

· 研究进展 ·

石墨烯改性硅基负极材料的研究进展^{*}

许崇 马广 王也 杨旺 李永峰^{**}

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249

[摘要] 随着电动汽车的快速发展,对锂离子电池的负极材料有了越来越高的要求。目前商用锂离子电池的负极材料还是以石墨为主,但是石墨负极的理论比容量较低(为 372 mAh/g),严重限制了锂离子电池的能量密度。硅的理论比容量高达 4 200 mAh/g,被认为是最有前途的锂离子电池负极材料之一。然而,硅负极材料在锂化的过程中会伴随着巨大的体积膨胀效应,导致电极材料破裂和粉碎,从而大幅度降低电池的循环稳定性,并且硅的电导率不理想,也限制了其倍率性能和循环性能。用石墨烯对硅负极材料进行改性,有望缓解其电极材料的体积膨胀以及导电性差的难题。本文重点阐述了石墨烯对于硅基负极材料的性能提升机理,期望对未来石墨烯改性硅基负极材料的制备和研究提供思路。

[关键词] 硅负极;锂离子电池;石墨烯;改性负极

1 硅基负极材料的研究对锂离子电池发展的意义

锂离子电池(Lithium-ion Batteries, LIBs)与传统的电池(如铅酸电池、镍镉电池等)相比,具有较高的能量密度、较宽的工作电压平台和较低的自放电效应等优点,在当今的消费电子以及电动汽车市场占有主导地位^[1]。特别是在电动汽车领域,能量和功率密集型 LIBs 逐渐成为动力电池发展的新方向。因此,开发下一代 LIBs 将着重考虑能够在更长的循环寿命下提供更高的能量和功率密度^[2]。而 LIBs 的能量密度在很大程度上取决于电池的正极和负极材料,正极材料目前主要是以磷酸铁锂和三元两大类为主,而对于负极材料来说,目前市场上超过 98% 以上都是石墨负极。然而石墨负极材料的理论比容量较低,为 372 mAh/g,并且在材料表面容易发生锂沉积现象从而导致锂枝晶的形成,使得电池的安全性能不能得到有效保障。因此,目前的很多研究工作者都聚焦于研发具有高能量密度、合适的锂化电位、成本低廉以及安全稳定的负极材料^[3]。



李永峰 中国石油大学(北京)新能源与材料学院院长,教授,博士生导师,获得国家自然科学基金优秀青年科学基金资助。主要从事材料化工研究,担任中国颗粒学会第六、七届理事会理事,中国复合材料学会矿物复合材料专业委员会副主任,第七届石墨烯及石墨材料产业专业委员会理事等。累计以通讯作者在 *Nature Communications*、*Journal of the American Chemical Society*、*ACS Nano*、*Chemical Engineering Journal* 等高水平国内外期刊上发表论文 200 余篇;主持 10 余项国家级和省部级项目;获授权中国发明专利 28 项。



许崇 中国石油大学(北京)博士研究生。研究方向为锂离子电池负极材料,近 5 年来,在 *Small*、*Journal of Catalysis* 等期刊上发表 SCI 论文 15 篇,申请国家发明专利 5 项,获得中国石油大学校长奖、王涛英才奖、第八届“互联网+大学生创新创业大赛”全国银奖、贝特瑞新能源科技竞赛全国一等奖等。

硅作为一种非常有前景的 LIBs 负极材料,与目前的商用石墨相比具有许多优点,如容量高、锂化电位适宜、稳定性好以及环境友好等。然而,硅负极材料的一些缺点也严重阻碍了其商业化应用,即电导

收稿日期:2022-11-30;修回日期:2023-05-09

^{*} 本文根据第 311 期“双清论坛”讨论的内容整理。

^{**} 通信作者,Email: yfli@cup.edu.cn

率低、充放电过程中体积膨胀大、循环性能差以及库伦效率低。为了解决这些问题,诸多针对硅基负极材料的改性方法被提出以改善相关的锂电池性能,具体的改性方法包括形貌的调控、掺杂改性以及与碳材料结合^[4],而其中综合容量、倍率性能以及循环性能来看,效果显著的是石墨烯改性硅基负极材料。石墨烯具有优异的导电性和力学性能,适合作为硅基载体或者包覆材料,提升硅基负极材料的导电性,并且可以为硅的体积膨胀预留出缓冲空间,从而显著提升硅基负极材料的循环稳定性。本文总结了近几年来石墨烯用于改性硅基负极材料的相关研究进展,重点阐述了石墨烯的引入是如何显著提升硅基负极材料的循环性能以及倍率性能,为如何制备得到高性能石墨烯改性硅基负极材料提供新思路,对今后高能量密度 LIBs 的研究和发展具有重要意义。

2 纯硅负极材料研究进展

2.1 纯硅负极的优势和劣势

硅作为最有希望取代商业石墨负极的材料,是因为其具有以下几大优点^[1-3]:(1) 在目前已知材料中理论比容量最高(达 4 200 mAh/g);(2) 具有合适的锂化电位(约为 0.4 V vs Li/Li⁺),在提供可靠的工作电压的同时,可避免在材料表面镀锂;(3) 在地壳中丰富度很高,来源广泛(地壳中硅含量约 26.4%),可在锂电池中实现低成本大规模应用。

然而,硅负极也存在一系列需要解决的难题,最为严重的是硅负极在充放电过程中体积膨胀率非常大(大于 300%)^[5],会导致一系列严重的问题^[6-8]:(1) 在反复的锂化/脱锂过程中,电极材料的膨胀粉碎会使得整个电极结构受到破坏;(2) 体积膨胀产生的界面应力使得材料粉碎之后,会切断电极活性材料和集流体之间的接触;(3) 固体电解质界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)膜会随着硅的不断粉碎而不断再生,从而连续不断地消耗电解液。这些副反应的不断发生会降低硅负极的库伦效率和比容量,并且 SEI 膜的重复生长会严重阻塞硅和集流体之间的电子传导通道。因此,这些难题都严重限制了硅负极材料的性能发挥,从而严重影响电池的倍率性能和循环性能。综上所述,电极材料的粉碎和 SEI 膜的反复生成是硅基负极研究所面临的两个亟需解决的难题。

2.2 纯硅负极的改性策略

对于纯硅负极而言,其改性策略主要聚焦于形

貌以及尺寸的调控。一些研究人员专注于制备具有特殊结构的纳米级硅负极材料,例如纳米硅、多孔硅、中空结构以及硅纳米线^[9-12]。纳米尺寸硅负极材料不仅可以缩短材料中锂离子和电子的传输路径,实现更快的电荷传输,而且材料颗粒和电解液之间的有效接触表面积增加,可以有效降低电池的内阻。此外,纳米级硅负极可以更好地适应锂化和脱锂过程中的机械应变,从而在一定程度上有效缓解电极材料的粉碎^[13]。然而,在这类方法中,硅负极材料会直接暴露于电解液中,高比表面积使得材料的表面产生大量 SEI 膜,并且在循环过程中,还会存在体积膨胀效应,不可避免地造成 SEI 膜的反复再生,从而降低循环过程中的库伦效率^[14, 15]。此外,仅将硅颗粒尺寸减小到纳米尺度不足以确保其一定具有良好的倍率性能和循环性能,需要同时满足优良的电导率以及充放电过程中良好的结构稳定性^[4]。

3 石墨烯改性硅基负极研究进展

3.1 石墨烯的优势

石墨烯自 2004 年被成功制备以来,因其独特的二维层状结构和优异的物理特性(如导电性、机械性能和柔性)而广泛应用于储能领域^[16]。石墨烯具有大的比表面积、柔韧性、高机械强度、优异的导电导热性以及良好的化学稳定性,使其成为支撑纳米材料存储锂的理想辅助材料^[17]。Ma 等人^[18]用超临界 CO₂ 剥离法剥离天然石墨得到的多层石墨烯(Multi-layer Graphene, MLG)用于锂电池负极,充放电曲线显示,不同电流密度下,相比于商业石墨负极,MLG 都显示出更宽的充放电平台,意味着更高的有效容量,并且可以提高锂离子的传输速率,进而提高电池的倍率性能和循环性能。在众多基础研究中,基于石墨烯优异的导电性,研究者将石墨烯用于提高负极材料的整体导电性,并且少层石墨烯的层与层之间可以可逆地相互“滑动”,被认为是一种良好的“缓冲”材料,适用于锂化/脱锂过程中尺寸会发生明显变化的材料,缓解该过程产生的应力^[19]。例如,硅负极材料在锂离子插入过程中会导致体积膨胀和变形,而石墨烯由于其弹性和机械性能,引入之后可以有效地缓冲石墨烯/硅复合材料的体积膨胀。此外,石墨烯的引入不仅仅可以提升复合材料的导电性,其在容量方面也有一定的贡献,主要体现在以

下几个方面^[15]: (1) 锂离子插入石墨烯的层间缺陷内; (2) 在石墨烯层的两侧进行锂离子的吸附; (3) 锂离子结合在石墨烯材料的“共价”位点(元素掺杂改性)。此外, 掺杂各种杂原子(例如 N、B 等)有望进一步提升石墨烯的锂离子存储容量。因此, 将石墨烯用于硅负极的改性, 不仅可以在锂化/脱锂的同时缓解硅的体积膨胀效应, 提高循环稳定性, 而且还有助于电荷传输, 从而提高充放电速率。此外, 石墨烯作为一种优秀的热导体, 可以降低电池过热带来的风险。

3.2 石墨烯改性硅复合材料

尽管纳米尺度的硅负极材料(包括硅纳米线, 硅纳米管以及硅纳米颗粒等等)已经被证明可以有效地防止硅在充放电过程中的过度粉碎, 提高了硅负极的电化学性能。然而, 由于充放电过程中形成了不均匀的 SEI 膜(图 1), 使得纯硅负极的容量随着循环次数的增加迅速下降, 因此它的循环性能不理想。将硅与导电缓冲基质结合是克服硅负极局限性的重要方法^[20]。该导电缓冲基质必须具有以下三个关键特性: (1) 应具有良好的柔韧性和机械强度, 以缓解硅在充放电过程中的体积膨胀; (2) 可以抑制硅基负极表面不均匀 SEI 膜的生成, 提高充放电的稳定性; (3) 应该具有良好的导电性, 从而通过补偿硅的低导电性来提高整个负极材料的导电性。而石墨烯优异的导电性、力学性能以及较大的比表面积($2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$)使其成为理想的硅基负极改性材料。

例如, 硅纳米颗粒是目前研究最多的纳米硅材料, 其可以通过各种方式与石墨烯进行复合, 形成具有高容量、机械性强的复合负极材料。与纯硅负极相比, 石墨烯包覆改性的硅负极在电化学性能方面有显著提升。原因是石墨烯的引入可以为硅建立有效的缓冲包覆层和导电网络, 一方面包覆层可以避免硅与电解液直接接触, 进一步改善材料的容量衰减; 另一方面, 石墨烯包覆层不仅可以形成良好的导电网络, 还可以缓冲硅的体积膨胀, 提升循环性能。此外, 用石墨烯进行包覆之后, SEI 膜不是形成在硅表面而是形成在石墨烯表面, 避免了充放电过程中硅体积膨胀而造成 SEI 膜的反复生成, 使得 SEI 膜更加稳定。

还有一些研究表明, 引入结构缺陷可以提高石

墨烯对锂的吸附和存储能力。Hu 等人^[21]通过第一性原理模拟确定了包裹在氮掺杂石墨烯中的硅对其锂化/脱锂性能的影响。他们采用了三种不同的模型: 石墨烯、吡啶氮石墨烯和吡咯氮石墨烯。其中, 吡啶氮石墨烯被认为是非常有效的吸附锂的材料。由于对称空位的存在, 硅在氮掺杂石墨烯上的结合强度远远大于在石墨片上的结合强度, 这就可以有效防止充放电过程中硅与石墨烯的脱落与分离, 从而提高材料整体的稳定性, 有效缓解了体积膨胀效应。此外, 为了评价硅/石墨烯的锂结合特性, 作者还计算了锂离子的结合能, 结果表明, 氮掺杂石墨烯在有效缓解硅的体积膨胀的同时, 可以为锂离子提供了额外的吸附位点, 而纯石墨烯由于锂-锂相互作用强而形成的锂枝晶以及锂的吸附能力较低, 则不是 LIBs 负极材料的最佳选择。

Na 等人^[22]通过静电自组装作用以及结合尿素进行氮掺杂, 制备得到氮掺杂石墨烯包覆纳米硅的复合材料(图 1A), 证明了该材料中吡咯氮作为主要的氮掺杂类型, 比纯硅纳米颗粒具有更强的锂吸收特性。Luan 等人^[23]采用一步快速电弧放电剥离法(图 1B), 利用填充了硅粉和尿素混合物的石墨棒作为阴极, 合成了硅/石墨烯复合材料, 该材料显著的电化学性能归功于氮掺杂石墨烯的多重作用, 它不仅作为三维导电网络载体, 而且可以有效缓解纳米硅的体积膨胀。Tang 等人^[24]采用水热法制备了具

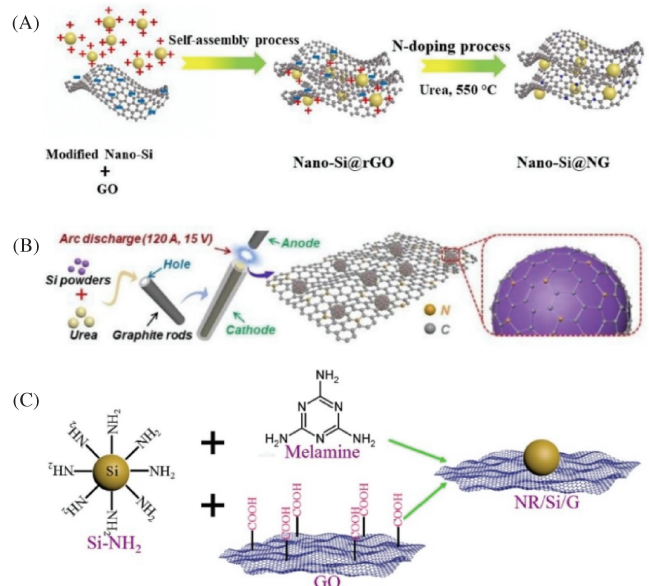


图 1 (A) 氮掺杂石墨烯包覆纳米硅的复合材料制备示意图^[22]; (B) 一步快速电弧放电剥离法制备硅/氮掺杂石墨烯材料示意图^[23]; (C) 静电吸引自组装法制备富氮石墨烯/硅示意图^[25]

有高度分散的三维石墨烯包覆硅的气凝胶复合材料,具有良好的循环性能和倍率性能,该材料优异的电化学性能归因于石墨烯可以提高复合电极材料的导电性,并作为缓冲基体稳定复合电极材料。Xu 等人^[25]为了提高硅基负极材料的性能,通过氨基和羧基之间的静电吸引自组装合成了富氮石墨烯/硅复合负极(图 1C)。由于氨基和羧基的静电吸引,纳米硅颗粒被完整地包裹在石墨烯中。石墨烯具有良好的柔韧性和机械强度,有效减缓了硅的体积膨胀,保证了电极材料不坍塌和剥落,并且有效防止了硅在循环过程中直接暴露在电解液中,同时也有利于在充放电过程中形成稳定的 SEI 膜。此外,由富氮石墨烯组成的三维导电网络提高了电极的导电性,促进了电子的传输,表现出优异的倍率性能和循环性能。

上述研究表明,通过利用石墨烯对硅进行包覆改性可以有效提升硅基负极材料的锂电性能。因此,我们也对不同的石墨烯/硅的复合方式进行比较,以此来说明包覆结构的优势。石墨烯与硅的复合方式主要有以下几种:(1) 将石墨烯与硅进行简单的物理混合;(2) 将硅与石墨烯以共价交联的方式均匀负载在石墨烯表面;(3) 用石墨烯对硅进行包覆,形成核-壳结构。其中,简单的物理混合,尽管可以提升整体材料的导电性,但是由于石墨烯与硅之间是简单的物理混合,并不是一个有机结合的统一体,尽管在倍率性能方面有一定的提升,但是仍然无法改善硅的体积膨胀问题,因此循环性能仍然较差。而将硅以共价交联的方式均匀负载在石墨烯的表面(图 2),可以有效提升复合材料的导电性能,并且可以通过调节硅与石墨烯的比例从而达到最佳负载量。在最佳负载量条件下,相邻的硅颗粒之间存在的空隙可以缓解循环过程中的体积膨胀,从而在循环性能方面有较为显著的提升。但是,将硅负载在石墨烯表面仍然存在一定的问题,在该复合体系当中,硅会直接与电解液接触,在硅表面形成 SEI 膜,而硅不可避免的体积膨胀,仍造成 SEI 膜的反复再生,因此该方法在这方面还有待提升。用石墨烯对硅进行包覆而形成核-壳结构的复合材料(图 2),不仅可以提升硅基负极材料的导电性,促进倍率性能的改善,而且完整的石墨烯包覆层可使得 SEI 膜形成在石墨烯表面,防止了 SEI 膜在硅的表面形成,避免了硅的体积膨胀而造成 SEI 的反复生成,从而

提升循环稳定性。不仅如此,石墨烯良好的柔韧性以及石墨烯与硅之间存在的预留空间,可以有效缓解硅的体积膨胀效应,避免了电极材料的粉碎和脱落。然而,石墨烯的包覆层以及包覆完整度尤为关键,当包覆层较厚时,会抑制硅的容量发挥,影响材料整体的容量体现;包覆不完全,则会导致硅与电解液直接接触,造成 SEI 膜反复生成从而影响循环性能。

4 石墨烯改性硅基负极研究挑战与关键科学问题

4.1 研究挑战

本文表明,将石墨烯用于制备石墨烯/硅复合负极材料时,由于石墨烯的高机械强度、高化学和热稳定性以及高导电性,使得硅基负极在倍率性能、循环性能、库伦效率和容量保持率等方面有很大的提升。然而,在后续的研究中仍然面临着很大的挑战,这些挑战包括如何更加精确控制硅的纳米级形貌以及如何保持硅与石墨烯紧密结合。现如今电池领域对于快充的要求也越来越高,因此今后将面临的又一大挑战是如何提升负极材料的快充性能,这就需要考虑多方面因素,包括缩短电荷传输路径、形成稳定的 SEI 膜以及有效缓解硅的体积膨胀效应来实现的长循环稳定性。

此外,目前大部分工作都是处在实验室规模,尚未实现放大生产。如果我们要将石墨烯改性硅负极真正地进行商业化应用,一方面要考虑石墨烯的低成本批量化生产,另一方面要考虑复合材料的合成条件是否符合工业化放大生产以及生产过程中如何

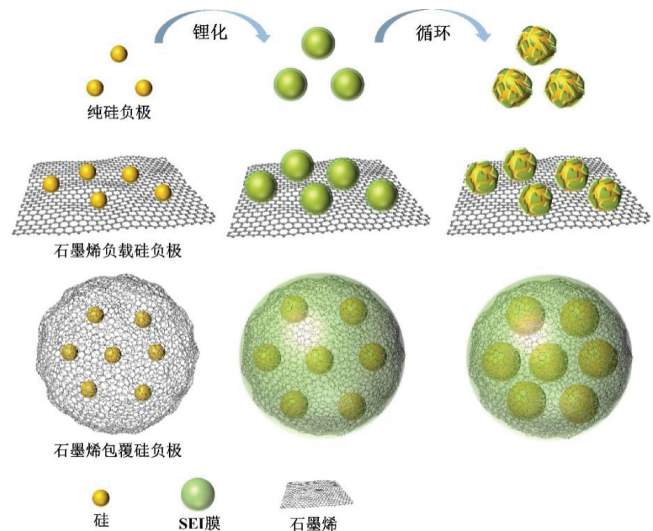


图 2 纯硅负极、石墨烯负载硅负极以及石墨烯包覆硅负极在锂化和循环前后结构示意图

保证产品的稳定性等。

4.2 关键科学问题

针对石墨烯改性硅基负极研究挑战,亟待解决石墨烯均匀完整包覆硅、石墨烯的引入对锂离子传输速率影响机制两大关键问题:

第一,要想实现石墨烯均匀完整包覆硅复合材料的制备,需要对制备条件进行探究。例如,通过水热法或者气相沉积的方法,如何控制实验条件以达到石墨烯对硅的完整均匀包覆,从而实现最大程度发挥硅高能量密度的优势,又可以实现循环性能的大幅度提升。

第二,在探究了石墨烯用于改性硅负极材料的可行性之后,重点探究石墨烯尺寸、层数、导电性以及孔径分布对于锂离子传输速率的影响机制。

5 石墨烯改性硅基负极研究建议

5.1 深入石墨烯改性硅基负极材料的理论计算研究

尽管前文提到已经有相关人员对于石墨烯包覆硅基负极材料进行了理论计算研究,但是这些研究应该进一步加大力度,研究应当包括石墨烯的包覆层厚度、石墨烯的孔径丰富度、石墨烯的杂原子掺杂改性以及石墨烯与硅的质量比等。首先,石墨烯包覆层的厚度不仅影响锂离子传输的速率,还会影响材料整体的机械性能,特别是石墨烯包覆层在承受硅体积膨胀所带来的应力时,是否仍然可以保持材料完整性?因此对石墨烯包覆层的厚度进行探究十分重要。其次,石墨烯的孔径丰富度和石墨烯的杂原子掺杂改性都会显著影响锂离子在负极材料体相内的传输速率,从而影响电池的倍率性能等。对于石墨烯和硅的比例而言,当硅占比越多,虽然材料整体容量会越高,但是要同时考虑体积膨胀效应是否超过该体系的承受范围,而当硅占比较少时,则会导致材料整体容量偏低,不利于高能量密度电池的发展趋势。因此,石墨烯和硅的比例应当存在一个最佳的区间。从理论上深入解释上述各实验条件对于发挥硅基负极材料锂电池性能的重要性,得出的最优化条件将对后续石墨烯改性硅基负极材料的制备具有重要的指导意义。

5.2 深入硅基负极材料改性石墨烯的低成本规模化生产研究

目前用于硅基负极材料包覆改性的石墨烯以氧

化石墨烯居多,然而想要得到层数较为均一、纯度较高的氧化石墨烯,成本非常高。因此,对石墨烯的低成本规模化制备进行深入研究时除了需要兼顾石墨烯的尺寸、层数均一程度,还应当考虑石墨烯表面的官能团类型和丰富度,以保证石墨烯和硅能够紧密结合。此外,也可以考虑先用低成本的物理方法制备出晶格完整度较高的石墨烯,然后根据需求对石墨烯进行官能化处理。

参 考 文 献

- [1] Yu SX, Guo BB, Zeng TB, et al. Graphene-based lithium-ion battery anode materials manufactured by mechanochemical ball milling process: a review and perspective. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 246: 110232.
- [2] 郑洲. 我国锂离子电池及其正极材料的产业化进展. *新材料产业*, 2020(6): 49—52.
- [3] Zuo XX, Zhu J, Müller-Buschbaum P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: a chronicle perspective review. *Nano Energy*, 2017, 31: 113—143.
- [4] Mauger A, Xie HM, Julien CM. Composite anodes for lithium-ion batteries: status and trends. *AIMS Materials Science*, 2016, 3(3): 1054—1106.
- [5] Hovington P, Dontigny M, Guerfi A, et al. *In situ* Scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 457—464.
- [6] Entwistle J, Rennie A, Patwardhan S. A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 18344—18356.
- [7] Wang FF, Lin S, Lu XS, et al. Poly-dopamine carbon-coated stable silicon/graphene/CNT composite as anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2022, 404: 139708.
- [8] 郝浩博, 陈惠敏, 夏高强, 等. 锂离子电池硅基负极材料研究与进展. *电子元件与材料*, 2021, 40(4): 305—310.
- [9] Su HP, Barragan AA, Geng LX, et al. Colloidal synthesis of silicon-carbon composite material for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 2017, 129 (36): 10920—10925.
- [10] Chen YF, Zhang JQ, Chen XQ, et al. Facile preparation of Hollow Si/SiC/C yolk-shell anode by one-step magnesiothermic reduction. *Ceramics International*, 2019, 45(14): 17040—17047.
- [11] Tao HC, Xiong LY, Zhu SC, et al. Porous Si/C/reduced graphene oxide microspheres by spray drying as anode for Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 797: 16—22.
- [12] 高铭, 杨昱霖, 程厅, 等. 直流电弧法制备硅纳米线及其电化学性能. *功能材料*, 2018, 49(1): 1191—1196.

- [13] Feng K, Li M, Liu WW, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: from fundamentals to practical applications. *Small*, 2018, 14(8): 1702737.
- [14] Ren JG, Wu QH, Hong G, et al. Silicon-graphene composite anodes for high-energy lithium batteries. *Energy Technology*, 2013, 1(1): 77–84.
- [15] Sehrawat P, Shabir A, Julien CM, et al. Recent trends in silicon/graphene nanocomposite anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2021, 501: 229709.
- [16] Feng K, Ahn W, Lui G, et al. Implementing an *in situ* carbon network in Si/reduced graphene oxide for high performance lithium-ion battery anodes. *Nano Energy*, 2016, 19: 187–197.
- [17] Zhai W, Ai Q, Chen LN, et al. Walnut-inspired micro-sized porous silicon/graphene core-shell composites for high-performance lithium-ion battery anodes. *Nano Research*, 2017, 10(12): 4274–4283.
- [18] Ma XL, Song XY, Tang YS, et al. Exfoliated multi-layered graphene anode with the broadened delithiation voltage plateau below 0.5V. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 233–242.
- [19] Jangid MK, Sonia FJ, Kali R, et al. Insights into the effects of multi-layered graphene as buffer/interlayer for a-Si during lithiation/delithiation. *Carbon*, 2017, 111: 602–616.
- [20] Sun W, Wan L, Li XC, et al. Bean pod-like Si@dopamine-derived amorphous carbon @ N-doped graphene nanosheet scrolls for high performance lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(28): 10948–10955.
- [21] Hu RQ, Zhou JQ. A DFT study of Li adsorption on surface of Si clusters anchored N-doped defective graphene composite. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 789–796.
- [22] Na R, Liu YB, Wu ZP, et al. Nano-Silicon composite materials with N-doped graphene of controllable and optimal pyridinic-to-pyrrolic structural ratios for lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134742.
- [23] Luan YT, Yang BW, Zhu K, et al. Silicon nanoparticles embedded in N-doped few-layered graphene: facile synthesis and application as an effective anode for lithium ion batteries. *ChemPlusChem*, 2019, 84(10): 1519–1524.
- [24] Tang FQ, Jiang TT, Tan Y, et al. Preparation and electrochemical performance of silicon @ graphene aerogel composites for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157135.
- [25] Xu YH, Sun XG, Wei CC, et al. Self-assembly by electrostatic attraction to encapsulate Si in N-rich graphene for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 867: 114125.

Research Progress of Graphene Modified Silicon-based Anode Materials

Chong Xu Guang Ma Ye Wang Wang Yang Yongfeng Li*

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249

Abstract With the rapid development of electric vehicles, there are urgent requirements for high performance anode materials of lithium-ion battery. Currently, the negative electrode material for commercial lithium-ion batteries is mainly graphite. However, the theoretical specific capacity of graphite anode is low (372 mAh/g), which seriously limits the energy density of lithium-ion battery. The theoretical specific capacity of silicon is up to 4 200 mAh/g, which is considered as one of the most promising anode materials for lithium-ion battery. However, the silicon anode material will be accompanied by a huge volume expansion effect in the lithiation process, resulting in the fracture and comminution of the electrode material, which greatly reduces the cycle stability of the battery. In addition, the conductivity of silicon is not ideal, which also limits its rate performance and cycle performance. The modification of silicon with graphene is expected to alleviate the problems of volume expansion and poor conductivity of electrode materials. In this paper, we focus on the mechanism of graphene improving the performance of silicon-based anode materials. It is expected to provide ideas for the preparation and research of graphene modified silicon-based anode materials in the future.

Keywords silicon anode; lithium-ion batteries; graphene; modified anode

(责任编辑 崔国增 张强)

* Corresponding Author, Email: yfli@cup.edu.cn