用于储锂电池的三维碳结构集流体

金松, 季恒星*

中国科学院能量转换材料重点实验室, 中国科学技术大学材料科学与工程系, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: jihengx@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-04-16; 接受日期: 2018-07-12; 网络版发表日期: 2018-08-13

摘要 三维碳结构材料具有轻质、优异的热学和电学性质, 良好的机械性能和电化学稳定性等特点, 用作电化学储能器件的集流体能够优化电极材料层中的导电网络同时缓解体积膨胀, 实现电极能量密度、功率密度和循环稳定性的同时提升, 在电化学储能领域展现出了巨大的应用潜力. 本文结合本课题组在碳材料方面的部分研究工作, 概述了当前三维碳结构集流体在锂离子电池中的最新研究进展. 根据三维网络结构基元之间的连接方式, 从共价键组装和非共价键组装的三维碳网络两个方面进行了分类总结, 并对碳集流体在锂离子电池中存在的问题及发展方向进行了阐述, 从而为进一步设计和优化新型的三维碳结构集流体提供新思路.

关键词 三维集流体, 碳材料, 锂离子电池

1 引言

化石燃料的日益枯竭和生态环境的逐渐恶化使得清洁、高效、安全的可再生能源成为基础研究、技术创新和产品开发的重点方向. 在所有的储能器件中, 锂离子电池因极高的理论能量密度(387 W h kg^{-1} , 以石墨为负极, LiCoO_2 为正极的第一代商业锂离子电池)和较低的维护成本被作为移动电源广泛应用于移动电子设备和电动汽车^[1]. 目前锂离子电池主要在以下方面存在问题: 能量密度、功率密度和安全性. 例如, 用于特斯拉的松下18650小型圆柱锂离子电池的能量密度为 $\sim 260 \text{ W h kg}^{-1}$, 电动汽车的实际续航里程最大为300~400 km, 远低于续航里程600~700 km的期望目标. 功率密度方面, 目前消费电子和纯电动汽车用锂离子电池的功率密度普遍低于 1000 W kg^{-1} , 一般充电时间为数小时, 不能满足快速充放电的需求. 安全性方

面, 由于锂离子电池采用有机溶剂电解液和多孔聚合物隔膜, 容易导致内部短路, 造成热失控, 是诱发锂离子电池安全隐患的重要原因^[2].

为提高锂离子电池的能量密度、功率密度和安全性, 必须对锂离子电池的各个部件进行优化甚至重新设计. 能量密度主要受限于电极材料, 因此发展高比容量的正负极材料是一个主要发展方向. 例如, 以硅碳复合负极和富锂锰基正极的锂离子电池能量密度可以达到 375 W h kg^{-1} . 另外, 使用更轻的集流体, 更薄的隔膜, 以及减小外包装的重量都是提高锂离子电池能量密度的有效手段. 电池的功率密度主要受限于锂离子在电解质、界面、电极材料内部扩散速度的限制, 以及电极材料导电性差的影响. 提高功率密度的途径包括采用纳米化电极材料、构筑电极内部三维混合导电网络、提高电解液离子电导率等. 安全问题主要集中在热失控情况下电解液的燃烧, 其解决途径主要包

引用格式: Jin S, Ji H. Three-dimensional carbon based current collectors for lithium-based batteries. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1015–1026, doi: [10.1360/N032018-00095](https://doi.org/10.1360/N032018-00095)

括采用固体或水基电解液、优化集流体和封装材料等。而一个典型的商业锂离子电池中, 正极材料、负极材料、电解液、集流体和隔膜分别约占38 wt%、20 wt%、19 wt%、14 wt%和2 wt% (图1)。可见除了电极材料, 电池中系统中的隔膜、电解液和集流体同样对电池的性能有着至关重要的影响^[3]。

集流体是电池电芯的重要组成部分, 其功能包括: 承载电化学活性物质, 收集并传递电子至外电路, 扩散局部热量。因此一个好的集流体需要满足以下条件: (1) 具有宏观尺寸; (2) 能够独立自支撑; (3) 机械稳定性好、导电和导热能力强、耐电化学腐蚀、质量轻和制备成本低; (4) 能够与当下电极材料涂覆工艺和电池组装工艺匹配。金属材料具有优异的机械强度、导电和导热能力, 兼具良好的可加工性能, 被用作商业化电池的集流体。为了防止集流体在充放电过程中发生电化学腐蚀, 集流体的化学势必须和电解液的电化学窗口匹配。正极集流体的化学势(μ_C)必须低于电解液的最低未占据分子轨道(LOMO)以避免电化学氧化, 而负极集流体的化学势(μ_A)需要高于电解液的最高占据分子轨道(HUMO)以避免电解液的氧化(图2)^[4]。且负极集流体需要在0.01~0.25 V(本文电位数均以Li/Li⁺电位作为参考点)的电极电势范围内避免和金属锂发生合金化反应。金属铝依靠表面形成的致密钝化层可以在2~4 V的电极电势范围内保持稳定, 被用作商业化电池的正极集流体, 但在电极电势<0.6 V的情况下锂铝发生合金化反应, 无法用作负极集流体。Cu能够用作商业化的负极集流体是因为与锂不发生合金化反应^[5]。但即使如此, 电池的长时间循环仍会导致电解液分解。其中含氟电解液包括LiPF₆和LiTFSI分解产生氢氟酸, 腐蚀金属集流体并导致电池容量下降甚至出

现安全隐患^[6]。此外, 集流体作为非电化学活性物质在电芯中占用了大量的质量和体积。例如, 在锰酸锂(LMO)和NCA作为正极的锂离子电池中, 金属集流体(铜和铝箔)占据了电池总质量的14 wt%。因此, 采用更轻更薄的集流体成为提高电池能量密度的途径之一, 但同时需要兼顾机械强度和导电能力。提高电极材料的面负载量(厚度)能够提高能量密度, 但会限制电极内部的离子、电子传导, 也不利于在电极材料发生体积膨胀时保持稳定。由此可见, 无论在选材和结构设计上都需要对电池集流体作出革新, 以满足新一代电池对能量密度、功率密度、循环寿命和安全性的要求。

碳作为自然界中最常见的元素之一存在多种同素异形体, 包括乙炔碳、金刚石、石墨、富勒烯、碳纳米管和石墨烯等。碳原子间相互结合所采用的杂化方式(sp、sp²、sp³)决定了碳的同素异形体具有不同的理化性质^[7]。由sp²杂化碳原子组成的碳材料由于存在高度离域的 π 电子, 具有优异的导电、导热能力和结构、化学稳定性, 兼具比金属更低的质量密度(石墨密度约2.3 g cm⁻³)。包括石墨在内的碳材料在电极电势>0.5 V情况下不与锂离子反应, 也不发生电化学腐蚀, 可作为正极集流体。而在电极电势<0.5 V的电压下, 锂离子会插入石墨层间形成LiC₆^[8]。但是这个过程要求石墨暴露{1010}晶面, 如金属锂很难插入碳纳米管的层间, 这样就可以作为负极集流体使用。

在结构设计上, 具有三维互联结构的集流体具有更高的比表面积。在电极材料面负载量不变的情况下能够减薄电极材料层, 提高电极内部电荷转移效率, 降低电极因应力导致破碎失效的风险^[9,10]。这两个优点对于在提高电池能量密度的同时保持功率密度和循环

图1 (a) 锂离子电池结构示意图; (b) Nissan Leaf商业锂离子电池中各个组件所占的质量分数(网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic of the key components of a LIB cell; (b) the typical mass fractions of the components of a commercial LIB for Nissan electric vehicles (color online).

图 2 锂离子电池中集流体化学势与电解液HOMO、LUMO的相互关系示意图(网络版彩图)

Figure 2 Potential diagram showing the relative positions of μ_A and μ_C of the current collectors for anode and cathode, respectively, in the potential window defined by LUMO and HOMO of the electrolyte (color online).

寿命非常重要. 在设计三维碳材料集流体时, 也要考虑三维网络内结构单元间的互联方式^[11]. 通过共价键连接的结构单元间结合力强、接触电阻小, 能够提供更高的机械强度和导电能力. 而通过弱相互作用力(氢键和范德华力)组装形成的三维网络, 由于结构单元在外力作用下能够发生滑移而更容易保持结构的完整性. 此外, 共价连接的三维碳材料在制备过程中伴随着原有化学键的断裂和碳-碳键的形成, 需要更苛刻的制备条件(如 $>500^\circ\text{C}$ 的高温处理), 而非共价结合的三维碳材料能够在较温和的条件下获得.

本文将依据碳结构单元之间的连接方式, 将三维碳集流体分为两类介绍: 共价连接的三维碳集流体和非共价连接的三维碳集流体. 介绍三维碳集流体在锂离子电池应用领域的最新研究进展, 总结三维碳材料集流体的结构对功能的影响因素, 讨论三维碳材料集流体所面临的挑战, 为进一步开发高性能锂离子电池提供新方案, 也为设计具有不同电化学原理的新型电池提供新思路.

2 共价结合的三维碳材料

通过化学键连接碳纳米/微米结构单元而组装形成的宏观结构材料, 能够很好地保持微观结构单元的优异特性, 如导电性, 并将其扩展到宏观三维尺度上. 调控结构单元的微观结构, 打破原有的化学键, 构建新

的碳-碳键, 可实现结构单元之间的共价连接, 得到三维共价连接的碳材料. 在微观结构上, 共价连接的三维碳材料消除了纳米结构单元间的界面电阻, 可以提供长程传输的载流子通道, 因此具有更加优异的导电、导热能力. 目前构建共价结合的三维碳材料最常见的方法包括金属模板法和有机前驱体碳化法. 但是这些方法也存在一些问题, 如泡沫镍作为化学气相沉积(CVD)生长三维石墨烯最常用的模板, 缺乏孔结构和尺寸分布的均匀性, 另外泡沫镍的平均孔径比较大, 难以改变. 有机前驱体碳化法得到的碳材料孔壁通常为非晶碳、整体柔韧性较差, 限制了其进一步研究与应用. 因此这方面的实验研究尚有待进一步进展.

2011年成会明课题组^[12]提出了以多孔镍为生长模板, 利用CVD方法直接制备出具有自支撑、柔性和高导电能力的石墨烯三维网络结构材料. 该方法已成为制备三维共价连接石墨烯的基本策略之一(图3). 实验发现, 这种石墨烯体材料完整地复制了泡沫金属的结构, 石墨烯以无缝连接的方式构成一个连贯的整体, 具有优异的电导率(10^3 S m^{-1})、高比表面积($\sim 850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和极低的密度($\sim 5 \text{ mg cm}^{-3}$). 通过改变工艺条件可以调控石墨烯的平均层数、石墨烯网络的比表面积、密度和导电性. 由于泡沫石墨烯中石墨烯片之间无缝地连接在一起, 因此不存在暴露的 $\{1010\}$ 晶面, 阻止了 Li^+ 插入石墨层间, 所以可以作为电池正负极集流体使用.

在此之后, Ruoff课题组^[13]以泡沫石墨烯作为集流体, 将其应用在锂离子电池上. 他们通过涂布法将磷酸铁锂负载到泡沫石墨中, 获得的LFP/GF复合电极的比容量比LFP/Al电极和LFP/Ni-foam电极的比容量分别高出23%和170% (电极质量包括电化学活性物质、导电剂、黏合剂和集流体的质量). 即使在 1280 mA g^{-1} 的超高充电/放电的电流密度下, LFP/GF电极的放电容量仍可达到 70 mA h g^{-1} , 而此时LFP/Al电极已经失效. 此外, 泡沫石墨与Al和Ni相比, 在高达5 V的电位下表现出更优异的抗腐蚀性能, 这对于下一代5 V高电压锂离子电池的开发具有重要意义.

在成会明课题组和Ruoff课题组的工作发表之后, 泡沫石墨烯被广泛用作各类锂离子电池的集流体, 包括TiO/GF、Si/石墨烯/UGF、LTO/GF、LCO/GF、Ge-QDNG/NGF、GF- V_2O_5 /PEDOT、S/FLG foam和S-PDMS/GF等^[14-21]. 在这些复合电极中, 泡沫石墨烯均

图 3 (a) 泡沫石墨烯合成流程示意图; (b) 泡沫石墨烯的光学照片; (c) 泡沫石墨烯的扫描电子显微镜(SEM)照片^[12](网络版彩图)
Figure 3 (a) Schematics of the synthesis of graphene foam using nickel foam as template; (b) photograph of graphene foam; (c) scanning electron microscope (SEM) image of graphene foam [12] (color online).

能够显著提高电池的比容量和倍率性能。Kumar等^[21]利用含硫的甲苯溶液通过涂布法将单质硫注入到泡沫石墨烯三维连通的网络中, 由于该电极制备过程中不需要使用黏合剂、导电添加剂和金属集流体, 因此可以将电极质量分数降低20 wt%~30 wt%。该电极可以在 3200 mA g^{-1} 的高电流密度下, 稳定循环400圈, 容量衰减率仅为0.064% (相对于第5次循环容量), 同时其平均库仑效率达到了96.2%。

三维碳材料中孔结构对电池的电化学性能具有重要的影响, 通过改变金属模板的孔径可以实现对其孔结构的调整。最近本课题组^[22]利用镍微米线自组装得到的三维骨架作为模板, 通过化学气相沉积法得到了三维共价连接的 sp^2 杂化石墨微米管(图4(a~d))。这种三维碳材料的孔径有数微米大小, 比表面积约为 $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。将这种具有微米孔道的骨架结构用作金属锂的集流体时, 由于比表面积适中, 能够同时限制锂枝晶和SEI的形成, 电极可以在可逆面容量为 10 mA h cm^{-2} , 金属锂利用率91%的条件下, 循环3000 h而没有产生因锂枝晶生长而引起的短路。即使在高达 10 mA cm^{-2} 的电流密度下, 金属锂负极仍可实现 10 mA h cm^{-2} 的面容量。而当使用泡沫石墨作为金属锂负极集流体时, Li-UGF表现出较差的循环稳定性和可逆性, 这主要是由于UGF本身的孔径太大(孔径为 $400 \mu\text{m}$, 约为三维石墨微米管的50倍), 不能有效抑制锂枝晶的生长, 因此不适合作为金属锂负极的集流体。三维石墨微米管优化的比表面积能够减少固态电解质界面(SEI)膜形成时对Li的消耗, 同时保证电极实际电流密度比锂片和Li-UGF低, 因此三维石墨微米管能够

图 4 三维石墨微米管的光学照片(a)和扫描电子显微镜照片(b); (c) 石墨微米管连接部位的扫描电子显微镜照片; (d) 石墨微米管连接部位的局部放大透射电子显微镜照片; (e) 共价连接的碳纳米管-泡沫石墨的扫描电子显微镜和光学照片; (f) 碳纳米管和石墨之间结合部的透射电子显微镜照片^[22,23]

Figure 4 Photograph (a) and SEM image (b) of graphite microtubes scaffold; (c) SEM image showing a joint of graphite microtubes; (d) transmission electron microscope (TEM) image of a locally enlarged typical interconnection joint of graphite microtubes; (e) SEM images of GF (left) and CNT-GF hybrid (right), and photograph of a CNT-GF hybrid (below); (f) TEM images of the CNT/graphite junction [22,23].

在提高金属锂利用率的同时抑制锂枝晶的生长。另外, 即使有枝晶产生, 这些枝晶也会被限制在三维网络中, 并在穿过隔膜之前在集流体内部彼此融合而形成大块的金属锂。此外, 本课题组^[23]还提出了通过构筑复合结构的方法实现具有多级孔尺寸的三维碳导电网络。利用直接生长在泡沫石墨大孔中的碳纳米管阵列, 构建了由 sp^2 杂化碳纳米结构组成的三维导电网络CNT-GF, 实现了对泡沫石墨烯孔结构的调整。切面的透射电子

显微镜(TEM)分析证明碳纳米管阵列通过碳碳共价键与泡沫石墨的骨架连接, 保证了结构稳定性. CNT-GF具有完整、连续的表现结构、 12.4 mg cm^{-3} 的密度和95 wt%的碳含量. 而碳纳米管阵列的存在使得CNT-GF具有 $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的比表面积和长达百微米量级的纳米孔道, 可同时用作锂硫电池正、负极的集流体(图4(e, f)). 用CNT-GF负载单质硫和金属锂分别作为全电池的正、负极, 该电池能够在12 C的高倍率下保持 860 mA h g^{-1} 的比容量, 并在1 C的倍率下, 循环400次后, 保持80%的初始容量. Ren等^[24]通过将rGO气凝胶注入到泡沫石墨烯中, 得到了具有分级孔网络结构的三维石墨烯(GF-rGO). 将GF-rGO作为集流体应用于Li-S电池可以同时解决锂硫电池中存在的硫面负载量低和硫质量分数低两大问题. 由于GF-rGO中存在的多级孔结构, 电极最高可以实现 14.36 mg cm^{-2} 的硫面负载量和89.4 wt%的硫质量分数, 同时多级孔结构的存在能够有效缓解硫的体积膨胀, 提高电极稳定性. 高导电的三维网络可以促进离子和电子的快速传输, 而rGO表面上残余的含氧官能团能够提供活性位点以固定硫颗粒并吸附多硫化物, 抑制其穿梭效应. GF-rGO/S电极可以在硫负载量为 9.8 mg cm^{-2} 、质量分数为83 wt%的情况下, 实现 $10.3 \text{ mA h cm}^{-2}$ 的面容量, 是商用锂离子电池面容量的2倍.

通过高温热解聚合物泡沫, 如三聚氰胺泡沫、三聚氰胺甲醛泡沫和聚氨酯泡沫等, 同样可以得到三维共价连接的碳材料. 由于此过程中无需以多孔金属为模板, 所以制备方法相对更简单、成本更低^[25-28]. 本课题组^[25], 以及Shao等^[26]通过高温碳化三聚氰胺泡沫的方法得到了一种柔性自支撑的三维氮掺杂泡沫碳(NCF, 图5). NCF具有三维连通的网络结构, 并且面密度只有 1.77 mg cm^{-2} , 将其作为集流体负载 TiO_2 时, 其活性物质的面负载量和质量分数可以分别达到 5 mg cm^{-2} 和76 wt%. 电极在 1000 mA g^{-1} 的电流密度下100次循环后, 整个电极的比容量仍能达到 112 mA h g^{-1} . Yang等^[27]通过高温碳化聚氨酯泡沫(PUF)的方法, 同样得到了氮掺杂的泡沫碳. 将其作为锂硫电池集流体时, S/NCF电极可以在0.5 C倍率下, 循环100圈后, 其容量仍然保持 $208.2 \text{ mA h g}^{-1}$ (容量按照整个电极质量计算), 即使是在 3.35 A g^{-1} 的电流密度下, 其放电容量依然可以达到 $159.5 \text{ mA h g}^{-1}$. 然而, 与通过CVD生长的 sp^2 杂化碳材料不同, 聚合物碳化的温

图5 (a) 氮掺杂泡沫碳合成流程图; (b) 氮掺杂泡沫碳的光学照片; (c) 氮掺杂泡沫碳的SEM照片; (d) 氮掺杂泡沫碳骨架的截面SEM照片; (e) 氮掺杂泡沫碳- TiO_2 复合电极的SEM和光学照片(插图)^[26]

Figure 5 (a) Schematic diagram of the synthesis of flexible and free-standing nitrogen-doped carbon foam (NCF); (b) digital photo of the flexible NCF; (c) SEM image of NCF; (d) cross-section SEM image of a NCF fiber; (e) SEM image of NCF- TiO_2 electrode and digital photo of flexible NCF- TiO_2 electrode (inset) ^[26].

度通常小于 900°C , 得到的三维碳材料通常由易碎且导电性较低的无定形碳制成, 限制了其作为电池集流体的应用, 因此通过改善泡沫碳与活性材料之间的电接触可以拓展其应用范围. He等^[28]通过在泡沫碳的表面镀上一层金属钛, 增强了泡沫碳与活性物质之间的电接触和机械强度. 由于泡沫碳的面密度只有 0.98 mg cm^{-2} , 将其负载Si后作为负极与商业的 LiCoO_2 正极配对组成Si/ LiCoO_2 全电池, 得到的Si/ LiCoO_2 全电池的能量密度可以达到 $479.5 \text{ W h kg}^{-1}$.

3 非共价连接的三维碳材料

非共价相互作用如 π - π 相互作用、疏水作用和范德华力也可以用于三维碳材料的组装. 这种方法的优点是可以灵活构建各种形貌各异、功能丰富的三维碳材料, 如石墨烯海绵、碳纳米管薄膜、碳布. 在这样的组装过程中, 三维碳材料的理化特性如孔结构、电导

率、机械稳定性和密度等与组装前驱体密切相关, 其中碳纤维、碳纳米管和氧化石墨烯是目前组装三维碳材料最常见的前驱体。由于非共价连接的三维碳材料的形貌和结构对组装方法和组装前驱体的敏感性, 其材料制备的稳定性、结构的可控性和性能的可重复性尚需进一步提高。例如, 目前得到的三维石墨烯材料的性能远没有达到石墨烯纳米基元理论水平, 就是受到其结构的巨大影响。

碳纤维是一种直径为5~10 μm , 碳含量高于90%的高性能纤维, 其通常是由聚丙烯腈(PAN)或石油沥青高温碳化得到^[29]。根据碳化前驱体的不同, 得到的碳纤维中碳的成分可以分为石墨碳和涡轮层碳两类。通常以PAN为前驱体碳化得到的碳纤维为涡轮层碳, 而由中间相沥青经过2200 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温处理后得到的碳纤维为石墨碳^[29]。涡轮层碳通常具有更高的拉伸强度, 而石墨型碳纤维具有更高的杨氏模量、高的热导率和电导率。数千条碳纤维在一起形成一个纤维束, 其可以用来编织成碳纤维布。由于优异的机械强度、高导电性和良好的耐腐蚀性, 碳纤维布是用作集流体的理想材料^[30-32]。Duan等^[32]通过原位离子交换技术直接在碳纤维布上生长出ZnO@ZnO QDs/C核壳纳米棒阵列(NRAs)得到了柔性自支撑的复合电极。该电极能够在1000 mA g^{-1} 的电流密度下, 保持75 mA h g^{-1} 的质量容量, 展示出了优异的倍率性能。Cui等^[33]利用碳纤维作为集流体, 通过在其表面沉积一层硅, 改变了碳材料对金属锂的浸润性, 将金属锂注入到三维导电的网络中, 得到了金属锂/碳纤维复合电极。解决了金属锂负极循环过程中巨大的相对体积变化, 同时三维网络的存在能够降低电极有效电流密度, 增加金属锂沉积的均匀性, 实现了金属锂无枝晶的沉积。该锂合金/碳纤维复合电极能够在3 mA cm^{-2} 电流密度下, 稳定循环80圈而没有发生短路。尽管碳纤维能够与多种电化学活性材料如LCO、LFP和Si等相复合^[34-41], 但是对于S和Se这类需要微孔/介孔去容纳活性材料的正极来说, 此类碳纤维的孔径太大并不适合直接作为电极材料的集流体使用^[42-44]。Zhu等^[45]通过KOH活化碳纳米纤维, 得到了骨架表面完整而内部多孔的三维碳纳米纤维(PCNF, 图6)。PCNF中优化的介孔可以容纳硒纳米粒子, 从而提高硒的负载量。同时, 这些介孔增加了碳和多硒化物之间扩散的能量壁垒, 降低了多硒化物溶解于电解液的驱动力, 抑制了多硒化物的溶解。此外, 三维多孔碳

图6 (a) Se@PCNFs电极合成过程的示意图; (b) Se@PCNFs电极光学照片; PCNF (c)和Se@PCNF (d)的SEM图像^[45](网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic illustration of the synthesis process of the Se@PCNFs electrode; (b) photograph of free-standing and flexible Se@PCNFs electrode; SEM images of PCNF (c) and Se@PCNF (d) ^[45] (color online).

纤维良好的导电性和多孔结构为锂离子和电子提供了快速扩散通道, 从而保证了电极材料可以实现快速放电。在0.5 A g^{-1} 的电流密度下, 其储锂容量达到270 mA h g^{-1} (容量基于整个电极的质量计算), 并且经过900次循环后容量无明显衰减, 即使在4 A g^{-1} 的高电流密度下, 电极容量仍可以达到160 mA h g^{-1} 。

碳纳米管可以看作是由石墨片层卷曲构成的数层到数十层同轴圆管。采用化学气相沉积法可以获得手性可控、层数可控或超顺排的碳纳米管阵列^[46,47]。碳源分子如甲烷、乙烯、乙炔、乙醇等在催化剂作用下裂解产生碳原子, 碳原子在催化剂表面吸附、扩散、溶解、重排达到饱和后析出形成碳纳米管。碳纳米管薄膜是一种由大量碳纳米管交织堆叠组成的薄膜, 可以通过超顺排的碳纳米管垂直阵列上进行连续抽丝制得(图7(a, b))^[48], 或者通过抽滤碳纳米管悬浮液得到^[49-51]。使用碳纳米管薄膜作为锂离子电池的集流体具有以下几个优点^[52-54]: (1) 质量轻(面密度可低至0.04 mg cm^{-2}); (2) 薄膜电阻可以达到66 $\Omega \text{ sq}^{-1}$; (3) 与活性物质浆料间更好的润湿性、黏附性以及更低的界面电阻; (4) 优异的化学稳定性; (5) 宏量制备技术成熟。Wang等^[54]利用超定向碳纳米管(SACNT)薄膜作为集流体, 分别负载LiCoO₂和石墨作为电池正负极使用(图7(c, d))。实验结果表明, 当负载的石墨电极层厚度为88 μm 时, 石墨-SACNT电极的质量能量密度和体积能量密度分别可以达到54.3 W h kg^{-1} 和60.9 W h L^{-1} , 比传统的石墨-Cu电极的质量能量密度(18.9 W h kg^{-1})

图 7 (a) 碳纳米管薄膜的制备过程; (b) 碳纳米管薄膜的光学照片; (c, d) 以碳纳米管薄膜、铝箔和铜箔作为集流体时, 电池能量密度对比图^[48,54](网络版彩图)

Figure 7 (a) A wide, continuous aligned CNT sheet was drawn from CNT forests; (b) photo image of the CNT sheet; (c, d) energy densities of the graphite-CNT electrodes and graphite-Cu electrodes (c) and the LiCoO₂-CNT electrodes and LiCoO₂-Al electrodes^[48,54] (color online).

和体积能量密度(46.8 W h L⁻¹)分别高2.8和1.3倍. 当SACNT负载57 μm厚的LiCoO₂电极层时, LiCoO₂-SACNT电极的能量密度可以达到478 W h g⁻¹, 是LiCoO₂-Al电极(312 W h kg⁻¹)能量密度的1.53倍. Hu等^[55]利用表面沉积氧化铝后的碳纳米管薄膜作为金属锂集流体(ALD-CNTS), 获得了高安全性和长寿命的金属锂负极. 其提升金属锂负极性能的主要原因包括: (1) 碳纳米管具有较大比表面积和三维连通的孔道, 可以极大地减小锂离子空间分布密度, 显著提高锂离子的分布均匀性; (2) CNTS表面沉积的氧化铝可以稳定金属锂/电解液界面; (3) 碳纳米管优异的导电性使电子能够在整个三维网络结构里快速传输. 均匀的锂离子分布和电子传输使得锂金属有效地沉积在碳纳米管的表面, 同时被限制在三维网络的内部孔道中, 极大抑制了锂枝晶的生长. Li@ALD-CNTS电极可以在碳酸酯电解液中, 1 mA cm⁻²的电流密度下, 循环80次库仑效率达到92.4%.

石墨烯海绵是另一类可用作电池集流体的重要的三维碳材料. 氧化石墨烯(GO)纳米片表面富含各种含氧基团, 因此当GO官能团之间的静电排斥力与GO片

层之间存在的范德华力保持平衡时, GO可以稳定分散在水溶液中. 但是当GO片被还原时(rGO), 其含氧官能团数量显著减少, 同时片层之间 π - π 相互作用和疏水作用加强, 促使rGO片之间彼此堆叠交联在一起并最终自组装成形成具有三维连通网络结构的石墨烯海绵. 石墨烯海绵的密度可以达到0.16 mg cm⁻³, 其孔径通常为数十微米, 具有优异的机械性能(杨氏模量: 1 kPa, 最大压缩应变: 98%)、良好的电导率(1~1000 S m⁻¹)和较大的比表面积(960 m² g⁻¹, 图8)^[56-58]. 同时石墨烯海绵中的三维结构非常有助于离子和电子的输运, 通过添加其他的功能物质如单质硫、金属锂、金属氧化物和硫化物等, 可以被用作电池理想的集流体^[59-63]. Manthiram课题组^[61]通过简单的液体渗透蒸发的方法将Li₂S涂覆在掺杂的石墨烯气凝胶中, 得到了自支撑的三维复合电极. 这种结构设计对于Li₂S正极来说具有以下几个优点: (1) 石墨烯凝胶的三维连通网络结构和高电导率(760 S m⁻¹)促进了电子和离子转移; (2) 三维石墨烯骨架上均匀涂覆的Li₂S缩短了离子/电子传输路径; (3) 杂原子氮或硼掺杂改善了石墨烯和多硫化物之间的亲和力, 抑制了多硫化锂的溶解. 因此, 复合

图 8 (a) 氧化石墨烯片自组装转化成石墨烯海绵的过程示意图; 石墨烯海绵的光学照片(b)、扫描电子显微镜照片(c)和压缩性能曲线(d)^[56,57,58](网络版彩图)

Figure 8 (a) Illustration of the solvothermal conversion of GO platelets into a graphene sponge; (b) macroscopic and microscopic structures of graphene sponge; (c) SEM image of a graphene sponge; (d) the reversibility of stress-strain curves of graphene sponge^[56,57,58] (color online).

电极在 2.332 A g^{-1} 的电流密度下可实现高达 268 mA h g^{-1} 的放电容量(容量基于整个电极的质量计算), 表现出优异的倍率性能. 300次循环后, 电极容量保持在 222 mA h g^{-1} , 表现出良好的循环稳定性. 虽然石墨烯海绵展示了其在锂离子电池中广阔的应用前景, 但是其仍然存在很多问题, 需要进行优化: (1) 对于自组装得到的石墨烯海绵来说, 几乎不能控制其孔径分布和壁厚; (2) 由于石墨烯海绵超低的质量密度和高的孔隙率, 石墨烯海绵复合电极的压实密度非常低, 导致电池的体积能量密度较低; (3) 三维自组装石墨烯海绵通常是由缺陷较多的rGO片构成, 这导致所得到的材料的整体电导率与CVD生长的 sp^2 杂化的碳材料相比较低.

4 总结与展望

在表1中, 我们总结了目前储锂电池中三维碳集流体的一些物理参数及其复合电极的电化学性能指标.

大量的研究工作展示了三维碳材料在储锂电池中巨大的发展空间和令人振奋的应用前景. 利用三维碳材料集流体可以实现电极能量密度和功率密度的同步提升, 其主要优点包括: (1) 碳的良好导电性和连通的三维网络结构保证了电子和离子在整个电极中的快速传输和扩散; (2) 碳集流体本身优异的机械强度和化学稳定性, 可以防止活性物质从电极表面脱落及集流体的坍塌或腐蚀; (3) 碳集流体具有一定的柔韧性和较大的孔体积, 能够很好地缓解电化学反应中活性物质产生的较大体积变化.

然而与传统的金属集流体相比, 三维碳材料集流体还处于起步阶段, 仍有一些问题亟待解决. (1) 三维碳材料中大的表面积通常导致副反应增加, 过多的SEI形成会消耗更多的电解液和锂离子, 并因此导致库仑效率降低. 因此优化具有合适比表面积的三维碳材料显得十分重要. 减少SEI形成的一个最直接的方法是通过在三维碳材料的表面均匀覆盖活性材料来减少碳表面的暴露^[64]. 对碳材料表面进行化学预处理和热预处理同样是一种有效的解决方法^[64]. 此外, 如果在电极的表面预先先生长了类似于固态电解质膜的表面修饰层, 就能够起到防止电解液在电极上发生氧化还原反应的作用, 抑制SEI膜的形成. (2) 对于许多实际应用的电池系统来说, 如在可穿戴的柔性电子设备中, 体积能量密度比质量能量密度更加重要. 目前已经开发诸如泡沫石墨、碳纤维和碳纸等多种碳集流体可以改善电池的循环稳定性和质量能量密度. 然而, 这些碳结构集流体本身无序的微结构和低的压实密度, 在电池中仍然占用相当大的体积, 因此与商业金属集流体相比, 三维碳材料在体积能量密度方面没有表现出明显的优势. (3) 电化学性能的一致性是影响电池系统稳定性的重要因素, 这就要求三维碳材料具有高度均一的结构. 然而目前大多数报道的三维碳材料的孔径只能粗略控制, 其孔结构分布从几纳米到几十微米不等. 严格控制并制备具有均匀介孔或微孔的三维碳材料仍然是一个挑战. (4) 从工程的角度来看, 由于三维碳材料合成方法复杂, 实现规模化生产仍然是一个挑战. (5) 在商业锂离子电池生产中, 活性材料需要通过卷对卷工艺涂布在金属箔上, 然后将极耳焊接在集流体上, 做成电芯后与外部进行连接. 因此当利用三维碳材料作为集流体时, 应该注意与下游电池制造工艺的兼容性.

除了锂离子电池外, 对于其他基于化学能与电能

表 1 储锂电池中的三维碳集流体

Table 1 The parameters of the 3D current collectors for Li-based batteries

集流体	集流体面密度 (mg cm^{-2})	集流体电导率 (S m^{-1})	集流体孔隙率(%)	集流体厚度(μm)	活性材料	活性材料面负载量 (mg cm^{-2})	电极面容量 (mA h cm^{-2})	活性物质质量比容量 (mA h g^{-1})	电极质量比容量 (mA h g^{-1})	循环圈数	电极倍率性能 (基于电极质量)	参考文献
Graphene foam	2.00	182	99.6	1600	LFP	12.0	1.9	160	102	10	40 mA h g^{-1} @ 2.56 A g^{-1}	[13]
Graphene foam	0.60		99.7		V_2O_5	0.7	0.2	265	143	500	62 mA h g^{-1} @ 24 A g^{-1}	[14]
Graphene foam	0.10	1000	99.7		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	0.1	135	114	500	119 mA h g^{-1} @ 35 A g^{-1}	[15]
Graphene foam	1.00				TiO_2	1.0	0.1	83	41	10000	41 mA h g^{-1} @ 3 A g^{-1}	[16]
Graphene-CNT	0.80				MoS_2	3.0	3.4	1122	510	120	374 mA h g^{-1} @ 5 A g^{-1}	[17]
Graphene foam	4.45			1700	Si	1.5	2.2	1468	370	100	370 mA h g^{-1} @ 0.4 A g^{-1}	[18]
Graphene foam	5.70	2000			S	10.1	4.5	446	224	1000	225 mA h g^{-1} @ 6 A g^{-1}	[19]
Graphene foam	0.47				Ge	1.3	1.6	1231	900	1000	590 mA h g^{-1} @ 65 A g^{-1}	[20]
Graphene foam	1.85			1600	S	2.0	1.0	520	518	50	403 mA h g^{-1} @ 3.2 A g^{-1}	[21]
Graphene microtubes	108.00	10000	95.2	108	Li metal	2.9	10.0	3497	913	150	10 mA h cm^{-2} @ 10 mA cm^{-2}	[22]
Graphene-CNT	5.50			2380	S	2.6	2.1	819	384	400	376 mA h g^{-1} @ 13.4 A g^{-1}	[23]
Graphene foam	2.00	286		1400	S	9.8	6.3	643	535	350	447 mA h g^{-1} @ 3.35 A g^{-1}	[24]
Carbon foam	1.77				TiO_2	5.3	0.8	149	112	100	78 mA h g^{-1} @ 2 A g^{-1}	[26]
Carbon foam	4.00		80.0	3500	S	1.2	1.1	900	208	100	160 mA h g^{-1} @ 3.35 A g^{-1}	[27]
Carbon foam	0.98			1000	Si	0.2	0.3	1300	225	1000	176 mA h g^{-1} @ 8 A g^{-1}	[28]
Carbon fiber	4.40	17200		110	S	9.0	7.1	789	511	300	366 mA h g^{-1} @ 3.35 A g^{-1}	[30]
Carbon fiber	2.55			127	Si	2.2	1.3	600	278	100	185 mA h g^{-1} @ 1 A g^{-1}	[31]
Carbon fiber	12.50			360	ZnO	2.0	1.4	700	98	100	75 mA h g^{-1} @ 1 A g^{-1}	[32]
Carbon fiber	3.00		90.0	120	Li metal	5.5	1.0	182	108	80	1 mA h cm^{-2} @ 3 mA cm^{-2}	[33]
Carbon fiber	1.20				S	0.8	0.5	625	255	100	175 mA h g^{-1} @ 1 A g^{-1}	[42]
Carbon fiber	1.07			130	S	1.5	1.0	624	364	200	$383.3 \text{ mA h g}^{-1}$ @ 0.5 A g^{-1}	[43]
Carbon fiber	0.73				Se	0.8	0.4	516	270	900	160 mA h g^{-1} @ 4 A g^{-1}	[45]

(续表1)

集流体	集流体 面密度 (mg cm^{-2})	集流体 电导率 (S m^{-1})	集流体孔 隙率(%)	集流体厚 度(μm)	活性 材料	活性材料 面负载量 (mg cm^{-2})	电极面 容量 (mA h cm^{-2})	活性物 质质量 比容量 (mA h g^{-1})	电极质量 比容量 (mA h g^{-1})	循环 圈数	电极倍率性能 (基于电极质量)	参考 文献
CNT film	2.00			100	Si	0.4	0.6	1501	1494	45	1000 mA h g^{-1} @ 0.8 A g^{-1}	[48]
CNT film	1.27			60	S	1.9	1.7	900	385	200	336 mA h g^{-1} @ 3.35 A g^{-1}	[49]
CNT film	0.48	225			Li_2S	4.0	2.4	610	299	100	129 mA h g^{-1} @ 6.7 A g^{-1}	[50]
CNT film	0.88			100	S	3.7	3.1	838	510	100	401 mA h g^{-1} @ 837 mA g^{-1}	[51]
CNT film	0.30			1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	4.7	0.7	151	134	200	142 mA h g^{-1} @ 0.7 A g^{-1}	[52]
CNT film	0.13			3	LCO	12.5	0.9	70	70	450	0.8 mA h cm^{-2} @ 0.275 A g^{-1}	[53]
CNT film	0.04			1	Graphite	5.7	1.9	335	267	50	259 mA h g^{-1} @ 0.744 A g^{-1}	[54]
Graphene sponge	0.87	16200		40	Li_2S	1.2	0.8	642	371	300	306 mA h g^{-1} @ 7 A g^{-1}	[59]
Graphene sponge	2.80	900			S	4.6	3.8	822	344	100	180 mA h g^{-1} @ 3.35 A g^{-1}	[60]
Graphene sponge	2.00	760	97.0	160	Li_2S	2.0	1.0	485	222	300	268 mA h g^{-1} @ 2.332 A g^{-1}	[61]
Graphene sponge	0.74				S	1.3	0.7	540	341	100	246 mA h g^{-1} @ 4.5 A g^{-1}	[62]
Graphene sponge	1.64				S	3.0	2.8	917	515	200	394 mA h g^{-1} @ 5 A g^{-1}	[63]

可逆转换的能量存储器件, 如燃料电池、铅酸电池和电化学超级电容器等, 其电化学性能同样受限于电极内部质量和电荷迁移速度, 同时其集流体在长期循环

过程中也会受到电化学腐蚀的影响. 因此本文中对于锂离子电池三维碳结构集流体的设计思路对这些能量存储器件同样具有借鉴意义.

参考文献

1 Choi NS, Chen Z, Freunberger SA, Ji X, Sun YK, Amine K, Yushin G, Nazar LF, Cho J, Bruce PG. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9994–10024

2 Tarascon JM, Armand M. *Nature*, 2011, 414: 171–179

3 Liu J, Zhang JG, Yang Z, Lemmon JP, Imhoff C, Graff GL, Li L, Hu J, Wang C, Xiao J, Xia G, Viswanathan VV, Baskaran S, Sprengle V, Li X, Shao Y, Schwenzer B. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 929–946

4 Goodenough JB, Park KS. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176

5 Myung ST, Hitoshi Y, Sun YK. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9891–9911

6 Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3243–3262

7 Robertson J. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2002, 37: 129–281

8 Tian LL, Zhuang QC, Li J, Shi YL, Chen JP, Lu F, Sun SG. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 3204–3212

9 Yao X, Zhao Y. *Chem*, 2017, 2: 171–200

10 Guo YG, Hu JS, Wan LJ. *Adv Mater*, 2008, 20: 2878–2887

- 11 Zhu YW, Tao ZC, Ni K. *J Univer Sci Tech China*, 2017, 47: 129–141 (in Chinese) [朱彦武, 陶柱晨, 倪堃. 中国科学技术大学学报, 2017, 47: 129–141]
- 12 Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng HM. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 13 Ji H, Zhang L, Pettes MT, Li H, Chen S, Shi L, Piner R, Ruoff RS. *Nano Lett*, 2012, 12: 2446–2451
- 14 Chao D, Xia X, Liu J, Fan Z, Ng CF, Lin J, Zhang H, Shen ZX, Fan HJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 5794–5800
- 15 Li N, Chen Z, Ren W, Li F, Cheng HM. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 17360–17365
- 16 Lee GH, Lee JW, Choi JI, Kim SJ, Kim YH, Kang JK. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5139–5148
- 17 Wang J, Liu J, Luo J, Liang P, Chao D, Lai L, Lin J, Shen Z. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 17534–17543
- 18 Ji J, Ji H, Zhang LL, Zhao X, Bai X, Fan X, Zhang F, Ruoff RS. *Adv Mater*, 2013, 25: 4673–4677
- 19 Zhou G, Li L, Ma C, Wang S, Shi Y, Koratkar N, Ren W, Li F, Cheng HM. *Nano Energy*, 2015, 11: 356–365
- 20 Mo R, Rooney D, Sun K, Yang HY. *Nat Commun*, 2017, 8: 13949
- 21 Xi K, Kidambi PR, Chen R, Gao C, Peng X, Ducati C, Hofmann S, Kumar RV. *Nanoscale*, 2014, 6: 5746–5753
- 22 Jin S, Sun Z, Guo Y, Qi Z, Guo C, Kong X, Zhu Y, Ji H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700783
- 23 Jin S, Xin S, Wang L, Du Z, Cao L, Chen J, Kong X, Gong M, Lu J, Zhu Y, Ji H, Ruoff RS. *Adv Mater*, 2016, 28: 9094–9102
- 24 Hu G, Xu C, Sun Z, Wang S, Cheng HM, Li F, Ren W. *Adv Mater*, 2016, 28: 1603–1609
- 25 Xu J, Tan Z, Zeng W, Chen G, Wu S, Zhao Y, Ni K, Tao Z, Ikram M, Ji H, Zhu Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 5222–5228
- 26 Chu S, Zhong Y, Cai R, Zhang Z, Wei S, Shao Z. *Small*, 2016, 12: 6724–6734
- 27 Cao Z, Zhang J, Ding Y, Li Y, Shi M, Yue H, Qiao Y, Yin Y, Yang S. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8636–8644
- 28 Liu Z, Bai S, Liu B, Guo P, Lv M, Liu D, He D. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13168–13175
- 29 He F. *Carbon Fiber and Graphite Fiber*. Beijing: Chemical Industry Press, 2010 (in Chinese) [贺福. 碳纤维及石墨纤维. 北京: 化学工业出版社, 2010]
- 30 Wang X, Gao T, Han F, Ma Z, Zhang Z, Li J, Wang C. *Nano Energy*, 2016, 30: 700–708
- 31 Xu Y, Swaans E, Chen S, Basak S, Harks PPRML, Peng B, Zandbergen HW, Borsa DM, Mulder FM. *Nano Energy*, 2017, 38: 477–485
- 32 Zhang G, Hou S, Zhang H, Zeng W, Yan F, Li CC, Duan H. *Adv Mater*, 2015, 27: 2400–2405
- 33 Liang Z, Lin D, Zhao J, Lu Z, Liu Y, Liu C, Lu Y, Wang H, Yan K, Tao X, Cui Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 2862–2867
- 34 Chen Q, Nuli Y, Yang J, Kailibinuer K, Wang J. *Acta Phys-Chim Sin*, 2012, 28: 2625–2631
- 35 Zuo TT, Wu XW, Yang CP, Yin YX, Ye H, Li NW, Guo YG. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700389
- 36 Martha SK, Kiggans JO, Nanda J, Dudney NJ. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1060–A1066
- 37 Kalimuldina G, Taniguchi I. *Electrochim Acta*, 2017, 224: 329–336
- 38 Endo M, Kim C, Nishimura K, Fujino T, Miyashita K. *Carbon*, 2000, 38: 183–197
- 39 Liang J, Gao X, Guo J, Chen C, Fan K, Ma J. *Sci China Mater*, 2018, 61: 30–38
- 40 Chen Z, Liu Y, Zhang H, Ding S, Wang T, Zhang M. *Sci China Mater*, 2017, 60: 755–765
- 41 Kong D, Qiu X, Wang B, Xiao Z, Zhang X, Guo R, Gao Y, Yang QH, Zhi L. *Sci China Mater*, 2018, 61: 671–678
- 42 Zeng L, Pan F, Li W, Jiang Y, Zhong X, Yu Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 9579–9587
- 43 Chu RX, Lin J, Wu CQ, Zheng J, Chen YL, Zhang J, Han RH, Zhang Y, Guo H. *Nanoscale*, 2017, 9: 9129–9138
- 44 Li W, Zeng L, Wu Y, Yu Y. *Sci China Mater*, 2016, 59: 287–321
- 45 Zeng L, Zeng W, Jiang Y, Wei X, Li W, Yang C, Zhu Y, Yu Y. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401377
- 46 Zhang S, Kang L, Wang X, Tong L, Yang L, Wang Z, Qi K, Deng S, Li Q, Bai X, Ding F, Zhang J. *Nature*, 2017, 543: 234–238
- 47 Cui R, Zhao X, Li R, Liu Y, Luo D, Yang F, Li Y. *Sci China Chem*, 2017, 60: 516–520
- 48 Fu K, Yildiz O, Bhanushali H, Wang Y, Stano K, Xue L, Zhang X, Bradford PD. *Adv Mater*, 2013, 25: 5109–5114
- 49 Qie L, Manthiram A. *Adv Mater*, 2015, 27: 1694–1700
- 50 Zhang S, Liu M, Ma F, Ye F, Li H, Zhang X, Hou Y, Qiu Y, Li W, Wang J, Wang J, Zhang Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 18913–18919
- 51 Peng HJ, Xu WT, Zhu L, Wang DW, Huang JQ, Cheng XB, Yuan Z, Wei F, Zhang Q. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6351–6358
- 52 Hu JW, Wu ZP, Zhong SW, Zhang WB, Suresh S, Mehta A, Koratkar N. *Carbon*, 2015, 87: 292–298
- 53 Gaikwad AM, Khau BV, Davies G, Hertzberg B, Steingart DA, Arias AC. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401389
- 54 Wang K, Luo S, Wu Y, He X, Zhao F, Wang J, Jiang K, Fan S. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 846–853

- 55 Zhang Y, Liu B, Hitz E, Luo W, Yao Y, Li Y, Dai J, Chen C, Wang Y, Yang C, Li H, Hu L. *Nano Res*, 2017, 10: 1356–1365
- 56 Sun H, Xu Z, Gao C. *Adv Mater*, 2013, 25: 2554–2560
- 57 Wu Y, Yi N, Huang L, Zhang T, Fang S, Chang H, Li N, Oh J, Lee JA, Kozlov M, Chipara AC, Terrones H, Xiao P, Long G, Huang Y, Zhang F, Zhang L, Lepró X, Haines C, Lima MD, Lopez NP, Rajukumar LP, Elias AL, Feng S, Kim SJ, Narayanan NT, Ajayan PM, Terrones M, Aliev A, Chu P, Zhang Z, Baughman RH, Chen Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 6141
- 58 Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G. *ACS Nano*, 2010, 4: 4324–4330
- 59 Chen Y, Lu S, Zhou J, Wu X, Qin W, Ogoke O, Wu G. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 102–112
- 60 Zhou G, Paek E, Hwang GS, Manthiram A. *Nat Commun*, 2015, 6: 7760
- 61 Zhou G, Paek E, Hwang GS, Manthiram A. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501355
- 62 Zhou G, Yin LC, Wang DW, Li L, Pei S, Gentle IR, Li F, Cheng HM. *ACS Nano*, 2013, 7: 5367–5375
- 63 Sun Z, Zhang J, Yin L, Hu G, Fang R, Cheng HM, Li F. *Nat Commun*, 2017, 8: 14627
- 64 Peled E, Menkin S. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1703–A1719

Three-dimensional carbon based current collectors for lithium-based batteries

Song Jin, Hengxing Ji*

CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding author (email: jihengx@ustc.edu.cn)

Abstract: Three-dimensional carbon materials combining excellent mechanical, electrical and thermal properties with very good electrochemical resistance have shown great potential for electrochemical energy storage. Building up a three-dimensional current collector can simultaneously optimize the conductive network in the electrochemically active layers and mitigate the volume change at the electrode level during cycling, which leads to enhanced energy density, power density and cycle stability. This review aims to provide an overview of the recent key progress on 3D carbon current collector for Li-ion batteries. According to the type of the connections at the junctions between the nano/micro-scale constituents, we categorize 3D carbon materials into two aspects: 3D carbon networks based on covalent connection and 3D carbon networks based on non-covalent connection. The requirements and the challenges of the 3D carbon based current collector's design are discussed, which provide inspiration for further exploitation of the current collectors for Li-ion batteries and shed light on batteries based on other electrochemistry.

Keywords: 3D current collectors, carbon, lithium-ion battery

doi: [10.1360/N032018-00095](https://doi.org/10.1360/N032018-00095)