

A Review of Potential Applications of Graphene Composites in Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Shengzhen Zu

Patent Examination Cooperation Center, State Intellectual Property Office, Beijing
Email: zusz.nano@qq.com

Received: Mar. 2nd, 2018; accepted: Mar. 21st, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

Graphene-containing nanomaterials have become an important candidate material for electrode materials of lithium ion batteries because of their unique physical properties. In this paper, the latest achievements and applications of graphene and its nanocomposites in the anode materials of lithium ion batteries in recent five years are reviewed, and the future progress of research and development of graphene and their nanocomposites are also discussed.

Keywords

Graphene, Composites, Lithium Ion Batteries, Anode Materials, Cycle Performance

石墨烯复合材料在锂离子电池负极材料中潜在应用综述

祖胜臻

国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心, 北京
Email: zusz.nano@qq.com

收稿日期: 2018年3月2日; 录用日期: 2018年3月21日; 发布日期: 2018年3月28日

摘要

含石墨烯纳米材料由于其独特的物理性质已经成为锂离子电池电极材料的重要候选材料。本文重点阐述

最近五年来石墨烯及其纳米复合材料在锂离子电池负极材料中应用和研究的最新成果和进展, 并对未来的研究工作进展行展望。

关键词

石墨烯, 复合材料, 锂离子电池, 负极材料, 循环性能

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长等优点, 已被广泛应用于各类便携式电子产品与移动设备上, 基于电动汽车对动力电源的市场需求, 高功率密度的动力型锂离子电池成为研究热点[1]。锂离子电池的负极材料是电池的重要组成部分, 它的性能影响着锂离子电池的功率与能量密度。目前锂离子电池的负极材料主要有石墨、硬碳、钛酸锂等。尽管石墨材料在工业上得到了广泛的应用, 但是它有明显的缺点。自从石墨烯被发现以来[2], 就成为碳材料、纳米技术、凝聚态物理和功能材料等领域的研究热点, 石墨烯具有很高的电子导电能力, 有利于电子的转移, 具有孔道结构, 能提供了较大的储锂空间和更快的锂离子传输通道; 由于在石墨烯片层间存在有机碳源炭化后骨架, 可以有效的缓冲充放电过程中的体积变化, 防止充放电过程对结构的破坏, 使得该材料的循环性能优异[3], 可作为锂离子电池的负极材料。

2 石墨烯及复合材料作锂离子电池负极的研究

2.1. 纯石墨烯在锂离子电池负极中的应用

由于石墨烯具有高比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) [4], 高导电率(300 K 时约为 $15,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [5], 高导热率(室温下约为 $3000 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$) [6], 石墨烯的理论比容量(744 mAh/g)几乎是石墨的 2 倍, 因此可直接作为锂离子电池负极材料。最近, 有关石墨烯作为锂离子电池负极材料的研究不断出现, 杨全红等[7]研发了一种高功率型锂离子电池碳负极材料, 包括堆叠在一起的石墨烯片层, 且相邻的石墨烯片层之间具有结构稳定的孔道结构; 该材料具有良好的电子导电性, 同时孔道结构可提供更多的活性表面, 并为锂离子的高速传输提供通道。在 0.5, 1, 2 和 5 A/g 的充放电电流密度下循环 1000 次容量分别可以稳定在 500, 400, 350 和 250 mAh/g 以上, 库伦效率接近 100%, 且该材料制备工艺简单, 易于工业化生产。三星 SDI 株式会社[8]研发了以由石墨烯片组成的石墨烯层构成的负极材料的锂离子电池, 负极具有较高的锂离子储存能力、单位电容量(744 mAh/g)以及能量密度。此外, 通过提高单位电容量可以有利地减小负电极的厚度并且改进高电流负荷能力和脉冲负荷能力。

但是, 锂离子电池发展的一个巨大挑战是在几分钟到几秒钟内快速充电和放电速率同时实现高功率和大能量容量。而化学剥离的石墨烯在低电流下, 具有较高可逆容量, 但是在快速充放电情况下伴随可逆容量变化; 当起始电流高时, 与表面的副反应相关的含氧表面官能团的活性位点是非常活跃的, 从去锂化状态中释放出氧, 致使电极电化学不稳定。除此之外, 石墨烯电极在充放电过程中出现首次库伦效率低、容量衰减快等问题[9]。因此, 将石墨烯直接作为锂离子电池负极材料的效果并不理想。

2.2. 掺杂石墨烯材料在负极材料中的应用

早期研究人员[10]以氮和硼等原子掺杂炭材料作为锂离子负极材料, 研究表明掺杂氮和硼均能提高碳材料的可逆容量; 已有报道氮掺杂碳纳米管能够提升锂离子嵌入/脱嵌速率以及增加含氮聚碳的电化学容量[11]。因此, 研究人员期望以氮硼等原子对石墨烯进行掺杂也能提高锂离子负极材料性能。研究人员通过理论计算可知无缺陷单层石墨烯的储锂容量要远小于其预测值[12], 这是由于无缺陷的单层石墨烯很难形成稳定的 Li_2C_2 的储锂结构, 因此, 其锂离子吸附能力较低[13]。而增加石墨烯结构缺陷的方法之一是以杂原子对其进行掺杂。Ma 等[14]以第一原理计算氮掺杂石墨烯的电子缺陷对它们应用在锂离子电池中的作用, 模拟了三种不同缺损模型石墨烯, 研究了各种石墨烯单节锂原子吸附和探索, 以了解吸附机理电子性质的变化, 结果表明, 吡啶型结构的可逆容量可以达到 1262 mAh/g, 高于实验数据(1043 mAh/g)。这项工作可以为锂离子电池负极材料的设计和制造提供有用的信息。

相应的实验结果也证明了理论计算的结论。Wu 等[15]以含氮或掺硼的石墨烯作为高充放电条件下的高功率和高能量的锂离子电池的负极材料; 在电流密度为 50 mA/g 的情况下, 掺杂石墨烯具有大于 1040 mAh/g 的可逆容量。更重要的是, 它可以被快速充电, 并在很短的时间具有高倍率性能和优异的长期可循环性。如在电流密度为 25 mA/g 的情况下, 氮掺杂石墨烯和硼掺杂石墨烯具有非常高的容量, 分别为 199 mAh/g 和 235 mAh/g。掺杂石墨烯具有独特的两维结构、无序表面形貌、杂原子缺陷、更好电极/电解质的润湿性、较大的层间距离以及较高的导电性, 并且其热稳定性有利于表面的锂离子的快速吸收、锂离子超快扩散和电子传输, 从而使该掺杂材料优于普通石墨烯和其它含碳材料。Li 等[16]研究表明氮掺杂石墨烯纳米片的比容量随着充电/放电循环次数增加而明显增加, 表现出更优异的电化学性能, 如氮掺杂石墨烯纳米片经第 100 次循环时比容为 452 mAh/g, 而第 501 次循环后比容为 684 mAh/g, 同时与普通石墨烯和商业化石墨负极材料相比较, 具有高循环稳定性和更大的比容量。而上述性能的显著改善归因于氮掺杂石墨烯在循环过程中石墨平面产生更多的结构缺陷。SPRING POWER INT INC [17]研发了一种二次锂离子电池, 由包含氮、硼、硫以及磷原子掺杂的石墨烯纳米片作为负极材料, 该类电池在长期的充放电循环过程中容量没有明显衰减。作为对比, 以石墨烯片层作为负极材料, 经 100 次循环后放电容量由 407 mAh/g 降至 269 mAh/g, 保持率仅为 66%; 而以氮掺杂石墨烯片层作为负极材料, 在第二次循环后具有更高的放电容量为 454 mAh/g, 经过 17 次循环后有轻微的降低, 容量随着进一步的循环将增加, 在 500 次循环后将达到 684 mAh/g。Zhan 等[18]通过简单热处理方法合成碘掺杂的石墨烯, 并用作锂离子电池的负极材料。与未掺杂石墨烯进行比较, 掺杂石墨烯具有高的可逆容量(在电流密度为 100 mA/g 情况下为 1690 mAh/g), 良好的可循环性(经 200 次循环后仍能保持 92.6%的可逆容量)和优异的倍率性能。掺杂碘石墨烯优异的电化学性能归因于碘原子的掺杂致使石墨烯晶格、缺陷和引入正电荷密度的变化。Shan 等[19]以一种简单易操作的水热法制备具有独特多孔网状结构的硫/氮双掺杂多孔石墨烯, 其中氮含量为 1.50 wt%, 硫含量为 15.11 wt%, 其显示了卓越的循环性能和倍率性能; 即使在 800 mA/g 的高电流密度下, 经 400 次循环以后仍然能够获得 1109.8 mAh/g 的高可逆容量, 主要归功于双掺杂原子相互作用便于石墨烯以及多孔结构的电子和离子的传质。

以上研究结果表明, 杂原子的引入改变了石墨烯的结构, 使其表面具有更多的缺陷, 并形成无序的碳质结构, 为锂离子的嵌入提供了更多的空间, 提高其储锂能力。

2.3. 石墨烯复合材料在锂离子电池负极中的应用

基于石墨烯的负极材料具有大的初始放电容量和可逆容量, 但它们有较大的不可逆容量、初始库仑效率低和容量快速衰减等缺陷。为了弥补石墨烯材料的缺陷, 石墨烯可以在与金属或氧化物纳米粒子复

合, 在这些复合材料中, 超薄柔性石墨烯层可以提供用于锚固良好分散的纳米颗粒和高导电基质使其有良好接触的支撑, 既可以提高这些颗粒的电化学性能, 也可以有效地防止纳米颗粒在锂充电/放电过程中的体积膨胀/收缩和聚集, 同时, 在石墨烯纳米颗粒的锚定可有效降低石墨烯片的聚集程度, 从而保持它们的高活性表面积, 并在一定程度上增加了锂的存储容量和基于石墨烯材料的循环性能。由于电极和电解质之间大的接触面积, 复合材料具有良好的循环性能和较短锂离子输送路径长度。因此, 可以有效利用纳米颗粒和石墨烯的结合优点, 从而得到具有卓越锚柔性和导电性能的石墨烯复合锂离子电池负极材料。

2.3.1. 金属/石墨烯复合材料

纳米合金和金属化合物, 例如 Sn, Co, Al 和 Sb 等可以与锂可逆反应形成锂金属合金。然而, 大多数现有技术的复合电极具有某些缺陷, 如可逆容量低、循环稳定性较差、不可逆容量较高等, 以及在锂离子嵌入/脱嵌过程中降低内应力或应变的无效性和副作用等。

在 IV 族元素中, Sn 相对毒性小且便宜, 是具有前景的负极材料备选之一, 由于 Sn 和 Li 之间通过以下反应: $4.4\text{Li}^+ + \text{Sn} + 4.4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_{4.4}\text{Sn}$, 形成锂合金 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 而具有更高的理论容量; 但是在实践中, Sn 由于体积变化达到 259%, 其循环性能较差; Sn 和石墨烯混合以后能显著改善 Sn 负极材料的体积变化, 从而改善其循环性能。最近, Wang 等[20]通过构建纳米锡颗粒和石墨烯纳米片的三维纳米结构, 其中 Sn 纳米颗粒作为隔离物, 能有效分离石墨烯薄片而达到最佳的电化学性能。实验数据证明锂离子和锡/石墨烯纳米复合材料之间的反应可逆性高。因此, 三维纳米结构材料可作为锂离子电池、超级电容器和燃料电池的负极材料。

石墨烯基电极具有的高重力容量和高体积容量对实现高能量存储密度同样重要, 但要实现工业化应用仍然需要解决许多问题。Cao 等[21]提出以一个具有分级多孔结构和可压缩特性的三维多孔石墨烯/钴气凝胶, 作为不含粘合剂的高性能锂离子电池负极材料。该压缩多孔石墨烯/钴电极, 在电流密度为 0.05 A/g 下, 重力容量为 900 mAh/g, 体积容量为 358 mAh/cm³, 此外, 在电流密度为 1 A/g 情况下经过 1300 个放电/充电周期后, 比容量仍然停留在 163 mAh/cm³, 对应保留了其初始容量的 90.5%。由此可见, 该压缩多孔石墨烯/钴电极具有显著改善的电化学性能, 包括高重量和体积容量、优异的倍率性能和出色的循环稳定性。

锆被认为是一种有前途的负极材料, 其理论比容量为 1600 mAh/g, 在室温下锆的电导率约是硅的 104 倍, 锂离子在锆中扩散速度是其在硅中扩散速度的 400 倍, 因此, 锆特别适用于高功率锂离子电池。但是, 锆应用于负极材料受到在充放电循环过程中的大体积变化导致的电极粉碎、导电网络崩溃以致容量下降等问题的严重影响。因此, 利用石墨烯纳米带对锆纳米颗粒进行包覆和缠绕, 可有效缓解锆在循环过程中的体积效应。同时, 石墨烯纳米带能够与纳米锆形成静电粘附, 增强纳米锆的表观电导率和快速充放电性能, 具有良好的协同效应[22]。

金属铝与锂离子发生反应生成 Li-Al 合金, 具有较大的比容量(理论容量为 993 mAh/g), 可作为锂离子电池的负极材料[23]。但当纯金属铝作为锂离子电池负极时, 电化学反应过程中容易形成“枝晶”而刺透隔膜, 电池的循环性能极差。杨全红等[24]研发了一种锂离子电池的石墨烯/铝复合负极材料, 该负极材料由石墨烯与铝按质量比为 1:0.1~100 组成, 容量达 600~1200 mAh/g。以石墨烯/铝复合负极材料制备的锂离子电池的容量最低为 800 mAh/g, 循环性能好; 而以纯铝为负极材料制备的锂离子电池, 经过两个充放电循环熟化后, 第三个循环时, 容量几乎接近 0 mAh/g, 无实用价值; 而以纯石墨烯为负极材料制备的锂离子电池, 无充放电平台, 容量接近 300 mAh/g 但循环性能差。由此可知, 石墨烯/铝复合负极材料的容量和循环性能不仅远远高于纯铝和纯石墨烯负极材料, 而且也高于现有商业化的负极材料, 易

于实现、广泛推广。

2.3.2. 金属氧化物/石墨烯复合材料

金属氧化物的储锂容量远远高于石墨,能提升电极材料的能量密度,但是如果其单独作为负极材料,在充放电过程中会出现巨大的体积效应、粒子间团聚和导电率低等问题,这些都严重限制了金属氧化物在锂离子电池中的应用。通过金属氧化物与石墨烯形成复合物,上述问题就能得到解决,比如,能将金属氧化物颗粒引入石墨烯片层之间,阻碍石墨烯片层的聚集,确保离子传输通道的畅通等,因此,金属氧化物/石墨烯复合材料具有良好的导电性能和离子传输性能,且有较高的储锂容量和稳定的循环性能。

Co_3O_4 的理论容量约为 890 mAh/g,为石墨的两倍,是一种理论容量很高的过渡金属材料,符合未来能量存储系统的要求,但是其充放电过程中有较大的体积效应,当 Li^+ 嵌入和脱出时,会导致容量损失和电极破坏,从而影响充放电循环的稳定性。Wu 等[25]以氧化钴纳米粒子与石墨烯形成的复合材料,作为高性能锂离子电池的先进负极材料,其具有较大的可逆容量、优异的循环性能以及良好的倍率性能、突出的电化学活性,能最大程度将锚固在石墨烯片上氧化钴纳米粒子的电化学活性用在高性能的锂离子电池上。Li 等[26]以化学沉积法制备的 Co_3O_4 @石墨烯复合材料作为锂离子电池负极材料,其在大电流密度初期循环时具有 941 mAh/g 的可逆容量,60 个循环后仍然具有 740 mAh/g,对应于 Co_3O_4 @石墨烯复合材料的理论值 88.3%,这归因于石墨烯片和 Co_3O_4 纳米粒子之间的相互作用。

Mn_3O_4 具有尖晶石结构,其中二价和三价锰离子分布在两种不同的晶格位置上。氧离子为立方紧密堆积,二价锰离子占四面体空隙,三价锰离子占八面体空隙。 Mn_3O_4 和 Li 之间通过以下反应: $8\text{Li}^+ + \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Mn} + 4\text{Li}_2\text{O}$ 。Wang 等[27]研究了以两步溶液相反应形成 Mn_3O_4 与还原石墨烯氧化物的混合材料在锂离子电池的应用。 Mn_3O_4 纳米颗粒在还原石墨烯氧化物上选择性生长,电绝缘性 Mn_3O_4 纳米颗粒通过底层导电石墨烯网络产生导电性。 Mn_3O_4 纳米粒子/还原石墨烯氧化物表现出可达 900 mAh/g 的高比容量,接近其理论容量,具有良好的倍率性能和循环稳定性,是具有高容量、低成本、且环保的锂离子电池负极材料的候选材料。

Sun 等[28]为解决锂离子电池 MnO 负极材料较差的循环稳定性和倍率能力的问题,制备 MnO 纳米晶体生长在导电石墨烯薄片表面的复合材料,所制备的 MnO/石墨烯负极在电流密度为 200 mA/g 下经 150 放电/充电周期后,可逆容量高达 2014.1 mAh/g,优良的倍率能力(在 3000 mA/g 下为 625.8 mAh/g),以及优良的可循环性(843.3 mAh/g,即使在电流为 2000 mA/g 情况下,经 400 个放电/充电周期后,每个循环只有 0.01% 的容量损失)。结果表明,MnO/石墨烯电极的重建是由于固有转化反应,在长期的循环过程中,形成稳定的石墨烯支撑超细氧化锰纳米颗粒的纳米结构,从而产生一个长寿命的锂离子电池负极材料。Zhang 等[29]研究了由一个简单的方法合成 MnO/氮掺杂石墨烯薄片杂化材料,MnO 纳米颗粒均匀锚定在氮掺杂石墨烯薄片上,形成一个有效的电子/离子混合导电网络。这种混合纳米结构在电流密度为 100 mA/g 下循环 90 次后,可逆电化学锂的存储容量高达 772 mAh/g,以及在高电流密度 5 A/g 下,具有 202 mAh/g 的倍率性能。因此 MnO/氮掺杂石墨烯薄片混合物有望是锂离子电池负极材料候选材料之一。

被广为关注 Fe_3O_4 是有前途的锂离子电池负极材料中的一个,首先,根据最新的转化机理, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Li} + 8\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{FeO} + 4\text{Li}_2\text{O}$,其理论比容量为 924 mAh/g,比已经商业化的石墨高许多(372 mAh/g);其次, Fe_3O_4 负极的电位比石墨高,降低了快速充放电过程中金属锂沉积的潜在安全问题。此外, Fe_3O_4 的优点是电子传导性高、成本低以及环保性。然而, Fe_3O_4 在锂离子电池实际应用中同样被其在锂离子嵌入/脱嵌过程中严重的聚集和巨大体积变化引起的不良循环性能所阻碍。为了克服上述问题,许多 Fe_3O_4 纳米复合材料和纳米结构都被尝试作为电极材料。Zhou 等[30]通过原位还原石墨烯纳米片之间的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 合成 Fe_3O_4 颗粒/石墨烯纳米片,具有组织良好的柔性复合交错性。该复合材料在电流密度为 35 mA/g 时经过 30 个

循环后可逆比容量可达到 1026 mAh/g, 在电流为 700 mA/g 时经过 100 个循环后仍达到 580 mAh/g, 具有改进的循环稳定性和优异的倍率性能。石墨烯纳米片/ Fe_3O_4 复合体的多功能特性归因如下: 1) 石墨烯纳米片发挥“柔性禁闭”功能包裹 Fe_3O_4 颗粒, 其可以防止脱离和粉碎的 Fe_3O_4 发生聚集, 从而延长电极的循环寿命; 2) 石墨烯纳米片为 Fe_3O_4 粒子的分散个体提供较大的接触面积, 并作为一个良好的导电剂, 以提供电子高速传输, 提高容量; 3) Fe_3O_4 颗粒分离石墨烯纳米片和防止其重新聚集; 4) 通过横向石墨烯纳米片和 Fe_3O_4 颗粒形成的孔隙率有利于离子运输。其结果是, 作为锂离子电池的负极材料, 石墨烯/ Fe_3O_4 复合材料提高了循环稳定性。Wang 等[31]研究了通过原位水热法合成的三维层状结构的 Fe_3O_4 /石墨烯复合材料。结果表明石墨烯含量为 38.0%(重量)的复合材料具有稳定的容量 650 mAh/g, 在 0.0~3.0 V 电压下循环 100 次后没有明显降低, 复合材料与 Fe_3O_4 相比较具有更稳定循环能力。复合材料中的石墨烯纳米片不仅作为锂存储活性材料, 也作为电子导电基质以改善的 Fe_3O_4 的电化学性能。

Zhu 等[32]通过均相共沉淀以及微波辐射还原法制备还原石墨烯氧化物/ Fe_2O_3 复合材料, 作为锂离子电池负极材料, 还原石墨烯氧化物/ Fe_2O_3 复合物的充放电容量分别为 1693 mAh/g 和 1227 mAh/g, 而 Fe_2O_3 的充放电容量分别为 1355 mAh/g 和 982 mAh/g, 复合物具有良好的循环性能和倍率性能; 并且还原石墨烯氧化物/ Fe_2O_3 复合物的总比容高于还原石墨烯氧化物和 Fe_2O_3 纳米粒子的比容之和, 说明还原石墨烯氧化物和 Fe_2O_3 对电化学性能的提高产生积极的协同效应。

最近的研究表明, 基于 SnO_2 的复合材料是锂离子电池负极材料的优选材料之一, 然而, 纳米 SnO_2 若要实现快速和可逆充/放电循环必须分散在导电支撑上; 对于较高的充电容量和更好的循环性能, 理想的情况是 SnO_2 的含量高, 以及其在复合材料中的分散性高。然而, 在这些 SnO_2 和正常的碳材料的复合材料, 所述的 SnO_2 含量通常低于 25%。Zhang 等[33]研发了一种 SnO_2 纳米晶体生长在单层石墨烯片两侧的复合材料, 所述的复合材料包含 60%(重量)的单分散 SnO_2 纳米晶体, 如此高的 SnO_2 含量能在锂离子电池负极材料中展现出出色的性能。Yao 等[34]以原位化学合成方法制备的 SnO_2 /石墨烯纳米复合材料, 纳米复合材料在第一循环周期时具有可逆锂储存容量为 765 mAh/g, 这归因于纳米复合材料的三维结构。Wang 等[35]基于种子辅助水热生长法制备石墨烯支承的 SnO_2 纳米棒, 随后以纳米碳涂层涂覆形成夹心结构。作为用于高功率和能源应用的潜在负极, 所述分层纳米结构的锂存储能力高达 1419 mAh/g, 高锂存储能力大大增强得益于分层纳米结构的协同效应。Wang 等[36]研究了 SnO_2 /石墨烯复合材料, 复合材料作为电极材料时呈现优良倍率性能和较高的循环稳定性, 石墨烯含量为 24%(重量)的复合材料具有最好的电化学性能, 对应于的复合材料在电流密度为 67 mA/g 下充电/放电循环 30 次后可提供充电容量为 840 mAh/g(86%的容量保持率), 它在电流密度为 400 和 1000 mA/g 下充电/放电循环 50 次后可保留的容量分别为 590 和 270 mAh/g。Wang 等[37]制备了氮掺杂石墨烯/ SnO_2 三明治复合材料, 作为在锂离子电池的负极材料使用, 材料表现出大容量、高倍率性能和优异的循环稳定性。这种新型材料的优异的电化学性能起源于它的独特的特性: 具有良好电子传导性归因于材料的夹层结构, 降低锂离子和电子两者运输长度, 以适应在锂插入/抽出的体积变化的弹性空间。Chen 等[38]以多孔石墨烯气凝胶作为锂离子电池的电极。该石墨烯结构表现出优异的性能, 包括高可逆容量, 优越的循环稳定性和倍率能力。在 600°C 下, 二氧化锡纳米颗粒和还原石墨烯片材之间的 Sn-C-O 键的形成将启动协同作用, 提高了电化学性能。

由于与体积容量相关联, 钼氧化物 (MoO_2) 的低电阻率、高稳定性和高密度 ($6.5\text{g}/\text{cm}^3$), 最近备受关注应用在锂离子电池负极材料中, 基于纳米结构的 MoO_2 材料具有较大容量, 然而, 无论是长循环寿命(如 >50 次)和高容量(如 >500 mAh/g)的 MoO_2 电极材料从未被报道过。根据转换或插入反应, 基于的 MoO_2 电极材料在放电/充电循环期间经常发生粉碎, 其结果是电接触的通路可能被堵塞, 容量衰退严重。为了满足不断增长的纳米技术和能量需求, 期望基于 MoO_2 纳米结构的高容量和长寿命材料多样性的需要大大扩

展。Sun 等[39]通过溶液相处理和还原钼前驱体/石墨烯复合材料得到自组装分层 MoO_2 /石墨烯纳米结构。 MoO_2 /石墨烯纳米复合物作为锂离子电池的负极材料, 不仅具有高可逆容量也具有优异的循环性能以及良好的倍率性能。

氧化铜(CuO), 由于其高理论容量、高安全性、环境友好、成本低, 可作为有希望的锂离子电池负极材料之一, 但同样严重的机械应变和快速容量衰减量的缺点。而将氧化铜与石墨结合, 所述纳米复合材料作为负极材料显示出了高的容量和循环性能, 石墨提高了氧化铜负极性能归结于石墨不仅具有优异的电子传导性, 还可以防止负极材料在锂离子嵌入/脱嵌过程中的破裂; 而以石墨烯代替石墨材料能够起到同样作用。Li 等[40]以优化的纳米结构设计为高性能的锂离子电池的电极材料, 通过引入三维石墨烯网络进入过渡金属氧化物的纳米微结构。氧化铜/石墨烯复合材料被选为最优化设计的一个典型例子, 同时与被用作锂离子电池的负极材料中的纯 CuO 海胆状结构相比, CuO /石墨烯的纳米复合材料显著提高电池的循环性能和倍率性能。在 65 mA/g 的电流密度下, 经过 100 次充放电循环后, 氧化铜/石墨烯电极可以稳定地提供可逆容量约 600 mAh/g 。在高电流密度 6400 mA/g 下, 氧化铜/石墨烯的纳米复合材料的比充电容量仍高达 150 mAh/g , 而氧化铜在相同的电流密度下几乎没有比充电容量。电化学性能的提高可以归因于纳米复合材料三维的导电网络。

TiO_2 由于其价格低廉、容易得到以及环境友好等特点而成为锂离子负极材料的备选材料之一。 TiO_2 在充放电过程中锂离子嵌入/脱嵌反应如下: $\text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x \text{TiO}_2$, 具有很高的理论容量。单位二氧化钛的最大理论锂嵌入量为 335 mAh/g , 与石墨的理论锂嵌入量相近; 由于 Li^+ 离子和电子短传输路径以及用于增强电活性点的电极/电解质的大接触区域, 纳米 TiO_2 作为负极材料已被证明能提高其电化学性能。然而, TiO_2 纳米颗粒负极材料受到充电/放电循环过程纳米颗粒结块和溶解受阻, 导致电化学活性点和比容量的降低。用于电极材料的二氧化钛的低导电性($\sim 10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)的缺陷, 限制它在高功率输出方面的应用, 而该缺陷可以通过使用 TiO_2 /石墨烯混合纳米复合材料, 而不是 TiO_2 纳米粒子来克服。Li 等[41]报道合成超细 TiO_2 纳米颗粒分散在石墨烯表面, TiO_2 纳米粒子在石墨烯表面成核、生长、锚定和结晶。所得 TiO_2 纳米晶体/石墨烯复合物不仅具有超细分散锐钛矿纳米颗粒(约 5 纳米), 超薄厚度(≤ 3 层), 且具有很高的表面积 $\sim 229 \text{ m}^2/\text{g}$, 而且作为负极材料表现出优异的倍率性能和循环性能。在约 59°C 仍然取得高比容量 $\sim 94 \text{ mAh/g}$, 这是机械混合 TiO_2 /石墨烯复合材料的两倍($\sim 41 \text{ mAh/g}$)。Qiu 等[42]研究了 TiO_2 /石墨烯气凝胶作为锂离子电池负电极材料, 超轻三维石墨烯气凝胶可更好地吸附有机污染物, 并能提供多层面的电子传递途径。复合材料三维分层的多孔结构之间的强烈相互作用导致了高导电性、高活性催化、高倍率性能以及稳定循环性能。Cao 等[43]合成了 TiO_2 /还原石墨烯氧化物纳米结构复合材料。该纳米复合材料相对于 TiO_2 显著提高锂离子嵌入/脱嵌行为中初始不可逆容量和可逆容量, 复合材料在 5C (相当于 1000 mAh/g)的高充电率下经 100 次循环后初始不可逆容量和可逆容量分别为 386.4 mAh/g 和 152.6 mAh/g , 而 TiO_2 则分别是 69.5 和 9.7 mAh/g 。 TiO_2 /还原石墨烯氧化物复合材料的优异电化学性能归因于还原石墨烯氧化物导电性的增加, 在复合物中 TiO_2 颗粒的小尺寸, 可缩短两个锂离子和电子的传输路径, 并放大电极-电解质的接触面积, 从而导致在复合材料中有更多电活性点。

Wang 等[44]通过静电纺丝、煅烧、原子层沉积获得锆@石墨烯@ TiO_2 核壳复合物, 作为锂和钠离子电池的负极材料, 石墨烯和 TiO_2 可以在充电和放电过程中双倍保护锆纳米纤维。锆@石墨烯@二氧化钛复合材料作为负极材料用途广泛, 复合材料能在电流密度为 100 mA/g 下, 分别保持 1050 mAh/g (100 次循环后)和 182 mAh/g (250 次循环后), 显示出高容量和良好的循环稳定性。Mai 等[45]通过液相沉积法合成 NiO /石墨烯复合材料作为锂离子电池的负极材料, 掺入石墨烯片后能显著改善 NiO 的循环稳定性和倍率性能; NiO /石墨烯复合电极在 100 mA/g 的电流密度下, 经 35 个循环后具有 646.1 mAh/g 的容量, 对

应于 86.3% 的容量保持率；当电流密度增加至 400 mA/g 和 800 mA/g 时，它仍保持着的容量分别为 509 mAh/g 和 368.5 mAh/g。掺入石墨烯可以部分降低随电流密度增加电压滞后引起的电压极化，从外推至零电流在两个所述的 NiO 电极的近似残留电压结束。

2.3.3. 硅基石墨烯复合材料

硅由于其最高已知容量(4200 mAh/g)，比石墨的高十倍(372 mAh/g)，硅具有满足日益增加的锂离子电池的能量存储容量的下一代技术的潜力，已被广泛研究用作高容量的负极材料。硅负极材料现在面临的主要挑战是结构退化和由循环过程中体积变化导致的固相-电解液相之间的不稳定性，并且硅作为负极材料的实际应用受到锂离子在嵌入和脱嵌过程中引起的巨大的体积变化(>300%)导致硅纳米颗粒的剧烈粉碎和容量快速衰退以及其低导电性的影响而严重受阻[46]。为了克服这些问题，并提高硅负极的总体电化学性能，有效的策略需要不仅可以限制硅的体积变化大，保持电极的完整性，同时也提升了导电性。Zhou 等[47]通过一种冷冻干燥和热还原相结合的方法成功地将硅纳米颗粒插入石墨烯片，与裸露的硅纳米颗粒相比，作为锂离子电池负极材料的硅/石墨烯纳米复合材料显著提高了循环性能和倍率性能。Luo 等[48]通过由石墨烯氧化物包裹硅纳米颗粒形成的亚微米尺寸的胶囊，与天然硅颗粒相比较，复合胶囊作为锂离子电池的负极材料的容量、循环稳定性和库仑效率方面有很大提高。Fu 等[49]以原位生长和热还原方法合成硅/石墨烯纳米复合材料，研究表明，直径为 10 纳米硅纳米颗粒，均匀分布在石墨烯基质上形成一个完美的导电网络。所述硅/石墨烯复合负极在电流密度为 2 A/g 时经 500 次充放电循环后，可逆放电容量为 592 mAh/g，在电流为 8 A/g 时，可逆放电容量为 429 mAh/g，优异的循环性能和倍率能力保证它可作为一种灵活的、高容量和导电性高功率的锂离子电池负极材料。Bai 等[50]使用基于溶液的自组装过程成功地合成嵌有硅的多孔三维石墨烯水凝胶复合纳米颗粒(硅@SiO_x/GH)，其中多孔三维石墨烯涂覆有超薄的 SiO_x 层。含 71%(重量)的 Si@SiO_x 的 Si@SiO_x/GH 负极材料在电流密度为 4 A/g 下，容量为 1020 mAh/g，在电流密度为 0.1 A/g 下经 140 次循环后存储容量为 1640 mAh/g。良好的电化学性能可归因于石墨烯水凝胶的多孔、开孔的三维结构，它提供了一个大的内部空间，可容纳硅纳米颗粒的体积变化和高比表面积的多孔三维结构允许锂离子快速扩散和电解液容易迅速渗透。

为了避免硅基负极的操作稳定性的问题，Hassan 等[51]提出了设计过程中的电极结构的协同理化改变，利用硅的共价相互作用与掺杂硫石墨烯和环化聚丙烯腈，以提供稳健的纳米结构。该纳米结构使固体电解质稳定，在电流密度为 2 A/g 下，经过 2275 个循环周期后可逆容量仍能达到 1000 mAh/g。此外，纳米结构的设计降低电解液电极之间的接触面积，不仅具有 99.9% 的高库仑效率也保持极高的稳定性。Zhang 等[52]制造一种新型的无粘接剂的还原氧化石墨烯/硅的复合负极。相对较低的 C/O 比率与还原氧化石墨烯片层之间包覆的硅纳米颗粒在的电极的制造中起着的重要作用。该还原氧化石墨烯提供电子传输通路，并防止循环期间有源硅粒子的体积变化引起电极断裂。以 66.7% 的硅含量的还原氧化石墨烯/硅复合负极具有在电流为 0.2 A/g 下，可逆容量为 1931 mAh/g，在 50 次循环后仍然保持初期容量的 92%。

王涛[53]研发了一种硅碳基复合材料、锂离子电池及其负极极片，硅碳基复合材料具有高密度、优异插锂特性、高安全性能；材料结构具有独特的预留膨胀空隙；因此采用涂有该硅碳基复合材料层的电池膨胀率减小、容量高、循环性好，使用寿命长。岳敏等[54]研发了一种锂离子电池硅基复合负极材料，为内嵌复合核-壳结构，内核为纳米硅颗粒内嵌于空心化石墨烯的内层空隙形成的结构，外壳为非石墨碳材料。高性能的硅基复合负极材料：循环性能优异(300 次循环容量保持率在 90% 以上)、首次效率高(>90%)，此外硅基复合负极材料比能量高、压实密度高，能满足高功率密度锂离子电池的需求。何雨石等[55]研发了锂离子电池硅石墨烯复合负极材料，与现有技术相比，该负极材料容量高，循环性能优良，在 200 mA/g 电流密度下进行恒流充放电测试，30 次循环后的可逆容量仍在 1502 mAh/g，容量保持率高达 98%。美国

西北大学的学者[56]研究了以平均尺寸为小于1微米的石墨烯包覆硅纳米颗粒的胶囊为电池负极材料,在2 V的充电电压和1 Ag的电流密度下经20次循环后库仑效率为99%,从而具有高容量、循环稳定性和库仑效率。

2.3.4. 金属盐/石墨烯复合材料

金属盐是一种潜在的锂离子电池负极材料。碳酸亚铁、 MnCO_3 、 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 等一些金属盐已作为负极材料,具有较高的比容量,但是由于循环稳定性较差,需采取有效的策略对其进行改性克服上述问题。Wang等[57]通过简单水热法合成一个独特的单分散碳酸锰/石墨烯纳米片复合材料,并用作锂离子电池的负极。电化学性能结果表明,复合材料的比容量在电流密度为0.2 C下经85次循环后仍高于1015.9 mAh/g,在电流为1.0 C的情况下经100次循环后该参数保持为683.5 mAh/g。因此,该复合材料还具有良好的倍率性能。优良的可逆容量归因于该复合物的高度分散和大纳米片的结构,这可能不仅促进在电极和电解质之间的锂离子的快速传输,而且提供了足够的表面以容纳有助于局部额外锂离子界面的存储容量。此外,石墨烯纳米片能有效地提高复合材料的导电性。因此, MnCO_3 /石墨烯纳米片复合材料是有巨大潜力的锂离子电池负极材料。Li等[58]研究了以石墨烯片内包封单晶 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 纳米线形成具有三维分层纳米结构的纳米复合材料。所合成 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 纳米线/石墨烯片纳米复合电极表现出高比容量(在100 mA/g的电流密度下约950 mAh/g)、良好的可循环性和优异的倍率能力(在320 mA/g的电流密度下为约400 mAh/g)。这样优异的锂存储性能,一方面,石墨烯片充当导电性基板和弹性网络,以分散和封装 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 纳米线,从而有效地减轻锂离子的嵌入/脱嵌过程中的体积变化和纳米颗粒的聚集;另一方面, $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 纳米线和石墨烯片形成稳定的协同作用,有利于扩大的比表面积提供足够的位点以允许的分散纳米颗粒,并提供空隙空间以缓冲期间放电/充电周期的体积变化。这提供了三元复合氧化物具有良好的导电性,并消除严重电极粉碎高性能电极材料的制造的有效策略。尹桂珍等[59]研究了一种用于锂离子电池负极材料的碳酸亚铁/石墨烯复合材料,比容量高、循环性好,应用于锂离子电池负极材料具有很好的发展前景。

2.3.5. 石墨烯/高分子复合材料

氧化石墨烯作为石墨烯的衍生物和重要前驱体,可与高分子之间通过共价或非共价相互作用(氢键、 π - π 作用、静电作用等)形成稳定的分散体系。两组分在复合材料中的分散情况以及它们的界面相互作用能够决定复合材料的性能,具有较大的可逆比容量、较高的充放电倍率性能和良好的循环稳定性,可作为锂离子电池的负极材料。Wang等[60]通过喷雾干燥制成基于酚醛树脂和石墨烯的复合材料,其中酚醛树脂提供大锂存储空间,石墨烯层能够提供高导电性基质以使颗粒之间有良好的接触,并促进离子的扩散和传输。该复合电极显示大可逆容量,在20 mA/g的电流密度下,可逆容量为302 mAh/g,在100 mA/g的电流密度下,可逆容量为231 mAh/g,经过200个循环,复合负极的容量几乎维持在99%以上,进一步证实这种新材料的锂存储优势。Guo等[61]以一种简单的方法合成PTMA/石墨烯复合材料,其中所述石墨烯作为电子传导性的支持,复合材料在电流密度为1 C下可逆容量高达222 mAh/g,并且具有在电流密度为100 C下能经历20,000个周期以上的超长循环寿命,鉴于其优良倍率性能、循环寿命长,PTMA/石墨烯复合材料有望在应用在电化学能量存储设备上。Mukkabla等[62]研究了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)包裹 Bi_2S_3 /石墨烯氧化物(GO)复合材料涂层,首次用作锂离子电池的负极材料。 Bi_2S_3 /GO/PEDOT复合材料装配成半电池与锂金属作为对电极,初始放电容量为1300 mAh/g,复合材料显示出优良的循环稳定性和更好的倍率性能。石墨烯氧化物提供高导电互连,使充电/放电过程中的电子更容易的传播,提高了的 Bi_2S_3 离子吸收能力并且还增加了倍率性能。PEDOT可防止在循环期间从保护层材料中脱离,它也赋予 Bi_2S_3 /GO/PEDOT复合更好的循环稳定性的。郭华军等[63]研发了一种锂离子电池复合负极材料,在活化处理的纳米硅表面包覆有聚3,4-乙撑二氧噻吩和石墨烯的复合材料,利用导

电聚合物聚 3,4-乙撑二氧噻吩的高导电性与石墨烯优异的机械性能结合形成复合结构材料,再均匀包覆于活化后的纳米硅表面,可以有效的提高负极材料的循环稳定性和倍率性能。上述研究结果都给出了石墨烯能够改善聚合物的电化学性能从而作为锂离子电池电极材料使用的明确证据。该战略很简单,但非常有效,因为它的多功能性还可以扩展到使用其他的聚合物引用至锂离子电池。

2.3.6. 其他石墨烯复合材料

层状结构的 MoS_2 (二硫化钼)的理论容量可达到 1000 mAh/g 以上[64]。 MoS_2 具有较好的倍率容量以及循环稳定性,然而在电池实际工作过程中,由于 MoS_2 的体积膨胀会造成容量衰减,影响电池的整体性能。为了提高锂离子电池的储能密度,将 MoS_2 与碳材料复合进行性能改善,其中与石墨烯形成复合负极材料后,其循环稳定性得到大幅提升,如 Chang 等[65]合成层状 MoS_2 /石墨烯复合物,该复合物作为锂离子电池的负极材料具有立体结构和优异的电化学性能,在 100 mA/g 的电流密度下, $\text{Mo}:\text{C}$ 摩尔比为 1:2 的复合物的比容量最高能达到 1100 mAh/g,并有优异的循环稳定性和高倍率性能,其优异电化学性能都归功于其强大的复合材料结构和分层二硫化钼和石墨烯之间的协同效应。Cao 等[66]以一个简单 CVD 法合成二硫化钼涂布的石墨烯三维网络结构,由互联石墨烯片构成,不仅作为二硫化钼的沉积模板,而且还提供了在沉积的 MoS_2 之间的良好的接触。二硫化钼/石墨烯三维复合体用作锂离子电池的负极材料,显示出优异的电化学性能,在电流密度为 100 以及 500 mA/g 下,经 50 次循环期后,表现出的可逆容量分别为 877 mAh/g 和 665 mAh/g,显示其良好的循环性能。另外,二硫化钼/石墨烯三维复合材料还显示出优异的高电流密度性能,如在 4 A/g 高电流密度下,10 次循环后仍具有 466 mAh/g 的容量。

碳纳米管、碳纤维等碳材料常用于锂离子电池负极,而将石墨烯与这些碳材料复合,利用石墨烯特殊的片层结构,能改善材料的力学性能和电子传输能力,提供更多的储锂空间。Fan 等[67]通过在流化床反应器中以 CVD 方法将一维碳纳米纤维生长在二维石墨烯片组成三维碳质材料,其中碳纳米纤维含有许多空腔,为锂离子提供了许多额外的储存空间。更重要的是,该纳米结构有利于锂离子扩散,三维互联架构促进循环过程中电子的传输。因此,碳纳米纤维/石墨烯片复合材料显示出较高的可逆容量 667 mAh/g)、倍率性能和循环稳定性,这是优于纯石墨烯、天然石墨和碳纳米管。Dufficy 等[68]制备含有热还原石墨氧化物的碳纳米纤维的复合负极,其中,5% (重量)石墨氧化物为最佳含量,与碳纳米纤维相比较,在电流密度为 C/24(15.6 mAh/g)下,第一循环的放电容量提高了 150%,在电流密度为 2 C 下,容量提高了 400%。容量的提升归因于高度剥离的石墨氧化物。该热还原石墨氧化物/碳纳米纤维复合物在电流密度为 2 C 下,经 200 个周期后还没有经历容量衰减。

3. 结语

锂离子电池被广泛应用于消费电子、电动车等新能源领域。作为电动车的一个重要组成部分,电池组的开发和性能直接与成本和关键技术问题挂钩,如寿命和电动车的安全性。因此,电池的发展是在产业链中不可或缺的一部分。正在开展的大量不同研究工作的值得鼓励,并有希望取得积极成果,有助于推动锂离子电池技术的进步。对于石墨烯复合材料负极材料的合成和性能所面临的挑战,从技术的角度来看,从石墨烯纳米材料衍生的负极材料都具有以下性质:首先,纳米粒子(纳米棒和纳米线)可能阻止石墨烯在循环过程中脱落;第二,石墨烯防止纳米颗粒(纳米棒和纳米线)在锂循环期间的聚集;第三,石墨烯片赋予增加的比表面积和改进的导电性。

最后,使用石墨烯已经能够允许循环过程中的负极材料体积变化,从而降低电极的破坏,改善循环次数和性能。因此,基于复合材料的纳米材料/石墨烯电极材料已经实现了在锂离子电池负极材料中应用并取得了巨大的成功。复合材料的范围选自过渡金属氧化物、主族元素的氧化物并用掺杂、共掺杂元素

等。然而，一些挑战依然存在，需要在今后加以解决：1)用不同结构和形态的复合材料提供了机会，以了解材料的性质对锂存储性能的影响。显然，更新颖的结构体系需要进行合理设计和创建丰富石墨复合材料负极材料，从而进一步提高锂离子电池的性能。2)尽管含石墨烯复合材料表现出许多独特的协同特性，石墨烯和纳米材料之间的耦合，能够更深刻理解含石墨烯复合材料的特性和性能与它们构造之间的关系。3)纳米材料的尺寸效应以及纳米颗粒尺寸和锂存储性能之间的相关性，这反过来将为复合材料合成和实际应用提供指导。4)石墨烯的大规模生产、环境友好以及生产低成本等对含石墨烯复合材料的应用至关重要。CVD法是用在金属基材上生长大面积的、单一的或者层叠的石墨烯片的常用方法。基于溶液的插层、化学官能化和/或石墨的超声处理等方法，由于其高收率和易于实现被证明是可行的，制备大产量高品质石墨烯成本效益的方法仍需要沿着这些路线发展。

参考文献

- [1] Nishi, Y. (2011) Lithium ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future. *Journal of Power Sources*, **100**, 101-106. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4)
- [2] Geim, A.K. (2009) Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
- [3] Wu, Z.S., Zhou, G.M., Yin, L.C., Ren, W.C., Li, F. and Cheng, H.M. (2012) Graphene/Metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage. *Nano Energy*, **1**, 107-131. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.001>
- [4] Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., et al. (2004) A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystal. *Nature*, **427**, 523-527. <https://doi.org/10.1038/nature02311>
- [5] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., et al. (2008) Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*, **146**, 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [6] Balandin, A.A., Ghosh, S., et al. (2008) Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, **8**, 902-907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- [7] 杨全红, 陈学成, 魏伟, 李宝华, 苏方远, 吕伟, 贺艳兵, 康飞宇. 高功率型锂离子电池负极材料及其制备方法和负极片[P]. 中国专利, CN102623685[A], 2012-08-01.
- [8] SAMSUNG SDI CO LTD. (2012) Galvanized Element [P]. US Patent No 2012251881A1.
- [9] Wang, G.X., Shen, X.P., Yao, J. and Park, J. (2009) Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries. *Carbon*, **47**, 2049-2053. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.053>
- [10] Weydanz, W.J., Way, B.M., Vanbuuren, T. and Dahn, J.R. (1994) Behavior of Nitrogen-Substituted Carbon (Nzc1-Z) in Li/li(nzcl1-Z)6 Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 900.
- [11] Zhang, D.Y., Zhang, G.Y., Liu, S., Wang, E.G., Wang, Q., Li, H. and Huang, X.J. (2001) Lithium Storage in Polymerized Carbon Nitride Nanobells. *Applied Physics Letters*, **79**, 3500-3502.
Wu, Y.P., Jiang, C.Y., Wan, C.R., Fang, S.B. and Jiang, Y.Y. (2015) Nitrogen-Containing Polymeric Carbon as Anode Material for Lithium Ion Secondary Battery. *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1735-1741.
- [12] Ferre-Vilaplana, A. (2008) Storage of Hydrogen Adsorbed on Alkali Metal Doped Single-Layer All-Carbon Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 3998-4004. <https://doi.org/10.1021/jp0768874>
- [13] Fan, X.F., Zheng, W.T. and Kuo, J.L. (2012) Adsorption and Diffusion of Li on Pristine and Defective Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 2432-2438.
- [14] Ma, C., Shao, X. and Cao, D. (2012) Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Anode Materials for Lithium Ion Batteries: A First-Principles Study. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 8911-8915. <https://doi.org/10.1039/c2jm00166g>
- [15] Wu, Z.-S., Ren, W. and Xu, L. (2011) Doped Graphene Sheets as Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, **7**, 5463-5471. <https://doi.org/10.1021/nn2006249>
- [16] Li, X., Geng, D. and Zhang, Y. (2011) Superior Cycle Stability of Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Electrochemistry Communications*, **8**, 822-825. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.05.012>
- [17] Sun, X., Li, X., Geng, D. and Yang, Q. (2012) Secondary Lithium Batteries Having Novel Anodes. US Patent No 2012177995 A1.
- [18] Zhan, Y., Zhang, B. and Cao, L. (2015) Iodine Doped Graphene as Anode Material for Lithium Ion Battery. *Carbon*, **94**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.039>
- [19] Shan, H., Li, X. and Cui, Y. (2016) Sulfur/Nitrogen Dual-Doped Porous Graphene Aerogels Enhancing Anode Per-

- formance of Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **205**, 188-197. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.105>
- [20] Wang, G., Wang, B. and Wang, X. (2009) Sn/Graphene Nanocomposite with 3D Architecture for Enhanced Reversible Lithium Storage in Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **44**, 8378-8384. <https://doi.org/10.1039/b914650d>
- [21] Cao, H., Zhou, X. and Deng, W. (2016) A Compressible and Hierarchical Porous Graphene/Co Composite Aerogel for Lithium-Ion Batteries with High Gravimetric/Volumetric Capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, **16**, 6021-6028. <https://doi.org/10.1039/C6TA00064A>
- [22] 重庆大学. 一种石墨烯纳米带缠绕纳米颗粒复合材料的制备方法[P]. 中国专利, CN104979533A, 2015-10-14.
- [23] Homan, Y., Brousse, T., Jousse, F., *et al.* (2001) Aluminum Negative Electrode in Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **97-98**, 185-187. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00616-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00616-4)
- [24] 杨全红, 游从辉, 苏方远, 吕伟. 锂离子电池的石墨烯/铝复合负极材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN101937994 A, 2011-01-05.
- [25] Wu, Z.-S., Ren, W. and Wen, L. (2010) Graphene Anchored with Co_3O_4 Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *ACS Nano*, **6**, 3187-3194. <https://doi.org/10.1021/nn100740x>
- [26] Li, B., Cao, H. and Shao, J. (2011) Co_3O_4 @graphene Composites as Anode Materials for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Inorganic Chemistry*, **5**, 1628-1632. <https://doi.org/10.1021/ic1023086>
- [27] Wang, H., Cui, L.-F. and Yang, Y. (2011) Mn_3O_4 -Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **40**, 13978-13980.
- [28] Sun, Y., Hu, X. and Luo, W. (2013) Reconstruction of Conformal Nanoscale MnO on Graphene as a High-Capacity and Long-Life Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **19**, 2436-2444. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202623>
- [29] Zhang, K., Han, P. and Gu, L. (2012) Synthesis of Nitrogen-Doped MnO/Graphene Nanosheets Hybrid Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 658-664. <https://doi.org/10.1021/am201173z>
- [30] Zhou, G., Wang, D.-W. and Li, F. (2010) Graphene-Wrapped Fe_3O_4 Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, **18**, 5306-5313. <https://doi.org/10.1021/cm101532x>
- [31] Wang, J.-Z., Zhong, C. and Wexler, D. (2011) Graphene-Encapsulated Fe_3O_4 Nanoparticles with 3D Laminated Structure as Superior Anode in Lithium Ion Batteries. *Chemistry: A European Journal*, **2**, 661-667. <https://doi.org/10.1002/chem.201001348>
- [32] Zhu, X.J., Zhu, Y.W., Murali, S., Stollers, M.D. and Ruoff, R.S. (2011) Nanostructured Reduced Graphene Oxide/ Fe_2O_3 Composite as a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, **4**, 3333-3338. <https://doi.org/10.1021/nn200493r>
- [33] Zhang, L.S., Jiang, L.Y., Yan, H.J., Wang, W.D., Wang, W., Song, W.G., Guo, Y.G. and Wan, L.J. (2010) Mono Dispersed SnO_2 Nanoparticles on Both Sides of Single Layer Graphene Sheets as Anode Materials in Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **26**, 5462-5467. <https://doi.org/10.1039/c0jm00672f>
- [34] Yao, J., Shen, X. and Wang, B. (2014) *In Situ* Chemical Synthesis of SnO_2 -Graphene Nanocomposite as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications*, **10**, 1849-1852.
- [35] Wang, D., Yang, J. and Li, X. (2013) Layer by Layer Assembly of Sandwiched Graphene/ SnO_2 Nanorod/Carbon Nanostructures with Ultrahigh Lithium Ion Storage Properties. *Energy & Environmental Science*, **10**, 2900-2906. <https://doi.org/10.1039/c3ee40829a>
- [36] Wang, X., Zhou, X. and Yao, K. (2011) A SnO_2 /Graphene Composite as a High Stability Electrode for Lithium Ion Batteries. *Carbon*, **1**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.052>
- [37] Wang, X., Cao, X. and Bourgeois, L. (2012) N-Doped Graphene- SnO_2 Sandwich Paper for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **13**, 2682-2690. <https://doi.org/10.1002/adfm.201103110>
- [38] Chen, Z., Li, H. and Tian, R. (2016) Three Dimensional Graphene Aerogels as Binder-Less, Freestanding, Elastic and High-Performance Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 27365. <https://doi.org/10.1038/srep27365>
- [39] Sun, Y., Hu, X. and Luo, W. (2011) Self-Assembled Hierarchical MoO_2 /Graphene Nanoarchitectures and Their Application as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, **9**, 7100-7107. <https://doi.org/10.1021/nn201802c>
- [40] Wang, B., Wu, X.-L. and Shu, C.-Y. (2010) Synthesis of CuO /Graphene Nanocomposite as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **47**, 10661-10664. <https://doi.org/10.1039/c0jm01941k>

- [41] Li, W., Wang, F., Feng, S., Wang, J., Sun, Z., Li, B., Li, Y., Yang, J., Elzatahry, A.A., Xia, Y. and Zhao, D. (2013) Sol-Gel Design Strategy for Ultradispersed TiO₂ Nanoparticles on Graphene for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **49**, 18300-18303. <https://doi.org/10.1021/ja4100723>
- [42] Qiu, B., Xing, M. and Zhang, J. (2014) Mesoporous TiO₂ Nanocrystals Grown in Situ on Graphene Aerogels for High Photocatalysis and Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **16**, 5852-5855. <https://doi.org/10.1021/ja500873u>
- [43] Cao, H., Li, B., Zhang, J., Lian, F., Kong, X. and Qu, M. (2012) Synthesis and Superior Anode Performance of TiO₂@Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 9759-9766. <https://doi.org/10.1039/c2jm00007e>
- [44] Wang, X., Fan, L. and Gong, D. (2016) Core-Shell Ge@Graphene@TiO₂ Nanofibers as a High-Capacity and Cycle-Stable Anode for Lithium and Sodium Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, **7**, 1104-1111. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504589>
- [45] Mai, Y.J., Shi, S.J. and Zhang, D. (2012) NiO-Graphene Hybrid as an Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **204**, 155-161. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.038>
- [46] Yu, Y., Gu, L., Zhu, C., et al. (2010) Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon. *Advanced Materials*, **20**, 2247-2250. <https://doi.org/10.1002/adma.200903755>
- [47] Zhou, X., Yin, Y.-X. and Wan, L.-J. (2012) Facile Synthesis of Silicon Nanoparticles Inserted into Graphene Sheets as Improved Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **16**, 2198-2200. <https://doi.org/10.1039/c2cc17061b>
- [48] Luo, J., Zhao, X. and Wu, J. (2012) Crumpled Graphene-Encapsulated Si Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **13**, 1824-1829. <https://doi.org/10.1021/jz3006892>
- [49] Fu, C., Song, C. and Liu, L. (2016) High Reversible Silicon/Graphene Nanocomposite Anode for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, **1**, 154-164.
- [50] Bai, X., Yu, Y. and Kung, H.H. (2015) Si@SiOx/Graphene Hydrogel Composite Anode for Lithium-Ion Battery. *Journal of Power Sources*, **306**, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.102>
- [51] Hassan, F.M., Batmaz, R. and Li, J. (2015) Evidence of Covalent Synergy in Silicon-Sulfur-Graphene Yielding Highly Efficient and Long-Life Lithium-Ion Batteries. *Nature Communications*, **6**, 8597. <https://doi.org/10.1038/ncomms9597>
- [52] Zhang, W., Zuo, P. and Chen, C. (2016) Facile Synthesis of Binder-Free Reduced Graphene Oxide/Silicon Anode for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **312**, 216-222. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.106>
- [53] 王涛. 硅碳复合材料、锂离子电池及其负极极片[P]. 中国专利, CN102891290[A], 2013-1-23.
- [54] 岳敏, 何鹏, 李胜, 任建国, 黄友元. 一种锂离子电池硅基复合负极材料、制备方法及电池[P]. 中国专利, CN103682287[A], 2014-3-26.
- [55] 何雨石, 杨军, 高鹏飞, 马紫峰. 锂离子电池硅石墨烯复合负极材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN102306757 [A], 2012-01-04.
- [56] Univ. Northwestern (2013) Crumpled Graphene-Encapsulated Nanostructures and Lithium Ion Battery Anodes Made There from. US Patent No 2013344392 A1, 2013-12-26.
- [57] Wang, S., Li, Q. and Pu, W. (2016) Development of Monodispersed MnCO₃/Graphene Nanosheet Composite as Anode for Lithium-Ion Battery by Hydrothermal Synthesis. *Ionics*, **6**, 771-778. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1615-8>
- [58] Li, W., Chen, D. and Shen, G. (2015) Encapsulating Ca₂Ge₇O₁₆ Nanowires within Graphene Sheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **41**, 20673-20680. <https://doi.org/10.1039/C5TA04175A>
- [59] 尹桂珍, 李智军, 禹筱元. 碳酸亚铁/石墨烯复合材料及其制备方法和应用[P]. 中国专利, CN103840132[A], 2014-6-4.
- [60] Wang, L., Liu, Y. and Chong, C. (2016) Phenolic Formaldehyde Resin/Graphene Composites as Lithium-Ion Batteries Anode. *Materials Letters*, **170**, 217-220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.062>
- [61] Wei, G., Yin, Y.-X., Xin, S., Guo, Y.-G. and Wan, L.-J. (2012) Superior Radical Polymer Cathode Material with a Two-Electron Process Redox Reaction Promoted by Grapheme. *Energy & Environmental Science*, **5**, 5221-5225. <https://doi.org/10.1039/C1EE02148F>
- [62] Mukkabl, R., Deepa, M. and Srivastava, A.K. (2015) Enhanced Lithium-Ion Storage Capability of a Bismuth Sulfide/Graphene Oxide/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite. *ChemPhysChem*, **15**, 3242-3253. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500515>

- [63] 郭华军, 周玉, 李新海, 王志兴, 周融, 彭文杰, 胡启阳, 苏明如. 一种锂离子电池复合负极材料及其制备方法 [P]. 中国专利, CN104835963 A, 2015-8-12.
- [64] Zhang, L. and Lou, X.W. (2014) Hierarchical MoS₂ Shells Supported on Carbon Spheres for Highly Reversible Lithium Storage. *Chemistry—A European Journal*, **18**, 5219-5223. <https://doi.org/10.1002/chem.201400128>
- [65] Chang, K. and Chen, W. (2011) L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, **6**, 4720-4728. <https://doi.org/10.1021/nn200659w>
- [66] Cao, X., Shi, Y. and Shi, W. (2013) Preparation of MoS₂-Coated Three-Dimensional Graphene Networks for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *Small*, **29**, 3433-3438. <https://doi.org/10.1002/smll.201202697>
- [67] Fan, Z.-J., Yan, J. and Wei, T. (2011) Nanographene-Constructed Carbon Nanofibers Grown on Graphene Sheets by Chemical Vapor Deposition: High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, **4**, 2787-2794. <https://doi.org/10.1021/nn200195k>
- [68] Dufficy, M.K., Khan, S.A. and Fedkiw, P.S. (2015) Hierarchical Graphene-Containing Carbon Nanofibers for Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 1327-1336.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org