石墨烯基三维导电网络结构储能电极材料的研究进展

杜文城^{①②}, 殷雅侠^①, 郭玉国^{①*}, 万立骏^{①*}

① 中国科学院化学研究所, 中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 北京 100190

② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: ygguo@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-04-20; 接受日期: 2016-06-20; 网络版发表日期: 2016-09-09

国家自然科学基金(编号: 51225204, U1301244)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB932900)资助项目

摘要 设计和构筑有效的三维导电网络结构对于优化储能电极材料的性能具有重要意义. 石墨烯独特二维结构所具有的超高电荷传导、极大的表面负载空间和可形成三维孔(层)隙骨架结构等特性为制备多样化的复合电极材料提供了基础. 本文介绍了近年来基于石墨烯的三维网络结构复合电极材料的构筑及其在电化学储能(如锂离子电池、锂硫电池)应用中的研究进展, 结合本实验室的研究工作, 着重介绍了石墨烯基复合电极材料结构设计的科学原理, 讨论了几种石墨烯复合结构, 并对未来石墨烯复合结构体系的构筑及其应用作了展望.

关键词 锂离子电池, 锂硫电池, 二次电池, 电极材料, 石墨烯, 三维导电网络

1 引言

为了不断满足电动汽车、储能电源、消费电子等应用领域的迅猛发展, 急需进一步提高各种二次电池等电化学储能器件的能量和功率密度、使用寿命以及安全性等. 为此, 高性能电极材料的开发成为关键. 电极材料的物理化学性质直接影响着电化学储能器件的性能. 在过去的几年里, 纳米碳三维导电网络结构电极材料得到了广泛的研究^[1-3]. 基于纳米碳三维导电网络的概念, 研究者们进行多种电极材料结构的理性设计, 极大提高了储能电极材料(包括正极材料和负极材料)的电化学性能, 在传统锂离子电池、新型高比能金属锂二次电池(如锂-硫电池和锂-空气电

池等)以及钠离子电池和镁离子电池中都显示了良好的应用前景.

近年来, 石墨烯作为一种新型碳纳米材料, 由于其诸多优良性能备受研究者关注, 甚至被公认为21世纪的“革命性材料”. 石墨烯及其复合材料在储能、催化、传感器、电子、生物医学等领域都显示出不可忽视的应用潜力. 为此, 很多国家制订了未来石墨烯发展的科技规划, 如欧洲石墨烯旗舰计划, 以及《中国制造2025》石墨烯材料技术路线图等^[4,5]. 石墨烯复合材料的设计在未来电化学储能领域中的应用是一个重要方面. 如何构筑石墨烯复合结构体系对于优化电极材料的性能, 实现电极材料的高性能发挥, 以获得高效率的电化学储能器件至关重要.

引用格式: 杜文城, 殷雅侠, 郭玉国, 万立骏. 石墨烯基三维导电网络结构储能电极材料的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1110-1118
Du W, Yin Y, Guo Y, Wan LJ. 3D graphene-based electrode materials for advanced electrochemical energy storage. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1110-1118, doi: [10.1360/N032016-00085](https://doi.org/10.1360/N032016-00085)

相比于其他碳纳米材料(如碳黑、多孔碳等),石墨烯独特的二维结构不仅赋予其更高的导电性和极佳的柔韧性,石墨烯还具有丰富的化学特性,这些性质为制备多样化结构的石墨烯复合材料提供了可能和便利^[6-11]. 在过去的十几年,各种三维网络结构的石墨烯复合电极材料被陆续合成和报道^[12],石墨烯为各种电极活性材料提供了良好的电子和离子传输,提高了多种电极活性材料的电化学性能. 如何针对电化学储能中的关键问题综合设计石墨烯复合三维结构,从而改善电极性能,是当前石墨烯复合电极材料研究领域中的一个热点. 以下将结合本课题组近年来的研究工作,对各种石墨烯三维导电网络结构复合电极材料的设计思想及电化学储能应用方面的研究进行阐述,主要涉及石墨烯包覆结构、石墨烯负载结构、石墨烯三维孔隙限域结构、夹层/插层结构以及更高级的石墨烯分级三维网络结构.

2 石墨烯复合结构

石墨烯可以与很多电极材料形成复合结构用以改善电极材料的电化学性能. 这些电极材料包括传统锂离子电池的正负极材料以及新型金属锂二次电池、钠离子电池、镁离子电池正负极体系等. 石墨烯与活性材料的复合方式有多种^[13],石墨烯独特的二维柔性结构以及良好的化学性质是制备各种复合结构的基础. 图1显示了几种典型的石墨烯复合材料的结构模型. 首先,柔性的石墨烯片层可作为包覆物与其他材

料复合形成简单的包覆结构. 其次,石墨烯的二维结构使得石墨烯具有极大的比表面积,这种巨大的表面空间可作为载体用于诱导纳米电极材料的均匀生长和沉积形成石墨烯负载型结构. 再者,石墨烯的二维结构可组装成三维孔隙网络结构,可容纳电极材料形成石墨烯孔隙限域结构. 另外,石墨烯片层可形成层状结构,并且具有可调的层空间,通过层层组装以及插层化学等方式可以构筑各种石墨烯夹层和插层结构材料. 最后,整合其他纳米碳构筑单元等可形成更加高级的分级三维网络复合结构,不仅可以形成离子和电子传输更加通畅的三维网络结构,还能够充分利用三维空间提供更多的活性材料的负载位点,有利于实现电极材料综合性能的最优化.

2.1 包覆结构

利用石墨烯的二维柔性结构作为包覆层,可制备包覆型结构电极材料. 这种简单的包覆能够明显增强电极材料的导电性,从而改善电极材料的电动力学,最终提高电极材料的活性及其倍率性能等. 这种结构广泛用于锂离子电池正负极材料,如 LiFePO_4 正极^[14,15]、硅负极等^[16,17],以及新型高比能锂硫电池硫正极^[18,19]和钠离子电池负极材料,如 $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$ ^[20]、 TiO_2 等^[21]. 这种包覆结构的制备一般是在液相介质中通过表面物理或化学吸附作用实现的,是将电极材料分散液和石墨烯(或石墨烯前驱体)分散液均匀混合,由于石墨烯的柔性二维结构,石墨烯片层会发生吸附包裹在电极材料表面形成包覆型结构. 例如, Tang等^[22]

图1 典型石墨烯复合结构. (a) 包覆结构; (b) 负载型结构; (c) 三维孔隙限域结构; (d) 夹层/插层结构; (e) 分级三维网络结构(网络版彩图)

通过简单混合 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 纳米棒和石墨烯的分散液制备了石墨烯包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 纳米棒,并将其作为锂离子电池的正极材料。由于石墨烯的导电性,明显改善 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电极材料的倍率性能及循环稳定性。Yeo等^[21]在直径为200~300 nm的 TiO_2 纳米纤维表面预先引入带正电的基团($-\text{NH}_3^+$),与带负电的石墨烯前驱体($-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$)发生静电吸引实现石墨烯对 TiO_2 纳米纤维的包覆结构。与未包覆结构相比,包覆后的 TiO_2 纳米纤维作为钠离子电池负极材料显示明显增强的倍率性能以及长循环性能。

在这种包覆结构中,石墨烯起到了良好的导电增强剂的作用。由于石墨烯的二维结构,可以提供较多的接触位点,相比于碳黑、碳纳米管等显示更好的导电增强性能^[23]。除了用于金属氧化物类电极材料体系外,这种包覆结构对于单质态的电极材料如硅负极、硫正极等也是一个常用的手段,对于增强电极材料的导电性从而提高电极材料的活性发挥具有一定作用。但是,对于这类电极材料,由于电化学过程比较复杂,涉及充放电过程中明显的体积形变,以及反应中间产物的溶出等问题。而这种简单的包覆只是主要改善了电极材料的导电性这一单项性能,对于缓冲电极材料体积形变以及抑制电极材料的损失(如锂硫电池中多硫化物中间产物的溶出)等方面作用不明显。因此,对于电极材料仅涉及导电性问题的,包覆结构是一种比较简单实用且有效的技术,而对于上述复杂电极体系,仅通过包覆尚不能满足电极材料的实用要求。

2.2 负载型结构

石墨烯的二维结构不仅可以用于包覆其他物质,而且这种结构提供了巨大的表面负载空间,可作为基底,原位生长电极材料,同时石墨烯基底提供了良好的电子传输平台。石墨烯作为载体的一个优点在于石墨烯表面提供了很多成核位点,原位生长得到的电极材料往往呈现纳米化且高度均匀分散,避免了电极材料的块体堆积,有利于电极材料的电子和离子传导。同时这种负载结构也阻止了石墨烯片层的范德华堆积,有利于保持单层石墨烯的优异性质。各种纳米结构的电极材料在石墨烯基底上实现了原位纳米化生长,如 SnO_2 、S、 MoS_2 、 CoS_2 、Si、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3VO_4 等^[24-38]。例如, SnO_2 在单层石墨烯的双面上发生沉积生长得到高度单一分散的 SnO_2 晶粒^[24]。 SnO_2 晶粒尺寸

平均为3 nm,且 SnO_2 含量在60 wt%以上。作为锂离子电池负极材料,该石墨烯- SnO_2 复合物显示高的初始可逆容量(786 mA h g^{-1})以及显著提高的循环稳定性。结合对石墨烯载体进行氮元素掺杂,进一步制备了 SnO_2 含量高达70 wt%的负载型的石墨烯- SnO_2 复合结构^[25]。 SnO_2 纳米粒子尺寸只有4~5 nm,电化学测试显示, SnO_2 的容量发挥接近其理论值,倍率性能及循环寿命均得到大幅度提高。这些性能的改善得益于石墨烯的高导电性, SnO_2 粒子的高度纳米化(达到量子点尺寸),以及Sn-N之间强的键和作用。

石墨烯负载纳米硫结构也是广泛研究的一个体系。锂硫电池作为一种新型高比能电池体系近年来发展迅速。硫正极体系的开发成为制备高性能锂硫电池的关键。文献中报道了各种石墨烯负载的无定形硫以及晶体硫体系,均大幅提高了硫正极的电化学活性。硫除了以纳米粒子形式负载在石墨烯表面形成纳米粒子均匀分散的负载体系以外,硫还会以分散度更高的纳米膜的形式负载在石墨烯基面形成覆盖层。Ji等^[35]报道了纳米硫膜涂覆的石墨烯负载型结构电极材料,显示更高的硫电化学活性。

石墨烯负载体系还被应用于研究可充镁电池正极材料。聚4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氮氧自由基酯(PTMA)负载在石墨烯基底上,在“一代”电解液 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{四氢呋喃}(\text{THF})$ 中实现了可逆充放电^[34]。此外,石墨烯负载结构复合电极体系在锂空气电池、锌空气电池以及超级电容器和燃料电池领域均有广泛应用^[39-43]。石墨烯负载结构诱导的电极材料纳米化以及石墨烯基底提供的导电性大大改善了这些电极材料的电化学动力学性能,显著提高了电极材料的活性发挥,实现了高性能的储能器件。

2.3 三维交联孔隙限域结构

石墨烯作为一种特殊的高分子,还具有自组装的性质。利用石墨烯胶体化学行为可以制备三维石墨烯骨架结构,如石墨烯气凝胶等^[44,45]。这种三维石墨烯结构不仅避免了由于石墨烯片层间范德华引力作用导致的二维石墨烯片层的聚集,保证了单层石墨烯优越的电荷传导以及超高比表面积等性质,而且构筑成大小可调的三维孔隙结构。这种石墨烯孔隙结构不仅具有极大的容纳空间,有利于高负载量电极活性材料的制备,并且这种尺寸可调的三维孔隙网络也形成不

同程度的限域空间,能够有效缓冲电极材料的体积形变,以及避免活性材料及其中间产物在充放电过程中可能的逸失.基于石墨烯三维骨架结构,研究者们开发出一系列三维石墨烯孔隙限域的储能电极材料,如硅、氧化铜、锡、氧化锡、硫、硫化锂、多硫化锂等^[46-57].

Wang等^[55]利用三维石墨烯空间负载了高达87.6 wt%含量的硫,依然表现出优良的电池性能.在600 mA g⁻¹电流密度下,电极材料可逆容量高达792 mA h g⁻¹,经过145圈循环,容量保持率为92.5%.同时该电极体系具有良好的倍率性能和近乎100%的库仑效率.这得益于这种三维石墨烯大的负载表面,畅通的电子和离子传输以及三维孔隙对多硫化物的限域作用.这种限域效应来自于石墨烯三维孔隙特有的高吸附性能.

另外,这种石墨烯骨架结构具有良好的整体结构稳定性、高强度以及孔隙可调性^[58-60],可作为一种刚性骨架用于容纳一些易发生体积形变而粉化的电极材料.例如,硅负极、硫正极等在充放电过程中会发生严重的体积形变,会造成电极材料粉化导致糟糕的循环稳定性.一个有效的解决方法就是将其置于一定的刚性骨架体系内,一方面可以抑制材料体积形变,另一方面能够保持整体结构的稳定性.三维交联石墨烯孔隙结构常兼具刚性和柔性结构,不仅对电极材料的体积形变有可观的缓冲效果,而且这种三维结构在充放电过程中能够维持整体结构的稳定.无论是三维石墨烯-硅纳米粒子体系,还是三维石墨烯-硫纳米粒子体系均能在循环过程中保持整体结构的稳定性,显示增强的长循环性能.

通过对石墨烯活化造孔可进一步制备具有介孔和微孔体系的更高比表面积的三维石墨烯网络^[61]. You等^[62]利用KOH活化法制备了一种超高比表面积(~3000 m² g⁻¹)的介微孔三维石墨烯结构作为硫载体,制备了高硫负载(75 wt%)的石墨烯-硫正极.由于这种三维石墨烯高的比表面积、丰富的孔隙结构,使得硫能均匀分布在孔隙中.并且这种等级孔隙结构可以有效抑制多硫离子向电解液中的扩散,使得材料在200圈循环中,容量比较稳定,且具有接近100%的库仑效率.

2.4 夹层/插层结构

石墨烯不仅可以形成无序的三维多孔组装体,而

且还可构筑有序且可调的特殊三维或低维层隙结构.通过石墨烯的层层组装性质,可构筑夹层石墨烯复合结构^[63].相比于无序的三维多孔石墨烯,有序的石墨烯三维层结构更有利于离子的传输^[64].多种夹层结构电极体系如硅负极、锡负极、硫正极等被广泛研究和报道.

本课题组系统研究了碳族元素,如Si、Ge、Sn夹层石墨烯体系的制备及其用于高性能锂离子电池^[65-68].例如,通过静电组装策略制备了硅纳米粒子夹层石墨烯负极,在锂离子电池中显示优异的容量性能以及循环稳定性.这得益于夹层结构对硅负极的体积形变缓冲效应,以及良好的电子和离子传导.此外,还考察了锆酸铜^[69]、硅酸锌^[70]和 α -Fe₂O₃^[71]夹层石墨烯体系,获得了明显改善的电池性能.各种夹层结构的硫正极也被研究和报道^[72].值得一提的是,通过自组装方法制备夹层结构的石墨烯复合材料是构筑无需黏结剂的柔性膜电极材料的一个重要途径^[73,74].

这些夹层结构体系中石墨烯层间距一般有几纳米甚至几十纳米,主要由活性材料粒子的尺寸决定.通过一定的方法可以减小层间距使得活性粒子的尺寸变小,当层间距低至亚纳米尺寸时可以得到一类新的类似石墨插层化合物的特殊结构材料.这种石墨烯插层结构材料由于具有亚纳米尺寸的空间限域效应可以制备一些非常规状态下的电极材料.例如,理论上通过调控石墨烯层间距(从纳米级别逐渐收缩到亚纳米尺寸),可以使活性材料以纳米粒子、大分子(或原子簇),以至小分子(或原子)的形式存在石墨烯层间(图2).利用石墨烯的这种特性可以获得特殊结构的电极体系.例如,微空间限域的小硫分子是一种更有效、更实用的硫正极体系,可在传统碳酸酯电解液中正常循环,并能从根本上解决多硫化物的穿梭效应所导致的各种问题^[75-77]. Wang等^[78]通过高温硫蒸气插层同时还还原氧化石墨烯层,制备了一种S₂分子插层的石墨烯-硫正极复合材料.由于硫以接近原子的形式

图2 不同尺寸(从纳米到亚纳米)石墨烯层空间诱导的活性材料存在形态的演变示意图(网络版彩图)

存在,使所制备的硫插层石墨烯材料显示较高的活性.该体系在醚类电解液体系中性能优良,但是在酯类电解液体系中虽能正常循环,但性能不佳.这可能是由于所使用的高温方法造成石墨烯层间距过低,不利于锂离子传输以及表面残余大量 S_8 分子造成的.

非常规小硫分子体系对于锂硫电池的原理性研究以及开发实用性更高的硫正极体系均具有重要意义.因此,基于石墨烯的二维空间结构,本课题组^[79]最近发展了多种温和的化学途径,制备了一系列硫插层石墨烯结构复合正极材料.并且,所得石墨烯复合结构材料在酯类电解液体系中显示类似小硫分子(S_2 - S_4)的充放电行为以及优良的电化学性能.这种硫限域在二维亚纳米石墨烯层间的复合结构对于开发高性能锂硫电池正极以及深度认识限域空间中物质的存在形态均具有启发意义.

2.5 分级三维网络结构

目前,很多复合电极材料的一个普遍的问题是活性材料负载量偏低.例如,硫正极体系,复合材料中硫负载量大多低于70 wt%,面积负载量远低于 2 mg cm^{-2} ^[80,81].这将导致电极材料的整体比容量不高,不利于实际应用.增加活性材料的负载量势必会对复合电极的导电性和结构稳定性等带来不利.因此,需要设计更高级结构的电极体系,一方面负载更高含量的活性材料,另一方面保证更快的电荷传输以及结构稳定.通过整合其他功能结构单元可以制备石墨烯分级三维网络结构^[82].这种分级三维网络结构的优越之处在于有效利用三维空间从而有效提高电极材料的负载量,同时构筑更加发达的电子和离子传输网络.

通过引入碳黑、碳纳米管等多种碳结构单元与石墨烯复合可构筑多种分级三维网络结构用于负载高含量活性电极材料,在提升电极体系整体比容量以及获得良好倍率性能和长循环寿命方面获得增强效果^[83-88].例如,基于石墨烯和碳纳米粒子,构筑了一种有效的三维导电网络用于高性能硅负极的制备(图3(a))^[83].碳纳米粒子的额外引入有效避免了硅纳米粒子的聚集,同时辅助石墨烯形成有效的三维导电网络.这种分级三维网络结构使得该电极具有明显增强的电化学性能.200圈循环后,0.2C倍率下容量依然有 1521 mA h g^{-1} .另外,在发展新型高比能锂硫电池硫正极方面,通过将碳黑和碳纳米管引入到石墨烯网络中,

图3 三维石墨烯分级结构. (a) 石墨烯-碳纳米粒子-硅分级结构^[83]; (b) 石墨烯-多孔碳-硫分级结构^[88] (网络版彩图)

利用3种纳米碳不同的结构特征构筑一种点-线-面三位一体的分级三维网络复合结构^[87].这种类似葡萄藤结构的纳米碳网络结构能够有效避免单独一种纳米碳的聚集现象,不仅有效利用了三维空间负载大量的硫活性材料,而且形成了一种更多接触位点的电荷传输网络,在硫负载量高达90 wt%的条件下,依然具有较好的容量性能和倍率性能,而且这种分级三维网络对多硫化物的溶出也具有明显的抑制作用.

Chen等^[89]报道了通过化学组装方法制备一种碳纳米管支撑石墨烯三维分级结构硫正极.与单独一种碳纳米结构体系相比,这种分级结构大幅提高了电池的性能.这种不同碳纳米单元的协同架构能够提供有效的三维导电网络,开放的锂离子传输渠道,更强的多硫化物限域效应以及有效的缓冲电极体积形变效应.化学气相沉积技术也常用于构筑石墨烯分级结构^[90].Zhao等^[91]通过化学气相沉积法在石墨烯基底上生长单壁碳管,构筑树枝状的三维石墨烯分级网络作为硫载体,获得了高容量、高倍率的硫正极体系.最近,Hu等^[92]报道了一种基于化学气相沉积法制备的大石墨烯网络中复合小石墨烯网络,形成一种分级三维网络结构,在高硫负载(硫含量为89.4 wt%,面积负载为 14.36 mg cm^{-2})的硫正极方面表现优越.

除了引入纳米碳单元以外,在石墨烯基底上生长三维多孔碳二次载体,也是一种有效的构筑分级三维

网络结构的方法. 这种结构可以用于负载硫纳米粒子, 发展高性能硫正极体系. 例如, 在石墨烯基底上生长出具有超高比表面积($3374 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和较大孔体积($2.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)的微孔碳, 形成一种分级三维网络结构(图3(b))^[88]. 在负载高含量硫(75.4 wt%)的条件下, 显示优良的容量性能、倍率性能和超长循环性能(循环500圈容量保持良好).

综上所述, 这些分级骨架结构的石墨烯基三维碳纳米网络不仅提供大的负载空间利于高含量电极活性材料的负载, 同时形成更加高级的三维导电网络, 一方面增强电子和离子传导, 另一方面, 兼顾稳定电极材料在充放电过程中的组成和体积变化等, 实现了高容量高稳定的复合电极体系.

3 总结与展望

高性能储能器件的发展离不开材料的进步. 很多电极材料虽然具有高的理论比容量, 但在实际应用中, 由于高度的电子绝缘性和结构不稳定性等使其难以达到理想的性能. 高导电性电极材料的复合成为一个普遍使用且效果显著的策略. 然而, 随着对新型高比能储能技术的迫切要求, 很多电极活性材料不仅需要引入导电添加剂改善其电子传输性能, 而且需要一个多功能的结构网络实现对电极材料的分散性、结构稳定性以及表界面等方面的综合优化, 从而进一步提升其电化学性能. 同时柔性储能器件的兴起也迫切要求材料技术的革新.

石墨烯作为一种新型碳材料, 由于其独特的二维结构及其一系列优越的物理化学性质, 在短短几年时间里就在世界范围内掀起一股石墨烯的研究热潮, 几乎遍布物理、生物、化学、信息等各个领域. 基于石墨烯的储能电极材料的研究也是如火如荼地开展起来, 各种结构的复合电极材料如雨后春笋般接踵而至. 无论是在传统锂离子电池领域, 还是在新型高比能金属锂二次电池, 以及其他新型储能体系中均得到广泛应用, 取得了很大进展甚至突破性成果. 不过, 石墨烯的研究还处于初级阶段, 基于石墨烯的复合电极材料距离产业化应用尚需时日. 一方面, 目前普遍应用的石墨烯(主要是基于化学氧化还原法), 其质量还不高, 突出体现在大多数石墨烯产品的尺寸极不均一, 且导电性还不高(图4)^[13, 93, 94]. 这主要是由制备方法的局限

图4 不同方法制备的石墨烯尺寸及其导电性的分布图(网络版彩图)

性造成的, 使得石墨烯结构产生缺陷, 以及石墨烯的层数、尺寸等可控性较差. 尽管在过去的十几年里, 很多石墨烯制备方法被发展出来, 如机械剥离法、化学气相沉积法、石墨氧化还原法、直接液相剥离法以及其他化学合成技术等. 但是, 这些方法在宏量制备、石墨烯层数和横向尺寸调控以及结构完整性等方面尚存在科学瓶颈.

另一方面, 石墨烯的加工处理技术尚不成熟. 对于石墨烯复合材料的开发, 目的明确且可控的操纵技术对于从细节上优化复合材料体系的性能至关重要. 例如, 目前应用石墨烯包覆电极材料的技术, 只是采用简单随机的物理混合方法, 这种包覆的混乱结构有时会阻挡离子的传输. 如何构筑真正意义上的包覆等多种结构明晰的复合体系还需要更好的石墨烯裁剪、组装等操纵技术. 除了有效的物理结构构筑外, 石墨烯的化学修饰以及深层次的结构认识对于优化复合电极材料的性能也是一个重要方面^[95-100]. 石墨烯的修饰有望在改善界面行为, 增强石墨烯与活性材料相互作用方面产生有益于电化学性能的作用.

随着石墨烯的深入研究, 未来石墨烯的制备技术和修饰技术将极大地推动复合材料的进步, 石墨烯材料将提供更好的电荷传导, 构筑结构更明确、更有效的协同三维结构, 能够在更高程度上改善电极材料的电动力学性能、结构稳定性以及电极与电解液界面的作用等, 从而提高电极材料的综合性能, 以至极大地推动电化学储能器件的实用化进程.

参考文献

- Guo YG, Hu JS, Wan LJ. *Adv Mater*, 2008, 20: 2878–2887
- 郭玉国, 王忠丽, 吴兴隆, 张伟明, 万立骏. 电化学, 2010, 16: 119–124
- Xin S, Guo YG, Wan LJ. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1759–1769
- Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P, Borini S, Koppens FHL, Palermo V, Pugno N, Garrido JA, Sordan R, Bianco A, Ballerini L, Prato M, Lidorikis E, Kivioja J, Marinelli C, Ryhänen T, Morpurgo A, Coleman JN, Nicolosi V, Colombo L, Fert A, Garcia-Hernandez M, Bachtold A, Schneider GF, Guinea F, Dekker C, Barbone M, Sun Z, Galiotis C, Grigorenko AN, Konstantatos G, Kis A, Katsnelson M, Vandersypen L, Loiseau A, Morandi V, Neumaier D, Treossi E, Pellegrini V, Polini M, Tredicucci A, Williams GM, Hee Hong B, Ahn JH, Min Kim J, Zirath H, van Wees BJ, van der Zant H, Occhipinti L, Di Matteo A, Kinloch IA, Seyller T, Quesnel E, Feng X, Teo K, Rupesinghe N, Hakonen P, Neil SRT, Tannock Q, Löfwander T, Kinaret J. *Nanoscale*, 2015, 7: 4598–4810
- 国家制造强国建设战略咨询委员会. 《中国制造 2025》重点领域技术路线图. 北京: 电子工业出版社, 2016
- Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Li H, Wang X. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1792–1799
- Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2277–2289
- Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 228–240
- Eigler S, Hirsch A. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7720–7738
- Chen GX, Tan ZQ, Zhao Y, Ni BB, Zhu YW, Lu YL. *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 704–715
- Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. *Nat Mater*, 2015, 14: 271–279
- Wei W, Lv W, Wu MB, Su FY, He YB, Li B, Kang F, Yang QH. *Carbon*, 2013, 57: 530–533
- Jin Y, Wang L, Shang Y, Gao J, Li J, He X. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 158–167
- Sun W, Wang Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 11528–11552
- Li H, Lu C, Ma C, Zhang B. *Funct Mater Lett*, 2014, 7: 1350067
- Yuan S, Guo Z, Wang L, Hu S, Wang Y, Xia Y. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500071
- Sun C, Shi L, Fan C, Fu X, Ren Z, Qian G, Wang Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 28832–28835
- Deng W, Qian J, Cao Y, Ai X, Yang H. *Small*, 2016, 12: 583–587
- Yeo Y, Jung JW, Park K, Kim ID. *Sci Rep*, 2015, 5: 13862
- Tang X, Jan SS, Qian Y, Xia H, Ni J, Savilov SV, Aldoshin SM. *Sci Rep*, 2015, 5: 11958
- Li XL, Zhang YL, Song HF, Du K, Wang H, Li HY, Huang JM. *Int J Electrochem SC*, 2012, 7: 7111–7120
- Zhang LS, Jiang LY, Yan HJ, Wang WD, Wang W, Song WG, Guo YG, Wan LJ. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5462–5467
- Zhou X, Wan LJ, Guo YG. *Adv Mater*, 2013, 25: 2152–2157
- Huang R, Wang L, Zhang Q, Chen Z, Li Z, Pan D, Zhao B, Wu M, Wu CML, Shek CH. *ACS Nano*, 2015, 9: 11351–11361
- Liu Q, Wu Z, Ma Z, Dou S, Wu J, Tao L, Wang X, Ouyang C, Shen A, Wang S. *Electrochim Acta*, 2015, 177: 298–303
- Zhang C, Peng X, Guo Z, Cai C, Chen Z, Wexler D, Li S, Liu H. *Carbon*, 2012, 50: 1897–1903
- Sun W, Hu R, Zhang H, Wang Y, Yang L, Liu J, Zhu M. *Electrochim Acta*, 2016, 187: 1–10
- Mao S, Huang X, Chang J, Cui S, Zhou G, Chen J. *NPG Asia Mater*, 2015, 7: e224
- Pang S, Zhao Y, Zhang C, Zhang Q, Gu L, Zhou X, Li G, Cui G. *Scripta Mater*, 2013, 69: 171–174
- Li Q, Wei Q, Sheng J, Yan M, Zhou L, Luo W, Sun R, Mai L. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500284
- Zhou X, Wan LJ, Guo YG. *Chem Commun*, 2013, 49: 1838–1840
- Chen Q, Nuli Y-N, Guo W, Yang J, Wang JL, Guo YG. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29: 2295–2299
- Ji L, Rao M, Zheng H, Zhang L, Li Y, Duan W, Guo J, Cairns EJ, Zhang Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18522–18525
- Lu LQ, Lu LJ, Wang Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9173–9181
- Lin T, Tang Y, Wang Y, Bi H, Liu Z, Huang F, Xie X, Jiang M. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1283–1290
- Wang X, Li BL, Liu DP, Xiong HM. *Sci China Chem*, 2014, 57: 122–126
- Jung HG, Jeong YS, Park JB, Sun YK, Scrosati B, Lee YJ. *ACS Nano*, 2013, 7: 3532–3539
- Wang L, Ara M, Wadumesthrige K, Salley S, Ng KYS. *J Power Sources*, 2013, 234: 8–15
- Prabu M, Ramakrishnan P, Nara H, Momma T, Osaka T, Shanmugam S. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 16545–16555
- Zhou D, Cui Y, Han BH. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 2983–2994
- He W, Pu L, Zhou Y, Huang Q, Zou Z, Zhang X, Yang H. *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 1805–1810

- 44 Xu Y, Shi G, Duan X. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1666–1675
- 45 Ma Y, Chen Y. *Nat Sci Rev*, 2015, 2: 40–53
- 46 Güneş F. *RSC Adv*, 2016, 6: 1678–1685
- 47 Zhou M, Li X, Wang B, Zhang Y, Ning J, Xiao Z, Zhang X, Chang Y, Zhi L. *Nano Lett*, 2015, 15: 6222–6228
- 48 Wang B, Wu XL, Shu CY, Guo YG, Wang CR. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10661–10664
- 49 Wu C, Maier J, Yu Y. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 3488–3496
- 50 Tian R, Zhang Y, Chen Z, Duan H, Xu B, Guo Y, Kang H, Li H, Liu H. *Sci Rep*, 2016, 6: 19195
- 51 Zhou G, Li L, Ma C, Wang S, Shi Y, Koratkar N, Ren W, Li F, Cheng HM. *Nano Energy*, 2015, 11: 356–365
- 52 Papandrea B, Xu X, Xu Y, Chen CY, Lin Z, Wang G, Luo Y, Liu M, Huang Y, Mai L, Duan X. *Nano Res*, 2016, 9: 240–248
- 53 Ahn W, Seo MH, Jun YS, Lee DU, Hassan FM, Wang X, Yu A, Chen Z. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 1984–1991
- 54 Zhou G, Yin LC, Wang DW, Li L, Pei S, Gentle IR, Li F, Cheng HM. *ACS Nano*, 2013, 7: 5367–5375
- 55 Wang C, Su K, Wan W, Guo H, Zhou H, Chen J, Zhang X, Huang Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5018–5023
- 56 Zhou G, Paek E, Hwang GS, Manthiram A. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501355
- 57 Zhou G, Paek E, Hwang GS, Manthiram A. *Nat Commun*, 2015, 6: 7760
- 58 Han Z, Tang Z, Shen S, Zhao B, Zheng G, Yang J. *Sci Rep*, 2014, 4: 5025
- 59 Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng HM. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 60 Jung SM, Mafra DL, Lin CT, Jung HY, Kong J. *Nanoscale*, 2015, 7: 4386–4393
- 61 Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Ganesh KJ, Cai W, Ferreira PJ, Pirkle A, Wallace RM, Cychosz KA, Thommes M, Su D, Stach EA, Ruoff RS. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 62 You Y, Zeng W, Yin YX, Zhang J, Yang CP, Zhu Y, Guo YG. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4799–4802
- 63 He G, Wang J, Hou J, Sun X, Chen H. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 186–193
- 64 Shi JL, Du WC, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10830–10834
- 65 Zhou X, Yin YX, Wan LJ, Guo YG. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1086–1090
- 66 Zhou X, Yin YX, Wan LJ, Guo YG. *Chem Commun*, 2012, 48: 2198–2200
- 67 Xue DJ, Xin S, Yan Y, Jiang KC, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2512–2515
- 68 Zhou X, Bao J, Dai Z, Guo YG. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25367–25373
- 69 Chen Z, Yan Y, Xin S, Li W, Qu J, Guo YG, Song WG. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11404–11409
- 70 Qu J, Yan Y, Yin YX, Guo YG, Song WG. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 5777–5782
- 71 Qu J, Yin YX, Wang YQ, Yan Y, Guo YG, Song WG. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 3932–3936
- 72 Wang DW, Zeng Q, Zhou G, Yin L, Li F, Cheng HM, Gentle IR, Lu GQM. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9382–9394
- 73 Liu D, Cao G. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 1218–1237
- 74 Zhou G, Zhao Y, Manthiram A. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402263
- 75 Xin S, Gu L, Zhao NH, Yin YX, Zhou LJ, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18510–18513
- 76 Yang CP, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2215–2218
- 77 Li Z, Yuan L, Yi Z, Sun Y, Liu Y, Jiang Y, Shen Y, Xin Y, Zhang Z, Huang Y. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301473
- 78 Zheng S, Wen Y, Zhu Y, Han Z, Wang J, Yang J, Wang C. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400482
- 79 Du WC, Zhang J, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *Chem Asian J*, 2016
- 80 Manthiram A, Fu Y, Chung SH, Zu C, Su YS. *Chem Rev*, 2014, 114: 11751–11787
- 81 Yin YX, Xin S, Guo YG, Wan LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13186–13200
- 82 Chen R, Zhao T, Tian T, Cao S, Coxon PR, Xi K, Fairen-Jimenez D, Vasant Kumar R, Cheetham AK. *APL Mater*, 2014, 2: 124109
- 83 Zhou X, Yin YX, Cao AM, Wan LJ, Guo YG. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4: 2824–2828
- 84 Jiang KC, Xin S, Lee JS, Kim J, Xiao XL, Guo YG. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 2934–2939
- 85 Yan Y, Yin YX, Xin S, Guo YG, Wan LJ. *Chem Commun*, 2012, 48: 10663–10665
- 86 Zhou X, Guo YG. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9019–9023
- 87 Du WC, Yin YX, Zeng XX, Shi JL, Zhang SF, Wan LJ, Guo YG. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 3584–3590
- 88 Li NW, Yin YX, Guo YG. *RSC Adv*, 2016, 6: 617–622
- 89 Chen R, Zhao T, Lu J, Wu F, Li L, Chen J, Tan G, Ye Y, Amine K. *Nano Lett*, 2013, 13: 4642–4649
- 90 Zou ZY, Dai BY, Liu ZF. *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 1–17
- 91 Zhao MQ, Liu XF, Zhang Q, Tian GL, Huang JQ, Zhu W, Wei F. *ACS Nano*, 2012, 6: 10759–10769
- 92 Hu G, Xu C, Sun Z, Wang S, Cheng HM, Li F, Ren W. *Adv Mater*, 2016, 28: 1603–1609

- 93 Du W, Jiang X, Zhu L. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10592–10606
94 Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. *Nature*, 2012, 490: 192–200
95 Chen S. *Sci China Chem*, 2015, 58: 433–433
96 Cao AM, Hu JS, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2012, 55: 2249–2256
97 Wang RT, Lang JW, Yan XB. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1570–1578
98 Wang H, Zhang C, Liu Z, Wang L, Han P, Xu H, Zhang K, Dong S, Yao J, Cui G. *J Mater Chem*, 2011, 21: 5430–5434
99 Ji H, Zhao X, Qiao Z, Jung J, Zhu Y, Lu Y, Zhang LL, MacDonald AH, Ruoff RS. *Nat Commun*, 2014, 5: 3317
100 Deng X, Liu XR, Yan HJ, Wang D, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2014, 57: 178–183

3D graphene-based electrode materials for advanced electrochemical energy storage

Wencheng Du^{1,2}, Yaxia Yin¹, Yuguo Guo^{1*}, Li-Jun Wan^{1*}

¹ Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: yguo@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn)

Abstract: Designing specific structured electrode materials is essential for efficient electrochemical energy storage. Graphene owns unique 2D structure and possesses excellent electrical conductivity, ultrahigh specific surface areas, as well as colloidal self-assembling behavior, which make it an ideal candidate for constructing hybrid electrode materials with remarkably enhanced electrochemical performances. This article reviews the recent research progress made on various 3D graphene-based electrode materials and their applications in electrochemical energy storage such as Li-ion and Li-S batteries. Based on the recent works made by our group, we highlight the principles of designing graphene-based materials, and discuss various advanced structures of graphene-based electrodes. Furthermore, future research directions for the development of novel and more efficient graphene-based electrode materials are proposed.

Keywords: lithium-ion batteries, lithium-sulfur batteries, secondary batteries, electrode materials, graphene, 3D networks

doi: [10.1360/N032016-00085](https://doi.org/10.1360/N032016-00085)