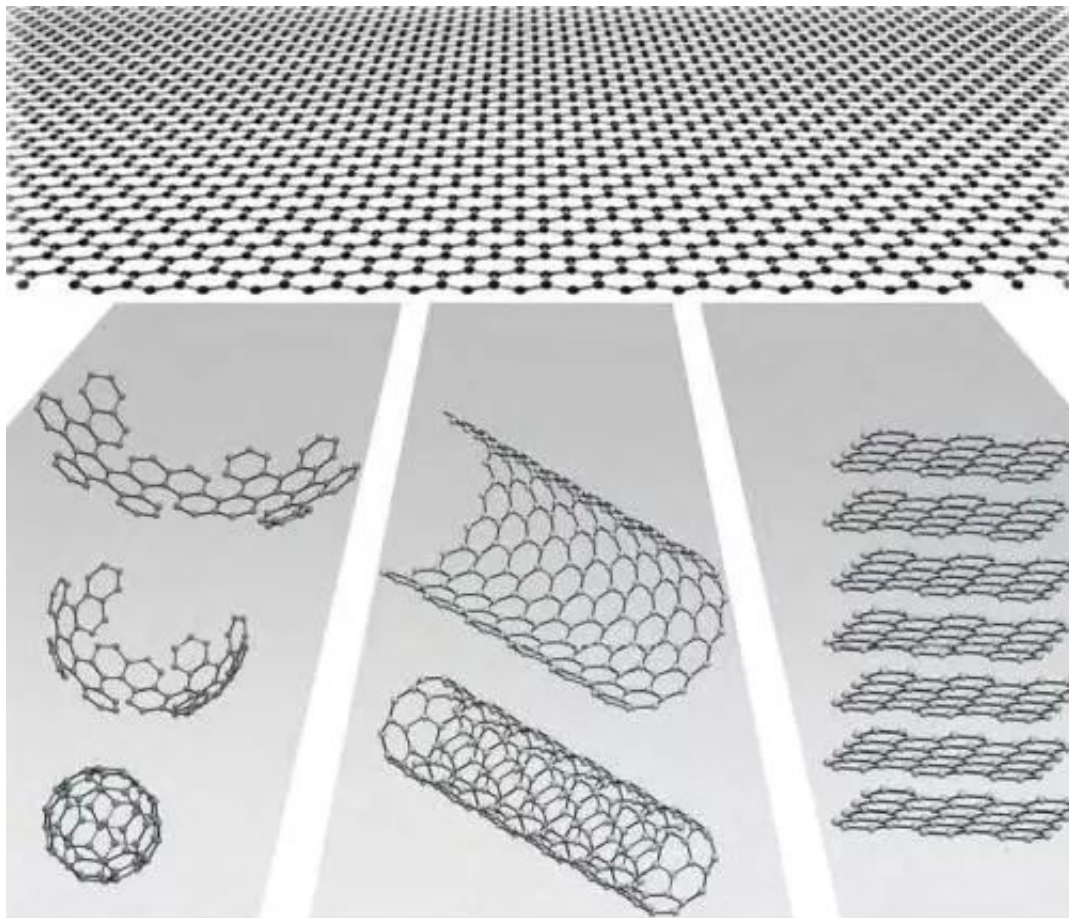
国际上当然也没闲着，比如一则轰动性的新闻报道宣称：西班牙Graphenano公司(一家工业规模生产石墨烯的公司)同西班牙科尔多瓦大学合作研究出全球首个石墨烯聚合材料电池，储电量是目前市场最好产品的3倍，用此电池提供电力的电动车最多能行驶1000公里，而充电时间不到8分钟。

### 导读

石墨烯从2004年首次被分离出来，2010年石墨烯发现者获得诺贝尔奖后为大家所熟知，到今天只有短短十几年的时间。尽管全球石墨烯产业目前尚处于早期阶段，但由于公众对石墨烯新材料的热捧，导致石墨烯产业虚火过旺，呈现出了“忽如一夜春风来，千树万树梨花开”的虚假繁荣景象。

特别是一些石墨矿资源相对丰富的地区，更是把石墨矿混同于石墨烯，把发展石墨烯产业视为当地经济转型升级的“灵丹妙药”，纷纷规划建设石墨烯产业园。

毋庸置疑，石墨烯作为新材料产业的先导，在带动传统制造业转型升级，培育新兴产业增长点，推动大众创业、万众创新的作用越来越显著。在国家政策引导下，各地纷纷布局石墨烯。目前，我国石墨烯全产业链雏形初现，覆盖从原料、制备、产品开发到下游应用的全环节，已基本形成以长三角、珠三角和京津冀鲁区域为集合区，多地分布式发展的石墨烯产业格局。2016年，我国石墨烯市场总体规模突破40亿元，已形成新能源领域应用、大健康领域应用、复合材料领域应用、节能环保领域应用、石墨烯原材料、石墨烯设备六大细分市场。



但是，热闹的背后是乱象，一时的繁华带来的只有永久的伤痛。不能不提的是，当前我国的石墨烯产业仍面临一些深层次问题，基础研究能力薄弱，缺乏龙头企业带动，上下游企业脱节，产业链不成熟，资本市场过度透支石墨烯概念，行业标准缺失等，都严重制约了我国石墨烯产业的健康可持续发展。

据统计，目前国内已建成或在建的石墨烯产业园、石墨烯创新中心、石墨烯研究院等已超过40家，有2000多家企业从事石墨烯原材料和产品的研发，而且这个数字仍在逐步增长。



当前国内轰轰烈烈的大跃进式的“石墨烯运动”是不可取的。未来的石墨烯产业将是建立在石墨烯材料的杀手铜级的应用基础之上，而不是作为一个万金油式的添加剂。当前，国内市场上的一些产品，包括服饰、涂料、复合材料、吸附润滑产品，以及石墨烯锂电、石墨烯手机触摸屏等，代表着我国目前研发石墨烯的主流产品，应该说在国际上是处于第一方队。但与国外相比，我们仍然有所滞后，欧盟石墨烯旗舰计划去年10月启动了17个新的石墨烯研究项目，他们关注的是石墨烯的超级汽车、物联网传感器、可穿戴设备和健康管理、数据通信、能源技术以及复合材料等前沿未来的领域。

### 石墨烯锂电？

什么是石墨烯？先来看看维基百科的定义：“石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以sp<sup>2</sup>杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜，只有一个碳原子厚度的二维材料。石墨烯目前是最薄也是最坚硬的纳米材料，它几乎是完全透明的，只吸收2.3%的光；导热系数高达5300 W/m·K，高于碳纳米管和金刚石，常温下其电子迁移率超过15000 cm<sup>2</sup>/V·s，又比纳米碳管或硅晶体高，而电阻率只约10<sup>-8</sup>Ω·m，比铜或银更低，为世上电阻率最小的材料。”

当前“石墨烯电池”这一名词很火热。事实上，国际锂电学术界和产业界并没有“石墨烯电池”这个提法。笔者搜索维基百科，也没有发现“graphene battery”或者“graphene Li-ion battery”这两个词条的解释。

根据美国Graphene-info这个比较权威的石墨烯网站的介绍，“石墨烯电池”的定义是在电极材料中添加了石墨烯材料的电池。这个解释显然是误导。根据经典的电化学命名法，一般智能手机使用的锂离子电池应该命名为“钴酸锂-石墨电池”。

之所以称为“锂离子电池”，是因为SONY在1991年将锂离子电池投放市场的时候，考虑到经典命名法太过复杂一般人记不住，并且充放电过程是通过锂离子的迁移来实现的，体系中并不含金属锂，因此就称为“Lithium ion battery”。最终“锂离子电池”这个名称被全世界广泛接受，这也体现了SONY在锂电领域的特殊贡献。

目前，几乎所有的商品锂离子电池都采用石墨类负极材料，在负极性能相似的情况下，锂离子电池的性能很大程度上取决于正极材料，所以现在锂离子电池也有按照正极来称呼的习惯。比如，磷酸铁锂电池(BYD所谓的“铁电池”不在笔者讨论范畴)、钴酸锂电池、锰酸锂电池、三元电池等，都是针对正极而言的。

那么以后如果电池负极用硅材料，会不会叫做硅电池？也许可能吧。但不管怎么样，谁起主要作用就用谁命名。照此推算，如果要叫石墨烯电池一定要是石墨烯起主要电化学作用的电池。就好比添加了炭黑的钴酸锂电池，总不能叫炭黑电池吧？为了进一步澄清“石墨烯电池”的概念问题，我们先总结一下石墨烯在锂离子电池中可能(仅仅是可能性)的应用领域。

· 负极：1、石墨烯单独用于负极材料；2、与其它新型负极材料，比如硅基和锡基材料以及过渡金属化合物形成复合材料；3、负极导电添加剂。

· 正极：主要是用作导电剂添加到磷酸铁锂正极中，改善倍率和低温性能；也有添加到磷酸锰锂和磷酸钒锂提高循环性能的研究。

· 石墨烯功能涂层铝箔，其实际性能跟普通碳涂覆铝箔(A123联合汉高开发)并无多少提高，反倒是成本和工艺复杂程度增加不少，该技术商业化的可能性很低。

从上面的分析可以很清楚地看到，石墨烯在锂离子电池里面可能发挥作用的领域只有两个：直接用于负极材料和用于导电添加剂。

用作锂电负极产业化前景依然艰难。

我们先讨论下石墨烯单独用做锂电负极材料的可能性。纯石墨烯的充放电曲线跟高比表面积硬碳和活性炭材料非常相似，都具有首次循环库仑效率极低、充放电平台过高、电位滞后严重以及循环稳定性较差的缺点，这些问题其实都是高比表面无序碳材料的基本电化学特征。

高品质的石墨烯的振实和压实密度都非常低，成本极其昂贵，根本不存在取代石墨类材料直接用作锂离子电池负极的可能性。既然单独使用石墨烯作为负极不可行，那么石墨烯复合负极材料呢？

石墨烯与其它新型负极材料，比如硅基和锡基材料以及过渡金属化合物形成复合材料，是当前“纳米锂电”最热门的研究领域，在过去数年发表了上千篇paper。复合的原理，一方面是利用石墨烯片层柔韧性来缓冲这些高容量电极材料在循环过程中的体积膨胀，另一方面石墨烯优异的导电性能可以改善材料颗粒间的电接触降低极化，这些因素都可以改善复合材料的电化学性能。

但是，并不是说仅仅只有石墨烯才能达到改善效果，实践经验表明，综合运用常规的碳材料复合技术和工艺，同样能够取得类似甚至更好的电化学性能。比如Si/C复合负极材料，相比于普通的干法复合工艺，复合石墨烯并没有明显改善材料的电化学性能，反而由于石墨烯的分散性以及相容性问题而增加了工艺的复杂性而影响到批次稳定性。

如果综合考量材料成本、生产工艺、加工性和电化学性能，石墨烯或者石墨烯复合材料实际用于锂电负极的可能性很小产业化前景艰难。

用作导电剂无明显优势。

我们再来说说石墨烯用于导电剂的另外问题，现在锂电常用的导电剂有导电炭黑、乙炔黑、科琴黑，Super P等，现在也有电池厂家在动力电池上开始使用碳纤维(VGCF)和碳纳米管(CNT)作为导电剂。

石墨烯用作导电剂的原理是其二维高比表面积的特殊结构所带来的优异的电子传输能力。从目前积累的测试数据来看，VGCF、CNT以及石墨烯在倍率性能方面都比Super P都有一定提高，但三者之间在电化学性能提升程度上的差异很小，石墨烯并未显示出明显的优势。

那么，添加石墨烯有可能让电极材料性能爆发吗？答案是很尴尬的。以iPhone手机电池为例，其电池容量的提升主要是由于LCO工作电压提升的结果，将上限充电电压从4.2V提升到目前iPhone 6上的4.35V，使得LCO的容量从145mAh/g逐步提高到160-170mAh/g(高压LCO必须经过体相掺杂和表面包覆等改性措施)，这些提高都跟石墨烯无关。



也就是说，如果你用了截止电压4.35V容量170mAh/g的高压钴酸锂，你加多少石墨烯都不可能把钴酸锂的容量提高到180mAh/g，更别说动不动就提高几倍容量的所谓“石墨烯电池”了。添加石墨烯有可能提高电池循环寿命吗？这也是尴尬的。石墨烯的比表面积比CNT更大，添加在负极只能形成更多的SEI而消耗锂离子，所以CNT和石墨烯一般只能添加在正极用来改善倍率和低温性能。

那么成本方面呢？目前高品质石墨烯的生产成本仍然昂贵，而市场上所谓的廉价“石墨烯”产品基本上都是石墨纳米片（粉体中层数超过十层的占比很大）。

如果对比石墨烯和CNT，我们就会发现这两者有着惊人的相似之处，都具有很多几乎完全一样的“奇特的性能”，当年CNT的这些“神奇的性能”现在是完全套用在了石墨烯身上。CNT是在上世纪末开始在国际上火热起来的，2000-2005年之间达到高潮。CNT据说功能非常之多，在锂电领域也有很多“独特性能”。

但是二十多年过去了，至今也没看到CNT的这些“奇特的性能”在什么领域有实实在在的规模化应用。在锂电方面，CNT也仅仅是用作正极导电剂这两年在LFP动力电池里面开始了小规模试用(性价比仍不及VGCF)，而LFP动力电池已经注定不可能成为电动汽车主流技术路线。

相比于CNT，石墨烯在电学性能方面与之非常相似并无任何特殊之处，反倒是生产成本更高，生产过程对环境污染更加严重，实际操作和加工性能更加困难。当前所谓的“石墨烯电池”好多纯属炒作，真正静下来研发的不多，大多走“快餐经济”路线。对比CNT和石墨烯，“历史总是何其相似”！

#### 石墨烯的真正应用前景在哪？

未来石墨烯在锂离子电池上的应用前景艰难。相比于锂离子电池，石墨烯在超级电容器尤其是微型超级电容器方面的应用前景似乎稍微靠谱一点点，但是我们仍然要对一些学术界的炒作保持警惕。

其实，看了很多这些所谓的“学术突破”，你会发现很多教授在其paper里有意无意地混淆了一些基本概念。目前商品化的活性炭超级电容器能量密度一般在7-8 Wh/kg，这是指的是包含所有部件的整个超级电容器的器件能量密度。而教授们提到的突破一般是指材料的能量密度，所以实际中的石墨烯超电远没有论文中提到的那么好。

相对而言，微型超级电容器的成本要求并没有普通电容器那么严格，以石墨烯复合材料作为电化学活性材料，并选择合适的离子液体电解液，有可能实现制备兼具传统电容器和锂离子电池双重优势的储能器件，在微机电系统(MEMS)这样的小众领域可能(仅仅只是可能)会有一定的应用价值。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/news/121175.html>