石墨烯在柔性锂离子电池中的应用及前景

闻雷^①, 陈静^①, 罗洪泽^②, 李峰^{①*}

① 中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;

② Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria 0001, South Africa

* 联系人, E-mail: fli@imr.ac.cn

2014-10-07 收稿, 2014-12-03 接受, 2015-02-12 网络版发表

国家自然科学基金创新研究群体科学基金(51221264)、中国科学院重大突破择优支持项目(KGZD-EW-T06)、国家自然科学基金(51172242, U1401243)、国家重点基础研究发展计划(2011CB93264, 2014CB932402)和中国科学院战略性先导科技专项(XDA09010104)资助

摘要 随着具有变形功能的移动电子设备的出现和发展, 为其供电的可变形、柔性锂离子电池近年来受到广泛关注. 柔性锂离子电池一般指具有可逆弹性变形能力, 同时可正常工作的锂离子电池. 按照变形难易程度, 大部分研究中的柔性锂离子电池, 均指可弯折柔性锂离子电池. 本文总结了石墨烯在可弯折柔性锂离子电池领域的进展情况. 石墨烯具有很高的电子电导率, 可将石墨烯附着于高分子、纸、纺织布等柔性基底上, 利用基底提供柔性支撑、力学性能, 石墨烯提供导电网络, 形成石墨烯/柔性基体复合结构. 利用石墨烯的二维柔性结构及表面官能团, 与其他材料复合, 能够制备出一体化石墨烯复合柔性电池电极. 石墨烯柔性复合材料作为电极时, 能够提高电池的整体能量密度, 因此具有更广阔的发展前景. 本文同时介绍了柔性锂离子电池的力学特性和电化学性能表征方法, 并对柔性锂离子电池的未来发展方向进行了预测. 柔性锂离子电池发展趋势是提高其变形能力, 并赋予柔性锂离子电池一定的可拉伸性能, 以使其适应各种复杂应用; 新型柔性锂离子电池也将具有自修复和快速充电能力; 未来同时将研究喷涂或打印等新型柔性电极的制备和器件优化设计. 虽然仍然存在尚待解决的问题, 石墨烯柔性锂离子电池经过适当的电化学性能和力学性能改进, 将在移动电子领域得到广泛应用.

关键词

石墨烯
柔性电池
锂离子电池
弹性变形
纳米碳材料
聚合物

为了满足日益增长的对电子产品小型化、多样性和可变性的需求, 柔性可穿戴的便携式电子产品成为未来发展的趋势. 近年来, 可卷绕式显示屏的问世及电子衬衫和卷屏手机等柔性电子产品概念的提出, 不仅引起了广大消费者极大的兴趣和期待, 更引发了科研工作者对柔性电子技术的研究热潮. 柔性电子技术即将带来新一轮电子技术革命, 并将对生活方式及习惯产生革命性影响. 图1(a)为三星所展示的柔性液晶显示屏原型, 图1(c)为概念型智能手表. 相对于传统移动电子设备, 柔性电子设备除了可随意弯折外, 还可通过感知所受到应力等变化, 来实现特定功能, 如拍照和选择网络等, 在不远的未来会

形成全新的智能终端. 柔性的智能手机和平板电脑将成为下一代电子产品的主流, 其他可穿戴柔性电子设备包括智能眼镜、手环、衬衫及鞋等(图1(b))也将会得到迅猛的发展. 因此, 发达国家纷纷制定了针对柔性电子的重大研究计划, 如美国FDCASU计划、日本TRADIM计划、欧盟第七框架计划中PolyApply和SHIFT计划等, 重点支持柔性显示器、聚合物电子的材料设计、制造、可靠性、柔性电子器件批量化制造等基础研究.

目前为电子产品供电的电化学装置, 包括电池和超级电容器等, 很难实现灵活弯折, 难以满足未来柔性电子技术发展的需求. 因此, 发展柔性电子技术

引用格式: 闻雷, 陈静, 罗洪泽, 等. 石墨烯在柔性锂离子电池中的应用及前景. 科学通报, 2015, 60: 630–644

Wen L, Chen J, Luo H Z, et al. Graphene for flexible lithium-ion batteries: Applications and prospects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 630–644, doi: 10.1360/N972014-01053

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972014-01053>

图1 柔性电子产品的概念演示图。(a) 柔性显示屏;(b) 可穿戴柔性设备;(c) 柔性智能手表

Figure 1 Demonstration of flexible electronics. (a) Flexible screen; (b) wearable flexible devices; (3) flexible smart watch

必须要发展与之适应的轻薄且柔性的新型电化学储能器件^[1,2]。当前制约锂离子电池无法实现柔性的主要因素包括^[3]:(1) 集流体. 通常采用金属材质, 单位面积质量大, 且弯折过程中电极材料容易脱落, 弯折后无法恢复;(2) 电解质. 通常为液体电解质, 在弯折变形中存在漏液危险, 一般需要刚性材料封装;(3) 制作工艺. 常规锂离子电池一般采用涂覆工艺, 活性材料之间及活性材料与集流体之间靠黏结剂结合, 其结合强度有限, 反复变形过程易造成材料相互脱离;(4) 电池形态. 传统锂离子电池一般为圆柱或方形等简单形状, 内部电池极片采用堆叠或卷绕方式进行组装, 在变形过程中易导致应力集中而产生破坏。

因此, 柔性储能器件必须发展全新制作工艺, 放弃常规金属集流体和液态电解液, 发展新型柔性载体材料为活性物质提供良好的柔性支撑和发展新型柔性固态电解质。本文重点集中于讨论柔性电化学储能材料。柔性电化学储能材料需要兼顾导电及机械的柔性2个方面。具体来讲, 柔性电化学储能材料不仅需要承受电池、电容器材料自身在电化学过程中引起的体积变化, 同时还需要器件在机械变形条件下也能够正常工作^[4]。

1 柔性锂离子电池的典型变形方式

作为新型的储能器件类型, 柔性锂离子电池目前尚没有明确的定义。根据变形的特点, 固体在受力过程中的力学行为可分为弹性和塑性变形2个明显不同的阶段。材料在外力作用下产生变形, 当外力取消

后, 材料变形即可消失并能完全恢复原来形状的变形称为弹性变形。而塑性变形是指固体在一定的条件下, 在外力的作用下产生形变, 当施加的外力撤除或消失后该物体不能恢复原状的变形。因此相比常规锂离子电池, 柔性锂离子电池一般指的是在一定程度弹性变形范围内可正常工作, 在外力消失后, 能逐渐恢复原来形状的锂离子电池, 并且保持性能不发生变化, 也就是具有可逆变形能力同时可正常工作的锂离子电池。

按照变形的难易程度, 目前已报道的柔性锂离子电池基本变形方式包括以下2种:(1) 弯折;(2) 拉伸。这两者组合可以形成非常复杂的操作, 比如扭曲、折叠等。大部分报道的柔性储能器件, 均指可实现部分弯折的柔性器件, 如可弯折柔性锂离子电池、柔性超级电容器或柔性光伏电池等^[2,3,5,6]。另一种是可拉伸锂离子电池。从受力角度来说, 这2个器件差别不大, 但从实现方式来说可拉伸锂离子电池实现难度较大, 不仅仅涉及到材料本身, 而且关系到材料本身的特殊结构的设计^[7]。因此需要从现有材料体系的受力情况来考虑柔性电化学储能体系的设计。

表1列出了锂离子电池中的典型材料体系及其最大弹性应变, 作为比较, 碳纳米管(CNT)和石墨烯的力学性能也在表中列出。

从表1可以看出, 相对于正负极材料, 封装材料和凝胶电解质具有较好的弹性变形能力。而正负极材料, 如 LiCoO_2 , Si负极等, 均为脆性材料, 最大弹性应变均小于0.5%。但并不意味着传统脆性正负极

表 1 典型的锂离子电池材料体系及其力学性能

Table 1 Typical materials used in lithium-ion batteries (LIBs) and its mechanical properties

材料体系	材料组成	最大弹性应变 ε (%)
正极材料	钴酸锂(LiCoO ₂) 锰酸锂(LiMn ₂ O ₄) 磷酸铁锂(LiFePO ₄)	<0.1 ^[8]
负极材料	石墨 钛酸锂(Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	0.1~0.2 ^[9] <0.1 ^[8]
黏结剂	硅 聚偏氟乙烯 聚四氟乙烯	<0.1 ^[8] <10.0
隔膜	聚丙烯	<10.0
集流体	铝 铜	<1.0 <2.0
凝胶电解质	聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物/甲壳素/高氯酸锂	>4.0 ^[10]
封装材料	不锈钢 铝塑复合膜(尼龙/铝/聚丙烯)	<1.0 <1.0, 按铝计算
柔性封装材料	聚二甲基硅氧烷	>50.0
CNT 薄膜		1.4~3.0 ^[11,12]
氧化石墨烯薄膜		0.6 ^[13]

材料本身完全无法实现弹性变形。Wei研究组^[7]认为,活性材料在弯折变形过程中所经受的应变一般小于材料自身的断裂强度。如对Si材料而言^[7],其最大拉伸弹性应变约为0.7%。而根据 $\varepsilon=h/2r \times 100\%$ (其中 ε 为最大拉伸应变, h 为厚度, r 为弯曲的曲率半径),当Si纳米带的 h 为100 nm时,只有当 $r < 7 \mu\text{m}$,才会造成Si纳米线的断裂。这种程度的弯曲实际上能够满足大部分实际应用要求(一般柔性电池弯折过程中的曲率半径不超过1 cm)^[14]。因此可认为,在大部分可弯折锂离子电池中,弯折变形并没有造成材料自身的断裂,其容量衰减主要是因为长期或反复弯折变形过程中,活性材料颗粒相互脱离而失去电接触。

可弯折柔性锂离子电池实现方法相对容易,可通过柔性基体支撑粉体活性物质来实现^[15~17]。柔性基体主要包括CNT薄膜、石墨烯薄膜、纤维素纸、导电高分子等具有一定强度、导电并能承载活性物质的材料。与弯折变形相比,实现拉伸变形显得尤为困难。因为通常常规锂离子电池材料可容许的最大弹性拉伸应变均较小(LiCoO₂: <0.1%; Si: <0.1%; CNT: <3.0%),不足以实现大幅度的拉伸变形。因此,拉伸过程会导致柔性锂离子电池破坏,可主要归结为拉伸变形的2个过程: (1) 材料自身变形能力很弱,即使很小的变形也会发生断裂而造成器件整体失效; (2) 活性材料相互脱离,丧失电接触,而造成器件的性能

急剧下降。为了克服这些问题,可拉伸锂离子电池需要对电极的极片结构重新设计,从而缓冲拉伸变形导致材料本身断裂。从电极极片结构设计角度,目前已提出3种方法以实现锂离子电池在一定范围的拉伸变形,主要包括: (1) 预置拉伸波浪结构(pre-strained wave structural)极片^[18~20]; (2) 互穿岛状结构(interconnect-island mesh)^[21,22]; (3) 纤维结构电极(textile structural)^[23~26],其结构模型如图2所示。本文主要集中于石墨烯材料在可弯折锂离子电池中的应用,分别从石墨烯结构特点及作用来分析石墨烯弹性可弯曲锂离子电池的现状和发展前景。

图 2 (网络版彩色)可拉伸锂离子电池的结构示意图。(a) 互穿岛状结构^[21]; (b) 纤维电极结构^[23]; (c) 波浪结构^[18]

Figure 2 (Color online) Scheme of stretchable LIBs. (a) Interconnect-island mesh configuration^[21]; (b) textile structural configuration^[23]; (c) wave structural configuration^[18]

2 石墨烯基柔性锂离子电池材料发展现状

柔性锂离子电池是锂离子电池领域的新兴研究方向之一,目前仍处于实验室研究阶段.发展柔性锂离子电池的主要困难在于如何获得高性能的柔性电极极片.当前主要通过制备柔性基体取代传统的铜箔和铝箔作为集流体,并加载粉体活性物质,来获得可弯折的柔性锂离子电池^[15-17].

可弯折柔性锂离子电池的柔性基体主要有2种:(1) 非导电性柔性基体,如高分子聚合物、纸张、纺织布作为非导电柔性骨架^[27-29].2012年, Lee研究组^[30]报道了柔性全固态锂离子电池,将沉积的钴酸锂薄膜转移到柔性聚合物基体上作为正极,无机固态电解质LiPON作为电解质,金属锂箔作为对电极,硅胶作为封装材料而获得全电池,在弯折半径为3 mm情况下,电池的比容量没有衰减.高分子、纸张或纺织布可用于柔性电极的柔性基体,但对于电极的容量没有贡献,故而降低了器件整体的能量密度,并存在与电解液反应的可能.另外,高分子聚合物、纸张、纺织布基体一般导电性较差,不利于提高柔性电池的快速充电性能.(2) 导电性柔性基体,主要采用石墨烯或碳纳米管薄膜作为柔性基体^[31-34],活性物质附着在其结构单元中形成柔性电极.石墨烯或碳纳米管既是构建导电网络的基元,也是整个电极的支撑骨架.相比于高分子柔性基体电极,石墨烯或碳纳米管薄膜作为基体在质量和厚度方面具有明显优势,是未来柔性电池高能量密度、轻量化的主流发展方向.

在构建柔性电极的材料中(如高分子薄膜、纸张、纤维、纳米碳等),碳材料是构建高性能柔性电化学能源存储的关键.低维纳米碳,尤其是碳纳米管、石墨烯是构建柔性电极的核心材料.其中石墨烯是由碳原子紧密堆积成的具有二维蜂窝状结构的碳材料,石墨烯中的碳原子以 sp^2 杂化方式键合,因此具有很高的杨氏模量和断裂强度^[35].石墨烯 also 具有很高的电导率和热导率^[36]、优异的电化学性能以及易功能化的表面^[6],同时容易加工形成柔性薄膜^[37].因此,石墨烯被认为是一种极具潜力的先进柔性电化学储能材料.石墨烯作为柔性电化学储能材料,是因为其具有较高的机械强度和柔性,导电性能好无需外加导电层,大的比表面积可负载更多活性物质,且耐高温、耐腐蚀和抗氧化,有利于使用更多手段负载活性

物质(各种涂覆方法、水热、溶剂热、化学/电化学沉积、物理沉积、热固相反应和机械混合等)^[38].石墨烯在可弯折柔性锂离子电池中的应用主要包括2个方面:(1) 石墨烯作为导电增强相,借助高分子、纸、纺织布提供柔性骨架,以提高柔性极片的电子导电特性,获得复合导电基体,并加载活性物质;(2) 石墨烯或其复合材料直接作为柔性基体或柔性电极.下面针对这2个方面分别进行论述.

2.1 石墨烯/柔性基体复合结构

石墨烯具有很高的电子电导率,可采用喷涂、浸润、涂覆等不同方法,将石墨烯附着于各类柔性基底上,利用基底提供柔性支撑,提供力学性能,石墨烯提供导电网络,形成了石墨烯/柔性基体复合结构.常见的基体材料,如高分子、纸、纺织布等,都可制备这种类型的电极. He研究组^[39]在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)表面涂覆一层石墨烯薄膜,得到了石墨烯/PET柔性基体复合结构,将其作为集流体;与传统的金属集流体相比,除了具有柔性特征外,由于PET基体密度仅为铜集流体的1/6,因此也实现了单位质量、单位体积和单位面积的能量密度的同步提高.

纸张作为中国的四大发明之一,其主要成分为纤维素,微观结构是由芦苇、麦草和木材等植物纤维组成的宏观纤维结构(图3(a)).纸张的价格低廉、质地柔韧且原料来源广泛,因而被广泛用于书写、印刷和包装等日常生活的各个方面.由于纸张具有良好的机械强度和柔性,近年来,研究人员开始探索纸在柔性电子和柔性储能方面的应用^[40].如图3(b)~(d)所示, Cheng研究组^[41]利用大孔径和高孔隙率的滤纸作为过滤介质,采用真空抽滤法,以石墨烯分散液作为滤液,得到了石墨烯/纤维素复合纸.在抽滤过程中,石墨烯进入滤纸内部,受纤维素纤维的毛细作用力和表面官能团的共同作用而牢固结合在其表面,并且继续沉积填充在由纤维素纤维构成的三维网状孔隙内,最终形成一种具有石墨烯和纤维素双相三维交织结构的石墨烯/纤维素复合结构.在这种双相三维交织结构中,纤维素纤维作为柔性三维骨架,为复合结构提供了良好的力学性能和离子传输通道;而石墨烯所构筑的三维网络,为复合纸提供了良好的电导性能和丰富的电荷存储位置.这种复合结构具有良好的机械强度和柔性,很好地克服了单纯石墨烯薄膜存在的机械强度低和石墨烯再堆叠所导致的

图3 (网络版彩色)纤维素纸及石墨烯/纤维素纸的结构及形貌. (a) 纸张的结构; (b)~(d) 不同石墨烯含量的石墨烯/纤维素复合纸的扫描电子显微镜(SEM)照片^[41]

Figure 3 (Color online) Structure and morphologies of cellulose paper and graphene/cellulose composite paper. (a) Structure of cellulose paper; (b)~(d) SEM morphologies of graphene cellulose composite paper with different graphene content^[41]

电化学性能降低等问题.

与纸张类似, 纺织布(如棉布等)也是一种多孔的柔性材料. 作为纤维制品的棉布一般由天然棉纤维纺织制得^[42]. 棉布具有复杂多孔的网络结构, 并且表面带有羟基等官能团. Yan研究组^[28]报道了棉布基柔性复合电极的制备方法(图4(a), (b)), 将氧化石墨烯浆料反复涂刷在棉布表面, 经干燥和热处理后, 即得到石墨烯复合柔性复合结构. 其中石墨烯与棉布基底结合紧密, 并且棉布的多孔纤维结构也显著提高了电极的离子电导.

高分子、纸张或棉布等非导电性薄膜通过与石墨烯等导电材料一起搭建柔性复合结构, 这些材料自

身具有较好的力学性能. 但是上述非导电基体, 对于容量并没有贡献且增加了电极的质量, 降低了电池的整体能量密度, 同时对导电材料也有一定限制, 而且存在与电解质反应的可能. 这些均是石墨烯/柔性基体复合结构电极要解决的重要问题.

2.2 石墨烯薄膜及复合材料的柔性基体

为了提高活性物质在柔性电极中的比例, 石墨烯薄膜也可直接充当负极使用. 采用真空抽滤等方法, 已可大量制备石墨烯薄膜^[13,43,44]. 另一方面, 石墨烯具有特殊的二维层状结构和丰富的表面官能团, 也使得石墨烯薄膜具有高的可弯折和力学特性.

Wallace研究组^[45]采用真空抽滤的方法制备了石墨烯薄膜, 其杨氏模量达到41.8 GPa, 拉伸强度达到293.3 MPa, 电子导电率为351 S/cm, 可逆容量为84 mAh/g. Amine研究组^[46]采用抽滤法制备了氧化石墨烯薄膜, 并采用水合肼进行还原, 所得石墨烯薄膜的电化学循环特性有了明显改善, 但容量和大电流放电特性仍有待提高. 通常, 石墨烯在还原和干燥过程中, 由于强的 π - π 键合与范德华力作用, 容易重新团聚, 阻碍了电解质离子的进入, 也阻碍了石墨烯薄膜快速充放电能力的进一步提高. 为了提高锂离子的

图4 棉布及棉布/石墨烯的形貌. (a) 棉布; (b) 棉布/石墨烯复合薄膜的SEM照片^[28]

Figure 4 SEM morphologies of (a) cotton cloth and (b) cotton cloth/graphene composite films^[28]

扩散速率,采用超声或弱酸氧化处理的方法,对石墨烯表面孔结构进行调整,可以获得适合锂离子快速扩散的通道,提高锂离子的扩散速率。Kung研究组^[47]采用硝酸弱氧化结合超声处理,得到的多孔石墨烯薄膜作为锂离子电池负极,在13.3和26 C的高放电倍率下,容量仍然达到~150和70 mAh/g,且在1000次循环后,容量没有明显地衰减。Koratkarn研究组^[48]采用激光还原石墨烯纸张的方法,快速还原过程中产生的气体在石墨烯薄膜中形成了大量的微孔、裂纹等结构,均可有效提高锂离子的扩散速率,在100 C的高倍率下,仍然达到100 mAh/g的比容量。除了化学剥离得到的石墨烯外,采用气相化学沉积法生长的石墨烯具有高的电子导电率和低的结构缺陷,也常被用来制备柔性负极。Ning等人^[49]以层状蛭石为模板,采用气相化学沉积方法制备了柔性的石墨烯薄膜电极,显示了良好的电化学性能。在50 mA/g的电流下,其容量达到了822 mAh/g;在1000 mA/g的电流下,容量仍能保持219 mAh/g。Wei等人^[50]利用在铜箔表面生长的单层石墨烯和锂箔,组装了柔性锂离子电池。这种柔性锂离子电池具有超薄特征,厚度仅为50 μm ,在弯曲曲率半径为1 mm时仍能正常工作。其能量密度为10 Wh/L,功率密度达到了50 W/L,循环寿命超过了100次,显示了气相化学沉积法生长的石墨烯在超薄柔性锂离子电池中良好的应用前景。

除真空抽滤外,研究者也开发了其他方法来制备石墨烯薄膜柔性负极。Zhang研究组^[51]首先制备了氧化石墨烯气凝胶,经10 MPa模压得到石墨烯纸。这种石墨烯纸具有卷曲的结构,理论比容量达到了864 mAh/g,同时具有良好的大电流放电特征和循环寿命。Chen研究组^[52]采用自组装方法合成了具有层次孔结构的石墨烯柔性电极。由于其具有高的电子导电性和三维的孔结构,即使在50 mA/g的电流下,仍然具有超过1600 mAh/g的比容量。

石墨烯薄膜虽然具有较高的嵌锂比容量和高的充放电速率,并且容易得到具有高度柔性的一体化柔性电极,但石墨烯薄膜直接作为可弯折柔性负极使用,也存在如下问题^[53,54]: (1) 低库伦效率。由于大比表面积和丰富的官能团及空位等,循环过程中电解质会在石墨烯表面发生分解,形成固体电化学反应界面膜,造成部分容量损失,因此首次库伦效率与石墨负极相比明显偏低,一般低于70%; (2) 初期容量

衰减快。一般经过十几次循环后,容量才逐渐稳定; (3) 无电压平台及电压滞后。石墨烯负极材料除了在首次充放电过程中,因形成固体电化学反应界面膜而存在约0.7 V电压平台外,不存在明显的电压平台,放电比容量与电压呈线性关系,且充放电曲线不完全重合,即存在电压滞后。尽管由于上述原因,石墨烯薄膜难以直接作为柔性锂离子二次电池的负极,但如果能充分利用石墨烯的二维柔性结构及表面官能团,与其他材料复合,有可能发展出新型石墨烯复合柔性锂离子电池电极^[55-57],在这种结构中,石墨烯仅仅充当导电和柔性支撑。

目前已有大量工作合成了石墨烯/活性材料一体化柔性电极。柔性电极最简单的方法是将活性材料制备成浆料直接涂敷或抽滤在石墨烯薄膜上。由于石墨烯具有二维柔性结构,与活性材料直接抽滤成膜,能够显著提高材料的循环特征。Li研究组^[58]将纳米 SnO_2 粒子均匀分散在氧化石墨烯(GO)的水溶液中,并将GO/ SnO_2 的悬浮液直接过滤成膜,经还原后得到rGO/ SnO_2 柔性电极片。Choi研究组^[59]首先制备了直径约10 nm的 V_2O_5 纳米线,将GO与 V_2O_5 纳米线形成均匀分散溶液后,采用抽滤的方法得到了自支撑 V_2O_5 /石墨烯柔性电极,其中 V_2O_5 的比例为15%。上述柔性电极在100000次循环后,容量仍为94.4 mAh/g。直接涂敷或抽滤方法简单,易于控制柔性电极的组成。虽然活性物质与柔性石墨烯间存在一定的结合强度,但石墨烯与活性物质缺乏直接的键合,结合力较弱,反复形变会导致活性物质与石墨烯分离,从而破坏极片的完整性,因而造成器件性能急剧劣化^[60]。

为了解决活性物质分布不均匀及与活性材料结合力较弱等问题,一般采用各种原位复合方法,如水热反应、沉淀法、电沉积、气相化学沉积等来制备不同结构的石墨烯复合柔性电极材料。其中,负极主要集中在石墨烯与过渡金属氧化物制备一体化柔性负极及与硅、锗等高容量负极材料复合等体系;正极主要集中在 LiFePO_4 /石墨烯或氧化物正极/石墨烯等体系。

Tarascon研究组^[61]最早报道了纳米尺寸的过渡金属氧化物 MO ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ 等)具有高的储锂容量。但过渡金属氧化物在充放电时体积膨胀大和导电性差等缺点,制约了其在锂离子电池中的应用。由于石墨烯独特的二维、柔性片状结构,与过渡金属氧

化物形成复合材料, 石墨烯不仅可以有效缓冲金属氧化物在充放电过程中的体积膨胀从而提高金属氧化物的放电比容量, 而且其二维柔性结构也能够与金属氧化物形成自支撑的高容量柔性电极. 目前已有大量的工作对石墨烯复合金属氧化物及石墨烯/Si, Ge等高容量柔性负极的合成及性能进行了研究^[38,62]. 其合成过程如图5所示, 首先将石墨烯或GO均匀分散在水或乙醇等溶剂中, 然后金属离子通过水热或沉淀等过程与石墨烯发生原位反应, 并经热处理等过程得到过渡金属氧化物/石墨烯复合材料.

在石墨烯复合柔性锂电池正极方面, Ding等人^[63]采用溶剂蒸发法得到了自支撑 LiFePO_4 /石墨烯柔性电极. 采用共沉淀法得到了石墨烯与 LiFePO_4 的复合材料, 并将复合材料与 N -甲基吡咯烷酮(NMP)和聚偏乙烯(PVDF)的溶液混合, 挥发掉溶剂后即得到柔性复合电极. 互穿结构的石墨烯不仅提供了良好的导电网络, 也提供了柔性的支撑基体, 在 120° 的弯折条件下进行测试, 循环50次后, 容量仍基本保持不变. Cheng研究组^[64]利用具有三维连通网络结构的石墨烯泡沫作为高导电的柔性集流体, 设计并制备出可快速充放电的柔性锂离子电池. 三维石墨烯网络的高导电性和多孔结构为锂离子和电子提供了快速扩散通道, 可实现电极材料的快速充放电性能. 为了在不使用黏结剂和导电剂的情况下实现活性物质

和石墨烯集流体的良好接触, 促进电子传输和提高弯折时电极材料的稳定性, 采用原位水热合成方法, 在石墨烯三维连通网络结构上直接生长活性物质, 如磷酸铁锂和钛酸锂, 然后将磷酸铁锂/石墨烯和钛酸锂/石墨烯复合材料分别作为正负极, 采用柔性硅胶为封装体, 组装了具有良好柔性的锂离子全电池(图6(a), (b)). 该柔性锂离子电池在弯曲时, 其充放电特性保持不变(图6(c)), 并可在6 min内完成充电(达到初始容量的90%), 在100次循环之后容量保持率在96%.

3 石墨烯柔性电极的性能表征

柔性锂离子电池需要同时具有优异的力学特性和电化学性能. 柔性电极的力学性能测试主要包括极片的拉伸性能、抗剪切、扭转性能等. 电化学测试主要包括半电池的电化学性能和动态条件下的全电池电化学性能测试等. 目前大部分柔性电极都是组装成纽扣式半电池进行电化学性能的研究, 同时在静态条件下对其拉伸、剪切、弯折强度进行测试. Ruoff研究组^[13]详细研究了GO薄膜的制作及拉伸、弯曲等力学行为. 如图7(a)所示, GO纸由均匀分散的GO胶体, 在定向流动作用下通过真空沉积自组装而成. 结果表明, GO片层以“疏-密-疏”三明治结构堆垛形成相互平行的一种互穿结构(图7(b)), 片层间大的接触面积和褶皱结构使得GO具有更好的抗拉强度和抗弯折特性. 图7(c)所示的拉伸实验结果表明, GO

图5 湿化学法原位合成石墨烯/金属氧化物复合材料的示意图^[38]

Figure 5 A general wet-chemistry strategy to fabricate graphene/metal oxide composites^[38]

图6 基于三维石墨烯泡沫的柔性锂离子电池^[64]. (a) 结构示意图; (b) 实物照片; (c) 在弯曲状态下为发光二极管供电

Figure 6 Flexible full lithium ion batteries based on graphene foam^[64]. (a) Schematic of a flexible battery made from graphene foam; (b) photograph of a bent battery, showing its good flexibility; (c) lighting a red LED device under bending

图7 (网络版彩色)氧化石墨烯纸的形貌及其拉伸性能^[13]. (a) 5 μm 厚的 GO 纸; (b) 10 μm 厚 GO 纸的高倍 SEM 截面图; (c) 11 μm 厚样品的循环应力-应变曲线; (d) 11 μm 厚氧化石墨烯纸弯折的 SEM 图

Figure 7 (Color online) Morphology and tensile properties of graphene oxide paper^[13]. (a) 5- μm -thick graphene oxide paper; (b) high-resolution SEM side-view image of 10- μm -thick graphene oxide paper; (c) stress-strain curve for a cyclically loaded 11- μm -thick sample; (d) SEM image of 11- μm -thick buckled graphene oxide paper

纸的弹性模量约32 GPa, 远超过CNT薄膜或柔性石墨薄膜; 断裂功为350 kJ/m^3 , 是柔性石墨箔的10倍, 接近纸的断裂功; 断口分析表明, GO片层间结合力强且各向一致性好. 虽然具有较高的弹性模量和断裂功, 但GO薄膜所能承受的最大拉应变仅为0.6%; 循环加载实验同时表明, 即使少量的拉伸载荷, 也会导致GO薄膜产生不可恢复的永久变形. Ruoff研究组^[13]对不同厚度GO薄膜的弯折实验结果表明, GO薄膜所能承受的最大弯曲应变约 $1.1\% \pm 0.1\%$, 其对应的弯折半径约500 μm (图7(d)). 上述结果表明, GO薄膜作为电极的弯折性能满足弯折电池的一般使用要求.

Kim等人^[65]用气相化学沉积法制备了高品质石墨烯薄膜, 将石墨烯转移到PET基底上并包覆一层聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行力学性能测试, 弯曲结果表明即使表面拉伸应变为18.7%, 卸载后的薄膜仍能恢复良好的导电性能; 拉伸实验表明拉伸6%时良好的导电性能仍可以恢复, 超出此范围将导致机械失效. 若将石墨烯转移到预变形尤其是预拉伸的基底

上引入褶皱, 当拉伸应变为25%时, 电阻增长仅1倍, 表明其作为柔性和可拉伸电子器件的潜能.

Cheng研究组^[41]对石墨烯薄膜及石墨烯/纤维素复合纸进行了拉伸测试和反复弯折的实验. 图8(a)所示的拉伸实验结果表明, 石墨烯薄膜在应变达到0.76%时发生脆断, 而石墨烯/纤维素复合结构可承受3%的最大应变, 是自组装GO膜最大值(0.95%)^[13]的3倍. 当应变低于1.5%时, 石墨烯/纤维素复合纸发生弹性应变, 此时由于石墨烯与纤维素纤维间有很强的结合力, 电阻值变化小于2%, 表明石墨烯导电网络基本不受影响. 当应变继续增加, 石墨烯/纤维素复合纸发生塑性变形, 石墨烯/纤维素断口发现大量纤维被拔出, 因而导电网络遭到破坏, 电阻快速增加. 弯折实验也是柔性锂离子电池常见的力学性能表征方法之一, 如图8(b)所示, Cheng研究组^[41]的结果表明, 石墨烯膜弯折约200次后, 会逐渐出现断裂, 而石墨烯/纤维素复合纸在弯折1000次之后, 电阻和表面形貌也没有发生明显变化.

图8 石墨烯膜与石墨烯/纤维素复合纸的力学与电学性能^[41]. (a) 石墨烯膜与石墨烯/纤维素复合纸的应力-应变曲线, 其中 G-paper 为石墨烯纸, GCP 为石墨烯/纤维素纸; (b) 石墨烯/纤维素复合纸的电阻-应变曲线(插图为反复弯折过程中石墨烯/纤维素复合纸电阻的变化曲线)

Figure 8 Mechanical and electronic properties of graphene paper and graphene cellulose paper^[41]. (a) Stress-strain curves of the graphene paper (G-paper) and graphene cellulose paper (GCP); (b) *in situ* stress-resistivity curve of the graphene cellulose paper. Inset: resistivity changes under repeated bend cycles of the flexible graphene cellulose paper

Cheng研究组^[66]用泡沫Ni模板定向化学气相沉积制备了三维石墨烯泡沫, 互连的网络状结构使其具有高的比表面积、高电导率和柔性. 因石墨烯泡沫内存在褶皱和波纹, 其与PDMS聚合物链复合, 形成机械互锁结构, 加载0.5%(质量百分数)石墨烯泡沫时复合物的强度提升了30%, 且电导上升至10 S/cm. 随后的弯曲实验显示, 当曲率半径为2.5 mm时, 卸载后电导不变, 10000次循环加载后电阻仅增长2.7%; 曲率为0.8 mm时循环5次后电阻增长维持在7%. 进一步的拉伸实验表明, 应变为50%时电阻增长近30%, 应力释放后电阻值增长维持在14%左右, 复合物的拉伸断裂应变为95%, 远高于气相化学沉积法制作的石墨烯薄膜的拉伸极限6%, 表明三维宏观石墨烯泡沫作为柔性和可折叠电极的良好潜力.

关于石墨烯柔性电极材料剪切强度的实验研究相对较少. 剪切强度实验一般用于表征石墨烯薄膜作为柔性集流体的性能, 可以获得石墨烯柔性集流体与活性物质之间的界面结合强度^[67].

虽然对石墨烯柔性电池电极的力学性能表征开展了这些研究工作, 但半电池测试仅能获得柔性电极材料的静态电化学性能, 难以获得变形状态下的实际电化学性能. 常规的静态强度性能测试也仅仅是简单的力学性能表征, 没有考虑实际的电池体系, 因而远远偏离其实际应用状态.

4 发展趋势预测

综上所述, 柔性仍处于实验室研究阶段, 目前主要集中在可弯折的柔性锂离子电池领域. 得益于良好的二维结构和力学特性, 石墨烯有望作为柔性电极的核心材料得到广泛应用. 尽管如此, 柔性电池仍然处于发展的初期, 距离实际使用仍有相当长的距离. 就已报道的石墨烯柔性电池本身而言, 现有的制备方法存在以下主要问题: (1) 锂离子电池活性物质, 如钴酸锂、石墨等, 均为粉体材料. 反复形变非常容易导致活性物质与碳纳米管、石墨烯分离, 因而造成器件性能急剧劣化^[60]; (2) 常用的碳基柔性电极基体, 如碳纳米管薄膜、石墨烯薄膜等, 本身形变能力较弱, 而且一旦超过弹性形变区, 就会出现非弹性形变, 产生不可逆的破坏过程. 因此这些材料作为柔性电池的电极, 需要严格控制形变区间; (3) 与传统锂离子电池相比, 现在报道的柔性锂离子电池的大电流充电性能相对较差, 不能满足快速充电的实际使

用需求^[68]; (4) 已报道的柔性电极的制备, 绝大部分采用真空抽滤操作, 与传统的涂敷技术相比, 真空抽滤过程会消耗大量电能, 且很难连续大量生产, 需要全新的电极制作工艺过程; (5) 已报道的柔性电池大部分停留在柔性电极的制备及性能表征方面, 而较少涉及器件的组装及性能优化等. 针对石墨烯柔性电极存在的主要问题, 未来的发展方向可能会集中在以下几个方面.

(i) 柔性电极的力学性能增强及高可变形性. 提高现有石墨烯复合柔性电极拉伸强度和抗弯折性能, 将是需要重点解决的问题之一, 解决方案可能将集中在: (1) 与碳纳米管复合, 碳纳米管中的碳原子之间以 sp^2 杂化方式键合, 使碳纳米管具有很高的杨式模量. 碳纳米管同时具有很高的电导率和热导率、优异的电化学性能、极佳的韧性以及化学可调的表面, 与石墨烯相复合, 容易加工形成柔性薄膜, 可以有效提高其力学性能, 并且其他性能变化很小^[69]. (2) 与聚合物或柔性基体复合, 以提高其拉伸强度和抗弯折性能. 在保证柔性电极强度的同时, 也需要获得高活性物质负载量. (3) 采用新型的电极结构设计, 如互穿岛状结构、纤维电极结构或波浪结构以实现一定程度的拉伸性能. 石墨烯与活性材料采用湿法纺织, 得到类似纤维电极的结构, 也能够显著提高柔性电极的可变形性. Peng研究组^[70]通过湿纺的方法得到了 MnO_2 /石墨烯纤维型柔性电极, 这种电极一方面具有良好的电子导电能力, 另一方面特殊的纤维结构也显著提高了柔性电极的可变形特性. 另一种提高柔性电极的有效方法是在预拉伸的聚合物基体上沉积石墨烯或活性材料, 可得到一种类似“波浪状”结构的柔性电极. 这种结构的电极不仅可以弯折, 而且可以在拉伸或压缩应力下工作. Wallace研究组^[71]通过在预拉伸苯乙烯-*b*-异丁烯-*b*-苯乙烯(styrene-block-isobutylene-block-styrene)表面沉积聚吡咯材料, 波浪状结构极大缓解了拉伸过程产生的应力集中, 所得到的柔性电极最大拉伸应变可达到30%.

(ii) 具有自我修复能力的柔性电池. 如前所述, 受限于材料本身的性能, 已报道的柔性电极在反复变形过程中, 大部分都会出现活性物质与柔性电极基体相互脱离, 而破坏极片的完整性, 极大劣化了电池的性能. 自然生物体在进化过程中, 为了适应生存而形成了在遭受损伤时自我修复的本能, 自修复

机制能够显著提高生命体适应外界环境的能力和延长其存活寿命。一些有机高分子聚合物在受到非弹性变形后,虽然发生了分子链断裂,但仍可通过分子链中相关官能团再次发生交联反应而实现自修复的能力(self-healing polymers, SHPs)^[72-74]。自修复材料作为重要的仿生智能材料,在许多技术领域(微电子封装、髋关节置换术、飞机构件等)显示了巨大的潜在应用前景。利用自修复技术可及时自动感知并消除材料中的隐患,从而达到维持材料的性能、保障使用安全、延长使用寿命的目的^[75]。同样,将自修复机制应用于锂离子电池,特别是柔性锂离子电池,预期将具有重要价值。具有一定程度的自我修复能力后,柔性电极在变形过程中,即使发生活性物质与基体材料的分离,自修复聚合物仍然能够重新将活性物质与基体材料再次发生交联,从而实现一定程度上的自我修复,因此器件的使用性能将会大幅度提高。比如,硅基负极材料具有高的储锂容量,但硅负极在循环过程中会产生很大的体积膨胀,从而造成比容量急剧衰减。Cui研究组^[76]制备了水凝胶高分子与硅颗粒的三维网络结构,通过对高分子的选择和改性,使硅负极在循环过程中产生的断裂可以在一定程度上自我修复,相对于传统的聚偏氟乙烯、聚丙烯酸等黏结剂,其循环寿命得到明显提高。另外,与传统锂离子电池所使用的聚偏氟乙烯等绝缘性聚合物不同,柔性锂离子电池中选用的自修复聚合物,如氢键自修复聚合物^[76]本身即具有相对较高的离子和电子导电(0.1 S/cm)特性。因而,在石墨烯柔性电极中加入自修复聚合物,预期不仅能够极大提高柔性电极的使用寿命,同时也会提高柔性电极的离子和电子导电特性,使器件具有更好的快速充电能力。

(iii) 快速充电能力的提高。为了满足柔性电子器件待机时间长、充电时间短的特性,要求柔性储能器件具有高的能量密度和功率密度(即可快速充电性能)。目前已报道的柔性锂离子电池的电化学性能,特别在高功率性能(即快速充电)方面,仍远远达不到常规锂离子电池的水平,也远不能满足实际应用的需求。因此,在高功率性能方面的提高是目前柔性锂离子电池研究领域的难点,而与常规锂离子电池相同,较低的锂离子迁移率和导电性是限制高功率性能的重要原因。另外,目前报道的柔性电池大多采用石墨烯薄膜或CNT薄膜做为集流体,由于石墨烯片或CNT之间接触电阻和缺陷等(化学法制备的石墨烯

通常含有大量的官能团和缺陷),相对于常规金属集流体,导电性较差^[77,78],制备出的柔性电极倍率性能很难满足商业需求。最近研究表明,将活性材料与集流体进行一体化设计,得到三维电极结构,可为锂离子和电子提供三维输运路径,是有效提高电池功率密度的设计方法,已成为高功率锂离子电池的研究热点。Tarascon研究组^[79]首次报道了用铜纳米棒作为三维集流体,通过阳极氧化铝模板在铜箔上生长铜纳米线后,采用电镀方法在三维集流体的表面生长一层四氧化三铁,该材料作为电极具有优异的倍率特性,在8 C充放电时,可达到理论容量的80%。目前已报道的三维集流体电极包括泡沫镍^[80-82]、不锈钢网^[83]、多孔金电极^[84]等。2011年, Braun研究组^[85]采用孔尺寸为500 nm的三维泡沫镍为集流体,直接生长锰酸锂作为锂离子电池电极,在185 C充放电条件下,容量可达到理论容量的76%,更重要的是1140 C充放电条件下,仍然具有比容量,几乎达到了超级电容器功率密度的水平。但这些电池都是以金属为集流体,不但不具有柔性还降低了电池的质量能量密度。因此需要寻找既具有高的锂离子迁移率和导电性,同时又具有良好柔性的合适材料。最近, Cheng研究组^[66]采用化学气相沉积方法制备了一种新型的三维石墨烯宏观体——石墨烯泡沫,该材料具有的三维联通网络结构为电荷提供了快速的传输通道。由于使用化学气相沉积的方法制备,石墨烯泡沫缺陷少,因而具有高导电性(~1000 S/m)。更重要的是,石墨烯泡沫具有超轻特性(0.1 mg/cm²)和柔性。以上这些特征使得这种石墨烯泡沫成为一种理想的三维柔性集流体。

(iv) 柔性电极制备新工艺的开发。常规的锂离子电池电极采用涂敷工艺,因为柔性电池的基体一般采用石墨烯薄膜等,难以与传统的涂敷工艺匹配,因此有必要研究新型的柔性电极制备工艺,目前发展中的新型柔性电极制备技术主要包括喷涂或打印工艺。喷涂或打印技术作为平面印刷的主要方式之一,能够直接将材料均匀地沉积在基底上,并且通过计算机辅助设计,可以方便地实现图案化的制作。Ajayan研究组^[86]在金属、玻璃、陶瓷等表面连续喷涂了钴酸锂、钛酸锂和CNT等材料,制备了具有不同形状的异形柔性锂离子电池。这些柔性电池显示出了稳定的循环特性以及高的比容量。

郭玉国研究组^[87]用喷墨打印的方法制作了

LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜电极,同时研究了表面活性剂对作为打印墨水的电极材料影响. 喷墨打印技术在层层组装方面有很大的优势,可以将不同的材料依次沉积,实现层层组装的工艺,也可根据需要进行材料的连续沉积,实现对层厚度的控制,喷墨打印得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极片如图9(c)所示. 除了传统的喷墨打印和喷涂工艺之外,3D打印技术已经开始在锂离子电池领域得以应用. Dillon研究组^[88]首先将 LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 正负极材料分别做成“墨水”,利用3D打印技术制备出梳状的正极和负极并将它们交错排列成一层,再层层堆积获得只有 1 mm^2 大小的微锂离子电池,其性能已接近传统锂离子电池的水平,图9(d)为3D打印得到的微电池的微观示意图. 喷涂、打印及3D打印技术应用于柔性锂离子电池,具有如下优势: (1) 既可以应用于大型器件的制造也可以用于微型器件的制造,具有极大灵活性; (2) 易于图案化,能够得到具有特定功能的器件,并且能够实现器件一体化制造过程; (3) 属于非接触式的制造工艺,

基底选择较为灵活,平面、曲面、柔性、刚性的基底都可以根据需要选取; (4) 能够与现有电子产品组装与制备技术结合实现集成制造. 这些都为柔性锂离子电池的制备以及图形化和功能化开辟了新的方向和方法.

(V) 柔性锂离子电池器件组装及设计. 在石墨烯电极制备的基础上,柔性锂离子电池器件优化设计也将是需要重点解决的问题之一^[5]. 目前存在的问题主要包括: (1) 电解质的优化改进. 与传统的液体电解质相比,凝胶固体电解质(gel-polymer electrolytes, GPE)具有不易泄露、热稳定性好等优点,因此更适合在反复变形条件下工作的柔性锂离子电池. GPE一般通过与柔性极片形成层叠的三明治结构以实现柔性锂离子电池的构造. 上述方式虽然易于实现,但GPE也存在着离子电导较低、与电极界面结合较差等缺点. 目前已有一些工作通过设计电极结构,以改善电解质与界面的结合状态. Vlad等人^[89]将GPE填充在垂直生长的Si纳米线阵列中,以改善电解质

图9 电极片的新型制备工艺. (a) 喷涂工艺制备极片组装成的锂离子电池^[86]; (b) 喷涂得到的锂离子电池极片的断面SEM照片^[86], 其中LTO表示 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LCO表示 LiCoO_2 , CC表示集流体; (c) Cu箔上喷墨打印得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极片^[87]; (d) 3D打印得到的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 微电池^[88]

Figure 9 New process for the fabrication of electrodes. (a) Spray painted Li-ion cell^[86]; (b) side-view image of spray painted Li-ion cell, LTO: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LCO: LiCoO_2 , CC: current collector^[86]; (c) printed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes^[87]; (d) $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ micro-battery obtained by 3D printing^[88]

与Si纳米线负极的接触。(2) 柔性封装材料的发展。传统的锂离子电池封装材料,如铝和不锈钢,难以实现很大程度的变形。铝箔与尼龙叠层的软包装也仅仅能实现小幅度的弯曲变形,难以拉伸和反复弯曲,因此有必要采用PDMS等材料^[21,64]提高柔性电池的可变形特性。(3) 极耳与石墨烯柔性极片的连接。极耳是锂离子电池极片与外电路连接的重要组成部分,传统锂离子电池中一般采用金属铝和镍作为极耳。由于柔性锂离子电池一般采用碳基极片,因此如何保证金属极耳与碳柔性电极的稳定可靠连接,对于柔性电池的发展具有重要意义,但目前尚缺乏此类工作的相关报道。

5 结论

随着柔性电子产品的发展,柔性锂离子电池作为其关键部件之一也备受瞩目。尽管近年来,柔性锂离子电池用电极材料制备技术已经取得了巨大进展,但柔性锂离子电池的性能仍远远达不到传统锂离子

电池的水平,远不能满足实际应用的需求。得益于良好的二维结构和力学特性,石墨烯有望作为柔性电极的核心材料得到广泛应用。石墨烯在柔性锂离子电池中的应用主要包括2个方面:一种是高分子、纸、纺织布提供柔性骨架,石墨烯作为导电增强相以提高柔性极片的电子导电特性;另一种则是石墨烯薄膜直接作为柔性基体或柔性电极使用。石墨烯薄膜直接作为柔性基体能够降低电极的质量,提高电池的整体能量密度,因此将具有更广阔的发展前景。

未来柔性锂离子电池的发展将会集中在以下4个方面:(1) 在石墨烯柔性电极力学性能增强的基础上,进一步发展高可变形锂离子电池,以使其适应各种复杂受力应用;(2) 具有自修复能力的柔性锂离子电池;(3) 柔性电池的快速充电性能;(4) 适于柔性电极制备的新工艺。石墨烯柔性锂离子电池经过适当的电化学性能和力学性能改进,有望在移动电子领域得到广泛应用。

参考文献

- Jeong G, Kim Y U, Kim H, et al. Prospective materials and applications for Li secondary batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1986–2002
- Nishide H, Oyaizu K. Materials science —Toward flexible batteries. *Science*, 2008, 319: 737–738
- Zhou G M, Li F, Cheng H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1307–1338
- Liu X Y, Peng H J, Huang J Q, et al. Carbon nanotubes for flexible energy storage devices—A review (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2013, 2: 433–450 [刘芯言, 彭翊杰, 黄佳琦, 等. 碳纳米管在柔性储能器件中的应用进展. *储能科学与技术*, 2013, 2: 433–450]
- Gwon H, Hong J, Kim H, et al. Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 538–551
- Sun Y Q, Wu Q O, Shi G Q. Graphene based new energy materials. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113–1132
- Xie K Y, Wei B Q. Materials and structures for stretchable energy storage and conversion devices. *Adv Mater*, 2014, 26: 3592–3617
- Wang H F, Jang Y I, Huang B Y, et al. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO₂ cathodes for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 473–480
- Jackson J L. The tensile fracture strain of graphite determined during neutron irradiation. *Carbon*, 1966, 3: 397–400
- Angulakshmi N, Thomas S, Nahm K S, et al. Electrochemical and mechanical properties of nanochitin-incorporated PVDF-HFP-based polymer electrolytes for lithium batteries. *Ionics*, 2011, 17: 407–414
- Zhang X F, Sreekumar T V, Liu T, et al. Properties and structure of nitric acid oxidized single wall carbon nanotube films. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16435–16440
- Berhan L, Yi Y B, Sastry A M, et al. Mechanical properties of nanotube sheets: Alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials. *J Appl Phys*, 2004, 95: 4335–4345
- Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, 448: 457–460
- Sun Y G, Rogers J A. Structural forms of single crystal semiconductor nanoribbons for high-performance stretchable electronics. *J Mater Chem*, 2007, 17: 832–840
- Liu B, Zhang J, Wang X, et al. Hierarchical three-dimensional ZnCo₂O₄ nanowire arrays/carbon cloth anodes for a novel class of high-performance flexible lithium-ion batteries. *Nano Lett*, 2012, 12: 3005–3011

- 16 Lin H, Weng W, Ren J, et al. Twisted aligned carbon nanotube/silicon composite fiber anode for flexible wire-shaped lithium-ion battery. *Adv Mater*, 2014, 26: 1217–1222
- 17 Liu S, Wang Z, Yu C, et al. A flexible $\text{TiO}_2(\text{B})$ -based battery electrode with superior power rate and ultralong cycle life. *Adv Mater*, 2013, 25: 3462–3467
- 18 Khang D Y, Jiang H Q, Huang Y, et al. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates. *Science*, 2006, 311: 208–212
- 19 Bowden N, Brittain S, Evans A G, et al. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature*, 1998, 393: 146–149
- 20 Jones J, Lacour S P, Wagner S, et al. Stretchable wavy metal interconnects. *J Vac Sci Technol A*, 2004, 22: 1723–1725
- 21 Xu S, Zhang Y, Cho J, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems. *Nat Commun*, 2013, 4: 1543
- 22 Lacour S P, Jones J, Wagner S, et al. Stretchable interconnects for elastic electronic surfaces. *Proc IEEE*, 2005, 93: 1459–1467
- 23 Lima M D, Fang S, Lepro X, et al. Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns. *Science*, 2011, 331: 51–55
- 24 Hu L, Pasta M, La Mantia F, et al. Stretchable, porous, and conductive energy textiles. *Nano Lett*, 2010, 10: 708–714
- 25 Liu Y, Gorgutsa S, Santato C, et al. Flexible, solid electrolyte-based lithium battery composed of LiFePO_4 cathode and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for applications in smart textiles. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A349–A356
- 26 Gaikwad A M, Zamarayeva A M, Rousseau J, et al. Highly stretchable alkaline batteries based on an embedded conductive fabric. *Adv Mater*, 2012, 24: 5071–5076
- 27 Hu L B, Choi J W, Yang Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 21490–21494
- 28 Liu W W, Yan X B, Lang J W, et al. Flexible and conductive nanocomposite electrode based on graphene sheets and cotton cloth for supercapacitor. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17245–17253
- 29 Chen P C, Chen H T, Qiu J, et al. Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/ RuO_2 nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates. *Nano Res*, 2010, 3: 594–603
- 30 Koo M, Park K I, Lee S H, et al. Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems. *Nano Lett*, 2012, 12: 4810–4816
- 31 Yu W J, Hou P X, Zhang L L, et al. Preparation and electrochemical property of Fe_2O_3 nanoparticles-filled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2010, 46: 8576–8578
- 32 Cao Z Y, Wei B Q. A perspective: Carbon nanotube macro-films for energy storage. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3183–3201
- 33 Zhou C, Liu J P. Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors. *Nanotechnology*, 2014, 25: 035402
- 34 Huang X D, Sun B, Chen S Q, et al. Self-assembling synthesis of free-standing nanoporous graphene-transition-metal oxide flexible electrodes for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors. *Chem Asian J*, 2014, 9: 206–211
- 35 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 36 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 37 Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 2010, 6: 711–723
- 38 Wu Z S, Zhou G M, Yin L C, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012, 1: 107–131
- 39 Wang L, He X M, Li J J, et al. Graphene-coated plastic film as current collector for lithium/sulfur batteries. *J Power Sources*, 2013, 239: 623–627
- 40 Hu L B, Cui Y. Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6423–6435
- 41 Weng Z, Su Y, Wang D W, et al. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 917–922
- 42 Park S, Jayaraman S. Smart textiles: Wearable electronic systems. *MRS Bull*, 2003, 28: 585–591
- 43 Ha S H, Jeong Y S, Lee Y J. Free standing reduced graphene oxide film cathodes for lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 12295–12303
- 44 Park H H, Choi Y, Kim B, et al. Free-standing nitrogen-doped reduced graphene oxide anode for lithium-ion batteries. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13: 7950–7954
- 45 Wang C, Li D, Too C O, et al. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chem Mater*, 2009, 21: 2604–2606
- 46 Abouimrane A, Compton O C, Amine K, et al. Non-annealed graphene paper as a binder-free anode for lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 12800–12804

- 47 Zhao X, Hayner C M, Kung M C, et al. Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage applications. *ACS Nano*, 2011, 5: 8739–8749
- 48 Mukherjee R, Thomas A V, Krishnamurthy A, et al. Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2012, 6: 7867–7878
- 49 Ning G Q, Xu C G, Cao Y M, et al. Chemical vapor deposition derived flexible graphene paper and its application as high performance anodes for lithium rechargeable batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 408–414
- 50 Wei D, Haque S, Andrew P, et al. Ultrathin rechargeable all-solid-state batteries based on monolayer graphene. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3177–3181
- 51 Liu F, Song S, Xue D, et al. Folded structured graphene paper for high performance electrode materials. *Adv Mater*, 2012, 24: 1089–1094
- 52 Yin S, Zhang Y, Kong J, et al. Assembly of graphene sheets into hierarchical structures for high-performance energy storage. *ACS Nano*, 2011, 5: 3831–3838
- 53 Wang G, Shen X, Yao J, et al. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 2009, 47: 2049–2053
- 54 Pan D Y, Wang S, Zhao B, et al. Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chem Mater*, 2009, 21: 3136–3142
- 55 Chang H X, Wu H K. Graphene-based nanocomposites: Preparation, functionalization, and energy and environmental applications. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3483–3507
- 56 Mahmood N, Zhang C Z, Yin H, et al. Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 15–32
- 57 Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66–79
- 58 Liang J F, Zhao Y, Guo L, et al. Flexible free-standing graphene/SnO₂ nanocomposites paper for Li-ion battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 5742–5748
- 59 Lee J W, Lim S Y, Jeong H M, et al. Extremely stable cycling of ultra-thin V₂O₅ nanowire-graphene electrodes for lithium rechargeable battery cathodes. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9889–9894
- 60 Luo S, Wang K, Wang J P, et al. Binder-free LiCoO₂/carbon nanotube cathodes for high-performance lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2012, 24: 2294–2298
- 61 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407: 496–499
- 62 Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog Mater Sci*, 2011, 56: 1178–1271
- 63 Ding Y H, Ren H M, Huang Y Y, et al. Three-dimensional graphene/LiFePO₄ nanostructures as cathode materials for flexible lithium-ion batteries. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 3713–3716
- 64 Li N, Chen Z, Ren W, et al. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 17360–17365
- 65 Kim S K, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706–710
- 66 Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 67 Wang K, Luo S, Wu Y, et al. Super-aligned carbon nanotube films as current collectors for lightweight and flexible lithium ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 846–853
- 68 Lee S Y, Choi K H, Choi W S, et al. Progress in flexible energy storage and conversion systems, with a focus on cable-type lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2414–2423
- 69 He Y M, Chen W J, Gao C T, et al. An overview of carbon materials for flexible electrochemical capacitors. *Nanoscale*, 2013, 5: 8799–8820
- 70 Chen Q, Meng Y N, Hu C G, et al. MnO₂-modified hierarchical graphene fiber electrochemical supercapacitor. *J Power Sources*, 2014, 247: 32–39
- 71 Wang C, Zheng W, Yue Z, et al. Buckled, stretchable polypyrrole electrodes for battery applications. *Adv Mater*, 2011, 23: 3580
- 72 Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 2011, 477: 443–447
- 73 Syrett J A, Becer C R, Haddleton D M. Self-healing and self-mendable polymers. *Polym Chem*, 2010, 1: 978–987
- 74 Bergman S D, Wudl F. Mendable polymers. *J Mater Chem*, 2008, 18: 41–62
- 75 Ghosh B, Urban M W. Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane networks. *Science*, 2009, 323: 1458–1460
- 76 Wang C, Wu H, Chen Z, et al. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat Chem*, 2013, 5: 1042–1048

- 77 Jia X, Yan C, Chen Z, et al. Direct growth of flexible $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ lithium-ion cathodes. *Chem Commun*, 2011, 47: 9669–9671
- 78 Gwon H, Kim H S, Lee K U, et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1277–1283
- 79 Taberna L, Mitra S, Poizat P, et al. High rate capabilities Fe_3O_4 -based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nat Mater*, 2006, 5: 567–573
- 80 Whitehead A H, Schreiber M. Current collectors for positive electrodes of lithium-based batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2105–A2113
- 81 Yao M, Okuno K, Iwaki T, et al. Long cycle-life $\text{LiFePO}_4/\text{Cu-Sn}$ lithium ion battery using foam-type three-dimensional current collector. *J Power Sources*, 2010, 195: 2077–2081
- 82 Yao M, Okuno K, Iwaki T, et al. LiFePO_4 -based electrode using micro-porous current collector for high power lithium ion battery. *J Power Sources*, 2007, 173: 545–549
- 83 Kim J H, Myung S T, Sun Y K. Molten salt synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 219–227
- 84 Lang X, Hirata A, Fujita T, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 232–236
- 85 Huigang Z, Xindi Y, Braun P V. Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and discharge bulk battery electrodes. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 277–281
- 86 Singh N, Galande C, Miranda A, et al. Paintable battery. *Sci Rep*, 2012, 2: 481–485
- 87 Wang Y Q, Guo Y G, Wan L J. Injet-printed thin films of nanostructured electrode materials for lithium-ion batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 3227–3232 [王永庆, 郭玉国, 万立骏. 锂离子电池纳米电极薄膜的喷墨打印研究. *科学通报*, 2013, 58: 3227–3232]
- 88 Sun K, Wei T S, Ahn B Y, et al. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures. *Adv Mater*, 2013, 25: 4539–4543
- 89 Vlad A, Reddy A M, Ajayan A, et al. Roll up nanowire battery from silicon chips. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15168–15173

Graphene for flexible lithium-ion batteries: Applications and prospects

WEN Lei¹, CHEN Jing¹, LUO HongZe² & LI Feng¹

¹Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

²Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria 0001, South Africa

With the advent of flexible electronics, flexible lithium-ion batteries (LIBs) have attracted great attention as a promising power source in the emerging field of flexible and wearable electronic devices. Flexible LIBs are generally LIBs that can operate within the normal elastic range. When the external force is unloaded, it can completely restore its original state without any remaining plastic deformation. According to the different types of deformation, most of the as-reported flexible LIBs are referred to as bendable LIBs. This review summarizes the recent developments in the application of graphene in bendable LIBs. Graphene has superior electronic conductivity. Thus, graphene can act as a type of conductive phase to form composite films containing polymers, paper and cloth. In this structure, graphene has a conductive network and the substrates provide a flexible support. Because of its unique two dimensional structure and rich functional groups, graphene can form composites with other active materials. Graphene-based materials can work as flexible electrodes and can effectively improve the overall energy density of LIBs, making them highly anticipated in the near future. This review also introduces methods to characterize the mechanical and electrochemical properties of flexible LIBs. In this review, the trends of flexible LIBs are also included. Future flexible LIBs will be stretchable, enabling them to work under different conditions. Newly developed flexible LIBs should also have self-healing abilities and should be able to be charged at high rates. Although there are still many problems to overcome, the ubiquitous applications of flexible LIBs with superior electrochemical and mechanical properties in flexible electronic devices are highly anticipated in the near future.

graphene, flexible batteries, lithium ion batteries, elastic deformation, nano carbon materials, polymer

doi: 10.1360/N972014-01053