石墨烯基电极材料结构设计及其在二次电池中的应用

薛迎辉, 胡雪波, 张琴, 张涛, 艾新平, 付磊*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

* E-mail: leifu@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-04-08; 接受日期: 2015-06-17; 网络出版日期: 2015-11-16

国家自然科学基金(批准号: 51322209, 21473124)、教育部博士点专项基金(批准号: 20120141110030)和中德科学中心基金(批准号: GZ871)资助项目

摘要 电极是实现高效电化学储能的基础, 而常规的电极大多采用半导体甚至绝缘体为活性材料, 不仅存在导电性差、电化学利用率低、倍率性能差等问题, 而且部分电极材料在反应过程中还存在体积膨胀严重、中间产物流失等缺点, 导致电极循环稳定性差. 解决这些问题的有效途径之一是从电极材料的微纳结构入手, 设计兼具高电化学活性及高结构稳定性的材料. 石墨烯具有优异的导电性、超高的比表面积、柔性的二维结构及良好的机械性能, 可用于构建高性能复合电极. 石墨烯基电极材料结构主要包括核壳结构、三维网络结构、多级孔结构、三明治结构等, 这些结构均对电化学储能器件的性能有不同程度的提升. 本文以结构设计为主线总结了石墨烯在二次电池(如锂离子电池、锂硫电池和锂空气电池)电极材料结构设计中的应用, 分析了不同结构类型在改善电化学性能方面的优势, 为提高电化学储能体系的性能带来启示.

关键词

石墨烯
电极材料
结构设计
二次电池

1 引言

现代社会已经越来越依赖于安全、清洁、高效的电化学能源储存和转换设备, 二次电池(如锂离子电池、锂硫电池和锂空气电池)能够在不同方面不同程度地满足社会的能源需求, 是未来能源储存与能源转化领域的生力军^[1-3]. 但是, 为了满足日益增长的能源需求, 提高二次电池的能量密度、倍率性能和循环寿命已迫在眉睫. 电极是实现高效电化学储能的基础, 电池性能的提高在很大程度上依赖于电极材料结构的优化. 针对目前电极材料存在的主要问题,

如导电性差、充放电过程中颗粒团聚、体积膨胀、粉化以及活性物质流失等, 将电极材料与导电材料复合, 设计合理的微纳结构是提高二次电池性能的有效手段^[4-6].

石墨烯是由单层 sp^2 碳原子紧密堆积形成的二维蜂巢状原子晶体, 是构成各维度碳材料的基本结构单元, 拥有许多优异的性质^[7-9]. 石墨烯在室温下本征迁移率高达 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ^[10], 具有超高的比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)^[11], 极高的杨氏模量(1.06 TPa)和断裂应力(约 130 GPa)^[12]. 这些优异的性质使得石墨烯在二次电池的电极材料结构设计中具有广泛的应用前

引用格式: 薛迎辉, 胡雪波, 张琴, 等. 石墨烯基电极材料结构设计及其在二次电池中的应用. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1227-1244
Xue Y H, Hu X B, Zhang Q, et al. Structure design of graphene based electrode materials and its application in secondary battery (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 1227-1244, doi: 10.1360/N092015-00110

景^[13]. 石墨烯是电子的良导体, 能够为电极材料构建导电网络; 其超高的比表面积能够分散电极材料, 防止纳米颗粒的团聚^[14,15]; 良好的机械性能可为电极材料提供保护层, 防止活性物质的流失, 也可对材料的体积变化提供缓冲层^[15-17]. 基于石墨烯构建的电极材料的结构有核壳结构、三维网络结构、多级孔结构、三明治结构等, 事实证明, 这些结构对锂离子电池、锂硫电池和锂空气电池的性能都有不同程度的提高. 本文首先综述了石墨烯的不同制备方法及其特点, 然后依次论述了石墨烯在锂离子电池、锂硫电池和锂空气电池电极材料结构设计中的应用, 总结了石墨烯基电极材料的结构设计思路.

2 石墨烯的制备方法

石墨烯的大规模制备是发展其应用的前提, 2004年, Novoselov 等人^[18]利用透明胶带对高定向裂解石墨表面进行机械剥离, 首次成功地获得了石墨烯, 随后人们又发展了溶剂辅助剥离法^[19]、化学气相沉积法^[20]、氧化还原法^[21]、外延生长法^[22]等制备方法. 不同的制备方法得到的石墨烯具有不同的特性, 在利用石墨烯构建电极材料时应综合考虑石墨烯和其他电极材料的性质. 用于电化学储能体系的石墨烯一般采用氧化还原法和化学气相沉积法进行制备, 下面将对这两种方法作简要介绍.

2.1 氧化还原法

氧化石墨烯(GO), 是石墨烯的氧化物, 一般是通过剥离氧化石墨片层所得, 现在许多关于 GO 的制备方法都是由 Hummers 法改进而得. Hummers 法通过对石墨进行含氧官能团(如羟基、羧基、羰基和环氧基)的修饰^[23], 使氧化石墨可以通过超声甚至机械搅拌得到单层的 GO. 还原石墨烯的常用方法主要有两类: 第一类是使用还原剂如水合肼、硼氢化钠和氢气在高温或高压条件下, 直接还原 GO; 第二类是将 GO 在惰性气体保护下加热, 含氧官能团在高温下分解为水蒸气和二氧化碳离开石墨烯表面, 从而得到还原的氧化石墨烯(rGO). 在与电极材料进行复合时, 通常是采用 GO, 并在后续的制备过程中对其进行原位还原, 或直接使用 GO 而不进行还原. GO 或 rGO 还可以通过水热或冷冻干燥等方法制备出不同形状的石墨烯宏观体, 为电极材料的复合提供了更多的

选择^[24]. 氧化还原法使石墨烯的大规模制备成为了可能, 通过氧化还原法制备的石墨烯表面会有缺陷, 导电性和机械性能会有所下降, 但是氧化还原法制备的石墨烯可进行各种功能化修饰, 易与电极材料有效复合.

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)技术在大面积生长高质量石墨烯方面拥有独特的优势, 已成为石墨烯生长领域的主流方法. 在生长过程中, 金属(如铜, 镍)催化碳源(气态碳源如甲烷、甲醇, 固态碳源如聚甲基丙烯酸甲酯)分解, 在金属表面形成大面积、高质量的石墨烯. 虽然 CVD 法可以长出大面积的石墨烯, 但是单层或少层的石墨烯薄膜无法直接用于制作电极材料, 往往需要将石墨烯薄膜组装成具有三维结构的宏观体. 中国科学院金属研究所成会明课题组^[25]将镍泡沫作为模版, 采用 CVD 法得到了具有网络结构的石墨烯泡沫(GF). GF 是一种自支撑的三维石墨烯网络, 几乎没有缺陷, 与其他电极材料有效复合后可显著地提高电极的导电性和机械性能.

3 石墨烯在锂离子电池中的应用

锂离子电池是一种依靠锂离子在正极和负极之间嵌入和脱出来实现能量储存和释放的可充电电池体系. 充电时, Li^+ 从正极脱嵌, 经过电解质嵌入负极, 负极处于富锂状态, 正极处于贫锂状态, 同时电子的补偿电荷从外电路供给到负极, 保证负极的电荷平衡; 放电时, 则与之相反^[26]. 锂离子电池的电极材料根据电极反应的不同分为三种类型: 嵌入反应电极材料, 如磷酸亚铁锂(LiFePO_4)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、钴酸锂(LiCoO_2)等; 合金化反应电极材料, 如硅、锡等; 转换反应电极材料, 如卤化物和金属氧化物. 目前常见的商品化锂离子电池正极材料是 LiCoO_2 , 负极材料为层状石墨. 自从 1991 年被索尼公司商业化之后, 锂离子电池以其高安全性、高能量密度、无污染等优点受到了青睐, 已广泛应用于现代社会的各个方面. 随着电池技术的发展, 人们对锂离子电池也提出了更高的要求, 发展高比容量、高倍率性能、高循环稳定性的锂离子电池是亟需解决的问题^[27]. 石墨烯是电子和离子的良导体, 具有超高的比表面积、优异机械性能和化学稳定性, 可进行功能化, 以石墨

烯为基础构建电极材料的微纳结构能够提高锂离子电池的性能^[28]. 下面将从正极和负极两个方面, 分别介绍石墨烯基微纳结构在提高锂离子电池性能方面的进展, 揭示石墨烯用于构筑电极材料的意义.

3.1 石墨烯基正极材料

LiCoO_2 的理论比容量为 274 mA h/g, 而实际应用中的可逆容量只有理论比容量的约 60%, 限制了电池比能量的进一步提高. 目前研究较多的正极材料有 LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等, 但是这些材料普遍具有电子、离子传导率低的缺点, 导致电池可逆容量低、倍率性能及循环稳定性差^[29]. 石墨烯的优异性质使得以其为基础构建的微纳结构可以有效缓解这些问题, 本文将重点介绍石墨烯基正极材料的三维网络结构、核壳结构和层状结构.

3.1.1 三维网络结构

石墨烯基三维网络结构可实现正极材料高度有序的分散, 提高正极材料的负载量, 这样既可以提高电极的导电性和离子传导率, 也可以防止纳米粒子在充放电过程中团聚, 进而提高正极材料的电化学性能. Mun 等人^[30]和 Yang 等人^[31]分别通过溶胶凝胶法将 LiFePO_4 纳米颗粒分散在 rGO 构成的三维网络结构中, 这种结构使材料高度介孔化, 且缩短了电子

及离子的传输路径, 可显著地提高正极材料的性能. 在 0.1 C 的倍率下循环 100 周之后, 电池的容量高达 146 mA h/g; 在 10 C 的倍率下, 电池的容量仍可达到 125 mA h/g, 而相同条件下纯 LiFePO_4 的容量仅为 81.5 mA h/g; 在 10 C 倍率下经过 200 周的循环后, 复合物的容量保持率仍为 92.48%. Tang 等人^[32]用 CVD 法在镍泡沫上生长出了 GF, 将 GF 和 LiFePO_4 以一定比例分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 得到了三维网络结构的复合材料(图 1(a)和(b)), 使其倍率性能得以提升, 即使在 10 C 倍率下, 比容量依然可以达到 109 mA h/g(图 1(c)和(d)). 石墨烯的三维网络结构为电极材料提供了一个高导电性的柔性载体, 减少了材料的极化和团聚, 有利于提高电极材料的性能.

3.1.2 核壳结构

核壳结构的电极材料可以限制活性内核与电解液之间的副反应, 保持电极材料表面形貌的稳定性. 石墨烯是一种柔性材料, 具有良好的机械强度, 可以包覆在电极材料表面形成核壳结构, 在为电极材料提供导电通道的同时, 提高材料的结构稳定性. Jiang 等人^[33]首先通过溶胶凝胶法合成了富锂材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2(\text{LMNCO})$, 然后将石墨烯和 LMNCO 按一定质量比分散在乙醇中, 得到了石墨烯包覆 LMNCO(LMNCO-G)的核壳结构(图 2(a)和(b)).

图 1 (a)和(b) 三维网络结构复合材料的扫描电子显微镜(SEM)图; (c)和(d) 复合材料的倍率性能^[32]

图2 (网络版彩图) LMNCO(a)和 LMNCO-G(b)的 SEM 图(插图为 LMNCO-G 的结构示意图); LMNCO 和 LMNCO-G 的倍率性能(c)和循环性能(d)^[33]

石墨烯的包覆提高了 LMNCO 的电子传导速率, 缓解了材料的极化, 显著地提高了材料的循环稳定性和倍率性能. 在 0.5 C 的倍率下, 复合材料的容量可达 190 mA h/g, 循环 100 周之后, 其容量仍有 170 mA h/g 左右; 即使在 12 C 的倍率下, 复合材料也有 50 mA h/g 的容量(图 2(c)和(d)). Noh 等人^[34]将 LiMn_2O_4 (LMO)和石墨在惰性气氛下高能球磨, 实现了石墨烯对 LMO 纳米粒子的包覆(LMO@G), 从而改善了材料的导电性, 缓解了材料在放电过程中的结构变化, 显著提高了 LMO 的比容量. 与纯 LMO 相比, LMO@G 的放电平台电压更高, 使得平台贡献的容量更大. 在 0.5 C 倍率下, LMO@G 的比容量可达 220 mA h/g, 而纯 LMO 的比容量仅为 120 mA h/g. 以上研究表明, 以石墨烯为基础构建核壳结构是解决正极材料导电性差和充放电过程中结构稳定性差的有效手段之一.

3.1.3 层状结构

锂离子电池高倍率性能的实现受限于电极材料的电子、离子传导率低, 解决这个问题的有效方法之一就是缩短锂离子的扩散路径, 而二维薄层状结构

能够有效缩短锂离子的扩散路径. 石墨烯与其他二维或一维的电极材料复合形成的层状结构能够缩短电子及离子的扩散路径, 提高材料导电性和离子传导率, 改善材料的倍率性能. Yang 等人^[35]采用水热法实现了 VO_2 纳米带和石墨烯的复合, 形成了一种交联的层状复合材料(图 3(a)). 这种结构提供了许多电解质的传输通道, 能够促进锂离子的快速扩散; 由于 VO_2 纳米带超薄的特性, 锂离子的传输路径大大缩短; 石墨烯导电网络的形成使得整个电极的导电性得到了很大提高. 这种结构能够满足大电流下的传质传荷要求, 高倍率性能十分优异, 在 190 C 的倍率下循环 1000 周之后容量保持率仍然在 90%以上(图 3(b)). Wang 等人^[36]在石墨烯表面生长了一层 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 纳米棒, 这种层状结构使复合物的电导率得到了极大的提高(纯 LiMnPO_4 的 $10^{13}\sim 10^{14}$ 倍), 进而提高了材料的电化学性能. 在 0.5 C 倍率下, 电池容量可达 155 mA h/g(理论容量的 91%); 在 2 C 倍率下, 容量也可保持在 153 mA h/g; 在 100 C 的倍率下(相当于 36 s 完成理论容量的充电)容量仍然有 65 mA h/g. 层状结构更有利于发挥石墨烯高比表面积的优势, 也大幅提高了复合材料的电子、离子传导

图3 (网络版彩图) VO₂-石墨烯的SEM图和充放电示意图(a)以及VO₂-石墨烯在190°C的循环性能(b)
1', VO₂含量为78%; 2', VO₂含量为68%^[35]

率,因而能够使电池的高倍率性能大幅提高.

3.2 石墨烯基负极材料

石墨是目前锂离子电池最主要的商业化负极材料,但其理论容量及能量密度比较低,而且锂离子在石墨中的传输速率低于 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,这使得锂离子电池功率密度低^[16]. 由于石墨负极已远远不能满足目前对锂离子电池的需求,开发高性能的负极材料已迫在眉睫. 目前的研究热点主要集中在以下几类负极材料: 嵌入反应负极,主要包括 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 等; 转换反应负极,主要包括过渡金属氧化物、氟化物、硫化物等; 合金化反应负极,主要包括除 C, N 外的 IVA 族、VA 族单质以及 Sn 基, Sb 基, Si 基合金等. 虽然这些材料对电池性能(特别是电池容量)有所提升,但它们往往存在着导电性差以及充放电过程中体积变化大等问题,使得这些电极材料的容量利用率不高,循环稳定性及倍率性能差. 为了解决以上问题,常用的策略之一是将它们与导电材料复合,构造特定的结构. 石墨烯不仅能解决负极材料导电性较差的问题,而且也可作为电极材料的结构设计提供更多选择. 下面将主要介绍石墨烯基负极材料的三维网络结构、核壳结构、三明治结构、多级孔结构,表 1 列出了这些结构的应用实例.

3.2.1 三维网络结构

石墨烯导电性能优异,机械强度高,制备石墨烯三维结构可为电极材料提供导电网络,从而缩短离子及电子的传输路径,进而提高电池的倍率性能^[55]. 早在 2009 年即有相关课题组制备了剥离的石墨烯纳米片(TG)与 SnO_2 复合的三维结构,为三维结构石墨烯基电极材料的发展奠定了良好的基础^[56]. 此后,这一结构的此类材料得到不断发展,值得一提的是,中国科学院金属研究所成会明课题组^[37]通过水热法在 GF 上负载 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{GF}$),从而制备出了具有三维网络结构的柔性负极材料,该电极无需金属集流体、粘结剂,而且 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{GF}$ 在 100°C 的倍率下循环 500 周后,仍有 135 mA h/g 的容量(1 C 倍率下电池容量的 80%). 本课题组和新加坡南洋理工大学范红金课题组^[38,39]分别以超临界二氧化碳法(图 4(a))和原子层沉积-水热法两种方法在 GF 上沉积了 Fe_3O_4 , 两种方法制备的电极材料均展现出优异的循环稳定性(500 周容量无衰减)及倍率性能,图 4(b)展示了超临界二氧化碳法制备的三维网络结构负极材料的优异倍率性能. 此外,新加坡南洋理工大学张华课题组以 CVD 法在 GF 上包覆了 MoS_2 , 该复合材料的循环稳定性及倍率性能明显优越于纯 MoS_2 ^[40]. 总的来说,自 CVD 法成功制得 GF 后,其优异的机械

表 1 石墨烯在锂离子电池负极材料中用于构筑电极结构的实例^{a)}

结构	电极材料	石墨烯的制备方法	比容量(mA h/g)	循环稳定性	参考文献
三维网状结构	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /G	CVD	153.6	5250 mA/g 电流密度下循环 500 周后测得, 其比容量仍为首周的 96% 以上	[37]
	Fe ₃ O ₄ /G	CVD	870 ~300	924 mA/g 电流密度下循环 500 周后测得, 9240 mA/g 电流密度下循环 500 周后测得	[38]
	Fe ₃ O ₄ /G	CVD	1200	924 mA/g 电流密度下循环 500 周后测得	[39]
	MoS ₂ /G	CVD	665	500mA/g 电流密度下循环 50 周后测得	[40]
	3D Sn/G	氧化还原法	446 794	879 mA/g 电流密度下循环 4000 周后测得 293 mA/g 电流密度下循环 400 周后测得	[41]
	3D SnO ₂ /G	氧化还原法	796	100 mA/g 电流密度下循环 100 周后测得	[42]
核壳结构	Fe ₃ O ₄ @G/GF	氧化还原法	1059	93 mA/g 电流密度下循环 150 周后测得	[43]
	Si NWs@G	氧化还原法	1335	200 mA/g 电流密度下循环 80 周后测得	[44]
	Co ₃ O ₄ @G	氧化还原法	700 600	1000 mA/g 电流密度下循环 200 周后测得, 1000 mA/g 电流密度下循环 500 周后测得	[45]
	Ni@G	氧化还原法	800 ~490	100 mA/g 电流密度下循环 100 周后测得, 5000 mA/g 电流密度下循环 1700 周后测得	[46]
三明治结构	SiNW@G@rGO	氧化还原法 CVD	1600	2100 mA/g 电流密度下循环 100 周后测得, 其容量保持率为 80%	[47]
	WS ₂ /G	氧化还原法	318.6 ~1500	1000 mA/g 电流密度下循环 500 周后测得 2400 mA/g 电流密度下循环 100 周后测得, 其容量保持率为 80%,	[48]
	Si/G	氧化还原法	765	7200 mA/g 电流密度下循环 300 周后测得	[49]
	MoS ₂ /G	氧化还原法	890	100 mA/g 电流密度下循环 100 周后测得, 其容量保持率为 71%	[50]
多级孔结构	MoS ₂ @GF	CVD	1059.9	200 mA/g 电流密度下循环 60 周后测得, 其容量保持率为 85.8%	[51]
	Fe ₂ O ₃ /CNT-GF	CVD	~1000	200 mA/g 电流密度下循环 300 周后测得	[52]
	MnO ₂ /G	氧化还原法	836	100 mA/g 电流密度下循环 200 周后测得	[53]
	Si@G	氧化还原法	1345	280 mA/g 电流密度下循环 100 周后测得, 其容量保持率为 91%	[54]

a) G, 石墨烯; CNT, 碳纳米管

图 4 (网络版彩图)(a) 超临界方法制备的电极材料的结构示意图及充放电过程示意图; (b) 超临界及水热法制备的电极材料的倍率性能^[38]

性能及结构稳定性使之得到了广泛的应用, 而且它还能以多种复合方式与其他材料构造三维网络结构, 进而提升电极材料的性能。

3.2.2 核壳结构

为了解决材料循环稳定性差的问题, 常用的方

法是对电极材料进行包覆以提高导电性及缓解体积膨胀, 即构造核壳结构. 石墨烯是柔性的导电材料, 以其构造核壳结构可有效提高负极材料的循环稳定性^[57]. Wei 等人^[43]通过水热过程实现了石墨烯对 Fe₃O₄ 的包覆(Fe₃O₄@GS/GF)(图 5(a)和(b)), 这种核壳结构的复合材料在 93 mA/g 的电流密度下循环 150

周后容量仍为 1059 mA h/g(图 5(c)), 在 4800 mA/g 的电流密度下的容量可达 363 mA h/g(图 5(d)). Zhu 等人^[44]通过静电自组装实现了石墨烯对硅纳米线(SiNW)的包覆, 石墨烯不仅提升了材料的电子传导率, 而且显著缓解了硅在充放电过程中的体积膨胀, 使得该材料的首周库伦效率高达 80%, 而且在 200 mA/g 的电流密度下循环 80 周后其容量仍为 1335 mA h/g. Sun 等人^[45]制备了石墨烯纳米片包覆中空 Co_3O_4 的核壳结构, 这种结构的电极材料在 1.0 A/g 的电流密度下循环 500 周以后容量仍保持在 600 mA h/g. 总之, 以石墨烯为壳层制备核壳结构的电极材料不仅可以提升电极的导电性, 而且还可缓解内部材料充放电过程中的体积膨胀, 进而提升电极材料的循环稳定性.

3.2.3 三明治结构

石墨烯具有超高的比表面积, 将其与其他材料制备为三明治结构后可显著增加电解液与电极的接触界面, 进而增加了电化学反应的活性位点, 提高负极材料的容量利用率. 此外, 这种柔性结构还可有效缓解充放电过程中的体积膨胀, 提升电极的循环稳定性. Wang 等人^[58]通过表面活性剂辅助的方法制备

出了氮掺杂石墨烯与 SnO_2 的三明治结构, 氮掺杂石墨烯不仅使得电极的导电性提升, 而且其超高的比表面积和表面缺陷有利于提高 SnO_2 的负载量, 石墨烯的弹性空间还能有效缓解充放电过程中的体积变化. 中国科学院国家纳米科学中心智林杰课题组^[47]将 RGO, SiNW, CVD 法制备的多层石墨烯复合, 制备出了三明治结构的纳米电缆(SiNW@G@RGO)(图 6): 多层石墨烯与 SiNW 的纳米电缆结构可防止 Si 与电解液的直接接触, 从而保证其结构稳定性; RGO 的三明治外层可有效缓解体积膨胀. 这一电极在 2.1 A/g 的电流密度下容量达 1600 mA h/g, 循环 100 周后的容量保持率为 80%, 而且其倍率性能优异(8.4 A/g 的电流密度下容量为 500 mA h/g). Chen 等人^[48]利用水热法将 WS_2 纳米管(NT)与 RGO 复合, 制备出三明治结构的复合材料. 在 1 A/g 的电流密度下, 纯 WS_2 -NTs 电极循环 500 周后容量从 695.4 mA h/g 衰减至 171.9 mA h/g, 而该三明治结构的电极在相同条件下其容量仍保持在 318.6 mA h/g.

3.2.4 多级孔结构

多级孔结构是由孔径分布多样且相互贯通或封闭的孔洞构成的网络结构, 这种结构的材料可为充

图 5 (网络版彩图)(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GS/GF}$ 核壳结构的 SEM 图; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GS/GF}$ 核壳结构高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GS/GF}$ 核壳结构、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GS}$ 核壳结构、 Fe_3O_4 NSs 纳米球在 93 mA/g 的循环性能图; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GS/GF}$ 核壳结构、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@GS}$ 核壳结构的倍率性能图^[43]

图6 (网络版彩图) SiNW@G@RGO 的制备过程

(I) CVD 过程中在 Si 纳米线上重复生长石墨烯制备出 SiNW@G 纳米结构; (II) 真空抽滤 SiNW@G 与石墨烯氧化物的溶液后再高温退火. 在锂离子嵌入及脱出过程中, SiNW@G@RGO 可呈现出膨胀和收缩状态以保证硅的稳定性^[47]

放电过程中的体积膨胀预留空间, 进而提升循环稳定性. 以石墨烯为基础构建多级孔结构的电极材料不仅具有以上优势, 而且石墨烯优异的导电性使电子能在多级孔道中快速传递; 石墨烯优异的机械性能有助于提高多级孔框架的稳定性, 防止孔结构收缩或塌陷^[59]. 基于以上优点, Wang 等人^[51]将蜂窝状 MoS₂ 与 GF 复合(HC-MoS₂@GF), 制备了多级孔结构的负极材料(图 7(a), (b)), 该材料不仅具有微米级的孔结构, 还有纳米级的孔结构(大孔及介孔)(图 7(c)), 这类多级孔结构可实现电解液的充分浸润及离子、电子的快速传递(图 7(d)). Yang 等人^[60]通过将 KOH 活化的石墨烯片(AGS)与 SnO₂ 复合后, 制备出了具有多级孔结构的 SnO₂/AGS 负极材料, 其循环稳定性及倍率性能明显优越于纯 SnO₂, SnO₂ 与普通 AGS 的复合材料. 由此可见, 石墨烯不仅可以作为基底材料负载多孔材料, 而且还可作为结构单元连接多孔材料以构造网络结构.

3.3 小结

在电极材料中引入石墨烯并构筑合理的纳微结构有以下优势: 1) 石墨烯优异的导电性能可以增强电极材料的电子传输能力; 2) 石墨烯片层柔韧, 可有效缓解高比容量的电极材料的体积膨胀, 抑制电

极材料的粉化、脱落, 从而改善电极的循环稳定性; 3) 石墨烯超大的比表面有助于电极材料颗粒的高度分散, 提高电极材料的传质传荷能力, 从而改善材料的倍率性能. 就锂离子电池的三类电极反应而言, 在锂离子电池的嵌入反应中, 锂离子可逆地嵌入到化合物的主体晶格中, 故而嵌入型主体材料的结构需要一定程度的开放性以保证活性材料的充分利用. 合理的石墨烯基电极材料结构, 能够增加嵌入电极的锂离子传输通道、缩短其扩散路径, 从而提高材料的利用率和倍率性能; 而对于具有高储锂容量的合金化负极而言, 石墨烯基电极材料结构将具有柔性, 能够有效缓冲合金化反应过程中的巨大体积变化, 从而改善循环稳定性、提高库伦效率; 诸多金属氧化物、卤化物能与锂离子发生可逆的多电子氧化还原反应(即转换反应), 由于不受主体晶格的限制, 具有较高的储锂容量, 制备出合适的石墨烯基电极材料可创造极为丰富的转换反应微区, 将极大改善电极材料的电导率, 促进电极反应的动力学过程, 并在一定程度上解决电压滞后问题, 从而拓宽电极材料的选择范围, 为发展高能量密度的电极提供新的方向. 总的来说, 利用石墨烯构建微纳结构的电极材料, 能够提高锂离子电池的容量利用率、倍率性能以及循环稳定性等.

图 7 (网络版彩图) (a)和(b) HC-MoS₂@GF 不同放大倍数下的 SEM 图; (c) N₂ 吸附/脱附等温线(插图为 HC-MoS₂@GF 复合材料的孔径分布); (d) Li⁺在相邻 MoS₂ 纳米片边缘活性位点间的嵌入及电子快速传输的示意图^[51]

4 石墨烯在锂硫电池中的应用

4.1 锂硫电池简介

锂硫电池是以锂作负极、硫作正极的二次电池,在放电过程中,单质锂失去电子变为锂离子,硫与锂离子反应生成硫化物,而充电过程则与之相反^[61-63]. 锂硫电池的理论比容量高达 1675 mA h/g, 理论比能量更是高达 2600 W h/kg, 几乎是传统锂离子电池的 5 倍. 此外, 硫元素作为在自然界中广泛存在的一种非金属元素, 对环境相对友好, 毒性小. 但是, 为了提高锂硫电池电极材料的容量利用率和循环寿命, 我们还必须克服以下问题: 1) 单质硫及其放电终产物 Li₂S₂/Li₂S 是电子、离子的绝缘体, 必然会减缓甚至抑制电子、离子的传输, 导致电池内阻增大和极化现象; 2) 穿梭效应. 中间产物多硫化锂在电解液中有很高的溶解性, 且极易穿过隔膜到锂负极并与之发生反应, 在负极表面形成 Li₂S₂/Li₂S 的钝化层; 3) 充放电过程中电极材料的体积变化. 由于反应物和中间产物在电解液中的溶解性和密度差异, 正极结构会不断地收缩和膨胀, 继而导致正极的导电网络结构失效^[63-67].

针对以上问题, 如何控制硫的均匀分散和抑制多硫化锂的溶解损失是提高锂硫电池的循环稳定性

和材料利用率的研究重点. 石墨烯具有优异的传质传荷性能、高比表面积, 石墨烯的引入能有效提高硫的导电性, 此外, 通过合理的结构设计, 如多孔结构^[68-71]、核壳结构^[72-79]、三明治结构^[80-85]等, 利用不同的结构特性来防止活性材料的溶解流失, 很大程度上拓展了锂硫电池的发展空间, 并为商业化生产提供了可行的技术途径和创新契机.

4.2 结构设计

4.2.1 多孔结构

多孔结构是由相互贯通或封闭的孔洞构成的网络结构, 利用合适的孔径对活性物质进行束缚, 在实现均匀分布的同时, 防止充放电过程中活性物质的流失. 南京航空航天大学张校刚课题组^[68]利用 KOH 将 GO 活化, 形成平均孔径为 3.8 nm 的小孔, 这些小孔为硫与锂离子提供导电的反应微区, 在 1 C 的倍率下电池循环 100 周后比容量仍能保持在 685 mA h/g(图 8(a), (b)). 南开大学陈永胜课题组^[69]以 GO 为导电基底, 在其表面原位合成酚醛树脂, 经活化得到纳米级小孔, 这种多孔结构可以提高材料利用率并防止多硫化物流失, 从而提高电池的循环稳定性(图 8(c)). Xi 等人^[70]通过在 CVD 法生长的少层石墨烯上直接负载单质硫(图 8(d)和(e)), 使硫嵌入少层石墨烯

图8 (a) 多孔结构内部反应示意图^[68]; (b) 多孔GO@S在0.5和1 C倍率下的电池性能^[68]; (c) GO@多孔碳@S结构示意图^[69]; (d)和(e) 少层石墨烯@S的SEM和元素S分布情况^[70]

层间的多孔结构中, 在 800 mA/g 的电流密度下循环 50 周后电池的容量仍有 518 mA h/g. 中国科学院化学研究所的郭玉国课题组^[71]制备出具有超高比表面积的多级多孔 GO, 实现了硫的超高负载量, 并体现出较好的循环稳定性. 可见, 石墨烯构筑的多孔结构的确能够较好地实现硫的均匀分散, 提高电池的循环稳定性.

4.2.2 核壳结构

核壳结构是由一种材料通过化学键或其他作用力将另一种材料包覆起来形成的有序组装结构. 以石墨烯为基础构造的核壳结构可以缩短锂离子和电子的传输路径, 柔性的石墨烯壳层可为充放电过程中的体积膨胀预留空间, 同时有效防止活性物质的流失. 美国斯坦福大学崔屹课题组^[72]在亚微米级的硫颗粒表面包覆聚乙二醇(PEG)和GO, 在 0.5 和 0.2 C 的倍率下循环 100 周以后, 电池的比容量仍能保持在 500 mA h/g 以上(图 9(a)~(c)). Zhang 等人^[73]利用油/水体系将GO包覆在硫表面, 随后将GO还原为rGO构成核壳结构, 这种方法制备的电极材料具有优异的倍率性能(图 9(d)~(f)). 清华大学魏飞和张强课题组^[74]利用模板法直接实现了石墨烯纳米壳对硫的包覆, 在 1 C 的倍率下循环 1000 周后, 仍表现出较好的循环稳定性. Lu 等人^[75]在碳纳米纤维表面合成硫, 继而用GO进行外部包覆, 构成的核壳-三明治结构, 在 1 C 的倍率下循环 1500 周后, 平均每周的容量衰减仅为 0.043%. 以石墨烯为基础的核壳结构能对硫进行

包覆, 很大程度防止多硫化锂的流失, 电池容量衰减的问题也得到解决.

4.2.3 三明治结构

三明治结构, 即夹芯复合结构, 这种结构多是片层材料通过化学键或物理压力堆叠而成, 具有一定的柔性. 利用石墨烯构造的三明治结构能将硫束缚在片层之间, 而上下两层的石墨烯或其它材料不仅增大电极材料的导电性及比表面积, 更能有效防止活性物质的流失. 中国科学院金属研究所成会明课题组^[80]将石墨烯作为集流体的同时, 又对隔膜进行修饰, 抑制穿梭效应, 这种三明治结构能够显著提升电池的循环稳定性(图 10(a)~(c)). Li 等人^[81]在石墨烯纳米片的层间嵌入硫, 并在外部包覆 rGO, 在 0.95 C 的倍率下循环 200 周后, 电池的比容量仍能保持在 667 mA h/g(图 10(d)). Huang 等人^[82]利用气相吸附的方法, 在中孔石墨烯纸(MGP)表面负载硫单质, 制备出了柔性的三明治结构(图 10(e), 这种结构使得该材料在 0.1 C 的倍率下循环 50 周后, 电池容量仍有 689 mA h/g. 另外, Ding 等人^[83]在硫的上下层分别包覆 TiO₂ 和石墨烯纳米片以构成三明治结构(图 10(f)), 石墨烯和 TiO₂ 纳米晶体的引入, 使得电池的循环稳定性有所提升. 三明治结构能增大石墨烯与硫的接触面积, 石墨烯不仅可以提高电极材料的导电性, 而且能实现硫的均匀分散, 进而提升电池性能.

4.2.4 其他结构

为了提升锂硫电池的容量利用率和循环稳定性,

图 9 (网络版彩图)(a) GO@PEG@S 结构示意图^[72]; (b)和(c) GO@PEG@S 的 SEM 和在 0.5 和 0.2 C 倍率下的电池性能^[72]; (d) rGO@S 结构示意图^[73]; (e)和(f) rGO@S 的 SEM 和在 1, 2, 3, 4 C 倍率下的电池性能^[73]

图 10 (网络版彩图)(a) 无石墨烯的电池结构示意图^[80]; (b) 具有石墨烯三明治结构的电池结构示意图^[80]; (c) 电流密度 0.75 A/g 下不同结构的电池性能^[80]; (d) rGO-TG-S 结构示意图^[81]; (e) MGP-S 结构示意图^[82]; (f) 石墨烯/TiO₂/S 结构示意图^[83]

构建以石墨烯为基础的多组分复合材料愈发成为目前的研究热点。清华大学魏飞课题组^[86-88]以不同形貌的模板,通过 CVD 法生长得到丰富多样的石墨烯三维结构(图 11(a)~(c)),这类结构缩短了电子的传输路径,同时利用微孔/中孔的结构防止活性物质的流失,提高了电池的循环稳定性。Kim 等人^[89]以石墨烯为基底,利用硅前驱体原位合成石墨烯@硅复合材料,形成的介孔结构可对硫进行包覆(图 11(d)). Zhao

等人^[90]在已负载硫的介孔碳 CMK-3 表面,原位还原 GO 得到 rGO 保护层(图 11(e)). 魏飞课题组^[91]采用氧化石墨热膨胀法制备 HPG-1000(分级多孔)型石墨烯,再将熔融硫渗入石墨烯孔隙中,得到了多孔石墨烯/硫复合结构(图 11(f)),这种结构在提高循环稳定性的同时,使电极材料能够适用于-40℃~60℃的温度。Zhou 等人^[92]利用淀粉和 GO 之间官能团的键合,对原位合成的硫进行吸附和包覆,这种复合结构也能

图 11 (网络版彩图) (a) SWCNT@G 结构示意图^[86]; (b) N-ACNT@G 结构示意图^[87]; (c) GSH@APC 结构示意图^[88]; (d) m-GS 结构示意图^[89]; (e) rGO@CMK-3/S 结构示意图^[90]; (f) HPG@S 结构示意图^[91]

防止硫的流失。

4.3 小结

以石墨烯为基础构建的微纳结构对活性物质起到包覆或分散作用: 石墨烯优异的电子、离子导电性极大程度提升了电极材料的导电性, 超高的比表面积能实现硫的均匀分散并提高负载量, 柔性片层又对硫进行包覆并缓解其充放电过程中的体积变化。另外, 核壳结构和三明治结构能对活性物质进行包覆, 多孔结构能增大石墨烯与硫的接触面积, 防止多硫化锂的溶解流失, 单纯地利用某一类结构可以提高电极材料的某几个性能, 比如循环性能、倍率性能, 综合利用不同结构的优势构造出的复合型结构, 提升锂硫电池性能的效果更加明显。因此, 合理设计并合成新型石墨烯-硫电极材料对于锂硫电池的发展与应用意义重大。

5 石墨烯在锂空气电池中的应用

5.1 锂空气电池简介

近年来, 锂空气电池因其超高的理论比能量而备受关注, 极高的能量密度使其有望应用于电动汽车的供能装置。锂空气电池只涉及锂离子和氧气分子的反应, 氧气可以直接从空气中获取, 这减轻了电池的质量, 从而使得锂空气电池的能量密度相当高

(理论上可达 11680 W h/kg), 即使在考虑氧气质量的情况下能量密度仍高达 3582 W h/kg^[3]。锂空气电池的充放电是基于以下可逆的电化学反应^[93]:

其中, 涉及 Li_2O_2 的反应(1)是主要反应: 放电时, 氧气会在导电的电极表面被还原, 进而与锂离子反应生成 Li_2O_2 ; 充电时, Li_2O_2 则分解产生氧气和锂离子^[94]。在放电的过程中, 阴极材料及其结构会对生成的 Li_2O_2 的形貌及数量造成很大的影响, 进而影响到锂空气电池的比容量以及循环稳定性。由于碳材料具有导电性好、密度小等优势, 早期的研究常用 Super P, 科琴黑等碳材料作为锂空气电池的阴极^[95]。随后的研究表明, 电池的放电容量一般会随着上述碳材料比表面积增大而增大。因此, 现在人们通常会用比表面积相对较大的碳材料作为空气电极, 有望获得更高的实际容量。此后的研究表明, 在提高碳材料比表面积的基础上, 如果能将高导电性的碳材料制成具有分级多孔结构(包含大孔以及小孔)的空气电极, 将有望进一步提高电池性能。对于具有分级多孔结构的空气电极而言, 其中的大孔将有利于氧气以及电解液快速传输到电极表面; 而小孔将提供更多的三相(固-液-气)界面, 从而有利于提高反应的活性位点^[96]。因此, 对于碳基正极材料而言, 电极结构的设计越来越受到人们的关注。

5.2 三维多级孔结构

相比传统的碳材料而言, 石墨烯具有更加优异的导电性以及更高的比表面积. 基于锂空气电池的反应机理, 对于空气电极而言, 优异的电子传导率将有利于 Li_2O_2 的生成及分解, 而合适的孔结构可以在保证传质的同时提高反应的活性位点. 因此, 将石墨烯材料制成具有三维多级孔结构的空气电极, 将有望进一步提升锂空气电池的容量利用率以及充放电速率等性能.

2011 年, Xiao 等人^[97]率先获得了分级多孔的石墨烯, 并将其用作空气电极. 通过胶体微乳液的方法, 他们用功能化修饰的石墨烯层成功获得了分级多孔结构的空气电极(图 12(a)). 这种分级多孔结构包含有微孔和纳孔, 其中微孔有利于氧气的快速传输, 而高度交联的纳孔为 Li 与 O_2 的反应提供了充足的活性位点. 此外, 石墨烯表面的缺陷位点以及官能团还有利于纳米级 Li_2O_2 颗粒的形成以防止空气阻塞. 综合以上优势, 这种分级多孔石墨烯使得电池的容量提高到 15000 mA h/g(图 12(b)). 2013 年, 中国科学院长春应用化学所的张新波课题组^[98]以镍泡沫为骨架, 在其内

部填入了由 GO 凝胶衍生而成的分级多孔碳, 最终获得了具有多孔结构的空气电极(图 12(c)). 在溶胶凝胶法的过程中, GO 不仅作为碳源, 而且维持了凝胶的三维结构(GO 中的羧基有助于整个结构的形成). 在电流密度为 0.2 mA/cm^2 (280 mA/g) 时, 电池容量达到了 11060 mA h/g. 此外, 当电流密度增大十倍后, 容量仍然可以维持在 2020 mA h/g (图 12(d)). 这不但得益于分级多孔结构, 而且还与镍泡沫的高导电性有关. 这类具有三维多级孔结构的石墨烯用作空气电极时, 可以在提高电池反应速率的同时, 有效防止放电产物阻塞化学通道, 从而有利于锂空气电池充放电速率以及实际容量等性能的提高.

6 结论

通过以上综述可以看出, 石墨烯具有良好的导电性、超高的比表面积和优异的机械性能, 利用石墨烯进行电极材料的微纳结构设计时, 石墨烯既可以作为分散电极材料的载体、提高电极材料的传质传荷能力, 也可以作为电极材料的保护层对其进行包覆, 防止电极材料的体积膨胀和流失. 而且, 石墨烯及其衍生物可以进行各种修饰和改性, 能够适用于构筑多种微纳结构. 在锂离子电池的电极材料结构设计中, 石墨烯有效解决了电极材料电子、离子传导率低和充放电过程中的结构形变问题, 提高了电极材料的容量利用率、倍率性能、以及循环稳定性. 在解决电极材料循环稳定性差的问题时, 可以利用石墨烯构建核壳结构以缓解内部材料充放电过程中体积膨胀所引起的材料粉化; 三明治结构可以增大电极和电解液的接触面, 增加电化学反应活性位点, 提高了电极材料的容量利用率; 在解决电极材料倍率性能差的问题时, 可以利用石墨烯构建多级孔结构, 以实现电解液的有效浸润和离子、电子在孔道中的快速传递. 在锂硫电池中, 石墨烯基电极材料可以利用不同结构的特点实现电池性能的提升, 核壳结构和三明治结构的主要作用是实现对硫的包覆并防止活性物质的溶解流失, 多孔结构的主要作用是实现硫的均匀分散并加快电子、离子的传输. 以石墨烯构筑的锂空气电极具有多级孔结构, 增大了电极的比表面, 既可提高氧气的传输速率, 也为 Li 与 O_2 的反应提供了充足的活性位点, 因而能够提高锂空气电池的容量利用率和充放电速率. 然而, 不同方法制备的石墨烯

图 12 (网络版彩图) (a) 功能化修饰的石墨烯层以及分级多孔石墨烯的结构示意图; (b) 以分级多孔石墨烯作为空气电极时锂空气电池的放电曲线($P_{\text{O}_2}=2 \text{ atm}$)^[97]; (c) 分级多孔碳的结构示意图; (d) 以分级多孔碳作为空气电极时, 不同电流密度($0.2\sim 2 \text{ mA/cm}^2$)下锂空气电池的放电曲线^[98]

的物理和化学性质存在较大差异,并不适用于所有结构:氧化还原法制备的 GO,其含氧官能团可以构成化学键,防止电极材料的流失,但含氧官能团会降低其导电性;CVD 法制备的石墨烯导电性能优异,却受限于生长模板的形貌而不利于更多结构中的应用,这在一定程度上阻碍了石墨烯复合材料的商业化应用.因此,石墨烯的低成本高质量的商业化生产将是推动其商业化应用的必要条件.另一方面,石墨烯复合材料的纳微结构需要精细调控才能实现,而其精细化控制的实现目前还是一个难题.这个问题的解决需要借助先进的表征手段来揭示石墨烯对电极材

料性能提升的作用机制,寻找最大限度发挥石墨烯优异性能的手段,进一步优化石墨烯基微纳结构,寻求简单、有效的制备方法,实现石墨烯与电极材料的紧密结合,使其性能得到进一步提高,满足不断增长的应用需求.此外,石墨烯是一个柔性的导电基体,有望成为柔性电极的核心材料,在柔性可穿戴的便携式电子产品中将会有重要应用.总之,石墨烯能够赋予电极材料优异的储能性质,随着石墨烯基电极材料研究的不断深入,石墨烯会使二次电池的性能得到进一步提高,其在电化学储能领域的应用将会有广阔的发展空间.

参考文献

- 1 Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930–2946
- 2 Yin Y, Xin S, Guo Y, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13186–13200
- 3 Peng Z, Freunberger S A, Chen Y, et al. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science*, 2012, 337: 563–566
- 4 Yoo E, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett*, 2008, 8: 2277–2282
- 5 Xin S, Guo Y, Wan L. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1759–1769
- 6 Guo Y, Hu J, Wan L. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv Mater*, 2008, 20: 2878–2887
- 7 Geim A K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 8 Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7752–7777
- 9 Chang H, Wu H. Graphene-based nanomaterials: Synthesis, properties, and optical and optoelectronic applications. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1984–1997
- 10 Novoselov K S, Morozov S V, Mohinddin T M G, et al. Electronic properties of graphene. *Phys Stat Sol(b)*, 2007, 244: 4106–4111
- 11 Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906–3924
- 12 King A, Johnson G, Engelberg D, et al. Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal. *Science*, 2008, 321: 382–385
- 13 Xu C, Xu B, Gu Y, et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1388–1414
- 14 Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66–79
- 15 Wu Z, Ren W, Wen L, et al. Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *ACS Nano*, 2010, 4: 3187–3194
- 16 Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2682–2699
- 17 Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Lett*, 2011, 11: 2644–2647
- 18 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 19 Coleman J N. Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 14–22
- 20 Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706–710
- 21 Guo S, Dong S. Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2644–2672
- 22 Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, 312: 1191–1196
- 23 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.

Carbon, 2007, 45: 1558–1565

- 24 Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113–1132
- 25 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
- 26 Winter M, Besenhard J O, Spahrand M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 1998, 10: 725–763
- 27 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2010, 3: 587–603
- 28 Wu Z, Zhou G, Yin L, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012, 1: 107–131
- 29 Yin Y, Hu Y, Wu P, et al. A graphene–amorphous FePO_4 hollow nanosphere hybrid as a cathode material for lithium ion batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 2137–2139
- 30 Mun J, Ha Y, Choi W. Nano LiFePO_4 in reduced graphene oxide framework for efficient high-rate lithium storage. *J Power Sources*, 2014, 251: 386–392
- 31 Yang J, Wang J, Wang D, et al. 3D porous LiFePO_4 /graphene hybrid cathodes with enhanced performance for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 208: 340–344
- 32 Tang Y, Huang F, Bi H, et al. Highly conductive three-dimensional graphene for enhancing the rate performance of LiFePO_4 cathode. *J Power Sources*, 2012, 203: 130–134
- 33 Jiang K, Wu X, Yin Y, et al. Superior hybrid cathode material containing lithium-excess layered material and graphene for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 4858–4863
- 34 Noh H, Park H, Jeong H, et al. Doubling the capacity of lithium manganese oxide spinel by a flexible skinny graphitic layer. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5059–5063
- 35 Yang S, Gong Y, Liu Z, et al. Bottom-up approach toward single-crystalline VO_2 -graphene ribbons as cathodes for ultrafast lithium storage. *Nano Lett*, 2013, 13: 1596–1601
- 36 Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh rate-performance lithium ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123: 7502–7506
- 37 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
- 38 Luo J, Liu J, Zeng Z, et al. Three-dimensional graphene foam supported Fe_3O_4 lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability. *Nano Lett*, 2013, 13: 6136–6143
- 39 Hu X, Ma M, Zeng M, et al. Supercritical carbon dioxide anchored Fe_3O_4 nanoparticles on graphene foam and lithium battery performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22527–22533
- 40 Cao X, Shi Y, Shi W, et al. Preparation of MoS_2 -coated three-dimensional graphene networks for high-performance anode material in lithium-ion batteries. *Small*, 2013, 9: 3433–3438
- 41 Wang C, Li Y, Chui Y, et al. Three-dimensional Sn-graphene anode for high-performance lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, 5: 10599–10604
- 42 Kim H, Park S, Yoon S, et al. In situ synthesis of three-dimensional self-assembled metal oxide–reduced graphene oxide architecture. *Chem Mater*, 2014, 26: 4838–4843
- 43 Wei W, Yang S, Zhou H, et al. 3D graphene foams cross-linked with pre-encapsulated Fe_3O_4 nanospheres for enhanced lithium storage. *Adv Mater*, 2013, 25: 2909–2914
- 44 Zhu Y, Liu W, Zhang X, et al. Directing silicon-graphene self-assembly as a core/shell anode for high-performance lithium-ion batteries. *Langmuir*, 2013, 29: 744–749
- 45 Sun H, Sun X, Hu T, et al. Graphene-wrapped mesoporous cobalt oxide hollow spheres anode for high-rate and long-life lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 2263–2272
- 46 Song H, Cui H, Wang C. Abnormal cyclability in $\text{Ni}@$ graphene core-shell and yolk-shell nanostructures for lithium ion battery anodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 13765–13769
- 47 Wang B, Li X, Zhang X, et al. Adaptable silicon-carbon nanocables sandwiched between reduced graphene oxide sheets as lithium ion battery anodes. *ACS Nano*, 2013, 7: 1437–1445
- 48 Chen R, Zhao T, Wu W, et al. Free-standing hierarchically sandwich-type tungsten disulfide nanotubes/graphene anode for lithium-ion batteries. *Nano Lett*, 2014, 14: 5899–5904
- 49 Chang J, Huang X, Zhou G, et al. Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery

- anode. *Adv Mater*, 2014, 26: 758–764
- 50 Liu Y, Zhu X, Duan Z, et al. Flexible and robust MoS₂-graphene hybrid paper cross-linked by a polymer ligand: A high-performance anode material for thin film lithium-ion batteries. *Chem Commun*, 2013, 49: 10305–10307
- 51 Wang J, Liu J, Chao D, et al. Self-assembly of honeycomb-like MoS₂ nanoarchitectures anchored into graphene foam for enhanced lithium-ion storage. *Adv Mater*, 2014, 26: 7162–7169
- 52 Chen M, Liu J, Chao D, et al. Porous α -Fe₂O₃ nanorods supported on carbon nanotubes-graphene foam as superior anode for lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2014, 9: 364–372
- 53 Li Y, Zhang Q, Zhu J, et al. An extremely stable MnO₂ anode incorporated with 3D porous graphene-like networks for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3163–3168
- 54 Zhang L, Hao W, Wang H, et al. Porous graphene frame supported silicon@graphitic carbon via in situ solid-state synthesis for high-performance lithium-ion anodes. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7601–7611
- 55 Li C, Shi G. Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 2012, 12: 5549–5563
- 56 Paek S, Yoo E, Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Lett*, 2009, 9: 72–75
- 57 Su L, Jing Y, Zhou Z. Li ion battery materials with core-shell nanostructures. *Nanoscale*, 2011, 3: 3967–3983
- 58 Wang X, Cao X, Bourgeois L, et al. N-doped graphene-SnO₂ sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2682–2690
- 59 Han S, Wu D, Li S, et al. Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices. *Adv Mater*, 2014, 26: 849–864
- 60 Yang Y, Ji X, Lu F, et al. The mechanistic exploration of porous activated graphene sheets-anchored SnO₂ nanocrystals for application in high-performance Li-ion battery anodes. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 15098–15105
- 61 王维坤, 余仲宝, 苑克国, 等. 高比能锂硫电池关键材料的研究. *化学进展*, 2011, 23: 540–547
- 62 索鑫敏, 胡勇胜, 李泓, 等. 高比能锂硫二次电池研究进展. *科学通报*, 2013, 58: 3172–3188
- 63 Fang X, Peng H. A revolution in electrodes: Recent progress in rechargeable lithium-sulfur batteries. *Small*, 2015, 11: 1488–1511
- 64 刁岩, 谢凯, 洪晓斌, 等. Li-S 电池硫正极性能衰减机理分析及研究现状概述. *化学学报*, 2013, 71: 508–518
- 65 胡菁菁, 李国然, 高学平. 锂/硫电池的研究现状、问题及挑战. *无机材料学报*, 2013, 11: 1181–1186
- 66 Zhu J, Yang D, Yin Z, et al. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*, 2014, 10: 3480–3498
- 67 Manthiram A, Fu Y, Chung S, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11751–11787
- 68 Ding B, Yuan C, Shen L, et al. Chemically tailoring the nanostructure of graphene nanosheets to confine sulfur for high-performance lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 1096–1101
- 69 Yang X, Zhang L, Zhang F, et al. Sulfur-infiltrated graphene-based layered porous carbon cathodes for high-performance lithium sulfur batteries. *ACS Nano*, 2014, 8: 5208–5215
- 70 Xi K, Kidambi P, Chen R, et al. Binder free three-dimensional sulphur/few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries. *Nanoscale*, 2014, 6: 5746–5753
- 71 You Y, Zeng W, Yin Y, et al. Hierarchically micro/mesoporous activated graphene with a large surface area for high sulfur loading in Li-S batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4799–4802
- 72 Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Lett*, 2011, 11: 2644–2647
- 73 Zhang F, Zhang X, Dong Y, et al. Facile and effective synthesis of reduced graphene oxide encapsulated sulfur via oil/water system for high performance lithium sulfur cells. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11452–11454
- 74 Peng H, Liang J, Zhu L, et al. Catalytic self-limited assembly at hard templates: A mesoscale approach to graphene nanoshells for lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2014, 11: 11280–11289
- 75 Lu S, Cheng Y, Wu X, et al. Significantly improved long-cycle stability in high-rate Li-S batteries enabled by coaxial graphene wrapping over sulfur-coated carbon nanofibers. *Nano Lett*, 2013, 13: 2485–2489
- 76 Xu H, Deng Y, Shi Z, et al. Graphene-encapsulated sulfur (GES) composites with a core-shell structure as superior cathode materials for lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 15142–15149
- 77 Wang B, Wen Y, Ye D, et al. Dual protection of sulfur by carbon nanospheres and graphene sheets for lithium-sulfur batteries. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5224–5230
- 78 Zhao H, Peng Z, Wang W, et al. Reduced graphene oxide with ultrahigh conductivity as carbon coating layer for high performance

- sulfur@reduced graphene oxide cathode. *J Power Sources*, 2014, 245: 529–536
- 79 Xiao M, Huang M, Zeng S, et al. Sulfur@graphene oxide core-shell particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high cycling stability and capacity. *RSC Adv*, 2013, 3: 4914–4916
- 80 Zhou G, Pei S, Li L, et al. A graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2013, 26: 625–631
- 81 Li N, Zheng M, Lu H, et al. High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating. *Chem Commun*, 2012, 48: 4106–4108
- 82 Huang X, Sun B, Li K, et al. Mesoporous graphene paper immobilised sulfur as a flexible electrode for lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13484–13489
- 83 Ding B, Xu G, Shen L, et al. Fabrication of a sandwich structured electrode for high performance lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 14280–14285
- 84 Cao Y, Li X, Aksay I, et al. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 7660–7665
- 85 Park M, Yu J, Kim K, et al. One-step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium-sulfur batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 6796–6804
- 86 Zhao M, Liu X, Zhang Q, et al. Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: One-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries. *ACS Nano*, 2012, 6: 10759–10769
- 87 Tang C, Zhang Q, Zhao M, et al. Nitrogen-doped aligned carbon nanotube/graphene sandwiches: Facile catalytic growth on bifunctional natural catalysts and their applications as scaffolds for high-rate lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2014, 26: 6100–6105
- 88 Peng H, Huang J, Zhao M, et al. Nanoarchitected graphene/CNT@porous carbon with extraordinary electrical conductivity and interconnected micro/mesopores for lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 2772–2781
- 89 Kim K, Jun Y, Gerbec J, et al. Sulfur infiltrated mesoporous graphene-silica composite as a polysulfide retaining cathode material for lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 2014, 69: 543–551
- 90 Zhao X, Tu J, Lu Y, et al. Graphene-coated mesoporous carbon/sulfur cathode with enhanced cycling stability. *Electrochim Acta*, 2013, 113: 256–262
- 91 Huang J, Liu X, Zhang Q, et al. Entrapment of sulfur in hierarchical porous graphene for lithium-sulfur batteries with high rate performance from -40 to 60°C . *Nano Energy*, 2013, 2: 314–321
- 92 Zhou W, Chen H, Yu Y, et al. Amylopectin wrapped graphene oxide/sulfur for improved cyclability of lithium-sulfur battery. *ACS Nano*, 2013, 7: 8801–8808
- 93 Lu Y, Gallant B M, Kwabi D G, et al. Lithium-oxygen batteries: Bridging mechanistic understanding and battery performance. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 750–768
- 94 Oh S H, Black R, Pomerantseva E, et al. Synthesis of a metallic mesoporous pyrochlore as a catalyst for Lithium- O_2 batteries. *Nat Chem*, 2012, 4: 1004–1010
- 95 Kim H, Lim H D, Kima J, et al. Graphene for advanced Li/S and Li/air batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 33–47
- 96 Shao Y, Ding F, Xiao J, et al. Making Li-air batteries rechargeable: Material challenges. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 987–1004
- 97 Xiao J, Mei D, Li X, et al. Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Lett*, 2011, 11: 5071–5078
- 98 Wang Z, Xu D, Xu J, et al. Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li- O_2 batteries. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3699–3705

Structure design of graphene based electrode materials and its application in secondary battery

XUE YingHui, HU XueBo, ZHANG Qin, ZHANG Tao, AI XinPing & FU Lei

College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Electrode is the foundation of high efficient electrochemical energy storage. The conventional electrode materials mostly adopt semiconductor or insulator as active materials, which always suffer from poor electrical conductivity, low electrochemical efficiency and poor rate performance. What's worse, some of the electrode materials undergo large volume expansion and intermediates dissolvent during electrochemical reaction, which leads to a poor cycling stability. Designing electrode materials with micro-nano structure is an effective way to solve these problems and ensure the electrode with high electrochemical activity and high structure stability. Graphene possesses a flexible two-dimensional structure, high conductivity, huge specific surface area and great mechanical strength. Thus, it is expected to be an ideal functional material for designing high performance composite electrode. The structure model of graphene based electrode materials mainly includes core-shell structure, three-dimensional network structure, hierarchical porous structure and sandwich structure, etc. These structures could improve the performance of electrochemical energy storage devices to a certain extent. In this review, we will summarize the application of graphene in secondary battery (such as lithium-ion battery, lithium-sulfur battery and lithium-air batteries) based on structure design, as well as analyze the advantages of different structure types in improving the electrochemical performance, which will bring some revelations to improve the performance of electrochemical energy storage system.

graphene, electrode materials, structure design, secondary battery

doi: 10.1360/N092015-00110