

轻质、高稳定石墨纸锂离子电池负极集流体

程涛,王欣媛,王向阳,朱彦武

(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,安徽合肥 230026)

摘要: 利用氧化石墨可得到具有低密度、高导电性、高热扩散率的石墨纸。本研究发现,利用这样的石墨纸代替商用金属铜箔作为锂离子电池负极集流体,可体现出更好的循环稳定性。商用石墨负极、还原氧化石墨烯(RGO)/MoS₂复合负极材料均可通过标准的电极刮涂法和石墨纸直接兼容,得到的极片表现出和在铜集流体上相当的电化学性能。石墨纸集流体可将集流体在负极中的面重量由商用铜箔的 8.9 mg · cm⁻² 降低至 1 mg · cm⁻² 以下,大幅度降低了非活性材料在电池中的用量,可望进一步提高电池的综合性能。

关键词: 石墨纸;锂离子电池;集流体;负极材料

中图分类号: O646.21; TM911 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2017.12.001

引用格式: 程涛,王欣媛,王向阳,等. 轻质、高稳定石墨纸锂离子电池负极集流体[J]. 中国科学技术大学学报, 2017,47(12):971-977.

CHENG Tao, WANG Xinyuan, WANG Xiangyang, et al. Light weight and highly stable graphite paper as anode current collectors for lithium ion batteries[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2017,47(12):971-977.

Light weight and highly stable graphite paper as anode current collectors for lithium ion batteries

CHENG Tao, WANG Xinyuan, WANG Xiangyang, ZHU Yanwu

(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Graphite paper (GP) with low density, high electrical conductivity and thermal diffusivity is obtained from graphite oxide. When used as current collectors for anodes in Li-ion batteries (LIBs), GP exhibited better cycle stability compared to copper foils. Anode materials such as commercial graphite, RGO/MoS₂ hybrids has been directly cast onto GP by standard doctor-blade method and the electrochemical performance is almost the same as Cu current collectors. The areal weight of the collector can be reduced to below 1 mg · cm⁻² by using GP instead of Cu foils, thus reducing the usage of non-active materials in LIBs and improving the performance of the LIBs.

Key words: graphite paper; lithium ion battery; current collector; anode

收稿日期: 2017-05-25; 修回日期: 2017-06-20

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金(51322204)资助

作者简介: 程涛,女,1991年生,硕士. 研究方向:碳材料储能. E-mail: chengt91@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 朱彦武,博士/教授. E-mail: zhuyanwu@ustc.edu.cn

0 引言

锂离子电池因其能量密度高、寿命长等优点,被广泛应用于便携式电子设备等储能器件上。随着电动汽车和柔性电子等领域的发展,对电池的综合性能提出了更高的要求^[1-3]。进一步降低电池中非活性材料的用量是一个重要方向。目前商用的锂离子电池正负极集流体分别是金属铝和铜,铜集流体占器件总重量约为 10%~13%;金属集流体在工作时容易被腐蚀,导致容量损失并影响电池的稳定性 and 安全性^[5]。

由于具有低密度、高化学稳定性等优异的物理化学特性,石墨烯材料除了被广泛研究用做负极活性材料,也可以应用于锂离子电池集流体。利用石墨烯材料作为集流体的方式主要有以下几种:①石墨烯复合材料直接用于自支撑负极。Jiao 等^[6]采用真空抽滤石墨烯片、纳米碳纤维和炭黑(质量比 80:10:10)的复合物得到了碳基薄膜,直接用做负极体表现出比在铜箔集流体上的中间相炭微球负极更好的倍率和循环性能。Hu 等^[7]通过相似的方法制备出的石墨烯纳米片和碳纳米管的复合纸,在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈后容量为 $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。②在自支撑石墨烯结构上通过化学或物理的方法负载其他活性材料。He 等^[8]采用水热法在三维石墨烯泡沫上制备 FeS_2 ,无需其他集流体、粘结剂和导电剂。Li 等^[9]采用石墨烯泡沫(电导率 $\sim 1000 \text{ S/m}$)为正负极集流体,通过化学的方法生长 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 LiFePO_4 ,组装成柔性全电池,表现出良好的电化学性能和柔性,并实现快速充放电。Ahn 等^[10]采用化学气相沉积(CVD)的方法制备石墨烯膜,并通过水热法在其上生长二硫化钼,在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下测量的容量为 $580 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Kang 等^[11]采用真空抽滤的方法制备出厚度约 $2 \mu\text{m}$ 、电导率为 8000 S/m 的石墨烯膜,作为正极集流体,采用激光脉冲沉积的方法将 V_2O_5 沉积到石墨烯膜上,较传统的电池具有更好的机械灵活性和电化学性能。③将电极材料制成浆料涂覆在石墨烯基集流体上。Chen 等^[12]采用焦耳加热还原氧化石墨烯得到电导率为 3112 S/cm 、厚度为 $4 \mu\text{m}$ 的石墨膜,用作锂离子电池正极集流体,机械性能稳定,电极材料与石墨烯膜有较好的浸润性和紧密接触,相比铝箔具有更小的电压极化。此外,Wang 等^[5]将石墨烯涂敷在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上作为锂/硫电池的集流体,其密度为 $1.37 \text{ g} \cdot$

cm^{-3} ,除去包装能量密度为 $452 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,30 d 自放电小于 1%。

由此可见,石墨烯无论是单独作为集流体或者其他活性材料复合作为自支撑电极,均可在一定程度上提高锂电池电极的性能。然而,当石墨烯基材料作为负极活性材料或者电极添加材料时,由于其比表面积较高、缺陷等活性位点较多等原因极易和电解液发生不可逆反应,导致首次库伦效率通常较低,无法实际应用于电池中,这也是当今石墨烯基活性材料研究亟需解决的问题^[6,8]。此外,在石墨烯集流体上原位制备活性材料的路径通常无标化工序,较难实现大规模生产,且与现有的电极材料制备工艺不兼容。在商用锂离子电池中,负极铜集流体的重量占比高于正极集流体铝。因此,发展具有高电导率和热导率并可与现有电极刮涂工艺相匹配的低密度、高稳定性负极集流体,对进一步提高电池性能具有重要意义。

本文主要研究了从氧化石墨得到的石墨纸(GP)作为负极集流体的适用性。这种石墨纸已实现了规模化制备,具有质量轻、导电率高、热扩散系数高、稳定性好、与多种电极材料兼容等特点,并可兼容现有的电极刮涂工艺,可较快实现实际应用。

1 实验

1.1 实验原料

石墨纸;铜箔(深圳市比源电子有限公司);石墨由宁德新能源科技有限公司提供;RGO/ MoS_2 通过喷雾冷冻-退火两步法制备,其中 MoS_2 含量为 62% (质量分数)^[14];乙炔黑(合肥科晶材料技术有限公司);聚偏氟乙烯(PVDF, Sigma-Aldrich);N-甲基吡咯烷酮(NMP, Sigma-Aldrich);锂片(深圳市比源电子有限公司);隔膜(Celgard 2400, Celgard)。

1.2 实验仪器

扫描电子显微镜(JSM-6700F, JEOL);拉曼仪器(Labram-HR, JY, $\lambda = 532 \text{ nm}$);手套箱(VAC);电化学工作站(Princeton4000, AMETEK);蓝电测试系统(CT2001A, 武汉市蓝电电子股份有限公司);真空电热恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.3 石墨纸制备过程^[13]

通过改进的 Hummers 方法制备出氧化石墨(GO),GO 加入去离子水中并经过高速搅拌形成 GO 浆料(20 mg/mL),将浆料涂布在聚对苯二甲酸

类(polyethylene terephthalate, PET)塑料基底上,并在 60 °C 下干燥以形成 GO 膜.将干燥的 GO 膜在 1000 °C 下进行预退火以还原 GO,然后在氩气气氛中、2800 °C 下进一步退火 2 h,得到最终的石墨烯纸.石墨纸的厚度大约为 100 μm.

1.4 石墨/石墨纸、RGO/MoS₂/石墨纸、石墨/铜箔电极制备

将商用石墨负极、乙炔黑、PVDF(NMP 为溶剂)按照质量比为 80 : 10 : 10 的比例制成合适黏度的浆料.为了确保负载量相近,采用流延法将石墨浆料均匀地涂敷在石墨纸和铜箔上,刮刀厚度分别为 250 μm 和 150 μm.RGO/MoS₂/石墨纸电极片的制备方法与上类似,其中 RGO/MoS₂、乙炔黑、PVDF(NMP 为溶剂)的质量比是 50 : 15 : 35.所有涂覆后的湿膜先置于 110 °C 真空烘箱中烘干 12 h.所有测试电极片均为直径 10 mm 的圆片.

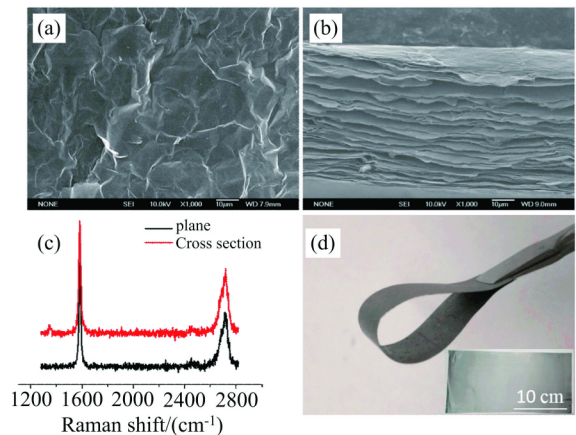
1.5 电池组装与电化学性能测试

将制备好的电极片作为正极,锂片作为负极,组装成 CR2032 型扣式电池.其中隔膜为聚丙烯膜,电解液为 1.0 mol/L LiPF₆ 的 EC/DEC 溶液(体积比为 1 : 1),电池组装在充满氩气、水和氧的含量均在 5×10⁻⁷ 之下的手套箱内完成.采用 CT2001A 蓝电测试系统对半电池进行恒流充放电测试,电压区间 0.01~3V.采用 Princeton 4000 进行循环伏安测试(CV),测试区间为 0.01~3.0 V,扫速为 0.2 mV · s⁻¹.交流阻抗谱采用 Princeton4000 测试,测试频率 0.01 Hz~100 kHz,振幅为 5 mV.

2 结果和讨论

本实验中采用的石墨纸是由工业化制备的氧化石墨浆料通过刮涂、干燥和高温热还原制备而成,其

规模化制备尺寸可达 20×20 cm²,碳纯度高达 98% (原子数分数),具有 AB 堆叠结构^[13].图 1(a)显示了石墨纸表面形貌,可以看到石墨烯片层堆叠形成高低起伏的沟壑,高温退火使得相邻的石墨烯片层发生交联^[12],有利于提高石墨纸的导电性.图 1(b)是石墨纸截面图,可以看出石墨烯片层较为平整地层层堆叠形成薄膜,片层之间存在间隙,测量该石墨纸厚度约为 65 μm,密度计算为 0.22 g/cm³.制备的石墨纸具有类海绵结构,可以通过滚压对其密度进行调控,如表 1 所示.从石墨纸的平面与截面处测量得到的拉曼图中(图 1(c))看出,主要是 1578 cm⁻¹ 处的 G 峰和 2719 cm⁻¹ 处的 2D 峰,平面无 D 峰出现,截面有微弱的 D 峰,可能是边缘处的缺陷造成的,说明石墨纸整体上具有非常好的结晶性.2D 峰具有不对称性,说明样品中的片层是 Bernal 堆叠形式^[15].图(d)是 5 cm 长石墨纸的弯曲照片,表明该石墨纸集流体具有良好的柔韧性,其中插图是大面积的石墨纸.



(a)和(b)分别是石墨纸的平面和截面的 SEM 图,(c)石墨纸的平面和截面的拉曼图谱,(d)石墨纸柔性测试

图 1 石墨纸的形貌结构图

Fig.1 The morphologies and structure of GP

表 1 不同厚度的石墨纸的电导率、密度、热扩散系数(铜作为参考)

Tab.1 Conductivity, density and thermal diffusion coefficient of GP with different thicknesses (Cu as reference)

编号	长/cm	宽/cm	厚/μm	电导率/(S/m)	密度/(g/cm ³)	热扩散系数/(mm ² /s)
Cu	3.642	1	10	2.42×10 ⁷	8.9	115
GP-100	3.254	1	100±6	5.34×10 ⁴	0.22	960.7 ^[13]
GP-61	3.608	1	61±2	1.05×10 ⁵	0.32	
GP-31	3.568	1	31±2	1.38×10 ⁵	0.63	
GP-19	3.342	1	19±2	2.0×10 ⁵	1.03	

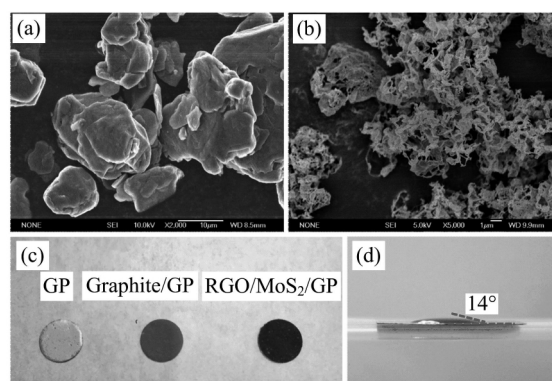
为了测量石墨纸和铜箔的电阻,将石墨纸和铜箔裁成一定的长度和宽度,然后通过两端法在 -0.1~

0.1 V 电压区间测试其 IV 曲线(Princeton 4000)并计算出电导率.铜箔、原始石墨纸、滚压之后得到不

同厚度的石墨纸的测试数据如表 1 所示. 其中编号 GP-100, GP-61, GP-31 和 GP-19 分别代表石墨纸初始厚度(平均为 $100 \mu\text{m}$)和滚压之后厚度为 61, 31, 19 μm 的较高密度石墨纸. 实验发现滚压之后的石墨纸在压力释放后有 $4\sim 6 \mu\text{m}$ 的厚度反弹, 说明该初始石墨纸具有一定的弹性. 同样的测试方法下, 所有石墨纸的电导率较铜箔低, 且随着密度增加电导率增加, 这是由于石墨烯层之间接触更为紧密. 相比之下, 之前报道的一些还原氧化石墨烯膜电导率通常低于 $10^5 \text{ S/m}^{[12]}$. 初始石墨纸($100 \mu\text{m}$ 厚)的导热系数和热扩散系数分别是 $148.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $960.7 \text{ mm}^2/\text{s}^{[13]}$, 高于铜箔, 有利于将大电流充放电时产生的热量及时导出, 进一步提高电池的安全性.

图 2(a) 和 (b) 分别是商用石墨和 RGO/MoS₂ 负极材料的 SEM 图. 石墨呈块状, 颗粒大小从几微米到几十微米不等. 喷雾冷冻法制备的 RGO/MoS₂ 是由卷曲的片状结构相互连接成三维多孔网状结构, 其中层状 RGO 和少层 MoS₂ 以面-面的方式结合^[14]. 将两种不同形貌和组成的电极材料在石墨纸上通过前述刮涂法拉膜, 干燥之后的电极片如图 2(c) 所

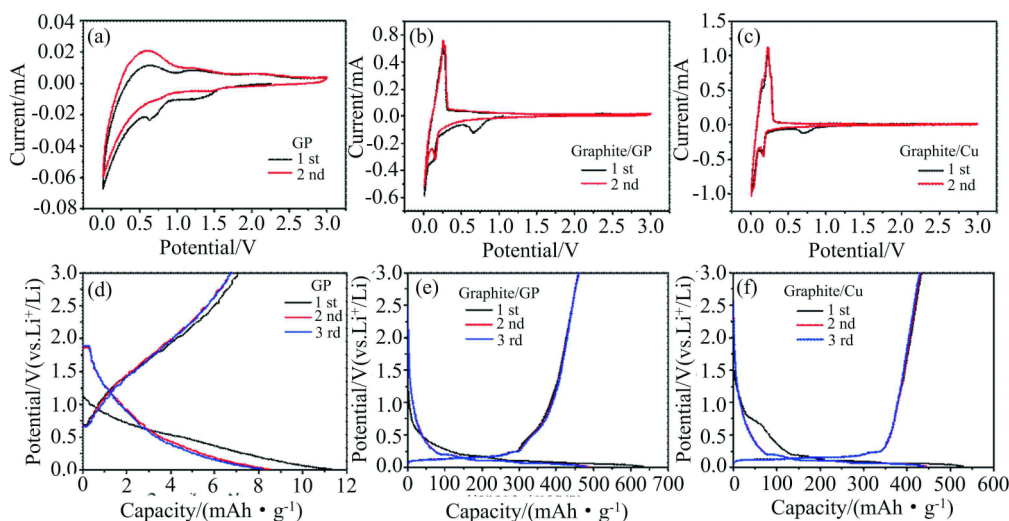
示. 没有活性材料的石墨纸呈现石墨光泽, 涂有石墨颗粒和 RGO/MoS₂ 电极材料的电极片具有不同颜色且分布均匀, 实验过程中发现浆料与石墨纸之间具有非常好的浸润性. 通过测试 NMP 在石墨纸上的接触角(图(d)), 发现该溶剂与石墨纸之间的接触角为 14° , 有利于电极浆料在石墨纸表面的浸润.



(a) 负极材料石墨和 (b) RGO/MoS₂ 复合材料, (c) 石墨纸、石墨/石墨纸、RGO/MoS₂/石墨纸光学照片(圆片直径 10 mm), (d) NMP 在石墨纸上光学照片及其接触角测量

图 2 电极材料的形貌及其浆料与石墨纸的浸润性测试

Fig.2 The morphologies of electrode materials and wettability of slurry on GP



(a)~(c) 分别是石墨纸、石墨/石墨纸、石墨/铜箔的 CV 曲线, (d)~(f) 分别是石墨纸、石墨/石墨纸、石墨/铜箔在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的充放电曲线图

图 3 石墨、石墨/石墨纸、石墨/铜箔的 CV 曲线和充放电曲线图

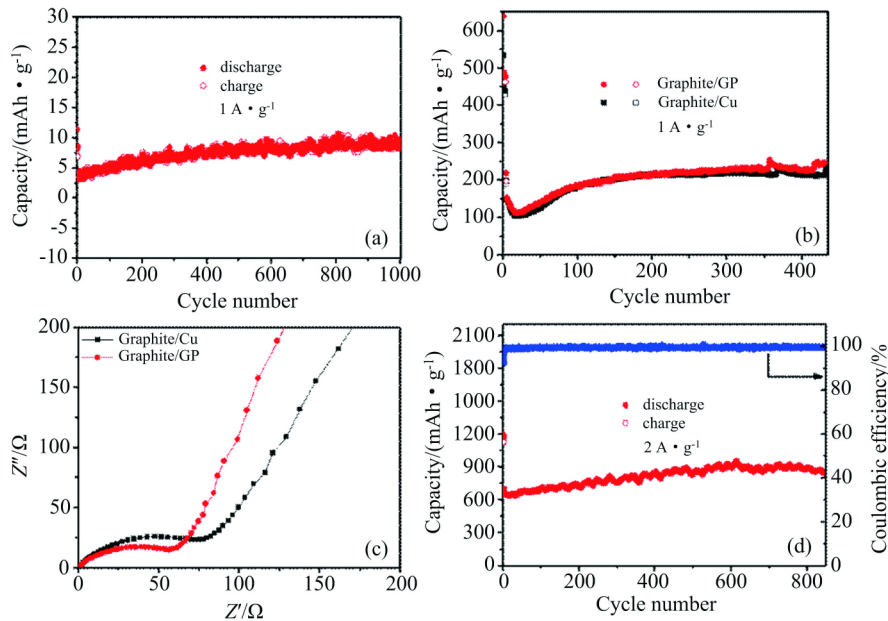
Fig.3 CV and charge/discharge curves of GP, graphite/GP, graphite/Cu

图 3(a)~(c) 分别是石墨纸、石墨/石墨纸、石墨/铜箔的 CV 曲线. 第一圈在 0.65 V 左右对应的是电解液的分解和固态电解液界面(SEI)膜的形成, 导致容量的不可逆损失, 之后这个还原峰消失. 石墨/石墨纸、石墨/铜箔的 CV 曲线相似, 在 0.16 V 处出现一个较小的还原峰, 这个是 Li^+ 嵌入到石墨

缺陷处造成的. 相比之下, 图 3(a) 中并未出现此峰, 说明石墨纸具有较好的结构完整性. 接近 0 V 的峰对应的是锂嵌入到负极材料中形成锂碳化合物. 充电过程中的氧化峰对应的是锂从电极材料中的脱嵌过程^[7]. 图 3(d)~(f) 分别为对应的恒流充放电曲线图, 电压平台与 CV 曲线中的峰位吻合.

图 4(a)是石墨纸同时作为负极材料和集流体在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下的循环曲线,首次库伦效率是 63%,主要是由于电解液的分解和 SEI 膜的形成所致^[6].在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下石墨纸的可逆容量为 0.014 mAh ,根据单个电极片的质量(1.7 mg)和石墨的理论容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),可估算出只有质量分数为 2.2%的石墨纸参与了锂离子的脱嵌.随着 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下的循环过程该容量有所上升,这可能是在充放电过程中有少许石墨烯片参与储锂反

应,因而暴露出更多的活性位点,使得更多的锂离子嵌入和脱出,从而容量有轻微上升.倪江锋等^[16]在研究集流体铜本身的脱嵌锂性能时,发现在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流下,铜的首次比容量达到 $45 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,4 倍于本研究中石墨纸首次比容量($11.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,相应面电流密度为 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).这表明石墨纸的电化学稳定性优于铜箔,有利于降低集流体参与储锂带来的容量损失.



(a) 石墨纸在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能图, (b) 石墨/石墨纸、石墨/铜箔在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能图(负载量 $\sim 1.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), (c) 石墨/石墨纸、石墨/铜箔在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时循环 14 圈后的 EIS 图, (d) RGO/MoS₂/石墨纸在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能图.(所有电池均在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下先活化 3 圈)

图 4 石墨纸集流体的电化学性能曲线

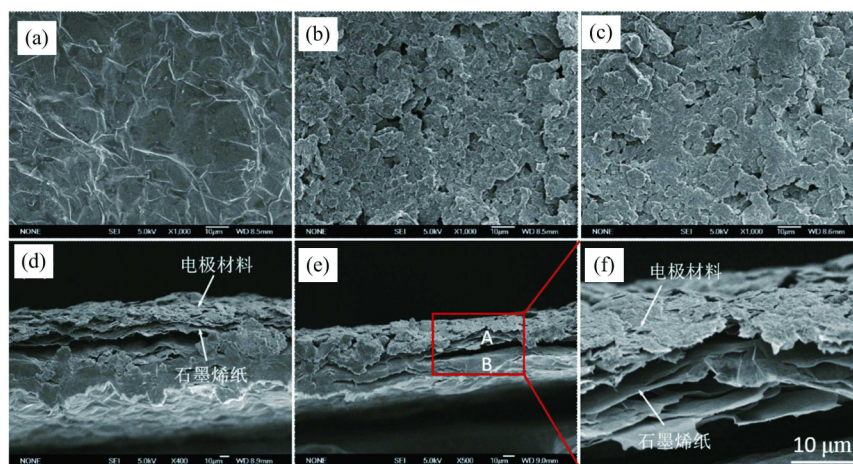
Fig.4 Electrochemical performance of GP collector

图 4(b)是商用石墨负极分别涂覆在石墨纸和铜箔集流体上,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下的循环性能.石墨/石墨纸和石墨/铜箔半电池的首次放电比容量分别为 637 和 $532 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,对应的首次库伦效率是 72%和 81%(图 3(e)和(f)),在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下循环 400 圈后的比容量分别为 $228 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $213 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.两者循环曲线基本重合,循环的过程中两种电极片的容量均有缓慢上升,这可能是由于在充放电过程中电极材料石墨的层间距变大以及石墨片被剥离,从而产生更多的储锂活性位点^[18,19].将石墨在两种不同集流体的电池经过 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下循环 14 圈后,测试其电化学阻抗谱,结果如图 4(c)所示.两种电极片的阻抗谱类似.通常认为中高频区的半圆代表着电荷传递电阻和活性材料与

集流体之间界面电阻的总和,低频区斜线部分代表着锂离子的扩散电阻,是典型的 Warburg 行为.循环之后的石墨纸作为集流体的半电池具有更小的电阻和更快的离子扩散速度^[17].图 4(d)是 RGO/MoS₂/石墨纸(负载量 $\sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电曲线,第一次放电比容量为 $1187 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次库伦效率高达 95%.而同种材料在铜箔上的首次库伦效率为 68%^[14],可能是因为有部分 Li⁺ 嵌入到铜箔表面的氧化物空隙和部分八面体空隙中,而较小的孔隙尺寸使得脱出的 Li⁺ 变少,造成不可逆的容量损失^[16].电流为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比容量要高于 RGO/MoS₂/铜箔半电池(负载量 $\sim 0.75 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[14].并且该电极具有好的循环稳定性,经过 850 圈充放电之后,性能没有衰减,比容量为 $865 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

经过 1 000 圈循环之后,石墨纸表面形貌如图 5(a)所示.跟原始图 1(a)相比,石墨纸较为完整地保持了其形貌和结构,显示出具有较好的化学稳定性和机械强度.而铜箔在储锂过程中,表面上会形成一些 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的腐蚀点^[16].图 5(b)~(f)显示石墨/石墨纸电极片在 $0.1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 16 圈前后的平面和截面形貌对比.从图 5(b)和(c)中可以看出,电极片的表面在循环前后几乎无变化,循环前后两个截面也未出现明显变化.充放电过程对电极材料形貌几乎无影响,未出现电极材料从集流体上脱落下来的情况,表明石墨纸与负极材料之间的接触和附着力良好.另外,石墨纸在电池组装过程中被压薄(由原始的 $100\ \mu\text{m}$ 压至厚度约为 $40\ \mu\text{m}$),这有利于提高

集流体的电导率和热导率,其弹性界面有利于集流体和活性材料之间的接触.图 5(f)是图 5(e)中方框区域放大的部分(A 区域),界面处的石墨烯片层没有发生明显的变化,仍然保持良好堆叠.A 区域和下层 B 区域有约 $5\ \mu\text{m}$ 的间隙,A 处厚度约为 $10\ \mu\text{m}$,可对电极材料提供足够支撑.这说明作为集流体的石墨纸有望将厚度进一步减小到(压缩后) $10\ \mu\text{m}$ 左右甚至更低,得到优化后石墨纸的面密度(压缩后)约为 $0.56\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.和商用集流体铜箔的 $8.9\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 面密度相比,采用石墨纸集流体可望减轻约 $8.34\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面密度,使得负极集流体占器件总重减少到 1% 以下,从而将电池的单位质量能量密度提高 10% 以上.



(a) 石墨纸在 $1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 1000 圈之后的 SEM 图, (b) 石墨/石墨纸电极片循环前表面 SEM 图, (c) 石墨/石墨纸电极片在 $0.1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环 16 圈后表面 SEM 图, (d) 和 (e) 分别代表石墨/石墨纸电极片循环前后的截面 SEM 图, (f) 为 (e) 图中方框区域的放大 SEM 图

图 5 石墨纸集流体在充放电过程中稳定性测试

Fig.5 The stability of GP collector during the charge/discharge process

3 结论

集流体是锂离子电池中的重要部件之一,进一步降低集流体的质量占比,提高其稳定性、导电性、热扩散率等,是提高电池综合性能的重要方向.在研究中发现,石墨纸因其轻质、高稳定性等,在用作锂离子电池负极集流体时,具有较强的适用性和一定的优势.

(I) 石墨纸的密度小,有利于减小集流体在器件中所占的重量,优化后可望将集流体面密度减至 $1\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下,从而增加活性材料比例,提高电池能量密度.

(II) 石墨纸表面粗糙,有利于电极材料在表面的附着,对于商用石墨和 RGO/MoS₂ 电极材料表现出好的兼容性和界面结合.

(III) 商用石墨负极在石墨纸上和铜箔上表现出相似的电化学性能;RGO/MoS₂ 负极在石墨纸集流体上的大电流循环稳定性优于在铜集流体上的表现.

参考文献(References)

- [1] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] LIU C, GILLETTE E I, CHEN X, et al. An all-in-one nanopore battery array[J]. Nat Nanotechnol, 2014, 9(12): 1031-1039.
- [4] JOHNSON B A, WHITER E. Characterization of commercially available lithium-ion batteries[J]. J

- Power Sources, 1998, 70(1): 48-54.
- [5] WANG L, HE X, LI J, et al. Graphene-coated plastic film as current collector for lithium/sulfur batteries[J]. J Power Sources, 2013, 239: 623-627.
- [6] JIAO L, SUN Z, LI H, et al. Collector and binder-free high quality graphene film as a high performance anode for lithium-ion batteries[J]. RSC Adv, 2017, 7(4): 1818-1821.
- [7] HU Y, LI X, WANG J, et al. Free-standing graphene-carbon nanotube hybrid papers used as current collector and binder free anodes for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 237: 41-46.
- [8] HE J, LI Q, CHEN Y, et al. Self-assembled cauliflower-like FeS₂ anchored into graphene foam as free-standing anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2017, 114: 111-116.
- [9] LI N, CHEN Z, REN W, et al. Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates[J]. PNAS, 2012, 109 (43): 17360-17365.
- [10] RANA K, SINGH J, LEE J T, et al. Highly conductive freestanding graphene films as anode current collectors for flexible lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6 (14): 11158-11166.
- [11] GWON H, KIM H S, LEEK U, et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4(4): 1277-1283.
- [12] CHEN Y, FU K, ZHU S, et al. Reduced graphene oxide films with ultrahigh conductivity as Li-ion battery current collectors[J]. Nano Lett, 2016, 16(6): 3616-3623.
- [13] TAN Z Q, XU H L, ZHOU B C, et al. Planar lighting from optimized graphite papers made of graphite oxide [J]. Appl Phys Lett, 2017, 110: 211903.
- [14] CHENG T, XU J, TAN Z Q, et al. A spray-freezing approach to reduced graphene oxide/MoS₂ hybrids for superior energy storage [J]. Energy Storage Mater, 2018, 10: 282-290.
- [15] JOUAULT B, JABAKHANJI B, CAMARA N, et al. Probing the electrical anisotropy of multilayer graphene on the Si face of 6H-SiC[J]. Physical Review B, 2010, 82(8): 085438.
- [16] 倪江锋, 周恒辉, 陈继涛, 等. 锂离子电池集流体的研究[J]. 电池, 2005, 35(2): 128-130.
NI Jiangfeng, ZHOU Henghui, CHEN Jitao, et al. Study of current collectors for Li-ion batteries [J]. Battery Bimonthly, 2005, 35(2): 128-130.
- [17] WANG Y, LIAO H, WANG J, et al. Effects of current collectors on electrochemical performance of FeS₂ for Li-ion battery [J]. Int J Electrochem Sci, 2013, 8: 4002-4009.
- [18] HU Z, WANG L, ZHANG K, et al. MoS₂ nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 126(47): 13008-13012.
- [19] TENG Y, ZHAO H, ZHANG Z, et al. MoS₂ nanosheets vertically grown on graphene sheets for lithium-ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10 (9): 8526-8535.