

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

¹Корнилов Д. Ю., ²Губин С. П.

¹ООО "АкКо Лаб", <http://www.akkolab.ru>

129110 Москва, Российская Федерация

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук, <http://www.igic.ras.ru>

117991 Москва, Российская Федерация

Поступила в редакцию 18.05.2016

Несмотря на современные технологические достижения, создание мощных, энергоемких и экологически безопасных устройств хранения энергии остается актуальной задачей. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), обладающие высокой плотностью запасаемой энергии и низким уровнем саморазряда, являются приоритетными в списке перспективных устройств хранения энергии. Рабочие характеристики ЛИА зависят от состава и структуры материалов используемых для создания катодов и анодов. В последнее время среди новых материалов особое внимание уделяется графену, сочетающему в себе ряд уникальных свойств, определяющих перспективность применения в качестве электродных материалов. Настоящий обзор обобщает основные современные достижения за период с 2013 по 2015 гг. в области применения графена и композиционных материалов на его основе, в качестве материалов для электродов ЛИА.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, графен, оксид графена

УДК621.3.035.221.15

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (39)
2. ГРАФЕН В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИА (40)
3. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ СФЕР (40)
4. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И ГРАФЕНА (40)
5. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГРАФЕНА (41)
6. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ГРАФЕНА (42)
7. ГРАФЕН КАК МОДИФИКАТОР ЛИТИЕВОГО АНОДА (43)
8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (43)

ЛИТЕРАТУРА (43)

1. ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы различного состава и морфологии широко используются в исследованиях по созданию инновационных электродов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. Несмотря на большое число типов ЛИА выпускаемых промышленностью [2-8], они не удовлетворяют требованиям разнообразных

потребителей, как военных, так и гражданских. Возникает необходимость увеличения энергоемкости, скорости заряда/разряда, циклируемости, снижения себестоимости ЛИА, уменьшения токсичности и пожароопасности. Все это инициирует поиск новых материалов [9, 10] и технологий изготовления аккумуляторов, которые позволили бы выпускать легкие, компактные и при этом более емкие устройства хранения энергии.

Один из путей решения данных проблем состоит в использовании графена в составе электродных материалов [11, 12]. Графен обладает высокой электропроводностью, имеет высокую площадь поверхности (2640 м²/г), способен выдерживать токи огромной плотности (более 10⁷ А/см²) [13]. Максимальная подвижность носителей заряда однослойного графена при комнатной температуре составляет 200000 см²/В·с [14]. Графен – самый прочный материал (модуль Юнга 1ТПа), он может подвергаться значительной деформации без нарушений кристаллической решетки [15]. Очередным преимуществом в пользу использования графена в ЛИА является возможность использования

его производных, например оксида графена. В настоящее время графен и оксид графена вполне доступны, и производятся рядом компаний [16, 17].

2. ГРАФЕН В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИА

Развитая поверхность, высокая электропроводность, прочность и пластичность графена указывает на прямой путь применения графена в качестве анодного материала ЛИА. Тем более, что в выпускаемых современной промышленностью ЛИА успешно применяется графит, интеркаляционная емкость (т.е. количество электричества, которое можно сообщить электроду при полной зарядке, в расчете на единицу массы или объема) которого по отношению к литию составляет 372 мАч/г [2]. В большинстве публикаций в качестве основного метода синтеза графена для анодов ЛИА применяется метод Хаммерса [12], который в сравнении с CVD методом синтеза является технологически более простым. Результаты исследований демонстрируют значения интеркаляционной емкости графена от 165 до 1400 мАч/г [16-41], что в случае высоких емкостных значений не согласуется с теоретической моделью интеркаляции (внедрения меж слоями)/деинтеркаляции лития в структуру графита [1]. Однако в некоторых работах предпринимаются попытки теоретического объяснения повышенной интеркаляционной емкости графена в сравнении с графитом [42-45] наличием дефектов в структуре графеновых чешуек.

3. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ СФЕР

Для повышения емкости электродных материалов им придают различную форму. Так в работах [46, 47] показана возможность создания сфер из чешуек графена. Методика заключалась в том, что в водную дисперсию оксида графена медленно приливали разогретое до 90°C оливковое масло, после чего смесь разогревалась до 95°C с целью постепенного испарения воды. Полученные таким путем сферы (рис. 1) отделялись из дисперсии центрифугированием с последующим термическим восстановлением до образования графена.

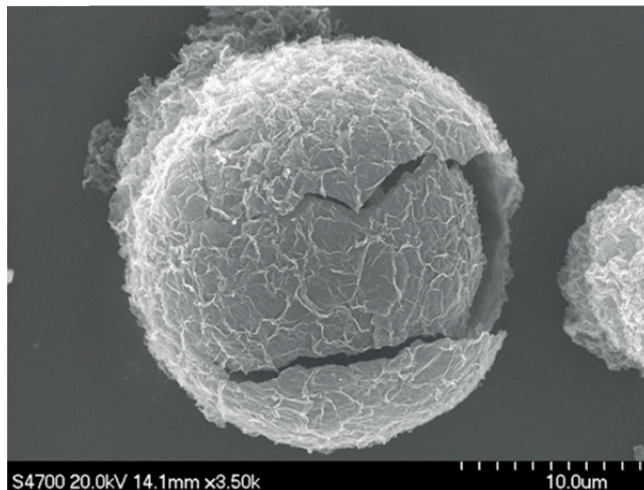


Рис. 1. SEM микрофотография сферы из чешуек оксида графена [46].

Электрохимические испытания полученных микросфер в качестве анодного материала продемонстрировали отличные результаты, максимальная разрядная емкость (МРЕ) в первых циклах заряда/разряда составила 903 мАч/г при токе разряда C/18 (максимально допустимый ток, цифры – коэффициент, C – емкость аккумулятора), при дальнейшем циклировании емкость материала снижалась до 652 мАч/г. К сожалению, в публикации не приводятся данные касательно площади поверхности полученных микросфер.

Аналогичные сферы ($d = 30-40$ нм, площадь по ВЕТ 733 м²/г) можно получать при смешении водных растворов меламин и оксида графена, с последующей лиофилизацией меламин и термическим восстановлением до графена при 800°C в аргоне; разрядная емкость 1454 мАч/г при токе 0.27C коэффициент, 200 циклов заряда/разряда.

4. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И ГРАФЕНА

Графен в качестве анодного материала модифицируют различными добавками [48, 49]. Существует ряд металлов, обладающих обратимой интеркаляционной емкостью по отношению к литию. Например, у удобного с практической точки зрения олова данное значение составляет 991 мАч/г [3], что делает данный металл весьма перспективным анодным материалом. Однако при внедрении лития в кристаллическую решетку олова происходит увеличение его объема более чем в

3 раза, что неизбежно приводит к постепенному разрушению электрода. В связи с этим в мире ведется большое количество разработок по поиску путей стабилизации анода на основе олова в ходе циклирования.

Одним из путей придания электрохимической прочности высокочастотным анодным материалам на основе олова является создание графеновой защитной оболочки. В работе [50] был получен композиционный материал олово/графен путем смешения оксида графена с этилгексаном атома олова в этаноле с последующей автоклавной обработкой при температуре 160°C в течение 10 часов. В результате происходило восстановление чешуек оксида графена с образованием на их поверхности наночастиц олова размером от 3 до 5 нм, МРЕ = 811 мАч/г (500 циклов заряда/разряда). Показано, что увеличение размера частиц олова от 100 до 300 нм приводит к снижению емкостных показателей (МРЕ = 440 мАч/г 55 циклов заряда/разряда) [51-53].

Изменение формы частиц олова не приводит к улучшению емкостных характеристик. В работе [54] были получены наночешуйки оксида олова с толщиной до 10 нм и с латеральным размером до 500 нм (МРЕ = 450 мАч/г, 100 циклов заряда/разряда). В работе [55] на поверхности чешуек восстановленного оксида графена были получены наночастицы оксида олова размером до 40 нм со структурой «nanoflower» (МРЕ = 691 мАч/г, 50 циклов заряда/разряда).

В качестве источника олова на поверхности анода можно использовать оксид олова. В работе [56] был получен композит оксид олова/графен растворным методом синтеза, МРЕ составил от 534 до 737 мАч/г на протяжении 70 циклов. Использовалось также модифицирование графена. Например, в работе [57] использовались наноленты графена (полученные из углеродных нанотрубок [58]) с наночастицами оксида олова. В результате был получен композиционный анодный материал с МРЕ 825 мАч/г на протяжении 50 циклов заряда/разряда. Таким образом, показано, что модификация анода на основе графена металлами в разной форме может существенно улучшить емкостные характеристики.

5. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГРАФЕНА

Теоретическая интеркаляционная емкость кремния по отношению к литию достаточно велика (4200 мАч/г [1]), что привлекает внимание исследователей к созданию анодов на его основе. Однако, как и в случае с оловом, при внедрении ионов лития в его кристаллическую решетку происходит увеличение объема материала в 4 раза. Это приводит к разрушению электрода уже через 10-20 циклов заряда/разряда. Для устранения данного отрицательного эффекта пытаются создать композиционные материалы кремний/графен.

Синтез композиционных материалов на основе кремния и графена осуществляется растворными методами двумя путями: с применением летучих металлоорганических соединений (МОС) методом газофазного осаждения (CVD) или путем смешения наночастиц кремния с чешуйками графена. В работе [59] производилось УЗ диспергирование раствора, содержащего наночастицы кремния со средним размером до 100 нм и чешуйки оксида графена. Далее полученная дисперсия отфильтровывалась, а продукт синтеза подвергался высокотемпературной обработке. Получено высокое значение МРЕ 1500 мАч/г при токе в 1С, на протяжении 200 циклов заряда/разряда. Но что более важно отметить, в работе получены высокие значения емкости на единицу поверхности (6 мАч/см²). Напомним, что емкость анодов на основе графита в современных ЛИА не превышает 4 мАч/см². Таким образом, авторы данной работы продемонстрировали реальную возможность увеличения энергоемкости ЛИА в случае применения композитов кремний/графен. Установленные значения емкости вполне воспроизводимы; так в работе [60] получена величина МРЕ в 1250 мАч/г.

Изменение морфологии наночастиц кремния – переход к вискерам (нитевидным кристаллам), позволил увеличить емкость до 1600 мАч/г в течение 100 циклов заряда/разряда [61].

Изменение морфологии токосъемного материала также может влиять на энергоемкостные характеристики ЛИА. Так в работе [62] на поверхность пористой никелевой пены при помощи аэрографа последовательно наносились

дисперсии оксида графена и наночастиц кремния (100 нм) в этаноле. Значения МРЕ = 780 мАч/г при токе 3С на протяжении 300 циклов заряда/разряда.

В качестве источника кремния в методе CVD в большинстве работ используется тетрахлорсилан [63, 64], распадающийся с образованием кремния при температуре выше 700°C. Так в работе [65] дисперсия оксида графена в воде с концентрацией 0.7 мг/мл замораживалась жидким азотом. Полученный образец оксида графена восстанавливался H_2 при 1000°C. Далее по аналогии с [63] производился впрыск тетрахлорсилана, в результате которого на поверхности чешуек восстановленного оксида графена образовывались наночастицы кремния с размером от 5 до 10 нм. МРЕ 1103 мАч/г на протяжении 1000 циклов, при токе заряда 14С, разряда 2С. Авторы также подтвердили полученные энергоемкостные характеристики анода в модельной сборке ЛИА, где в качестве катода применялся $LiCoO_2$.

В работе [63] подробно исследована степень изменения объема при интеркаляции как для наночастиц кремния, так и для всего анодного материала. Установлено увеличение объема наночастиц кремния при интеркаляции в его кристаллическую решетку лития и возврат к первоначальному объему при деинтеркаляции: наночастицы обратимо изменяются, а электрод в целом остается неизменным (рис. 2).

Более высокие значения МРЕ 821 мАч/г на протяжении 700 циклов заряда/разряда при токе 1А/г были получены в работах [64, 65], где удалось создать материал, имеющий трубчатую морфологию на основе слоев кремния и графена.

Таким образом показано, что сочетание высокой интеркаляционной емкости кремния и

высокой электропроводности и механической прочности графена позволяет создавать перспективные анодные материалы для ЛИА.

6. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ГРАФЕНА

Известно, что оксиды металлов (Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO , MoO_2 , TiO_2) обладают определенной интеркаляционной емкостью по отношению к литию, не позволяющих, однако, использовать их в чистом виде в качестве анодного материала. Предполагается, что в композитах оксид металла/графен возможно увеличение емкости и циклического ресурса. Ниже анализируются результаты работ по исследованию соответствующих композиционных материалов в качестве анодов.

Так для композитов оксид титана/графен МРЕ в зависимости от скорости заряда и разряда составила всего от 130 до 250 мАч/г [66-70]. В работе [69] аналогичный композит при токах разряда в 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2.5 и 5С продемонстрировал МРЕ на уровне 247, 238, 225, 210, 187 и 175 мАч/г.

Модификация оксида графена путем микроволновой обработки в композитах оксид титана/графен [71] не привела к существенному увеличению МРЕ 150 мАч/г.

Модификация оксида титана добавками оксида олова приводит к существенному увеличению емкостных характеристик. При токах разряда в 0.1, 0.2, 0.5 и 1С МРЕ составила 1473, 1043, 814 и 570 мАч/г [72].

К соединениям титана, обладающим интеркаляционной емкостью, относится также титанат лития (LTO), который применяется при промышленном выпуске литий-ионных аккумуляторов. Максимальная теоретически возможная интеркаляционная емкость данного материала составляет 175 мАч/г [73], что значительно уступает графиту – материалу применяемому при изготовлении современных ЛИА. Однако титанат лития способен выдерживать высокие нагрузочные токи до 10С без потери емкости. Вполне естественно было стремление исследователей использовать композит LTO/графен в качестве анодного материала. $Li_4Ti_5O_{12}$ был получен путем механохимического синтеза из TiO_2 и Li_2CO_3 .

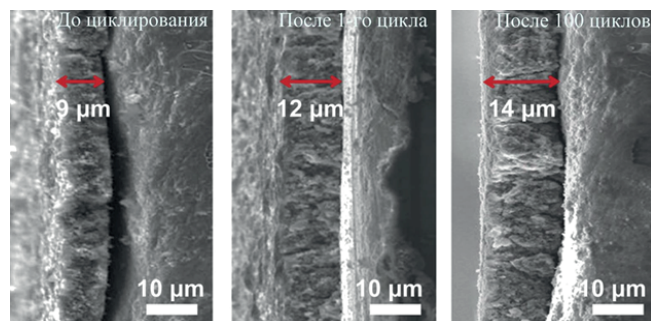


Рис. 2. SEM микрофотографии слоя анодного материала в ходе циклирования [63]

Полученный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ вводился в дисперсию оксида графена в воде с последующим добавлением гидразин гидрата для восстановления оксида графена. К сожалению, надежды на получение анодного материала с высокими энергоемкостными значениями не оправдались, так разрядная емкость ЛТО/графен, полученного в [74], составила 167, 156, 145 и 104 мАч/г при токах разряда 1, 5, 10 и 20 С.

Оксиды марганца широко используются в классических батареях. В работе [75] композит графен/MnO продемонстрировал высокие значения МРЕ 700 мАч/г при токе разряда 3С. Изменения морфологии образцов оксида марганца – создание нановолокон существенно не улучшает характеристики ЛИА, хотя и сохраняет их на достаточно высоком уровне (МРЕ 705 мАч/г, 100 циклов заряда/разряда) [76]. Интересно отметить, что восстановленный металлический Mn в сплаве с Si демонстрирует вполне существенные емкостные характеристики 605 мАч/г на протяжении 50 циклов заряда/разряда [77]. Эти результаты указывают на то, что исходное валентное состояние металла в материале анода (Mn^{+2} , Mn^{+4} , Mn^0) не оказывает решающего влияния на емкостные характеристики. По-видимому, для всех трех случаев в первых циклах заряда/разряда ЛИА реализуется одна и та же форма металла.

Рассмотренные выше методики получения композитов оксид металла/графен как материал для анодов ЛИА как правило используются для получения анодных материалов с другими оксидами. Так в работах [78, 79] композит оксид молибдена/графен показал МРЕ 1040, 930, 727 и 610 мАч/г при токах разряда 0.1, 0.2, 0.5 и 1С. По существу, аналогичные результаты получены в работе [79], где МРЕ составила 1100, 900, 680 и 610 мАч/г при токах разряда 0.1, 0.5, 5 и 10С. В тоже время, оригинальная методика была предложена в работе [80]. Авторы применили метод «spraypyrolysis», заключающийся в распылении раствора, содержащего чешуйки оксида графена и соли Mo (VI) в камере при 900°C. Разрядная емкость полученного материала составила 975 мАч/г на протяжении 100 циклов.

7. ГРАФЕН КАК МОДИФИКАТОР ЛИТИЕВОГО АНОДА

Напомним, что одним из первых материалов, применяемых в качестве анода ЛИА, использовался металлический литий как таковой. Один из недостатков материала состоит в том, что при достаточно длительном циклировании ЛИА на поверхности анода образуются дендриты, вызывающие короткое замыкание с катодом при прорастании сквозь сепаратор. Так, покрытие лития пленкой восстановленного оксида графена дает возможность исключить прорастание дендритов [81].

Иной подход был применен в работе [82], где полученный традиционным методом CVD графен переносился на поверхность литиевой фольги. Емкость разработанного электрода составила в пересчете на единицу поверхности 4 мАч/см². Это означает, что графеновый слой противостоит образованию и прорастанию дендритов. Эти первые эксперименты указывают на возможность применения графена в качестве защитного покрытия литиевого анода, а соответственно, повышения энергоемкости ЛИА за счет применения нового высокоэнергоемкого безопасного анода.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенного краткого обзора первых публикаций по графену в ЛИА следует, что графен, обладающий набором уникальных свойств, должен найти широкое применение в современных ЛИА не только в качестве анодного материала, но и в качестве электропроводной добавки, упрочняющего элемента и защитного покрытия. Наличие большого диапазона применяемых методов синтеза позволяет создать на основе графена функциональные материалы с различной морфологией и физико-химическими характеристиками, что служит его неоспоримым преимуществом перед другими исследуемыми материалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярославцев АБ, Кулова ТЛ, Скундин АМ. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*, 84:826-852.
2. Wu Y. *Lithium-ion Batteries, Fundamentals and Applications*. NY, Taylor & Francis Group, 2015,

- р. 568.
3. Goodenough J, Park K. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135:1167-1176.
 4. Warner JT. *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design. Chemistry, Components, Types and Terminology*. Elsevier Science, 2015, p. 262.
 5. Gulbinska MK (Ed.). *Lithium-ion Battery Materials and Engineering*. London, Springer, 2014, p. 205.
 6. Чудинов ЕА, Ткачук СА, Шишко ВС. Технологические основы производства литий-ионного аккумулятора. *Электрохимическая энергетика*, 2015, 15(2):84–92.
 7. Jiang J, Zhang C. *Fundamentals and applications of lithium-ion batteries in electric drive vehicles*. Singapore, Wiley, 2015, p. 280.
 8. Link AN, O'Connor AC, Scott TJ. *Battery Technology for Electric Vehicles*. NY, Routledge, 2015, p. 129
 9. Srivastava M, Singh J, Kuila T, Layek R, Kim N, Lee J. Recent advances in graphene and its metal-oxide hybrid nanostructured for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2015, 7:4820. DOI: 10.1039/C4NR07068B.
 10. Luo B., Zhi L. Design and construction of three dimensional graphene-based composites for lithium-ion battery applications. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8:456-477. DOI: 10.1039/C4EE02578D.
 11. Губин СП, Ткачев СВ. *Графен и родственные наноструктуры углерода*. М., ЛЕНАНД, 2015, 112
 12. Ferrari A. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, 7:4598-4810. DOI: 10.1039/C4NR01600A.
 13. Baringhaus J, Ruan M, Edler F, Tejada A, Sicot M, Taleb-Ibrahimi A, Li A-P, Jiang Z, Conrad EH, Berger C, Tegenkamp C, de Heer WA. Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 2014, 506:349. DOI:10.1038/nature12952.
 14. Huang G, Hou C, Shao Y, Wang H, Zhang Q, Li Y, Zhu M. Highly Strong and Elastic Graphene Fibers Prepared from Universal Graphene Oxide Precursors. *Scientific reports*, 2014, 4:4248. DOI: 10.1038/srep04248.
 15. Wang Y, Zhang Q, Jia M, Yang D, Wang J, Li M, Zhang J, Sun Q, Jia Y. Porous graphene for high capacity lithium ion battery anode material. *Applied Surface Science*, 2016, 363:318-322.
 16. www.akkolab.ru
 17. <https://graphene-supermarket.com>
 18. Ma J, He Y, Zhang W, Wang J, Yang X, Liao X, Ma Z. Rapid communication: An experimental insight into the advantages of in-situ solvothermal route to construct 3D graphene-based anode materials for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2015, 16:235-246.
 19. Cao H, Zhou X, Zheng C, Liu Z. Metal etching method for preparing porous graphene as high performance anode material for lithium-ion batteries. *Carbon*, 2015, 89:41-46.
 20. Guo R, Zhao L, Yue W. Assembly of core-shell structured porous carbon-graphene composites as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, 152:338-344.
 21. Liu X, Wu Y, Yang Z, Pan F, Zhong X, Wang J, Gu L, Yu Y. Nitrogen-doped 3D macroporous graphene frameworks as anode for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, 293:799-805.
 22. Dao T, Dung H, Jung-Eui R, Kwang-Sun J, Han M. Super-tough functionalized graphene paper as a high-capacity anode for lithium ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250:257-266.
 23. Oh K, Min C, Sung-Woo K, Gyeong-Ok R, Kwang-Sun J, Han M. Novel graphene papers with sporadic alkyl brushes on the basal plane as a high-capacity flexible anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2014, 135:478-486.
 24. Ahn W, Song H, Park S, Kim K, Shin K, Lim S, Yeon S. Morphology-controlled grapheme nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2014, 132:172-179.
 25. Li H, Niu R, Liang S, Ma Y, Luo M, Li J, He L. Sulfonated Reduced Graphene Oxide: A High Performance Anode Material for Lithium Ion Battery. *ACS Nano*, 2015, 10(4):1-7.
 26. Zhang J, Guo B, Yang Y, Shen W, Wang Y, Zhou X, Wu H, Guo S. Large scale production of nanoporous graphene sheets and their application in lithium ion battery. *Carbon*, 2015, 84:469-478.
 27. Hu Y, Li X, Geng D, Cai M, Li R, Sun X. Influence of paper thickness on the electrochemical performances of graphene papers as an anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, 91:227-233.

28. Cai D, Wang S, Lian P, Zhu X, Li D, Yang W, Wang H. Superhigh capacity and rate capability of high-level nitrogen-doped graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, 90:492-497.
29. Ye JC, Charnvanichborikarn S, Worsley MA, Kucheyev SO, Wood BC, Wang YM. Enhanced electrochemical performance of ion-beam-treated 3D graphene aerogels for lithium ion batteries. *Carbon*, 2015, 85:269-278.
30. Hu Y, He D, Wang Y, Fu M, An X, Zhao X. Defect-introduced graphene sheets with hole structure as lithium-ion battery anode. *Materials Letters*, 2016, 164:278-281.
31. Fu C, Li S, Wang Q. High reversible capacity of Nitrogen-doped graphene as an anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Materials Research*, 2014, 1070-1072:459-464.
32. Jiao L, Wu T, Li H, Lia F, Niu L. High quality graphitized graphene as an anode material for lithium ion batteries. *Chem. Commun.*, 2015, 51:15979-15981.
33. Hassoun J, Bonaccorso F, Agostini M, Angelucci M, Betti M, Cingolani R, Gemmi M, Mariani C, Panero S, Pellegrini V, Scrosati B. An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode. *Nano Lett.*, 2014, 14:4901-4906.
34. Kim H, Park K, Hong J, Kang K. All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 2014, 4:5278. DOI: 10.1038/srep05278.
35. Vargas O, Caballero A, Morales J, Elia G, Scrosati B, Hassoun J. Electrochemical performance of a graphemenanosheets anode in a high voltage lithium-ion cell. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15:20444-20446.
36. Jeong S, Yang S, Jeong S, Kim I, Jeong H, Han J, Baeg K, Lee G. Monolithic Graphene Trees as Anode Material for Lithium Ion Batteries with High C-Rates. *Small*, 2015, 11(23):2774-2781.
37. Xu Y, Lin Z, Zhong X, Papandrea B, Huang Y, Duan X. Solvated Graphene Frameworks as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54:5345-5350.
38. Zhao D, Wang L, Yu P, Zhao L, Tian C, Zhou W, Zhang L, Fu H. From graphite to porous graphene-like nanosheets for high rate lithium-ion batteries. *Nano Research.*, 2015, 8(9):2998-3010.
39. Kim H, Huang X, Guo X, Wen Z, Cui S, Chen J. Novel Hybrid Carbon Nanofiber/Highly Branched GrapheneNanosheet for Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6:18590-18596.
40. Yu L, XiHai J, Jing S. Advances of graphene application in electrode materials for lithium ion batteries. *Sci China Tech Sci.*, 2015, 58(11):1829-1840.
41. Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 2015, 14:271-279.
42. Wu JS, Rui XH, Long GK, Chen WQ, Yan QY, Zhang QC. Pushing Up Lithium Storage through Nanostructured Polyazaacene Analogues as Anode. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54:7354.
43. Fan XF, Zheng WT, Kuo JL. Adsorption and Diffusion ofLi on Pristine and Defective Graphene. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4:2432.
44. Zhou LJ, Hou ZF, Wu LM. First-Principles Study ofLithium Adsorption and Diffusion on Graphene with Point Defects. *J.Phys. Chem. C*, 2012, 116:21780.
45. Mukherjee R, Thomas AV, Datta D, Singh E, Li JW, Eksik O, Shenoy VB, Koratkar N. Defect-Induced Plating ofLithium Metal within Porous Graphene Networks. *Nat. Commun.*, 2014, 5:3710.
46. Yao R, Zhao D, Bai L, Yao N, Xu L. Facile synthesis and electrochemical performances of hollow graphene spheres as anode material for lithium-ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9:368. DOI:10.1186/1556-276X-9-368.
47. Hu C, Lv L, Xue J, Ye M, Wang L, Qu L. Branched GrapheneNanocapsules for Anode Material of Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.*, 2015, 27:5253-5260.
48. Wen L, Liu C, Song R, Shi Y, Li F, Cheng H, Luo H. Lithiumstorage characteristics and possible applications of graphene materials. *ActaChimicaSinica*, 2014. 3:333-344.
49. Atabaki M, Kovacevic R. Graphene Composites as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(2):133-153.
50. Qin J, He C, Zhao N, Wang Z, Shi C, Liu E, Li J. Graphene Networks Anchored with Sn@

- Graphene as Lithium Ion Battery Anode. *ACS Nano*, 2014, 8(2):1728-1738.
51. Wu Q, Wang C, Ren J. Sn and SnO₂-graphene composites as anode materials for lithium-ion batteries. *Ionic*, 2013, 19:1875-1882.
 52. Zhang Y, Jiang L, Wang C. Facile synthesis of SnO₂ nanocrystals anchored onto graphemenanosheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015, 17:20061-20065.
 53. Zhou X, Bao J, Dai Z, Guo Y. Tin Nanoparticles Impregnated in Nitrogen-Doped Graphene for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117:25367-25373.
 54. Liu H, Huang J, Xiang C, Liu J, Li X. In situ synthesis of SnO₂ nanosheet/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries. *Mater Sci: Mater Electron.*, 2013, 24:3640-3645.
 55. Guo Q, Qin X. Flower-like SnO₂ nanoparticles grown on graphene as anode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Electrochem.*, 2014, 18:1031-1039.
 56. Dhanabalan A, Li X, Agrawal R, Chen C, Wang C. Fabrication and Characterization of SnO₂/Graphene Composites as High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries. *Nanomaterials*, 2013, 3:606-614.
 57. Lin J, Peng Z, Xiang C, Ruan G, Yan Z, Natelson D, Tour J. Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO₂ Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, 2013, 7(7):6001-6006.
 58. Genorio B, Lu W, Dimiev AM, Zhu Y, Raji A, Novosel B, Alemany LB, Tour JM. In Situ Intercalation Replacement and Selective Functionalization of Graphene Nanoribbon Stacks. *ACS Nano*, 2012, 6:4231-4240.
 59. Zhou M, Li X, Wang B, Zhang Y, Ning J, Xiao Z, Zhang X, Chang Y, Zhi L. High-Performance Silicon Battery Anodes Enabled by Engineering Graphene Assemblies. *Nano Lett.*, 2015, 15:6222-6228.
 60. Gao X, Li J, Xie Y, Guan D, Yuan C. A Multilayered Silicon-Reduced Graphene Oxide Electrode for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7:7855-7862.
 61. Wang B, Li X, Zhang X, Luo B, Jin M, Liang M, Dayeh S, Picraux S, Zhi L. Adaptable Silicon-Carbon Nanocables Sandwiched between Reduced Graphene Oxide Sheets as Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano*, 2013, 7(2):1437-1445.
 62. Chang J, Huang X, Zhou G, Cui S, Hallac P, Jiang J, Hurley P, Chen J. Multilayered Si Nanoparticle/Reduced Graphene Oxide Hybrid as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode. *Adv. Mater.*, 2014, 26:758-764.
 63. Hassan F, Rahman Elsayed A, Chabot V, Batmaz R, Xiao X, Chen Z. Subeutectic Growth of Single-Crystal Silicon Nanowires Grown on and Wrapped with Graphene Nanosheets: High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6:13757-13764.
 64. Liu X, Zhang J, Si W, Xi L, Eichler B, Yan C, Schmidt O. Sandwich Nanoarchitecture of Si/Reduced Graphene Oxide Bilayer Nanomembranes for Li-Ion Batteries with Long Cycle Life. *ACS Nano*, 2015, 9(2):1198-1205.
 65. Ko M, Chae S, Jeong S, Oh P, Cho J. Elastic α -Silicon Nanoparticle Backboned Graphene Hybrid as a Self-Compacting Anode for High-Rate Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, 2014, 8(8):8591-8599.
 66. Li D, Shi D, Liu Z, Liu H, Guo Z. TiO₂ nanoparticles on nitrogen-doped graphene as anode material for lithium ion batteries. *J Nanopart Res.*, 2013, 15:1674.
 67. Liu H, Cao K, Xu X, Jiao L, Wang Y, Yuan H. Ultrasmall TiO₂ Nanoparticles in Situ Growth on Graphene Hybrid as Superior Anode Material for Sodium/Lithium Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7:11239-11245.
 68. Zhen M, Zhu X, Zhang X, Zhou Z, Liu L. Reduced Graphene Oxide-Supported TiO₂ Fiber Bundles with Mesosstructures as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21:14454-14459.
 69. Li W, Wang F, Liu Y, Wang J, Yang J, Zhang L, Elzatahry A, Al-Yongyao D, Zhao D. General Strategy to Synthesize Uniform Mesoporous TiO₂/Graphene/Mesoporous TiO₂ Sandwich-Like Nanosheets for Highly Reversible Lithium Storage. *Nano Lett.*, 2015, 15:2186-2193.
 70. Zhang Z, Zhang L, Li W, Yu A, Wu P. Carbon-Coated Mesoporous TiO₂ Nanocrystals Grown on Graphene for Lithium-Ion Batteries. *Appl.*

- Mater. Interfaces*, 2015, 7:10395-10400.
71. Shuvo M, Rodriguez G, Islam T, Karim H, Ramabadran N, Noveron J, Lin Y. Microwave exfoliated graphene oxide/TiO₂ nanowire hybrid for high performance lithium ion battery. *J. Appl. Phys.*, 2015, 118:125102.
 72. Chen S, Qin X. Tin oxide-titanium oxide/graphene composited as anode materials for lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem.*, 2014, 18:2893-2902.
 73. Medina P, Zheng H, Fahlman B, Annamalai P, Swartbooi A, Roux L, Mathe M. Li₄Ti₅O₁₂/graphene nanoribbons composite as anodes for lithium ion batteries. *Springer Plus.*, 2015, 4:643.
 74. Zhang Q, Peng W, Wang Z, Li X, Xiong X, Guo H, Wang Z, Wu F. Synthesis and characterization of Li₄Ti₅O₁₂/graphene composite as anode material with enhanced electrochemical performance. *Ionics*, 2013, 19:717-723.
 75. Sun Y, Hu X, Luo W, Xia F, Huang Y. Reconstruction of Conformal Nanoscale MnO on Graphene as a High-Capacity and Long-Life Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23:2436-2444.
 76. Wu T, Tu F, Liu S, Zhuang S, Jin G, Pan C. MnO nanorods on graphene as an anode material for high capacity lithium ion batteries. *J Mater Sci.*, 2014, 49:1861-1867.
 77. Park A, Kim J, Kim K, Zhang K, Park J, Park J, Lee J, Yoo P. Si-Mn/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Anodes with Enhanced Capacity and Stability for Lithium-Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6:1702-1708.
 78. Chen S, Qin X. Molybdenum oxide-iron oxide/graphene composite as anode materials for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2015, 19:1867-1874.
 79. Zhao Y, Kuai L, Liu Y, Wang P, Arandiyani H, Cao S, Zhang J, Li F, Wang Q, Geng B, Sun H. Well-Constructed Single-Layer Molybdenum Disulfide Nanorose Cross-Linked by Three Dimensional-Reduced Graphene Oxide Network for Superior Water Splitting and Lithium Storage Property. *Scientific Reports*, 2015, 5:8722. DOI: 10.1038/srep08722.
 80. Choi S, Kang Y. Crumpled Graphene-Molybdenum Oxide Composite Powders: Preparation and Application in Lithium-Ion Batteries. *ChemSus Chem.*, 2014, 7:523-528.
 81. Корнилов ДЮ, Губин СП. Графен – электроактивный материал для литий-ионных аккумуляторов. *Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»*, ФТИ им. Иоффе, 16-18 ноября 2015 г., СПб., Изд. Политехн. Ун-та, 2015, 123 с.
 82. Kim J, Kim D, Jung H, Choi J. Controlled Lithium Dendrite Growth by a Synergistic Effect of Multilayered Graphene Coating and an Electrolyte Additive. *Chem. Mater.*, 2015, 27:2780-2787.

Корнилов Денис Юрьевич

к.т.н.

Общество с ограниченной ответственностью «АкКо Лаб»

65/1, ул. Гиляровского, 129110 Москва, Россия
kornilovdenis@rambler.ru

Губин Сергей Павлович

д.х.н., профессор

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

31, Ленинский просп., 117991 Москва, Россия
gubin@igic.ras.ru

ANODE MATERIALS BASED ON GRAPHENE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Denis Yu. Kornilov

«AkKo Lab» LLC, <http://akkolab.ru/en>

65/1, Gilyarovsky str., 129110, Moscow, Russian Federation

akkolab@gmail.com

Sergey P. Gubin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, <http://www.igic.ras.ru>

31, Leninsky prosp., 117991 Moscow, Russian Federation

gubin@igic.ras.ru

Abstract. Despite modern technological advances, the creation of powerful, energy-intensive and environmentally friendly energy storage devices is an actual problem. Lithium-ion batteries (LIB), which have a high density of stored energy and low self-discharge, are the priority in the list of advanced energy storage devices. Performance of LIB depend on the composition and structure of the materials used to create the cathodes and anodes [1-5]. Recently, among the new materials focusing on graphene combines a number of unique properties of the defining prospects use as electrode materials. This review summarizes the modern main achievements of the period from 2013 by 2015 in the area of graphene application and composite materials on its basis, as materials for the LIB electrodes.

Keywords: lithium-ion rechargeable battery, graphene, graphene oxide

UDC 621.3.035.221.15

Bibliography – 82 references

Received 18.05.2016

RENSIT, 2016, 8(1):39-48

DOI: 10.17725/rensit.2016.08.039
