

炭材料在锂离子电池中的应用及前景

闻雷, 宋仁升, 石颖, 李峰*, 成会明

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

* 联系人, E-mail: fli@imr.ac.cn

2013-06-19 收稿, 2013-09-09 接受

国家自然科学基金重大项目(51221264)、国家自然科学基金(51172242)和国家重点基础研究发展计划(2011CB93264)资助

摘要 炭材料作为嵌锂的负极材料, 由于可防止锂枝晶的产生而推动了锂离子电池的商品化, 并且还作为高性能导电剂在锂离子电池中广泛使用. 为了不断提高性能, 炭材料至今仍是锂离子电池领域被研究的关键材料之一. 新型炭材料如碳纳米管、石墨烯等出现后, 由于其优异的特性, 可望在锂离子电池中得到广泛应用而备受关注. 本文归纳和总结了炭材料作为锂离子电池负极和导电剂的应用, 对碳纳米管、石墨烯在锂离子电池领域取得的重要进展进行了评述, 并指出了炭材料的发展前景和亟待解决的问题.

关键词

炭材料
负极材料
导电剂
锂离子电池
碳纳米管
石墨烯

锂离子电池具有工作电压高、应用温度范围宽、自放电率低、环境污染轻等优势, 一经问世便取得了迅猛的发展. 目前, 锂离子电池已经成为手机、笔记本电脑等便携电子产品的主流电源. 另一方面, 在传统能源日渐枯竭与环境保护日益强化的双重压力下, 能源生产和使用的方式正在发生巨大变革, 如使用太阳能、风能、潮汐能等新型清洁能源. 发展混合动力汽车或纯电动汽车, 也对高性能储能系统提出了迫切需求. 我国《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020年)》中, 把高效二次储能器件及关键技术、关键储能材料列为重点发展的前沿技术. 由于具有优异的综合性能, 锂离子电池在电动汽车及大型储能领域将具有广阔的应用前景.

针对不同应用需求, 锂离子电池正朝着多元化方向发展, 主要包括: (1) 便携电子产品用高能量密度锂离子电池; (2) 兼具高能量密度与高功率密度的锂离子动力电池; (3) 储能用长寿命锂离子电池. 目前没有任何一种材料能够同时满足这三方面应用的要求, 如何在拥有高能量密度的同时, 兼备高的功率密度与高的循环稳定性是锂离子电池材料发展的核心^[1].

电极材料是锂离子电池的核心, 而炭材料是最

早为人们所研究并商品化的锂离子电池负极材料, 至今仍是锂离子电池材料领域的研究重点之一. 除用作负极活性材料外, 炭材料作为电极材料的导电剂也起着非常重要的作用. 另一方面, 新型炭材料, 如碳纳米管(CNT)、石墨烯, 由于具有特殊的一维和二维柔性结构、良好的导电性和导热特性, 因此在锂离子电池应用中具有巨大潜能^[2].

本文概括了炭负极材料和炭导电剂在锂离子电池中的应用现状, 针对新型炭材料的发展, 评述了碳纳米管、石墨烯在锂离子电池中的应用, 并展望了炭材料在锂离子电池中的应用前景和可能的发展方向.

1 锂离子电池简介

锂离子电池又称锂离子二次可充电电池, 早期一般采用金属锂作为负极, 但金属锂负极在长期循环过程中, 表面会形成锂枝晶而造成安全隐患. 20世纪70年代末期, Murphy等人^[3]及Lazzari和Scrosati^[4]首次提出“摇椅式”电池的概念, 即用低嵌锂电位的层间化合物代替金属锂负极, 配之以高插锂电位的化合物作为正极, 从而避免了金属锂枝晶的沉积, 因此安全性得以显著提高. 但由于这种电池存在工作电压低、锂离

引用格式: 闻雷, 宋仁升, 石颖, 等. 炭材料在锂离子电池中的应用及前景. 科学通报, 2013, 58: 3157-3171

Wen L, Song R S, Shi Y, et al. Carbon materials for lithium-ion battery: Applications and prospects (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3157-3171, doi: 10.1360/972013-766

子在负极材料中扩散慢等问题, 研究与开发一度陷入停滞不前的局面. 直到 1985 年, Yoshino 等人^[5]以石油焦作为负极材料, 采用钴酸锂为正极材料, 构建出一种全新的高电压锂离子电池, 并在 1990 年后被日本索尼公司大规模商业化. 这种正负极材料组合的锂离子电池循环寿命大大延长, 同时安全性也显著提高, 成为锂电池发展史上的一个里程碑. 锂离子电池性能的提高归根到底与电池材料的选择有关. 因此, 探索新的高性能材料一直是锂离子电池研究中的焦点. 常见的锂离子电池正负极材料如图 1 所示. 其中正极材料的研究主要集中于钴酸锂、锰酸锂、磷酸亚铁锂等材料, 而商品化的负极材料基本为各种碳质材料, 主要包括天然石墨、人造石墨、硬炭等. 碳纳米管和石墨烯等新型炭材料的出现, 也给锂离子电池的发展带来了新的机遇. 因此, 炭材料的相关研究, 对于锂离子电池性能的提高具有非常重要的意义.

2 传统炭材料在锂电池中的应用

2.1 负极材料

大部分炭材料均能与锂离子发生嵌入-脱嵌反应, 其电化学行为取决于炭材料的结构. Dahn 等人^[6-8]对炭材料的储锂行为进行了详细研究, 并按照炭材料的结构及石墨化难易程度, 将炭负极材料分为 3 类: (1) 石墨类炭负极; (2) 低温软炭负极; (3) 硬炭负极. 不同炭材料的比容量与热处理温度之间的关系如图 2 所示.

图 2 中的区域 1 代表石墨类负极材料, 典型的石墨

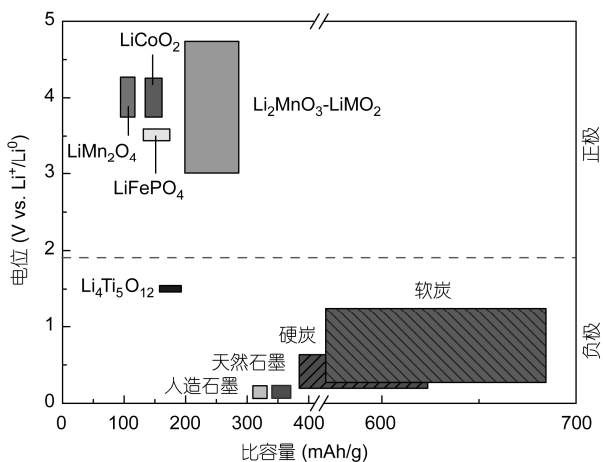


图 1 常见的锂离子电池正负极材料的电压区间及容量

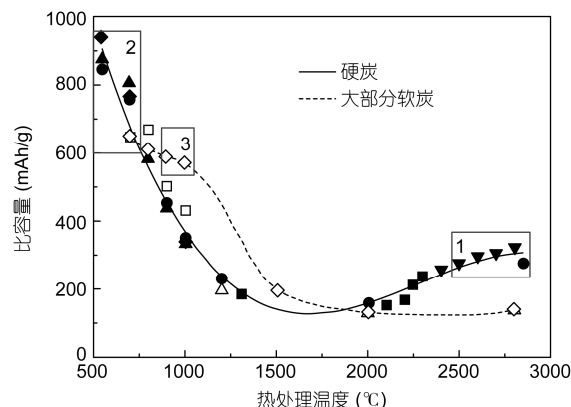


图 2 不同炭材料的可逆比容量与热处理温度之间的关系^[8]

类负极材料为天然石墨, 人造石墨和石墨化中间相炭微球, 是当前主要的商品化负极材料. 天然石墨本身具有规整的片层结构, 适于锂离子的可逆脱嵌, 且资源丰富、价格低廉^[9]. 但未经改性的天然石墨循环性能很差, 难以应用^[10]. 为此, 人们尝试了多种方法进行改性: (1) 球形化以减小天然石墨的比表面积, 减小材料在循环过程中的副反应^[11]; (2) 构造核-壳结构, 即在天然石墨表面包覆一层非石墨化的炭材料 (如热解炭、沥青炭、树脂炭等)^[12-14]; (3) 修饰或改变天然石墨表面的物理化学状态 (如官能团), 主要采用酸、碱、超声、球磨等处理方法^[15,16], 或在空气、氧气、水蒸汽中进行轻微氧化处理的方法^[17]; (4) 引入非金属元素 (如 B, F, N, S) 进行掺杂处理^[18]. 从改性结果上看, 天然石墨球形化结合构造核-壳结构, 更有利于天然石墨循环性能的提高. 目前, 炭包覆球形天然石墨已经成为主流负极材料之一. 人造石墨是将易石墨化软炭经约 2800 °C 以上石墨化处理制成, 二次粒子以随机方式排列, 其间存在很多孔隙结构, 有利于电解液的渗透和锂离子的扩散, 因此人造石墨能提高锂离子电池的快速充放电能力^[19,20]. 石墨化中间相炭微球为球形片层颗粒, 主要对煤焦油进行处理获得中间相小球体, 再经 2800 °C 以上石墨化处理得到. 中间相炭微球具有电极密度高及可大电流充放电的优势^[21,22], 但其制造成本较高, 并且容量较低.

图 2 中的区域 2 为低温软炭材料, 主要采用易石墨化炭前驱体 (如聚氯乙烯等) 在 500~700 °C 热处理得到, 软炭材料具有大量的乱层结构及异质原子如氢等, 容量一般在 600~800 mAh/g, 但其电压滞后大, 首次库仑效率低, 并且衰减较快, 因此难以获得实际应用^[8]. 图 2 中的区域 3 为硬炭材料, 采用难石墨化

炭前驱体(如酚醛树脂等)在 900~1100℃下热处理得到,其可逆容量在 500~700 mAh/g 之间.与低温软炭负极相比,硬炭负极的平台较低,首次效率和循环寿命都有提高,目前已获得部分实际应用^[23].

目前实用化的负极材料基本上为区域 1 中的石墨类负极.图 3 为 2012 年负极材料的主要生产厂家及产量组成,从图 3(a)可以看出,负极的生产主要集中在中国和日本,其中日立化学、贝特瑞、日本炭素和上海杉杉科技占有较大份额.图 3(b)为不同材料的产量划分,其中天然石墨、人造石墨占有绝对优势,其他种类的负极材料只占很小比例,而非炭材料的用量目前几乎可以忽略.

石墨类负极具有优良的综合特性,一直被广泛应用.由于非碳负极材料存在严重的固有缺陷,如合金类负极循环特性差、平台不理想等,因此可以预见,在今后相当长一段时期内,石墨类负极仍将占据商品化负极材料的绝对优势地位.随着移动电子设备、电动汽车及大型储能的发展,未来新型炭负极的发展将主要集中在 3 个方面:(1) 锂离子动力电池用高功率石墨负极,主要包括人造石墨及中间相炭微球的结构优化及性能提高等;(2) 非石墨类高容量炭负极,主要包括新型的高容量硬碳负极材料.其中,新型硬碳负极不仅具有相对较低的放电平台和高的比容量,也具有可大电流放电的特性,在动力电池领域将具有一定的应用前景;(3) 炭基复合负极材料,与其他高容量负极如 Si, Sn 等复合,以提高负极材料的比容量.

2.2 导电剂

炭黑和石墨作为正极和负极导电剂在锂离子电池中得到了广泛的应用,尽管所占比例较低,一般质量百分比不超过 5%,但导电剂的结晶度、形态及添加量等在很大程度上影响电池的充放电性能.导电

剂主要在以下 3 个方面改善锂离子电池的性能^[25-27]:

(1) 提高电子电导,改善活性材料颗粒之间及活性材料与集流体之间的接触^[28];(2) 提高离子电导,在活性颗粒之间形成不同大小和形状的孔隙,使活性材料与电解质充分浸润;(3) 提高极片的可压缩性,改善极片的体积能量密度,并增加可弯折性、剥离强度等.

炭材料是当前锂离子电池中最为主要的导电剂,可分为炭黑和导电石墨两大类.炭黑是目前使用最为广泛的导电剂,主要采用有机物(天然气、重油等)不完全燃烧或受热分解而得到,并通过高温处理以提高其导电性与纯度^[29].石墨导电剂基本为人造石墨,与作为锂电池负极的大颗粒人造石墨相比,作为导电剂的人造石墨具有更小的颗粒度,一般为 3~6 μm,且孔隙和比表面更发达,因而有利于电池极片颗粒的填充以及改善离子和电子电导率.图 4 为炭黑与石墨导电剂性能的对比,可看出炭黑导电剂具有更好的离子和电子导电能力,而石墨导电剂具有更好的可压缩性和可分散性.因为炭黑具有更大的比表面积,所以有利于电解质的吸附而提高离子电导率.另外,炭一次颗粒团聚形成支链结构或簇,能够与活性材料形成链式导电结构,有助于提高材料的电子电导率^[28].石墨导电剂具有更好的可压缩性,可提高电池的体积能量密度和改善极片的工艺特性^[30],一般配合炭黑使用.根据电池的不同要求,可对导电剂加入种类及使用量进行调整,可选择一种导电剂,也可选择两种或以上导电剂混合使用^[25,31].

虽然炭黑导电剂在商品锂离子电池中已经得到了广泛使用,但性能仍有提高的空间.导电剂的研究将集中在以下 3 个方面:(1) 在水体系中还是在 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中,导电剂都应具有均匀良好的分散;(2) 与具有高电子导电性的碳纳米管、石墨烯等新型炭材料复合,充分利用材料的协同效应,发展新型

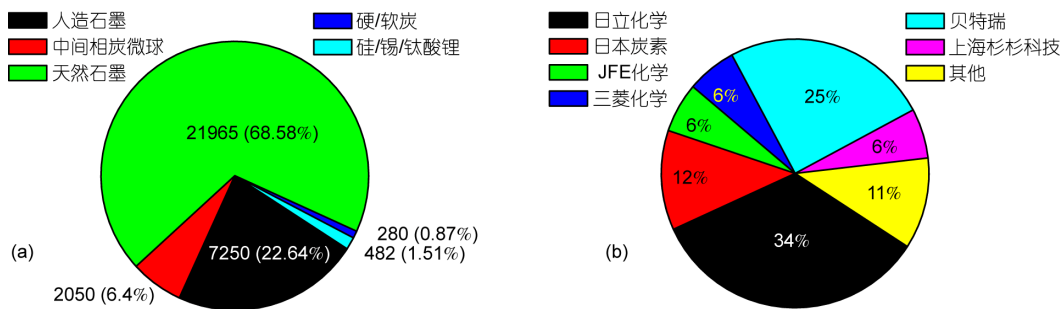


图 3 (a) 2012 年锂电池负极材料的主要生产厂家及份额(t); (b) 2012 年负极材料的产量分布^[24]

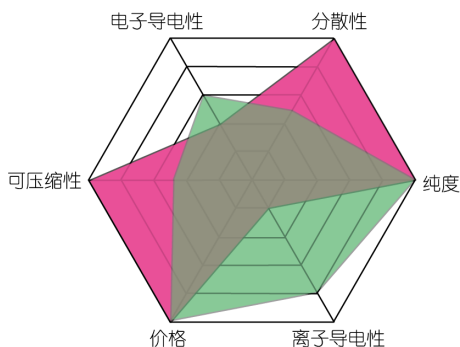


图4 炭黑与石墨导电剂性能的对比
绿色代表炭黑, 粉色代表导电石墨

的复合导电剂以降低导电剂的使用比例和提高性能;
(3) 在满足电池制备工艺的基础上, 提高比表面积和电解质吸附能力, 进一步提高极片的离子电导率。

3 新型炭材料在锂电池中的应用

碳纳米管及石墨烯具有特殊的一维和二维柔性结构、良好的导电性和导热特性, 其在锂离子电池中的应用集中在负极材料、导电剂和复合电极材料。其中碳纳米管作为导电剂已经批量应用, 而碳纳米管或石墨烯复合电极材料能够有效改善高容量负极的循环寿命和低电子电导率材料的大电流放电特性, 将有望在高容量负极材料及锂离子动力电池材料中获得实际应用。

3.1 负极材料

碳纳米管具有高比表面积和大量表面缺陷等锂离子存储的活性位, 许多学者对碳纳米管的储锂特性进行了研究^[23,32], 发现不同结构碳纳米管的储锂容量存在很大差别, 从 200~1400 mAh/g 均有报道^[33-35], 但碳纳米管作为电极材料存在首次效率较低、电压滞后、无放电平台、循环性能较差等诸多缺点^[36], 因此碳纳米管难以直接用作锂离子电池的负极材料。

石墨烯粉体是由微米级大小、导电性良好的石墨烯片层搭接而成。锂离子在石墨烯材料中可进行非化学计量比的嵌入-脱嵌, 石墨烯的表面官能团、层间的缺陷等也可为锂离子提供更多的存储空间^[23,37,38]。石墨烯具有较高的比容量, 一般在 500~1200 mAh/g 左右, 但石墨烯作为负极也存在与碳纳米管类似的库仑效率低、电压滞后等问题^[37], 同样也难以直接作为负极材料使用。

3.2 导电剂

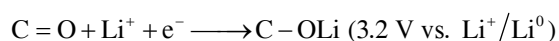
尽管碳纳米管难以直接作为负极材料应用, 但利用碳纳米管具有较高电导率的特性, 作为导电剂与炭黑配合使用^[39-41]获得了较大的市场空间。与导电炭黑和导电石墨相比, 碳纳米管导电剂具有如下突出优点^[42,43]: (1) 碳纳米管具有良好的电子导电性, 纤维状结构能够在电极活性材料中形成连续的导电网络。(2) 添加碳纳米管后极片具有较高的韧性, 能够缓冲材料在充放电过程中因体积变化而引起的剥落, 从而提高电极的循环寿命。(3) 碳纳米管可大幅度提高电解质在电极材料中的渗透能力。

对于正极材料, Roth 研究组^[44]对比研究了单壁碳纳米管和炭黑对钴酸锂正极倍率特性的影响, 发现 0.5%质量比的碳纳米管即可取得 10%炭黑导电剂同样的效果。Kang 研究组^[45,46]将碳纳米管作为导电剂取代导电炭黑, 发现多壁碳纳米管能够显著提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 材料的放电容量和降低界面阻抗。对其他正极材料体系, 包括 LiMn_2O_4 ^[47], $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[48], $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[49]等材料, 碳纳米管导电剂的效果也十分明显。对于负极材料, Endo 等人^[50]发现纤维状导电剂的加入, 有助于缓解石墨颗粒在充放电过程中发生的膨胀与收缩, 并形成一个好的导电网络, 从而改善负极材料的循环性能, 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料体系中, 碳纳米管的加入也显著提高了材料的大电流放电性能^[51,52]。目前碳纳米管导电剂已经开始批量生产使用。北京天奈科技有限公司、深圳三顺中科新材料有限公司、深圳纳米港有限公司已在大量生产碳纳米管导电剂, 2012 年碳纳米管的市场使用量约为 40 t^[39]。

与碳纳米管相比, 石墨烯作为导电剂的研究还相对较少。最近研究结果表明, 石墨烯作为导电剂, 也能够一定程度上提高电池的性能^[53,54]。Su 等人^[54]的研究表明, 石墨烯作为导电剂的效果与其加入量密切相关。在加入量较小的情况下, 石墨烯由于能够更好地形成导电网络, 效果远好于导电炭黑^[53]。但在添加量较大的情况下, 片层较厚的石墨烯会阻碍锂离子的扩散而降低极片的离子电导。Zhang 等人^[55]研究了石墨烯在钛酸锂负极材料中的应用并得到了类似结论, 结果表明, 5%质量比的石墨烯加入量, 即可取得 15%质量比炭黑加入量的效果。但随着石墨烯添加量继续增加, 超过 10%之后, 由于石墨烯严重团聚而造成锂离子扩散系数下降。Zhang 等人^[55]的理

论分析也表明,石墨烯导电剂的最小添加量与石墨烯的大小和层数密切相关,作为导电剂的石墨烯应具有更大片层尺寸和更薄的厚度。

在导电剂应用方面,碳纳米管与石墨烯具有各自的特点,碳纳米管的一个主要优势在于电子导电性高。特别是经高温石墨化处理的碳纳米管杂质极少,充放电过程中表面副反应少,可逆容量低,因此作为锂离子电池导电剂具有一定优势。碳纳米管的主要缺点在于不易分散,而化学法制备的石墨烯在不同溶剂体系下均能够实现良好的分散,更加易于构建理想的导电网络。与石墨化碳纳米管或传统炭黑相比,石墨烯作为导电剂的一个特点是表面含有许多羧基、羟基、环氧等表面官能团^[56],这些含氧基团在高电位下能与锂离子发生氧化还原反应,产生一定的比容量,Byon 等人^[57,58]给出的反应机理如下:



上述结果表明,化学法石墨烯作为导电剂在锂离子电池中不完全是惰性组分,而是部分参与了锂电池反应。石墨烯作为导电剂使用,必须充分考虑表面官能团、层数及片层结构在锂离子电池体系中的综合影响。

3.3 碳纳米管及石墨烯复合电极材料

碳纳米管与石墨烯作为新型纳米炭材料的代表,具有优异的电子导电特性及特殊的一维或二维柔性结构,与不同电极材料相复合,可有效地提高活性材料的比容量、循环和高倍率放电性能。目前,按照碳纳米管或石墨烯在复合材料中所起的作用,可以将复合材料分为两大类:

其一,高容量复合负极材料。商品化锂离子电池的负极材料主要是石墨微球,其较低的理论储锂容量(372 mAh/g)限制了锂离子电池能量密度的进一步提高。因此,提升负极材料的储锂容量成为改善锂离子电池性能的关键。在众多的负极材料中,通过氧化还原反应过程储锂的过渡金属氧(硫)化物^[59]或与锂发生合金化反应的硅、锡、锗基材料^[60],由于具有理论储锂容量高和储量丰富等优点引起了广泛关注,但这些材料存在明显的缺陷,如电导率低、充放电过程中体积变化剧烈、易破裂剥落等^[60]。利用碳纳米管或石墨烯的柔性结构与这些材料相复合,能够有效提高材料的循环寿命。一方面增强电极材料的导电

性,另一方面,炭作为柔性基体可以吸收体积膨胀时的应力,有助于增强电极材料的稳定性,此外炭材料尤其是纳米炭材料的加入可以有效地防止纳米活性材料的团聚,从而提高电极材料的循环稳定性。

其二,高功率复合电极材料。碳纳米管或石墨烯复合锂离子电池材料的另一个重要研究方向是利用碳纳米管或石墨烯具有较高电子电导率的特性,与低电子电导率材料复合以提高其倍率特性^[32]。复合材料体系包括各种正极材料,如 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 等,也包括 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 等负极材料。

(1) 碳纳米管复合电极材料。碳纳米管高容量复合负极材料按照复合方式与材料结构划分,可以分为碳纳米管与活性材料机械混合、原位外包覆结构和原位内填充结构。由于碳纳米管具有一维柔性结构,与活性材料直接机械混合,即能够显著提高材料的循环特性。Zhang 等人^[61]采用高能球磨方法制备了硅/石墨/多壁碳纳米管复合材料,将硅颗粒镶嵌在石墨基体中,同时硅和石墨被碳纳米管网络缠绕。碳纳米管良好的弹性和导电性能使硅基负极在循环过程中保持完整的导电网络,从而极大地改善了复合材料的循环性能。其他高容量复合负极,如硅/碳/单壁碳纳米管^[62,63]、一氧化硅/碳纳米管/石墨^[64]等也可采用球磨等方式进行机械混合来制备。虽然该方法在一定程度上能够改善材料的循环性能,但碳纳米管与材料间缺乏直接的键合,结合力较弱,在循环过程中,结构不可避免地遭到破坏,性能提高的幅度有限。

为了解决机械混合过程中碳纳米管难以分散、分布不均匀以及与活性材料结合力较弱等问题,一般采用各种原位复合方法,如水热反应^[65-70]、沉淀法^[71-75]、电沉积^[76]、气相化学沉积^[77-79]等来制备具有活性物质外包覆或内填充结构的碳纳米管原位复合电极材料。

活性负极材料分散于碳纳米管表面,可以有效避免活性负极在充放电过程中的团聚、粉化,从而提高电极材料的循环稳定性。如 Zhang 等人^[42]在石墨负极表面采用气相沉积技术原位生长碳纳米管,制备出具有海胆结构的碳纳米管/天然石墨复合储锂材料(如图 5(a)),原位生长方法较机械混合得到的电极材料具有更高的容量和循环性能。Zheng 等人^[75]通过溶液回流方法,得到了 CuO-CNT 纳米-微米球结构负极,也表现出优异的循环性能(如图 5(d))。其他复合材

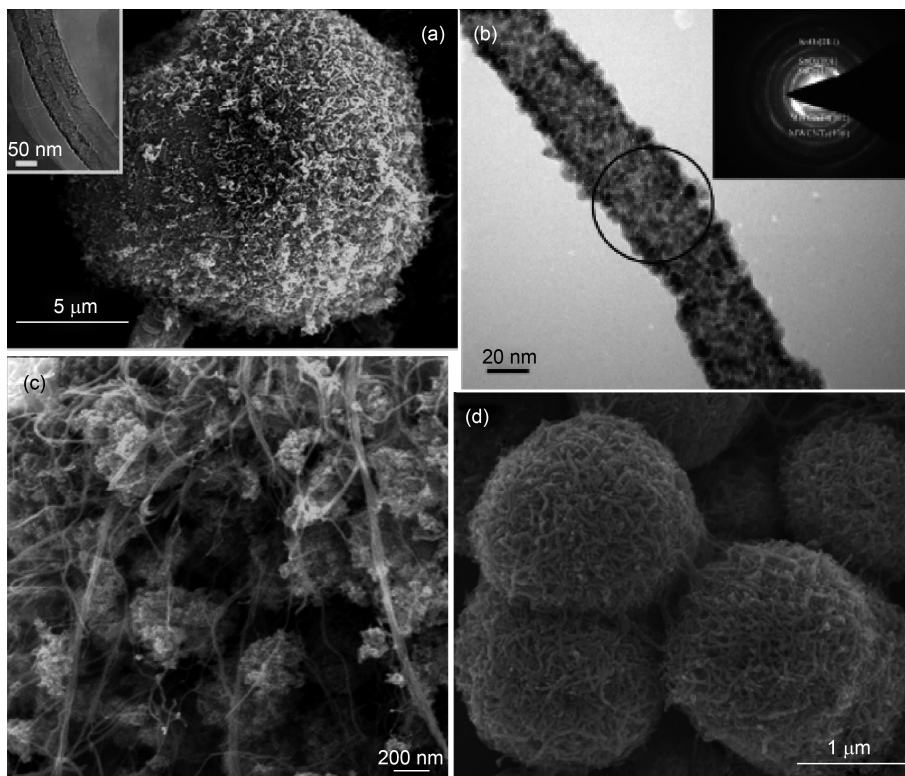


图5 (a) 天然石墨表面化学气相沉积得到的碳纳米管复合电极材料^[42]; (b) CNT@SnO₂@C 同轴电缆结构复合电极材料^[80]; (c) Fe₃O₄/CNT 互穿结构复合电极材料^[81]; (d) CuO/CNT 球形结构复合电极材料^[75]

料, 如 CNT@SnO₂@C 同轴电缆结构^[80]、Fe₃O₄/CNT 复合结构^[81], 也显示出明显的性能改善.

将活性电极材料复合在碳纳米管外面, 尽管能有效改善导电性, 防止团聚并缓解充放电时的体积膨胀, 但由于活性材料黏附在碳纳米管外面, 阻止了碳纳米管间的直接接触而引起电极材料的整体性能下降^[82-84]; 活性物与电解液直接接触进行脱嵌锂时会形成不稳定的固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜, 严重影响电极的电化学性能, 另外, 碳纳米管外表面的电极材料在充放电时容易发生脱落而导致电极材料的循环稳定性降低^[85]. 碳纳米管具有独特的中空管状结构, 将活性物质限制在碳纳米管内, 不仅可以增强电接触, 改善电极的导电性, 缓解体积膨胀, 而且能有效防止活性物质的粉化、脱落, 并抑制其表面不稳定 SEI 膜的形成. 同时, 碳纳米管具有的纳米限域效应能增强电极的电化学储锂性能, 因而将活性负极材料填充到碳纳米管内部空腔能有效改善电极的电化学性能. 这是一种最佳的利用碳纳米管的方法.

目前已获得的内填充结构包括: SnO₂@CNT^[83,86], Sn@CNT^[77,87], CoO@CNT^[88], CoS₂@CNT^[89], Fe₂O₃@CNT^[90]等. 如图 6(a)所示, Yu 等人^[91]采用阳极氧化铝模板法制备碳纳米管, 并采用湿化学法将氧化铁(Fe₂O₃)纳米粒子 100%选择性填充在碳纳米管的中空管腔内, 通过调控铁盐的浓度实现碳纳米管中氧化铁纳米粒子填充比率的控制. 与非限域 Fe₂O₃ 颗粒的研究结果相对比, 碳纳米管限域的 Fe₂O₃ 晶粒尺寸更小(约 10 nm), 并分布均匀, 表明碳纳米管独特的空间限域效应能有效地抑制填充纳米颗粒的长大和团聚. 如图 6(b)所示, 复合材料在 40 次循环后, 仍能保持 800 mAh/g 的比容量, 相对于 Fe₂O₃ 在碳纳米管外部复合而得的材料, 内填充材料显示出更优异的循环特性. Zhang 等人^[87]将锡纳米粒子分别内填充(Sn-in-CNT)和外包覆于(Sn-out-CNT)碳纳米管, 如图 6(c)所示, 在脱嵌锂时, 碳纳米管对 Sn 的限域作用可以防止 Sn-C 键的破坏和 Sn 离子的团聚, 确保结构稳定. 如图 6(d)所示, 由于碳纳米管内的限域效应, Sn 在碳纳米管内通过电荷转移和电子交互作用处于更加还

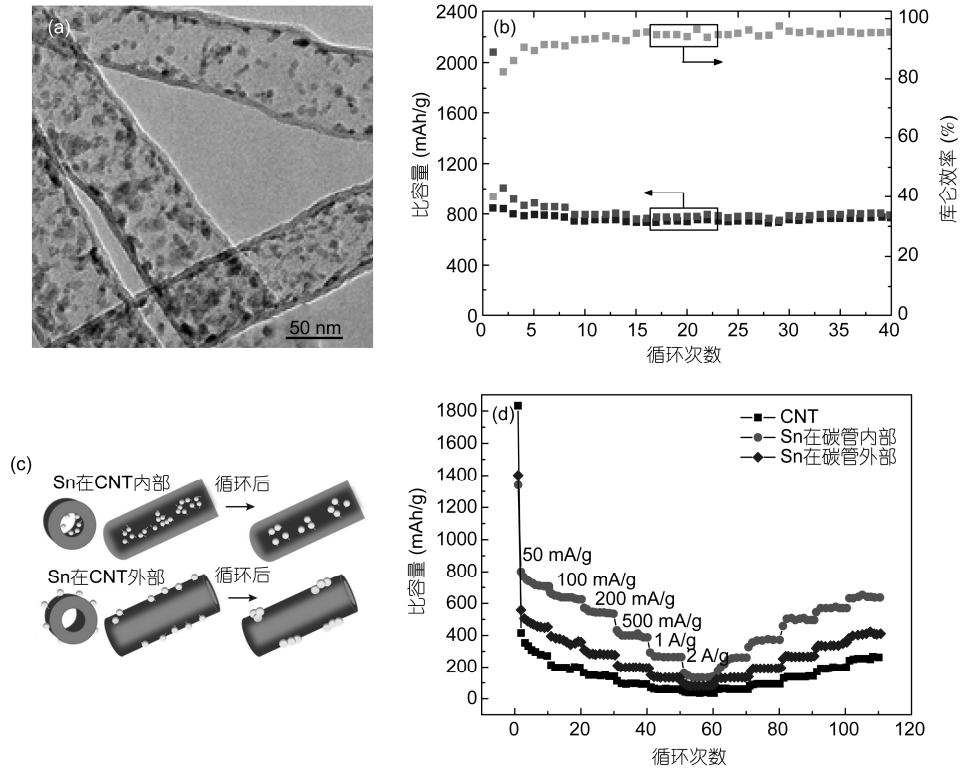


图 6 (a) 碳纳米管内填充 Fe_2O_3 负极的透射电子显微镜形貌; (b) 碳纳米管内填充 Fe_2O_3 负极的循环性能^[90]; (c) 锡纳米粒子内填充和外包覆的碳纳米管复合材料的充放电过程示意图; (d) 碳纳米管、锡纳米粒子内填充和外包覆的碳纳米管复合材料的电化学性能^[87]

原的状态, 并与碳纳米管内壁通过 Sn-C 键牢固结合, 从而能保证电极具有比外包覆材料更高的可逆比容量 (732 mAh/g) 和容量保持率。

目前合成内填充结构碳纳米管复合负极材料常用的方法主要有: (i) 采用湿化学过程将碳纳米管开孔和填充, 这种方法难以实现活性纳米粒子在碳纳米管内的选择性填充(即活性物质完全填充到中空管腔内), 担载在碳纳米管外表面上的活性纳米粒子会极大影响材料的电化学储锂性能^[83,87,92]; (ii) 在制备碳纳米管时原位填充, 此过程一般采用气相化学沉积过程, 能够填充到碳纳米管中的材料种类受到反应过程限制较大, 同时填充的样品尺寸和材料性能与反应过程极为密切, 很难调控^[93,94]; (iii) 采用阳极氧化铝模板法制备碳纳米管, 并结合湿化学及气相沉积法将储锂材料 100% 地填充在碳纳米管的管腔里, 因该过程样品制备无须开孔, 没有催化剂杂质, 因而所得样品纯度高、均一性好^[91,95,96], 但模板制备过程过于复杂和繁琐。因此, 需要发展通用性更强及廉价的制备内填充结构复合材料的方法, 以满足实

际应用需要。

尽管碳纳米管复合高容量负极材料取得了很大进展, 但碳纳米管与各种含锂材料, 如 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等正极及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极复合的相关报道较少, 研究也不够深入。这主要受制于合成方法的限制, 由于上述材料的传统合成方法是在空气气氛下采用高温固相法制备, 因此并不适合化学法原位合成碳纳米管复合材料^[97]。Liu 等人^[98]总结了碳纳米管复合正极材料的研究进展, 碳纳米管复合正极材料主要借鉴复合高容量负极的制备方法, 如水热合成、溶胶-凝胶法等, 制备出具有不同结构的碳纳米管原位复合材料, 材料结构以碳纳米管外壁担载活性材料为主, 电化学性能一般较复合前有明显的提高。

(2) 石墨烯复合电极材料。目前, 主要采用两种方法合成石墨烯复合高容量负极材料, 即原位合成方法制备石墨烯/过渡金属氧化物复合材料和石墨烯与活性材料自组装合成石墨烯/硅、锆等高容量负极。

用于锂电池复合材料研究的石墨烯绝大部分采

用化学法制备,通常步骤为先将石墨在水体系中氧化,再进行剥离得到氧化石墨烯,最后将其还原获得石墨烯.化学剥离法由于成本低廉,易于大量制备,因此目前广泛采用化学剥离法石墨烯为原料,结合各种原位复合方法,如沉淀法、溶胶凝胶法、水热合成等方法制备石墨烯/金属氧化物复合材料.主要过程如图7所示^[99],首先将石墨烯或氧化石墨烯均匀分散在水或乙醇等溶剂中,然后金属离子通过水热或沉淀等过程与石墨烯发生原位反应,并经热处理等过程得到过渡金属氧化物/石墨烯复合材料.

Wu 等人^[99]详细总结了目前石墨烯/过渡金属氧化物复合材料的进展,按照复合材料的结合方式,将其归纳为叠层结构、三明治结构、锚固结构等不同材料结构类型,并将石墨烯所起到的作用归纳如下^[99]: (i) 石墨烯是一种良好的二维载体,为形成特殊的纳米结构提供了模板; (ii) 纳米粒子抑制了石墨烯的堆叠和团聚,增加了石墨烯可利用的活性比表面积; (iii) 构建了三维连续导电网络,加速电子的传输; (iv) 在电化学过程中,石墨烯抑制了粒子(如氧化物)的团聚和体积变化; (v) 协同效应改进了复合材料的电化学性能,使其具有高的比容量、良好的循环性能和倍率性能等.

上述原位合成方法,目前主要用于石墨烯复合金属氧化物材料的制备,选用了表面带有大量的羟基、环氧、羧基等含氧官能团的化学法制备石墨烯^[56],

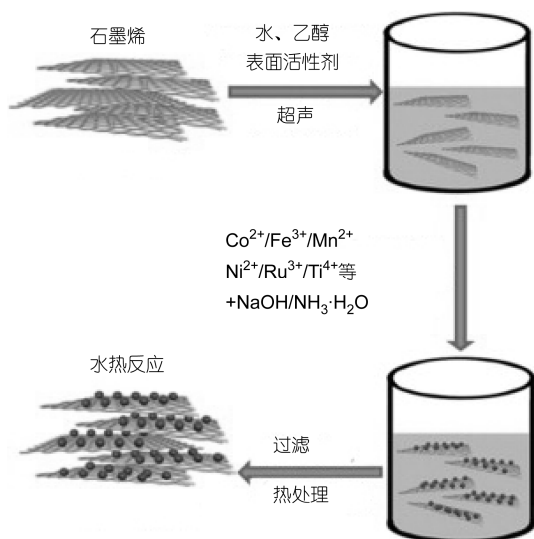


图7 湿化学法原位合成石墨烯/金属氧化物复合材料的示意图^[99]

含氧官能团虽然会影响石墨烯的导电性,但含氧官能团也为石墨烯与其他一些物质进行复合提供了活性位.在反应过程中,石墨烯事实上作为一种反应物参与了合成反应.石墨烯表面的含氧官能团对在表面生长的金属氧化物的尺寸、形貌及结晶程度都有很大的影响,因而可以通过调节石墨烯的表面特性以实现石墨烯复合材料的可控制备. Wu 等人^[100]对 RuO₂/石墨烯的研究结果表明,石墨烯表面含氧官能团的存在有助于形成尺寸更小且均匀分散的 RuO₂/石墨烯复合材料. Wang 等人^[101]在石墨烯表面生长 Ni(OH)₂ 的研究工作中发现,石墨烯表面氧含量对原位生长的纳米晶的尺寸、形貌和结晶度具有重要影响.氧含量较少(5%)的石墨烯与表面生长的 Ni(OH)₂ 纳米晶结合较弱,因此最终在石墨烯表面形成大的单晶纳米片.而氧化石墨烯表面较多的含氧官能团能够阻碍晶体生长,因此最终在氧化石墨烯表面形成无规则的 Ni(OH)₂ 纳米晶,不同氧含量对于原位生长过程的影响如图8所示.

石墨烯表面含氧官能团除了影响金属氧化物的形态之外,还能够有效增强金属氧化物与石墨烯的界面结合强度,提高复合材料的电化学性能.如 Zhou 等人^[102]合成了 NiO/石墨烯复合材料,并首次观察到了石墨烯表面含氧官能团与 NiO 颗粒间氧桥键的形成, NiO 通过 C-O-Ni 桥紧密锚接在石墨烯表面,因此显著提高了材料的循环与倍率特性.

原位合成能够得到具有良好界面结合强度的过渡金属氧化物/石墨烯复合材料,但合成过程较为复杂,对一些难以采用湿化学法进行合成的非氧化物单质负极,如 Si 或 Ge 单质等,并不适合.为此开发了一种石墨烯与活性材料直接进行自组装以合成石墨烯

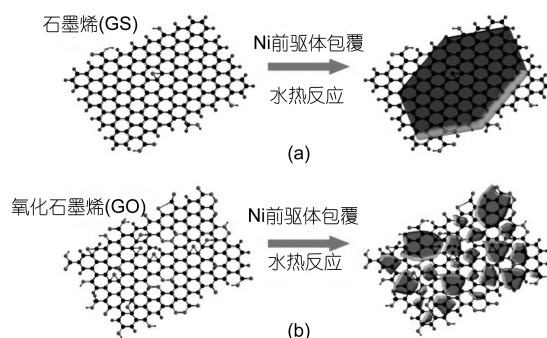


图8 Ni(OH)₂ 纳米晶在石墨烯(a), 5% 氧含量)与氧化石墨烯(b), 20% 氧含量)表面上的生长^[101]

复合材料的方法,这种方法较为简易,目前已在 Si^[103]、Ge^[104] 等材料中得到应用, Si/石墨烯与 Ge/石墨烯的合成过程如图 9 所示。

Zhu 等人^[103]采用上述方法首先对硅纳米线(SiNW)进行表面处理,制备出表面带正电荷的 NH₂-SiNW。由于氧化石墨烯表面带有大量的羟基、环氧等基团,在溶液中可与 NH₂-SiNW 发生静电自组装,自组装产物经还原后得到核壳结构的 GNS@SiNW 材料,循环性能较复合前明显得到改善。Xue 等人^[104]采用上述策略得到了 Ge@C/石墨烯复合材料, GeBr₂ 首先和油胶发生反应生成 Ge 纳米粒子,经 500℃热处理得到炭包覆的 Ge 纳米粒子。然后 Ge@C 与氧化石墨烯的乙醇溶液混合,经蒸干后即得到了双层包覆的 Ge@C/石墨烯复合材料。其中,Ge 颗粒表面的热解炭层主要起到缓冲膨胀和稳定界面的作用,而表面自组装的石墨烯片能够促进纳米粒子的分散和提高极片的整体电导率。经石墨烯复合后,材料的大电流放电性能较单纯的 Ge@C 纳米粒子得以显著提高。

石墨烯复合正极材料目前绝大部分研究集中在 LiFePO₄/石墨烯材料体系,研究结果表明, LiFePO₄ 经石墨烯复合后,由于电子导电性的改善,复合后的材料倍率和循环性能均有明显提高。Zhou 等人^[105]采用水热合成结合喷雾干燥工艺制备出球形 LiFePO₄/石墨烯复合材料,一次 LiFePO₄ 纳米颗粒镶嵌在石墨烯网络结构中,有效地提高了 LiFePO₄ 材料的高功率放电特性。石墨烯提升材料倍率性能的原因可归结

为两个方面^[105]:一是在通常情况下,倍率型电极材料颗粒都比较小,比表面积较大,只有在高的炭添加量下才能形成完整的导电网络,而石墨烯具有二维片状结构,在较低添加量下就能在颗粒内部形成相互连通的三维电子导电网络。二是石墨烯能够在电池材料内部形成一定的孔隙,同时大的比表面积也提高了电解质的吸附能力,因此提高了材料的离子电导特性。Xu 等人^[106]合成了氧化石墨烯包覆的 FeOOH 颗粒,并采用固相反应法合成了 LiFePO₄/石墨烯复合材料。Li 等人^[107]采用水热法在三维泡沫石墨烯网络结构上原位合成 LiFePO₄,制备出 LiFePO₄/石墨烯柔性材料,在 50℃ 放电电流下,容量仍超过 98 mAh/g。石墨烯复合 LiFePO₄ 的性能都远超过了未复合的材料,显示出石墨烯对提高电池材料大电流放电性能的显著效果。Kucinskis 等人^[108]详细对比和总结了不同石墨烯加入量对 LiFePO₄ 倍率性能的影响及原因,认为石墨烯在 LiFePO₄ 中的良好分布对于提高材料的电子导电性和倍率特性具有重要作用,复合不均匀则会阻碍锂离子的迁移,不能达到提高性能的目的。为了实现更好的分散,大部分研究工作采用了氧化石墨烯作为原料,因此如何将氧化石墨烯进一步还原来提高电子导电性就显得尤为必要^[108]。石墨烯与 LiFePO₄ 相复合,除了提高大电流放电性能之外, Hu 等人^[109]最近的研究表明,由于锂离子与石墨烯片在高电位下会发生可逆的氧化-还原反应而贡献了一部分可逆比容量,因而 LiFePO₄ 与 2% 质量比的石墨烯复合后,其可逆比容量达到了 208 mAh/g,超过了磷酸铁锂 170 mAh/g 的理论比容量,其电化学性能如图 10 所示,该发现说明石墨烯不仅可以提高材料的电子电导率,在高电位下,也能参与电化学脱嵌锂反应,为拓展石墨烯复合正极材料提供了新的思路。

与碳纳米管相类似,石墨烯与 LiCoO₂ 等氧化物正极材料相复合的研究工作较少。为了克服合成方法的难点, Jiang 等人^[110]借鉴合成高容量石墨烯/Si 负极所采用的自组装方法,得到了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料,首先采用 *N*-甲基吡咯烷酮分散石墨烯、导电炭黑与 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 纳米颗粒,经过机械混合后,得到了均匀包覆的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/石墨烯复合材料。LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、石墨烯、炭黑构成了一种层次孔结构,因此有效地提高了电子电导率和锂离子扩散速率。

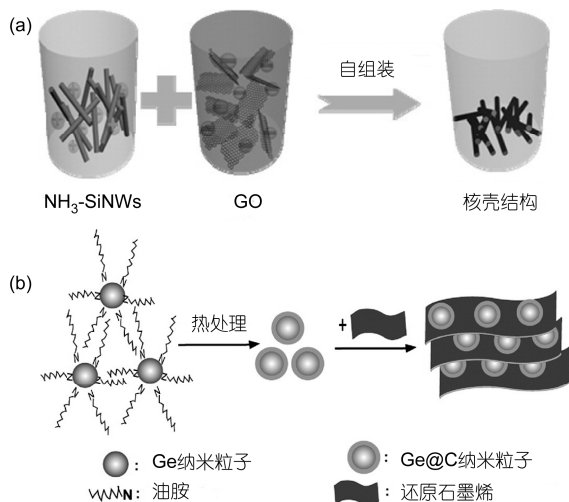


图 9 自组装方法合成石墨烯复合电极材料

(a) Si/石墨烯复合电极材料^[103]; (b) Ge/石墨烯复合材料^[104]

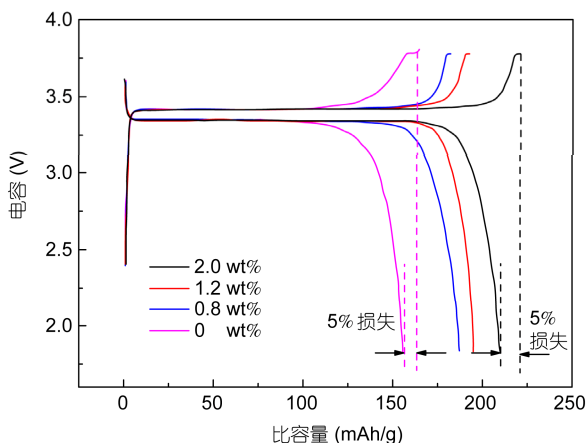


图10 不同石墨烯复合量的石墨烯复合LiFePO₄材料的首次充放电曲线^[109]

4 碳纳米管与石墨烯复合材料的主要发展方向

由于具有特殊的一维和二维柔性结构,碳纳米管及石墨烯复合电极材料在锂离子电池领域的研究正在世界范围内展开。目前碳纳米管或石墨烯复合电极材料的研究主要集中在复合材料的制备及其电化学性能方面,而实际应用尚未系统开展,相关机理也有待深入研究。为了实现复合电极材料在锂离子电池中的大规模实际应用,今后在研究和应用中需在以下几个方面开展工作。

(1) 机理研究。碳纳米管不同于其他炭材料之处在于其由石墨烯片层卷曲构成的中空管状结构^[111]。卷曲效应使得管外电子云密度较管内高,因此碳纳米管的内部管腔是一个直径小于1 nm到数十纳米的准一维限域空间^[112]。管腔内部对放入其中的物质具有与开放环境下不同的交互作用,因而会表现出独特的物理化学性能。结果表明,碳纳米管管腔内部填充活性材料具有比管壁外包覆更加优异的电化学性能^[91]。因此,有必要就碳纳米管空腔与过渡金属氧化物之间的交互作用及限域作用机制进行深入研究,特别是利用原位透射电子显微镜、XRD和拉曼光谱等手段对于这些作用机制进行观察并且进行理论分析和模拟,相关研究进展对于碳纳米管复合储能材料的设计、制备及机理研究具有重要意义^[113]。

石墨烯表面的含氧官能团对于提高复合材料的界面结合强度具有重要意义。现有结果已表明,含氧官能团的组成、分布对于复合材料的形态、结构等具

有重要影响^[101]。因此,有必要深入研究石墨烯与过渡金属氧化物之间的交互作用对电化学性能的影响。含氧官能团除影响复合材料的界面结合强度外,一些结果也表明^[57,58,109],石墨烯表面的含氧官能团能够在高电位下与锂离子发生氧化-还原反应,提高了石墨烯复合正极材料的比容量。因此需要对石墨烯复合正极材料在高电位下容量的起源,及复合材料嵌锂反应机理进行深入研究,用以指导新型石墨烯复合正极材料的制备。

(2) 制备工艺发展与材料及性能提高。原位内填充结构作为一种新型的碳纳米管复合电极材料,已取得较好的初步结果,但碳纳米管管腔限域效应的优化还有待进一步研究。在碳纳米管限域复合材料的制备上,需进一步调控制备参数,如碳纳米管的长度、直径、纳米粒子的尺寸、填充比率等来优化纳米限域效应和复合电极材料的电化学性能。同时,在复合负极材料研究的基础上,选择性填充正极材料,开展碳纳米管限域效应对正极材料电化学性能影响的研究。对于石墨烯而言,石墨烯复合过渡金属氧化物等复合材料的电化学性能已有很大提高,但仍有以下几个方面需要加以完善和提高:(i)在控制石墨烯表面官能团的基础上,完善湿化学法原位合成,以提高复合材料的界面结合强度;(ii)发展新型复合工艺,如自组装方法等,将复合体系继续扩展到含锂金属氧化物正极、Si及Ge等单质负极体系;(iii)进一步提高复合电极材料的首次效率。

(3) 实际应用研究。锂离子电池材料的研究主要涉及两个方面:其一,电化学性能的提高,主要包括充放电比容量、放电倍率、库仑效率及循环特性等。其二,电池材料加工特性的改进,主要涉及材料使用过程中的一些宏观物理参数,如比表面积、粒度分布及振实密度等。目前,碳纳米管或石墨烯复合电极材料的电化学性能有了很大改善,但对后者的相关研究涉及较少。

碳纳米管与石墨烯复合材料基本为纳米材料,具有远大于传统材料的比表面积。材料纳米化有助于提高材料的高功率放电特性,但纳米复合材料在应用中也会存在一些问题,例如,堆积密度较低并难以分散,实际应用中会使电池的体积能量密度降低和极片涂覆工艺难度加大;碳纳米管或石墨烯复合材料比表面积较大,表面易于发生副反应。为解决这些问题,已提出采用核壳结构、表面修饰等设想,力

求使材料做到动力学稳定. 如 Zhou 等人^[105]采用水热结合喷雾干燥工艺制备出大颗粒球型 LiFePO_4 /石墨烯复合材料, LiFePO_4 纳米颗粒镶嵌在石墨烯网络结构中, 一方面充分利用了石墨烯复合材料的动力学特性, 同时二次大颗粒更加易于分散, 并且界面副反应也更小.

此外, 目前无论是碳纳米管还是石墨烯复合材料, 与传统的电池材料相比, 价格均较高^[41]. 碳纳米管或石墨烯本身的制造成本需进一步下降, 以满足实际应用的要求.

5 小结

自从 20 世纪 90 年代锂离子电池商业化以来, 炭材料一直在锂离子电池中被广泛应用, 今后仍将是

锂离子电池的关键基础材料. 在新型炭负极方面, 未来的发展将主要集中在高功率石墨类负极及非石墨类高容量炭负极, 以满足未来动力和高能电池的需求. 炭导电剂对电池性能具有重要影响, 新型导电剂的研究将主要集中在具有高离子电导特性炭黑的开发以及与碳纳米管、石墨烯等新型炭材料复合得到的复合导电剂等方面.

由于具有特殊的一维和二维的柔性结构, 近几年来碳纳米管及石墨烯等新型炭材料在锂离子电池领域的研究正在世界范围内展开, 碳纳米管复合导电剂已在锂离子电池领域被大量使用. 碳纳米管和石墨烯复合电极材料经适当的电化学性能改进、使用过程优化后, 均有望在高容量锂离子电池及锂离子电池动力电池领域得到广泛应用.

参考文献

- 1 Choi N S, Chen Z H, Freunberger S A, et al. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9994–10024
- 2 Hiraoka T, Izadi-Najafabadi A, Yamada T, et al. Compact and light supercapacitor electrodes from a surface-only solid by opened carbon nanotubes with 2200 m^2/g surface area. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 422–428
- 3 Murphy D W, Disalvo F J, Carides J N, et al. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Mater Res Bull*, 1978, 13: 1395–1402
- 4 Lazzari M, Scrosati B. Cyclable lithium organic electrolyte cell based on 2 intercalation electrodes. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 773–774
- 5 Yoshino A, Sanechika K, Nakajima T. Active material for self-discharging sec. battery electrodes—comprises a complex metal oxide and/or N-doped carbonaceous material. EP205856-A, 1986-11-30
- 6 Buiel E, Dahn J R. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 121–130
- 7 Xing W, Xue J S, Dahn J R. Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 3046–3052
- 8 Dahn J R, Zheng T, Liu Y H, et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 1995, 270: 590–593
- 9 Noel M, Suryanarayanan V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. *J Power Sources*, 2002, 111: 193–209
- 10 Zhang W H, Fang L, Yue M, et al. Improved electrochemical performance of modified natural graphite anode for lithium secondary batteries. *J Power Sources*, 2007, 174: 766–769
- 11 Zou L, Kang F Y, Li X H, et al. Investigations on the modified natural graphite as anode materials in lithium ion battery. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69: 1265–1271
- 12 Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K, et al. Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1245–1250
- 13 Zhang H L, Li F, Liu C, et al. Poly(vinyl chloride) (PVC) coated idea revisited: Influence of carbonization procedures on PVC-coated natural graphite as anode materials for lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 7767–7772
- 14 Zhang H L, Liu S H, Li F, et al. Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres. *Carbon*, 2006, 44: 2212–2218
- 15 Ong T S, Yang H. Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. *Carbon*, 2000, 38: 2077–2085
- 16 Wu Y P, Jiang C, Wan C, et al. Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2002, 111: 329–334
- 17 Menachem C, Wang Y, Flowers J, et al. Characterization of lithiated natural graphite before and after mild oxidation. *J Power Sources*, 1998, 76: 180–185

- 18 Wu Y P, Rahm E, Holze R. Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 3491–3507
- 19 Buqa H, Goers D, Holzapfel M, et al. High rate capability of graphite negative electrodes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: 474–481
- 20 Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 1998, 10: 725–763
- 21 Alcantara R, Madrigal F J F, Lavela P, et al. Characterisation of mesocarbon microbeads (MCMB) as active electrode material in lithium and sodium cells. *Carbon*, 2000, 38: 1031–1041
- 22 Hossain S, Kim Y K, Saleh Y, et al. Comparative studies of MCMB and C-C composite as anodes for lithium-ion battery systems. *J Power Sources*, 2003, 114: 264–276
- 23 Kaskhedikar N A, Maier J. Lithium storage ion carbon nanostructures. *Adv Mater*, 2009, 21: 2664–2680
- 24 IIT Reports. LIB Related Materials Market. Tokyo: Institute of Information Technology, Ltd, 2012, 11: 1–23
- 25 Spahr M E, Goers D, Leone A, et al. Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 3404–3413
- 26 Zheng H H, Yang R Z, Liu G, et al. Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in lithium ion battery cathode. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 4875–4882
- 27 Hong J K, Lee J H, Oh S M. Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO_2 composite cathodes. *J Power Sources*, 2002, 111: 90–96
- 28 Kuroda S, Tobori N, Sakuraba M, et al. Charge-discharge properties of a cathode prepared with ketjen black as the electro-conductive additive in lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2003, 119: 924–928
- 29 Jin Y Z, Li B H, Zhang Z, et al. Production of high purity conductive carbon black by high temperature treatment. *Nanosci Nanotech Lett*, 2011, 3: 784–787
- 30 Wang C W, Yi Y B, Sastry A M, et al. Particle compression and conductivity in Li-ion anodes with graphite additives. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1489–A1498
- 31 Wang Q, Su F Y, Tang Z Y, et al. Synergetic effect of conductive additives on the performance of high power lithium ion batteries. *New Carbon Mater*, 2012, 27: 427–432
- 32 Su D S, Schlogl R. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications. *Chemoschem*, 2010, 3: 136–168
- 33 Claye A S, Fischer J E, Huffman C B, et al. Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 2845–2852
- 34 Zhang J, Hu Y S, Tessonnier J P, et al. CNFs@CNTs: Superior carbon for electrochemical energy storage. *Adv Mater*, 2008, 20: 1450–1457
- 35 Gao B, Bower C, Lorentzen J D, et al. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2000, 327: 69–75
- 36 De-las-Casas C, Li W Z. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J Power Sources*, 2012, 208: 74–85
- 37 Pan D Y, Wang S, Zhao B, et al. Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chem Mater*, 2009, 21: 3136–3142
- 38 Liang M H, Luo B, Zhi L J. Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices. *Int J Energy Res*, 2009, 33: 1161–1170
- 39 Liu C, Cheng H M. Carbon nanotubes: Controlled growth and application. *Mater Today*, 2013, 16: 19–28
- 40 Wang K, Wu Y, Luo S, et al. Hybrid super-aligned carbon nanotube/carbon black conductive networks: A strategy to improve both electrical conductivity and capacity for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 233: 209–215
- 41 张强, 黄佳琦, 赵梦强, 等. 碳纳米管的宏量制备及产业化. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 641–666
- 42 Zhang H L, Zhang Y, Zhang X G, et al. Urchin-like nano/micro hybrid anode materials for lithium ion battery. *Carbon*, 2006, 44: 2778–2784
- 43 Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage. *Adv Mater*, 2010, 22: 28–63
- 44 Dettlaff-Weglikowska U, Yoshida J, Sato N, et al. Effect of single-walled carbon nanotubes as conductive additives on the performance of LiCoO_2 -based electrodes. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: 174–179
- 45 Li X L, Kang F Y, Shen W C. Multiwalled carbon nanotubes as a conducting additive in a $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ cathode for rechargeable lithium batteries. *Carbon*, 2006, 44: 1334–1336
- 46 Li X L, Kang F Y, Bai X D, et al. A novel network composite cathode of LiFePO_4 /multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 663–666

- 47 Xia H, Ragavendran K R, Xie J P, et al. Ultrafine LiMn_2O_4 /carbon nanotube nanocomposite with excellent rate capability and cycling stability for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 212: 28–34
- 48 Huang Z D, Zhang B, He Y B, et al. Addition of Silane-Functionalized carbon nanotubes for improved rate capability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: 2024–2028
- 49 Qiao Y Q, Tu J P, Mai Y J, et al. Enhanced electrochemical performances of multi-walled carbon nanotubes modified $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 7181–7185
- 50 Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs)-Basic properties and their battery applications. *Carbon*, 2001, 39: 1287–1297
- 51 Li X, Qu M Z, Huai Y J, et al. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon/carbon nano-tubes for lithium ion battery. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2978–2982
- 52 Li X, Qu M Z, Yu Z L. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphitized carbon nanotubes composite. *Solid State Ionics*, 2010, 181: 635–639
- 53 Su F Y, You C H, He Y B, et al. Flexible and planar graphene conductive additives for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9644–9650
- 54 Su F Y, He Y B, Li B H, et al. Could graphene construct an effective conducting network in a high-power lithium ion battery? *Nano Energy*, 2012, 1: 429–439
- 55 Zhang B, Yu Y, Liu Y S, et al. Percolation threshold of graphene nanosheets as conductive additives in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, 5: 2100–2106
- 56 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展. *科学通报*, 2009, 54: 2657–2666
- 57 Byon H R, Gallant B M, Lee S W, et al. Role of oxygen functional groups in carbon nanotube/graphene freestanding electrodes for high performance lithium batteries. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1037–1045
- 58 Wang D W, Sun C H, Zhou G M, et al. The examination of graphene oxide for rechargeable lithium storage as a novel cathode material. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3607–3612
- 59 Cabana J, Monconduit L, Larcher D, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Adv Mater*, 2010, 22: 170–192
- 60 Park C M, Kim J H, Kim H, et al. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3115–3141
- 61 Zhang Y, Zhang X G, Zhang H L, et al. Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 4994–5000
- 62 Wang W, Kumta P N. Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 172: 650–658
- 63 Eom J Y, Park J W, Kwon H S, et al. Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ballmilling. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: 1678–1684
- 64 Ren Y R, Ding J N, Yuan N Y, et al. Preparation and characterization of silicon monoxide/graphite/carbon nanotubes composite as anode for lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16: 1453–1460
- 65 Liu H, Wang G X, Park J, et al. Electrochemical performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods as anode material for lithium-ion cells. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 1733–1736
- 66 Ma S B, Nam K W, Yoon W S, et al. Nano-sized lithium manganese oxide dispersed on carbon nanotubes for energy storage applications. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1575–1578
- 67 Jin E M, Jin B, Park K H, et al. Electrochemical characteristics of lithium iron phosphate with multi-walled carbon nanotube for lithium polymer batteries. *J Nanosci Nanotechnol*, 2008, 8: 5057–5061
- 68 Wang G X, Shen X P, Yao J N, et al. One-dimensional nanostructures as electrode materials for lithium-ion batteries with improved electrochemical performance. *J Power Sources*, 2009, 189: 543–546
- 69 Wang G X, Shen X P, Yao J N, et al. Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cobalt oxide core-shell one-dimensional nanocomposite and application as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 546–549
- 70 Xu J W, Wang Y F, Li Z H, et al. Preparation and electrochemical properties of carbon-doped TiO_2 nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2008, 175: 903–908
- 71 Park M S, Needham S A, Wang G X, et al. Nanostructured SnSb/carbon nanotube composites synthesized by reductive precipitation for lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2007, 19: 2406–2410
- 72 He Y, Huang L, Cai J S, et al. Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe_3O_4 /carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 1140–1144
- 73 Huang L, Cai J S, He Y, et al. Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn-Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 950–953

- 74 Xie J, Varadan V K. Synthesis and characterization of high surface area tin oxide/functionalized carbon nanotubes composite as anode materials. *Mater Chem Phys*, 2005, 91: 274–280
- 75 Zheng S F, Hu J S, Zhong L S, et al. Introducing dual functional CNT networks into CuO nanomicrospheres toward superior electrode materials for lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2008, 20: 3617–3622
- 76 Zhang H, Cao G P, Wang Z Y, et al. High-rate lithium-ion battery cathodes using nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composites. *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11: 223–225
- 77 Wang Y, Wu M, Jiao Z, et al. Sn@CNT and Sn@C@CNT nanostructures for superior reversible lithium ion storage. *Chem Mater*, 2009, 21: 3210–3215
- 78 Katar S L, Hernandez D, Labiosa A B, et al. SiN/bamboo like carbon nanotube composite electrodes for lithium ion rechargeable batteries. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2269–2274
- 79 Wang W, Kumta P N. Nanostructured hybrid silicon/carbon nanotube heterostructures: Reversible high-capacity lithium-ion anodes. *ACS Nano*, 2010, 4: 2233–2241
- 80 Wu P, Du N, Zhang H, et al. CNTs@SnO₂@C coaxial nanocables with highly reversible lithium storage. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22535–22538
- 81 Jia X L, Chen Z, Cui X, et al. Building robust architectures of carbon and metal oxide nanocrystals toward high-performance anodes for lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2012, 6: 9911–9919
- 82 Reddy A M, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett*, 2009, 9: 1002–1006
- 83 Xu C H, Sun J, Gao L. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes that are both filled and coated by SnO₂ nanoparticles and their high performance in lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20509–20513
- 84 Du G D, Zhong C, Zhang P, et al. Tin dioxide/carbon nanotube composites with high uniform SnO₂ loading as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2582–2586
- 85 Zhai C X, Du N, Zhang H, et al. Assembling CoSn₃ nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes with enhanced lithium storage properties. *Nanoscale*, 2011, 3: 1798–1801
- 86 Zhang H K, Song H H, Chen X H, et al. Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2012, 59: 160–167
- 87 Zhang H K, Song H H, Chen X H, et al. Enhanced lithium ion storage property of Sn nanoparticles: The confinement effect of few-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 22774–22779
- 88 Ye M, Zhou Z, Bian X K, et al. CoO-filled carbon nanotubes as insertion anode material for lithium batteries. *Chin J Inorg Chem*, 2006, 22: 1307–1311
- 89 Luo W, Xie Y, Wu C Z, et al. Spherical CoS₂@carbon core-shell nanoparticles: One-pot synthesis and Li storage property. *Nanotechnology*, 2008, 19: 075602–075608
- 90 Yu W J, Hou P X, Li F, et al. Improved electrochemical performance of Fe₂O₃ nanoparticles confined in carbon nanotubes. *J Mater Chem*, 2012, 22: 13756–13763
- 91 Yu W J, Hou P X, Zhang L L, et al. Preparation and electrochemical property of Fe₂O₃ nanoparticles-filled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2010, 46: 8576–8578
- 92 Zhao N H, Wang G J, Huang Y, et al. Preparation of nanowire arrays of amorphous carbon nanotube-coated single crystal SnO₂. *Chem Mater*, 2008, 20: 2612–2614
- 93 Deng D, Lee J Y. Reversible storage of lithium in a rambutan-like tin-carbon electrode. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1660–1663
- 94 Wang Y, Lee J Y. One-step, confined growth of bimetallic tin-antimony nanorods in carbon nanotubes grown *in situ* for reversible Li⁺ ion storage. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7039–7042
- 95 Hertzberg B, Alexeev A, Yushin G. Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8548–8555
- 96 Wang Y, Zeng H C, Lee J Y. Highly reversible lithium storage in porous SnO₂ nanotubes with coaxially grown carbon nanotube overlayers. *Adv Mater*, 2006, 18: 645–651
- 97 Xin S, Guo Y G, Wan L J. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1759–1769
- 98 Liu X M, Huang Z D, Oh S W, et al. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. *Compos Sci Technol*, 2012, 72: 121–144
- 99 Wu Z S, Zhou G M, Yin L C, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012, 1: 107–131
- 100 Wu Z S, Wang D W, Ren W C, et al. Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3595–3602

- 101 Wang H L, Robinson J T, Diankov G, et al. Nanocrystal growth on grapheme with various degrees of oxidation. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 3270–3271
- 102 Zhou G M, Wang D W, Yin L C, et al. Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage. *ACS Nano*, 2012, 6: 3214–3223
- 103 Zhu Y H, Liu W, Zhang X Y, et al. Directing silicon-graphene self-assembly as a core/shell anode for high-performance lithium-ion batteries. *Langmuir*, 2013, 29: 744–749
- 104 Xue D J, Xin S, Yan Y, et al. Improving the electrode performance of Ge through Ge@C core-shell nanoparticles and graphene networks. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2512–2515
- 105 Zhou X F, Wang F, Zhu Y M, et al. Graphene modified LiFePO₄ cathode materials for high power lithium ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3353–3358
- 106 Xu H, Chang J, Sun J, et al. Graphene-encapsulated LiFePO₄ nanoparticles with high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Mater Lett*, 2012, 83: 27–30
- 107 Li N, Chen Z P, Ren W C, et al. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 17360–17365
- 108 Kucinskis G, Bajars G G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66–79
- 109 Hu L H, Wu F Y, Lin C T, et al. Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nat Commun*, 2013, 4: 1687–1694
- 110 Jiang K C, Xin S, Lee J S, et al. Improved kinetics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material through reduced graphene oxide networks. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 2934–2939
- 111 Pan X L, Bao X H. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 553–562
- 112 Chen W, Pan X L, Bao X H. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7421–7426
- 113 Fichtner M. Nanoconfinement effects in energy storage materials. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 21186–21195

Carbon materials for lithium-ion battery: Applications and prospects

WEN Lei, SONG RenSheng, SHI Ying, LI Feng & CHENG HuiMing

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

Carbon materials are widely used as anode materials in lithium ion batteries (LIBs) for intercalation of lithium to prohibit the formation of lithium dendrites, which promotes the commercialization of LIBs. In addition, carbon materials are also used as conductive additives in LIBs. Since the commercialization of LIBs, carbon materials are one of the most important components and the focus of LIB research. In particular, it is found in recent years that new carbon materials, such as carbon nanotubes and graphene, exhibit superior properties due to their unique one-dimensional and two-dimensional structure and thus have shown potential applications for LIBs. In this short review, we briefly introduced the applications of carbon materials as anode materials and conductive additives in LIBs and mainly discussed the promising applications and prospects of carbon nanotubes and graphene for LIBs.

carbon materials, anode materials, conductive additive, lithium-ion battery, carbon nanotubes, graphene

doi: 10.1360/972013-766