

2019-02-28

CVD Preparation and Application of 3D Graphene in Electrochemical Energy Storage

Yong-kang XIA

Ming-yuan GU

Hong-guan YANG

Xin-zhi YU

Bing-an LU

*School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China; Fujian Strait Graphene
Industry Technology Research Institute, Quanzhou 362201, Fujian, China; luba2012@hnu.edu.cn*

Recommended Citation

Yong-kang XIA, Ming-yuan GU, Hong-guan YANG, Xin-zhi YU, Bing-an LU. CVD Preparation and Application of 3D Graphene in Electrochemical Energy Storage[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019, 25(1): 89-103.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180548

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180548

Artical ID:1006-3471(2019)01-0089-15

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(1): 89-103

Http://electrochem.xmu.edu.cn

CVD 法制备三维石墨烯的电化学储能性能

夏永康¹, 顾明远¹, 杨红官¹, 于馨智¹, 鲁兵安^{1,2*}

(1. 湖南大学物理与微电子科学学院, 湖南 长沙 410082; 2. 福建海峡石墨烯产业技术研究院, 福建 泉州 362201)

摘要: 三维石墨烯是由二维石墨烯构成的三维网络结构, 多孔的网络结构赋予了三维石墨烯超大的比表面积、超高的机械强度以及优异的电子传输通道。因其优异的性能, 三维石墨烯及其复合材料已经广泛地应用于能源、化学和生物等研究领域。在三维石墨烯的合成方法中, 化学气相沉积法由于制备的三维石墨烯具有高纯度、良好结晶性和优异的机械性能而备受推崇。本文结合当前研究热点, 综述了化学气相沉积法制备三维石墨烯及其复合材料在电化学储能领域(铝电池、锂离子电池、锂-硫电池、钠离子电池、金属-空气电池、超级电容器)中的应用, 并简要评述当前化学气相沉积法制备三维石墨烯在应用中所面临的挑战及发展前景。

关键词: 三维石墨烯; 铝电池; 锂离子电池; 锂-硫电池; 钠离子电池; 金属-空气电池; 超级电容器

中图分类号: O646

文献标识码: A

世界能源发展趋势已经从发展新能源转向了发展储能设备^[1]。对于新型绿色储能器件, 在关切其绿色的同时, 高功率密度、高能量密度则是其是否可以真正替代传统能量储运体系的重要指标。新型的储能器件, 特别是可充电二次电池和超级电容器是目前重要的绿色储能装置, 而其中核心部分是性能优异的储能材料^[2-4]。

石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的呈蜂窝状结构、单原子厚度二维材料, 是组成富勒烯、碳纳米管和石墨的结构单元^[5]。石墨烯的特殊结构使其具有多种优异特性, 尤其是超高的载流子迁移率($10000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、室温下超高的热导系数($3000 \sim 5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、优良的机械性能和超大的比表面积($\sim 2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)等^[6-11]在电荷的存储和转化领域有非常好的应用前景, 是电池和超级电容器理想的电极材料^[12-16]。但在实际应用中石墨烯片与片之间的连接电阻远大于其本身的电阻, 其二维结构也不便于工业化应用^[17]。

三维石墨烯是石墨烯以无缝方式连接在一起形成的三维网状结构的新型石墨烯材料, 具有石墨烯本身所具有的大的比表面积、超高的电子迁移率等优点^[18]。同时, 三维石墨烯具有比二维石

烯更低的电阻率, 可以为电化学反应提供“电子高速通道”, 且以三维石墨烯为基底的复合材料应用于电化学储能不需要粘结剂, 可以直接作为电极使用, 更便于工业化应用, 是良好的储能材料^[19]。

三维石墨烯的制备方法众多, 主要包括化学气相沉积法(利用甲烷等含碳化合物作为碳源, 通过高温裂解, 在三维基底表面生长石墨烯)^[18]、定向流动组装法(利用真空抽滤等方法制备具有三维结构的石墨烯纸)^[20-22]、“吹糖”法(将葡萄糖和氯化铵粉末按一定比例混合后, 高温退火, 得到具有三维结构的石墨烯泡沫)^[23]、氧化石墨烯自组装法(将预处理后的氧化石墨烯溶液进行胶凝、还原后, 得到具有三维结构的石墨烯)^[24]、模板法(将氧化石墨烯/石墨烯通过电化学沉积、浸涂等方法附着在模板表面, 再去掉模板, 得到具有三维结构的石墨烯)^[25]等。相比于其他方法, 化学气相沉积法能原位生长石墨烯, 制备的三维石墨烯纯度高、结晶性好、机械性能优良。

本文结合当前的研究现状, 对化学气相沉积法制备三维石墨烯及其基复合材料应用于铝电池、锂离子电池、锂硫电池、钠离子电池、金属-空气电池、超级电容器等方面进行综述。

收稿日期: 2018-08-11, 修订日期: 2018-09-28 * 通讯作者, Tel: (86)18507499732, E-mail: luba2012@hnu.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 51672078, No. 21473052, No. 61474041, No. 21303046, No. 21473052)、教育部博士点基金 (No. 20130161120014)、湖南省自然科学基金 (No. 14JJ3049) 及湖湘英才、湖南大学交叉学科基金 (No. 531107040762) 及湖南省青年骨干教师培养基金支持

1 三维石墨烯应用于铝电池

铝电池由于其安全、低成本、高理论容量等特点而备受关注. 传统材料作为电极应用于铝电池时, 其放电电压低和循环寿命短等问题阻碍了铝电池的发展和应用. 发展新型电极材料应用于铝电池是铝电池走向产业化的关键.

斯坦福大学戴宏杰课题组^[26]开发了一种以铝作为负极, 石墨作为正极, 离子液体作为电解液的新型铝电池. 在电池充电过程中, AlCl_4^- 离子嵌入到石墨层之间, 放电过程中, AlCl_4^- 离子从石墨层中脱离, 电化学测试结果表明该电池具有高的放电电压、良好的循环稳定性. 由于石墨电极在充电过程中会出现严重的体积膨胀, 使得铝电池充电缓慢, 倍率性能有待提高. 为解决上述问题, 斯坦福大学戴宏杰课题组采用化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 制备的三维石墨烯作为铝电池的正极材料, 三维石墨烯不仅具有石墨的晶格结构, 还具有更大的比表面积以及优异的导电性, 其多孔结构还有效地缓冲了材料的体积膨胀效应, 使电池展现了优异的性能: 放电电压平台达到了 2V, 容量达到了 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率高于 98%, 即使在 $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环充放电 7500 次后容量未见明显衰减.

为探究新型铝电池的反应机理, Dai 采用原位 XRD 证明了在充放电过程中石墨的晶体结构发生

了改变, 之后用原位的 XPS 与 AES 等证明了在充电过程中 Al 与 Cl 元素可以同时嵌入石墨层与层之间, 在放电过程中 Al 与 Cl 元素其同时从石墨的层与层之间脱出, 有力地证明了 AlCl_4^- 离子在铝电池充放电过程中的嵌入脱出机制 (图 1).

现代电子技术的发展对电池提出了更高的要求, 实现快充慢放是当今电化学储能领域面临的挑战之一. 电池的倍率性能由电极材料的导电性、比表面积等因素决定. 化学气相沉积法制备的三维石墨烯具有优良的导电性能, 作为电极材料其具有良好的倍率性能, 可以实现电池的快充慢放. Dai 等人将三维石墨烯的这一特性成功应用到铝电池中, 实现了铝电池的快充慢放^[26].

由于新型铝电池采用 EMIC 离子液体作为电解液, 其在电压高于 2.4 V 时会出现缓慢分解, 引起副反应的发生, 因此如何降低电池的充电截至电压, 提高容量是铝电池进一步发展所面临的一个难题. 作者课题组^[27]通过等离子体刻蚀法在三维石墨烯表面制造出大量的纳米级的孔洞和石墨烯纳米带, 为离子的嵌入提供了更多的活性位点, 该新型三维石墨烯电极材料可以有效地降低电池的充电截至电压. 实验结果证明, 该三维石墨烯作为铝电池的正极材料时, 可以在较低的充电截止电压 (2.3 V, 低于离子液体电解液的分解点位) 下实现铝电池的高容量, 抑制了因电解液分解导致的

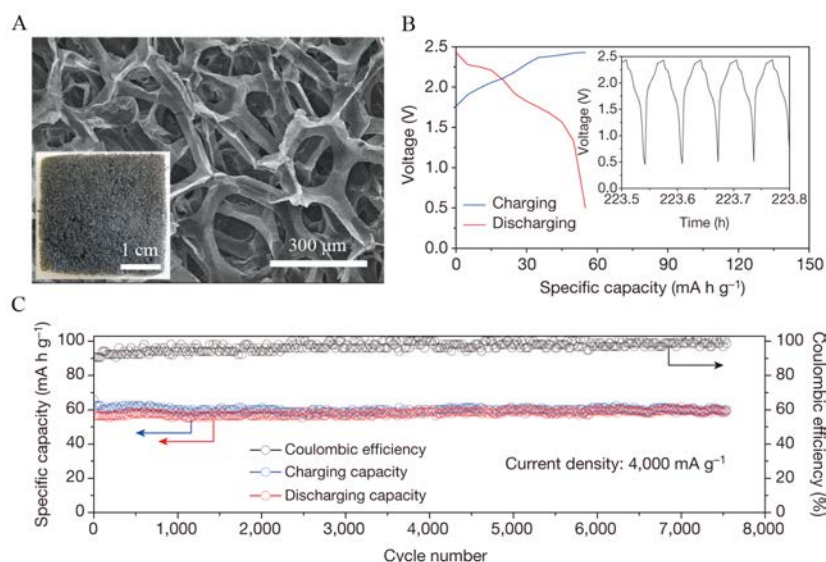


图 1 (A)“三维石墨烯”的 SEM 照片;(B)“三维石墨烯”作为铝电池正极在充放电电流密度 $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的充放电曲线;(C)铝全电池在充放电电流密度为 $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能及库仑效率图^[26]

Fig. 1 (A) SEM image of 3D graphene; (B) Charge-discharge curves of 3D graphene as a cathode in Al battery and at $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

The inset is voltage-time profile; (C) Cycle performance and coulombic efficiency of Al full battery at $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26].

副反应,提高了电池的安全性能.同时,在 5000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度经过 10000 次充放电循环后,容量没有衰减.

2 三维石墨烯复合材料应用于锂离子电池

锂离子电池是一种绿色环保的储能电池,其高电压窗口、高能量密度的特性使锂离子电池不仅广泛应用在便携式电子设备上,而且逐渐扩展到电动汽车、电动工具等领域^[28].锂离子电池的充放电过程是锂离子在正负极材料间嵌入与脱出的过程,除了电解液以及隔膜的影响外,电极材料本身的结构和性质很大程度上决定了锂离子电池的比容量和稳定性^[29].三维石墨烯本身具有超大的比表面积、稳定的结构特性和优异的电子传输通道等优势,其复合材料在应用于锂离子电池时

具有较高的充放电比容量以及良好的循环稳定性. 南洋理工大学范红金课题组^[30]采用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 的方法在三维石墨烯泡沫上生长连续的、具有介孔结构的 Fe_3O_4 纳米颗粒.该复合材料用做锂离子电池负极时展现了很高的电池比容量与快速充放电能力,在 1C 的充放电电流密度下实现了 $785\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,并且在 500 次循环后容量依旧保持不变.即使在充放电电流密度为 60C 的情况下,依然有 $190\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,充电时间只需要 1 min,有优异的快速充放电能力(图 2).

Wenjun Zhang 课题组^[31]以微波等离子体化学气相沉积法 (MPCVD) 制备的三维石墨烯作为支架在其上面溅射实现了 Si 原子的沉积. Si 本身做锂离子电池负极时有 $4200\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量,

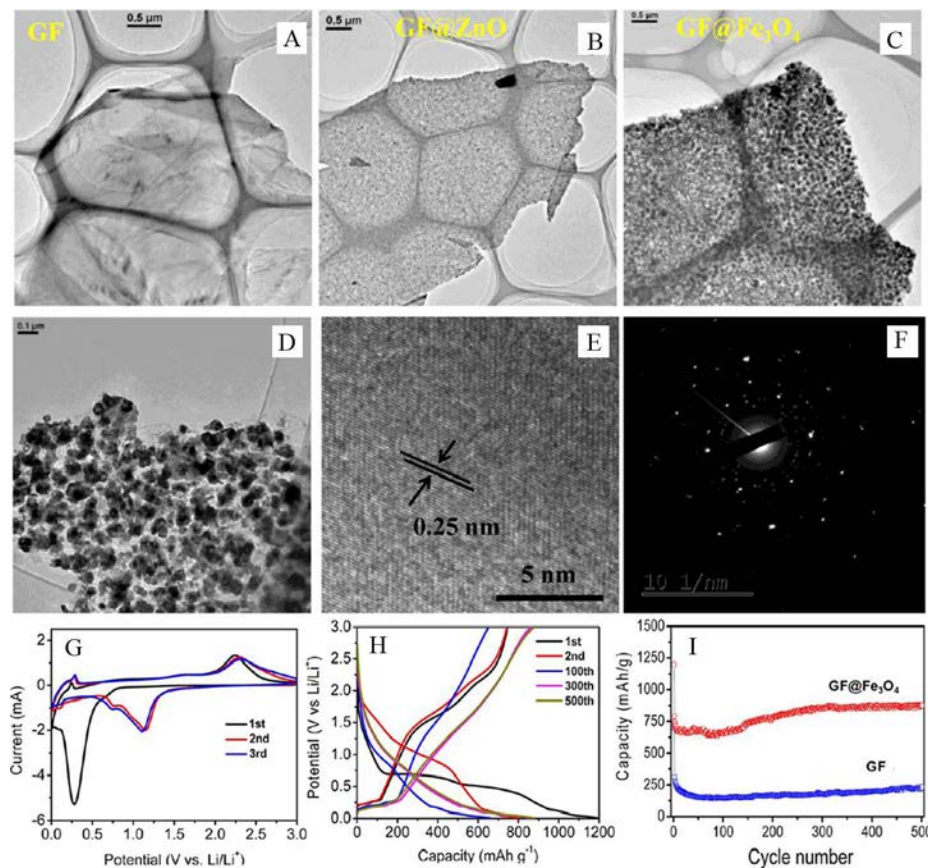


图 2 (A)GF 的 TEM 照片;(B)GF@ZnO 的 TEM 照片;(C)-(D)GF@Fe₃O₄ 的 TEM 照片;(E)Fe₃O₄ 纳米颗粒的 HRTEM 照片;(F)GF@Fe₃O₄ 的 SAED 图;(G)GF@Fe₃O₄ 做负极时的 CV 特性曲线图;(H)GF@Fe₃O₄ 做负极时在 1C 的电流密度下的充放电曲线图;(I)GF 和 GF@Fe₃O₄ 做负极时在 1C 的电流密度下的循环性能图^[30]

Fig. 2 TEM images of (A) graphene foam (GF), (B) GF@ZnO and (C, D) GF@Fe₃O₄. (E) HRTEM image of Fe₃O₄ nanoparticles; (F) SAED image of GF@Fe₃O₄; (G) Cyclic voltammograms and (H) charge-discharge curves at 1C of GF@Fe₃O₄ as an anode; (I) Comparison in cycle performances of GF and GF@Fe₃O₄ anodes at 1C^[30].

但有严重的体积膨胀效应,循环稳定性差.与 Si 相比,三维石墨烯虽然理论容量不高,但化学结构稳定,与 Si 原子复合时,能有效地缓解 Si 在充放电过程中的体积膨胀效应.因此,用该复合材料做锂离子电池负极时,在 $797 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下拥有 $1560 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,并且在 500 个循环后实现了 84% 的容量保持率(与第 50 个循环相比).而且该材料拥有优异的倍率性能,在 $2390 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下 1200 个循环后仍然有 $1083 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量.

Jing Zhu 课题组^[32]通过化学气相沉积和水热法合成了多孔 Co_3O_4 纳米片@3D graphene 复合材料,该多孔材料本身具有超高的比表面积 ($34.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),并且三维石墨烯为电子提供了大量的快速传输通道.因此,与 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 相比,该复合材料做锂离子电池负极时,展现了更优异的电化学特性(图 3).

作者课题组^[33]通过水热法在三维石墨烯表面

生长 MoS_2 纳米薄片,该复合材料作为锂离子电池负极时能实现慢充快放,充电电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,放电电流密度为 $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,且循环稳定性与倍率性能优异.

Youxiang Zhang 课题组^[34]通过模板组装和化学气相合成的方法制备了 $3\text{D-G}@\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,利用三维多孔石墨烯的高比表面积、高稳定性与 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 的高理论容量的协同作用,在充放电速率为 0.1C、1C、2C、5C、10C 和 20C ($1\text{C}=166 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的情况下, $3\text{D-G}@\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 做锂离子电池正极时的放电容量分别为 313、255、215、180、150 和 $108 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与 $2\text{DG}@\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 相比展现了超高的充放电比容量(三维石墨烯与二维石墨烯相比不会产生石墨烯片的堆叠,提供了更多的活性位点与接触面积,因而具有更高的比容量)(图 4).

电极材料的高比容量、高稳定性与高能量密度并存往往是一个难题,由于在实现电极材料的

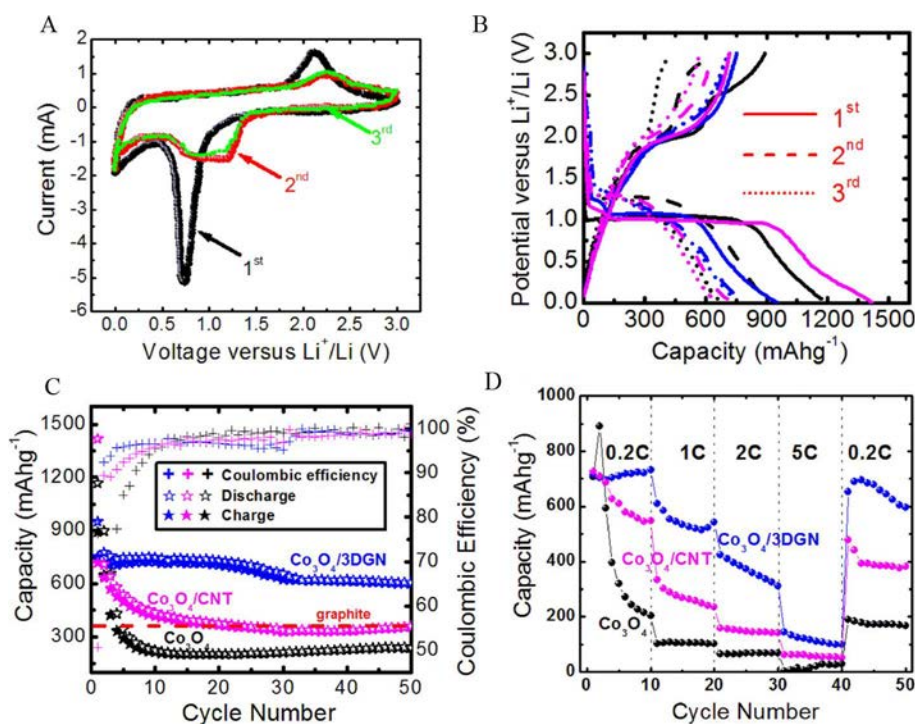


图 3 (A) $\text{Co}_3\text{O}_4@3\text{DGN}$ 复合材料在 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线图; (B) Co_3O_4 (黑)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (粉)、 $\text{Co}_3\text{O}_4@3\text{DGN}$ (蓝) 在 0.2C 电流密度下的充放电曲线图; (C) Co_3O_4 (黑)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (粉)、 $\text{Co}_3\text{O}_4@3\text{DGN}$ (蓝) 做锂离子电池负极时的循环性能图; (D) Co_3O_4 (黑)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (粉)、 $\text{Co}_3\text{O}_4@3\text{DGN}$ (蓝) 的倍率性能图^[32]

Fig. 3 (A) Cycle performances of 3D Graphene@Si, 2D Graphene@Si and Si@Ni at $797 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (B) Cycle performance of 3D Graphene@Si at $2390 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ and $7170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (C) Charge-discharge curves of 3D Graphene@Si at $239 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (D) Rate performance of 3D Graphene@Si; (E) Charge-discharge curves of 3D Graphene@Si at different current densities; (F) CV curves of 3D Graphene@Si^[32]

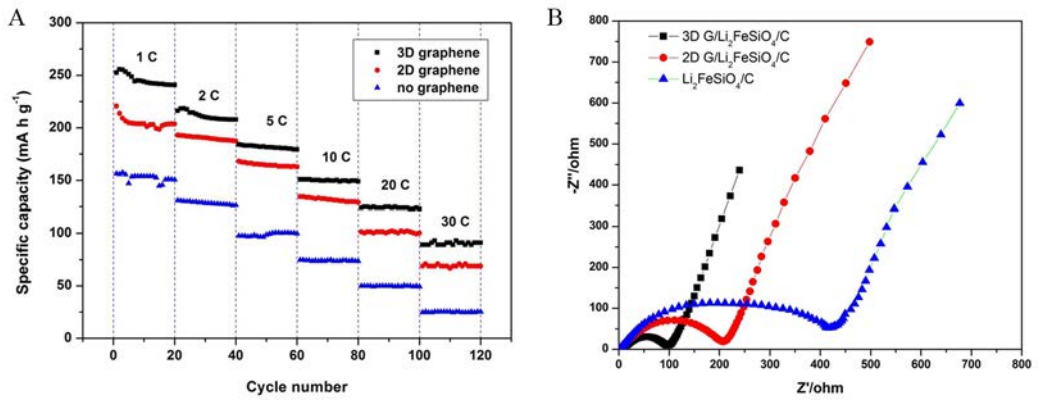


图 4 3D-G@Li₂FeSiO₄/C、2D-G@Li₂FeSiO₄/C、Li₂FeSiO₄/C 复合材料作为锂离子电池正极时 (A) 在不同充放电电流密度下的倍率性能图; (B) 交流阻抗谱图^[34]

Fig. 4 (A) Rate performances and (B) Nyquist plots of 3D-G@Li₂FeSiO₄/C, 2D-G@Li₂FeSiO₄/C and Li₂FeSiO₄/C composites as cathodes in lithium-ion battery^[34]

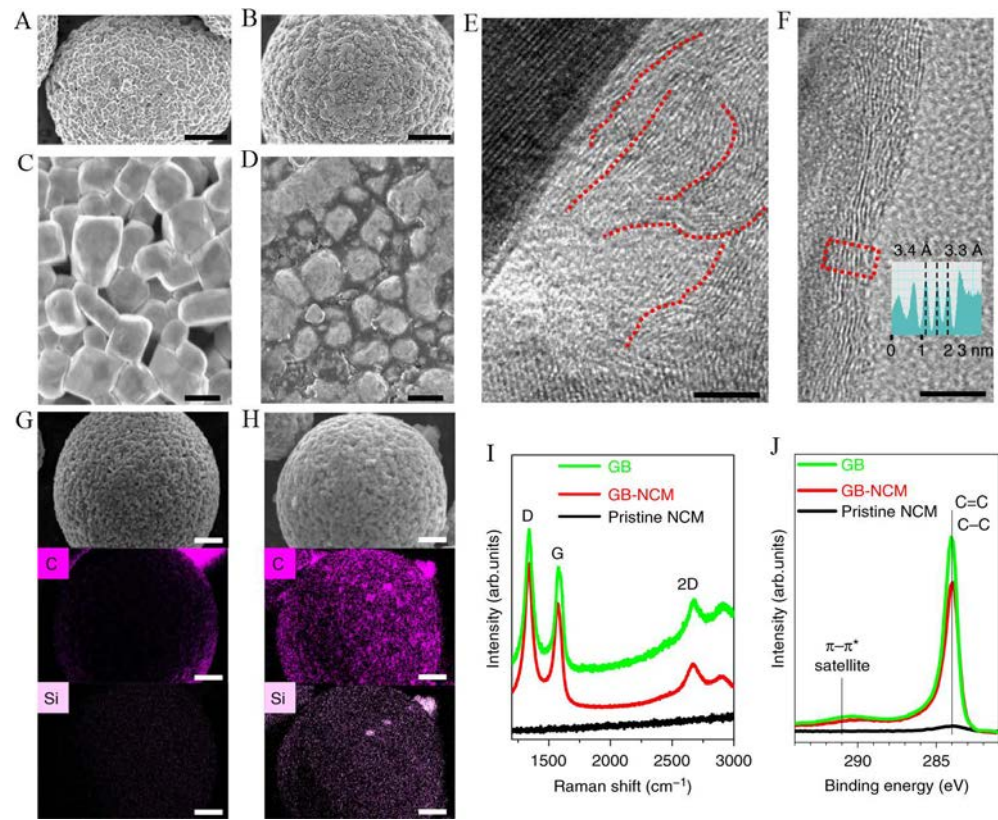


图 5 (A)-(C) LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 的 SEM 照片; (B)-(D) 石墨烯球包覆后的 LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 的 SEM 照片; (E)-(F) 石墨烯片的 TEM 照片; (G) LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 的元素分布图; (H) 石墨烯球包覆后的 LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 的元素分布图; (I) 石墨烯球、LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂、石墨烯球包覆后的 LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 的拉曼光谱; (J) 石墨烯球、LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂、石墨烯球包覆后的 LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 的 XPS 光谱分析^[35]

Fig. 5 SEM images of LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (A, C) and graphene balls coated LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (B, D). TEM images of graphene sheets (E-F). Element mapping images of LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (G) and grapheme balls coated LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (H). Raman spectra of LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (I) and grapheme balls coated LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ (J)^[35]

高比容量时均需要进行碳材料的包覆来提高导电性,快速离子传递路径,但碳的质量占比会降低电极材料的整体能量密度. Hyuk Chang 和 Jang Wook Choi 课题组^[35]用化学气相沉积法合成了石墨烯-硅氧化合物组件(三维石墨烯球),三维石墨烯球是 CVD 合成过程中石墨烯在 SiO_2 纳米粒子球上的均匀包覆而形成的三维球状结构,在该石墨烯球结构中,石墨烯只有 1% 的质量占比. 以石墨烯球作负极,石墨烯包覆后的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 作正极的锂全电池在 5C 电流密度与 60 °C 的环境下,经过 500 次循环,仍有 78.6% 的容量保持

率(图 5).

3 三维石墨烯复合材料应用于锂-硫电池

锂硫电池是以硫为正极、锂为负极反应物的新型电池体系,理论能量密度是现有锂离子电池体系的 3 ~ 5 倍,且成本相对低廉. 然而其正极硫导电性差,室温下的电导率仅为 $5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,在充放电过程中,正极生成的多硫化锂能溶解在电解液中,造成硫正极活性物质的损失,从而影响电池的循环稳定性^[36-37]. 与硫相比,三维石墨烯具有优异的导电性,其超大的比表面积与疏松多孔

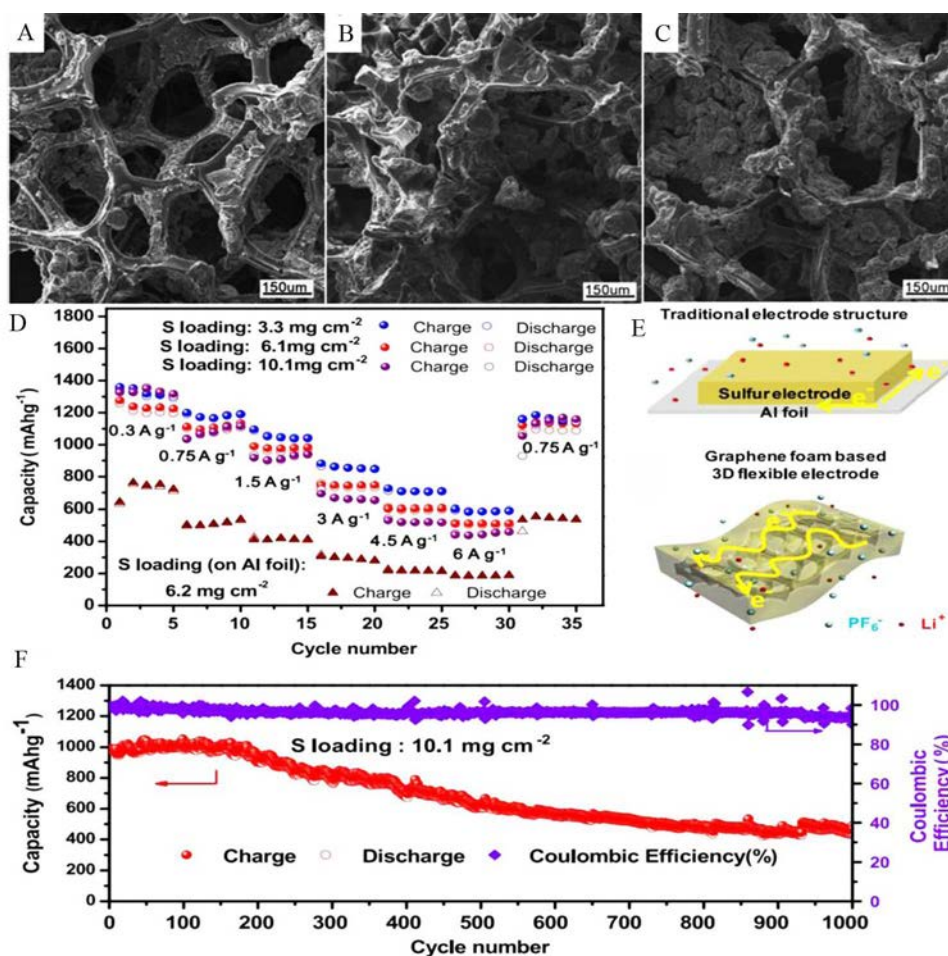


图 6 (A-C)硫负载量分别为 3.3、6.1、10.1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的三维石墨烯-硫复合材料(S-PDMS@GF)的 SEM 照片;(D)不同硫负载量的 S-PDMS@GF 电极以及硫单独附着在铝箔上作为电极进行锂硫电池测试的倍率性能曲线;(E)硫附着在铝箔上作为电极与 S-PDMS@GF 电极的对比示意;(F)硫负载量为 10.1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 S-PDMS@GF 电极循环性能和库仑效率曲线^[39]

Fig. 6 SEM images of 3D graphene-sulfur composite (S-PDMS@GF) electrode at sulfur loadings of (A) 3.3, (B) 6.1 and (C) 10.1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; (D) Rate performance of Li-S battery for S-PDMS@GF electrode with different sulfur loadings and sulfur electrode on Al foil; (E) Comparison of S-PDMS@GF electrode and sulfur electrode on Al foil; (F) Cycle performance and coulombic efficiency of S-PDMS@GF electrode with sulfur loading of 10.1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[39]

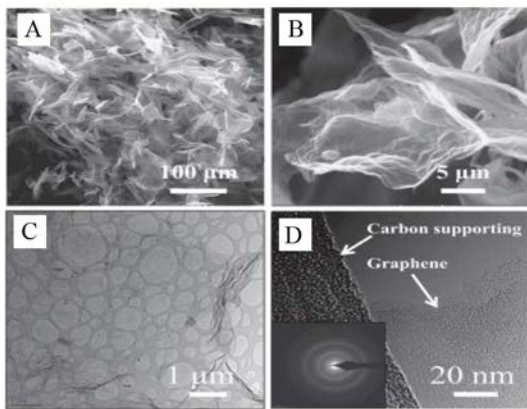


图 7 氮掺杂三维石墨烯泡沫的 (A-B)SEM 和 (C-D)TEM 照片^[41]

Fig. 7 (A-B) SEM and (C-D) TEM images of nitrogen doped 3D grapheme foam^[41]

的结构使得三维石墨烯稳定地包覆硫，有效地抑制了锂硫电池的穿梭效应. R. Vasant Kumar 课题组^[38]通过溶液渗透法将硫沉积到 CVD 生长的三维

石墨烯内，制备出不需要集流体和粘结剂的正极材料. 该复合材料做为锂硫电池正极时展现了优异的循环稳定性，说明了三维石墨烯在高效、超轻、高性能电池领域良好的应用前景. Huiming Cheng 课题组^[39]以三维石墨烯为基底，实现了硫的超高量负载 ($10.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 极大地提高了锂硫电池的面积容量 ($13.4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$). 并且在电流密度达到 $6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 电池容量仍有 $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 实现了电池的快速充放电 (图 6).

Wencai Ren 课题组^[40]通过 CVD 法合成了三维混合石墨烯分层网络结构 (GF@rGO), 三维石墨烯具有超高的比表面积，与石墨烯相比能够提供更多的活性位点. 该材料用作锂硫电池正极硫的集流体时, 具有很高的硫负载量 ($14.36 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 且能够有效地减缓硫颗粒循环时的体积膨胀效应.

4 三维石墨烯复合材料应用于钠离子电池

过去几十年来，由于锂电池的高能量密度与

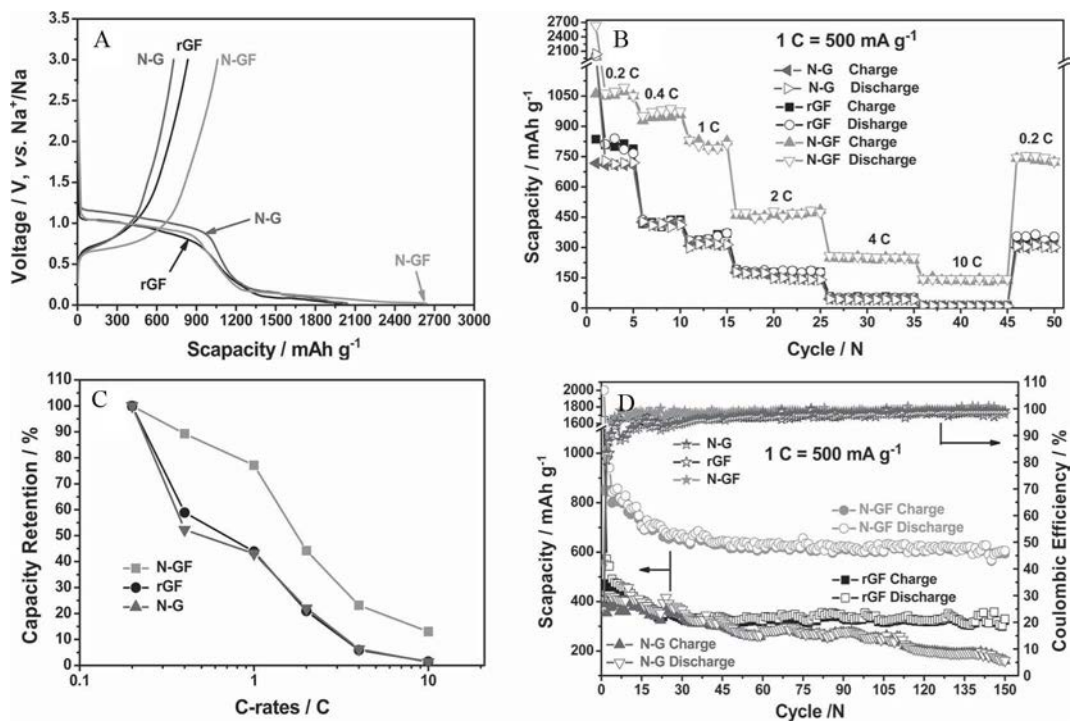


图 8 (A)氮掺杂石墨烯(N@G)、三维还原石墨烯泡沫(rGF)、氮掺杂三维石墨烯泡沫(N@GF)在 0.2C 下的首次充放电曲线; (B)N@G、rGF、N@GF 在 0.2C ~ 10C 下的倍率性能; (C)N@G、rGF、N@GF 在 0.2C-10C 下的容量保持率; (D) N@G、rGF、N@GF 在电压范围为 0.02 ~ 3 V, 电流密度为 1C ($500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的循环性能^[41]

Fig. 8 (A) Initial charge-discharge curves of nitrogen doped grapheme (N@G), 3D reduced grapheme foam (rGF), nitrogen doped 3D grapheme foam at 0.2C; (B) Rate performances of N@G, rGF and N@GF in the range of 0.2C ~ 10C; (C) Capacity retention curves of N@G, rGF and N@GF in the range of 0.2C ~ 10C; (D) Cycle performances of N@G, rGF and N@GF in the range of 0.02 ~ 3 V at 1C ($500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)^[41]

长寿命, 锂离子电池被用作可穿戴智能设备的能量来源, 未来锂离子电池更是有望在电动汽车方向有所应用, 然而, 由于地球中锂含量极少, 锂

的价格为 5000 美元每吨, 而钠在地球里的含量很高, 价格仅 150 美元每吨, 具有很明显的成本优势. 因此, 相比于锂离子电池, 钠离子电池更有希望用

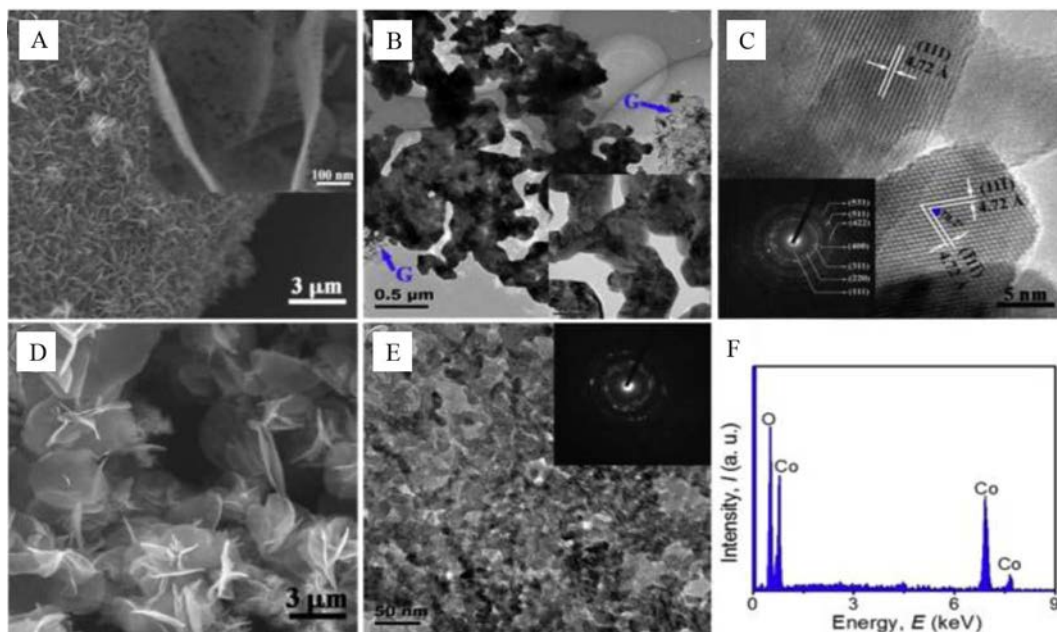


图 9 Co_3O_4 MNSs@3DGNs 的 (A) FESEM 照片, (B) TEM 照片和 (C) HRTEM 照片; Co_3O_4 多孔纳米片的 (D) FESEM 照片, (E) TEM 照片和 (F) EDX 谱图^[42]

Fig. 9 (A) FESEM, (B) TEM and (C) HRTEM images of Co_3O_4 MNSs@3DGNs; (D) FESEM image, (E) TEM image and (F) EDX spectrum of Co_3O_4 porous nanosheets^[42]

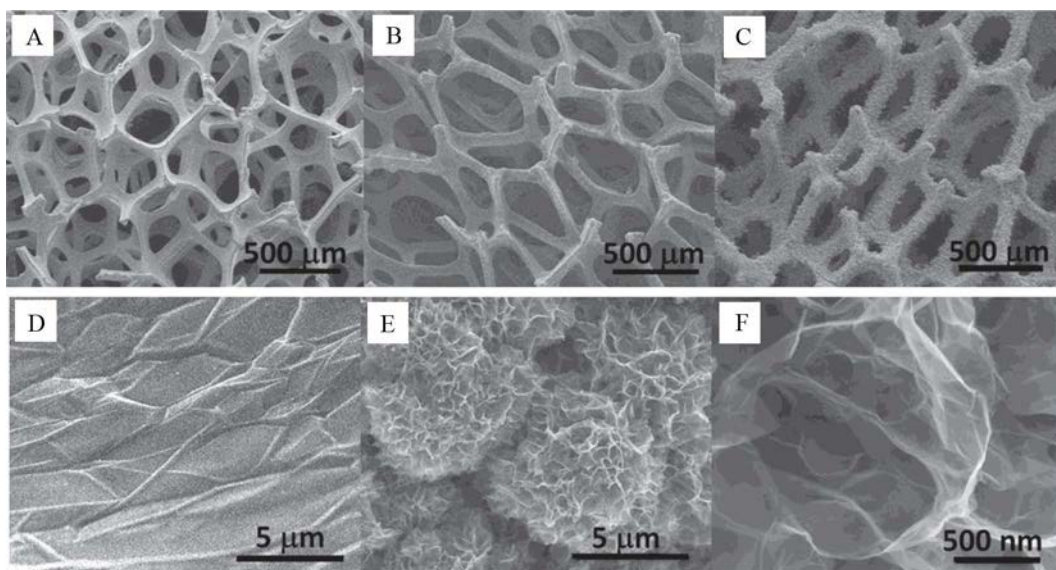


图 10 (A) 多孔泡沫 Ni 的 SEM 照片; (B) 3D Graphene@Ni 的 SEM 照片; (C) MnO_2 @3D Graphene@Ni 的 SEM 照片; (D) B 的放大图; (E)-(F) C 的不同放大倍数的 SEM 照片^[43]

Fig. 10 SEM images of (A) Ni porous foam, (B) 3D Graphene@Ni and (C) MnO_2 @3D Graphene@Ni. The magnified SEM images in (B) (D) and in (C) (E-F)^[43]

于未来的能源储备。

迄今为止, 钠离子电池作为正极的材料被发现有很多, 比如 NaCrO_2 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ 等材料, 制约高性能钠离子电池的因素之一就是钠离子电池的负极材料。由于钠的原子半径 (0.190 nm) 大于锂的原子半径 (0.167 nm), 钠离子更难嵌入负极材料中。因此, 寻找具有高比表面积、高活性位点、层间距大的负极材料成为了研究重点。三维石墨烯因其良好的电化学特性有望作为基底材料应用于钠离子电池。

Liming Dai^[41]课题组通过 CVD 法制备了氮掺杂的三维石墨烯泡沫 (3D N@GF) 用作钠离子电池的负极, 氮掺杂能够给三维石墨烯提供更多的活性位点, 有利于钠离子的嵌入, 在 1C 的电流密度下, 起始的充放电容量有 $852.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 150 个充放电循环后充放电容量仍有 $594 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 实现了 69.7% 的容量保持率 (图 7、8)。

Mashkooor Ahmad 课题组^[42]采用化学气相沉积与水热法成功合成了 Co_3O_4 多孔纳米片-三维石墨

烯纳米复合材料 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \text{ MNSs}@3\text{DGNs}$) 用作钠离子电池负极, 实现高比容量与优异的倍率性能和循环性能, 有望应用于钠离子电池的产业化 (图 9)。

5 三维石墨烯复合材料应用于金属-空气电池

锂-空气电池是以锂为阳极, 空气中的氧气为阴极反应物的新型电池体系, 使用多碳基空气电极和空气流替代锂离子电池较重的传统部件, 因此比传统锂离子电池具有更高的理论能量密度 ($5200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)、环保等优势。然而, 锂-空气电池的综合性能如循环寿命、能量效率、倍率性能和安全性等方面离商业化应用仍有很大距离。

Shichao Zhang 课题组^[43]通过水热法在 CVD 制备的三维石墨烯表面生长花状的 MnO_2 , 三维石墨烯巨大的比表面积为 MnO_2 提供了大量的活性位点。使用该复合材料作为 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的正极时, 在 $0.083 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的充放电电流密度下实现了 $3660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 并且在 110 个循环后, 电池的

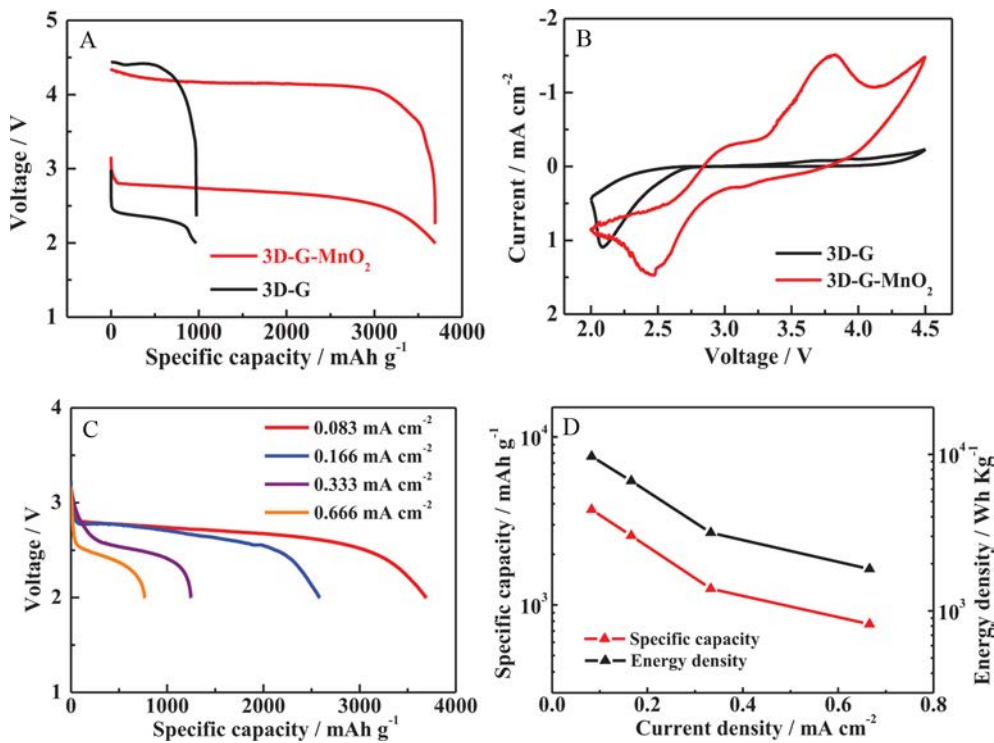


图 11 (A)3D-G,3D-G@MnO₂ 做 Li-O₂ 电池正极在 0.083 mA·cm⁻² 电流密度下的放电曲线图;(B)3D-G、3D-G@MnO₂ 的 CV 曲线图;(C)3D-G,3D-G@MnO₂ 做 Li-O₂ 电池正极在不同电流密度下的放电曲线图;(D)3D-G@MnO₂ 在不同电流密度下的比容量与能量密度^[43]

Fig. 21 (A) Discharge curves at 0.083 mA·cm⁻², (B) CV curves and (C) charge curves at different current densities of 3D-G and 3D-G@MnO₂ cathodes; (D) Specific capacity and energy density plots of 3D-G@MnO₂ at different current densities^[43]

平均能量密度达到了 $1350 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. 该材料优异的催化活性为其它三维石墨烯复合材料实现高催化效率提供了可能(图 10、11).

6 三维石墨烯复合材料应用于超级电容器

超级电容器作为一种新型的储能装置,相比于锂离子电池,它具有更高的功率密度和更长的循环寿命等优势,从而被大家广泛关注. 但是,商业化的超级电容器的能量密度偏低($5 \sim 10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),这极大地限制了超级电容器的应用. 根据公式 $E=CV^2$,超级电容器的能量密度主要由电极材料决定^[44]. 三维石墨烯作为一种新型超级电容器材料,提供了超大的比表面积、快速的电子传输通道和良好的柔韧性,从而提高超级电容器的电化学性能,以便于超级电容器更好地应用于实际生活^[45].

Cengiz S. Ozkan 课题组^[46]首次实现了常压化学气相沉积法(APCVD)一步合成了 3D-Graphene@

MWNT (三维石墨烯-多壁碳纳米管复合材料),该复合材料拥有垂直方向均匀分布的纳米结构,具有超高的比表面积($743 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),用作超级电容器时展现了超高的容量($286 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$),并且在 85000 个循环充放电后仍有 99.34% 的容量保持率(图 12).

兰州大学谢二庆课题组^[47]采用 CVD 法制备高比表面积($392 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的三维石墨烯,并采用电化学沉积的方法,在石墨烯表面复合一层具有纳米结构的 MnO_2 ,并以此材料作为电极,直接进行超级电容器的测试. MnO_2 的负载量可以通过沉积电流和沉积时间进行控制,由于石墨烯超大的比表面积,使得 MnO_2 的最大负载量可以达到 $9.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 电化学测试的结果表明该材料具有优异的柔韧性和循环稳定性(图 13).

作者课题组^[48]利用水热法在三维石墨烯表面生长一层蜂窝状 CoMoO_4 纳米结构(图 23A),并以该材料为电极,进行超级电容器的测试. 实验结果表明,该复合材料具有快速充放电的特性和优异

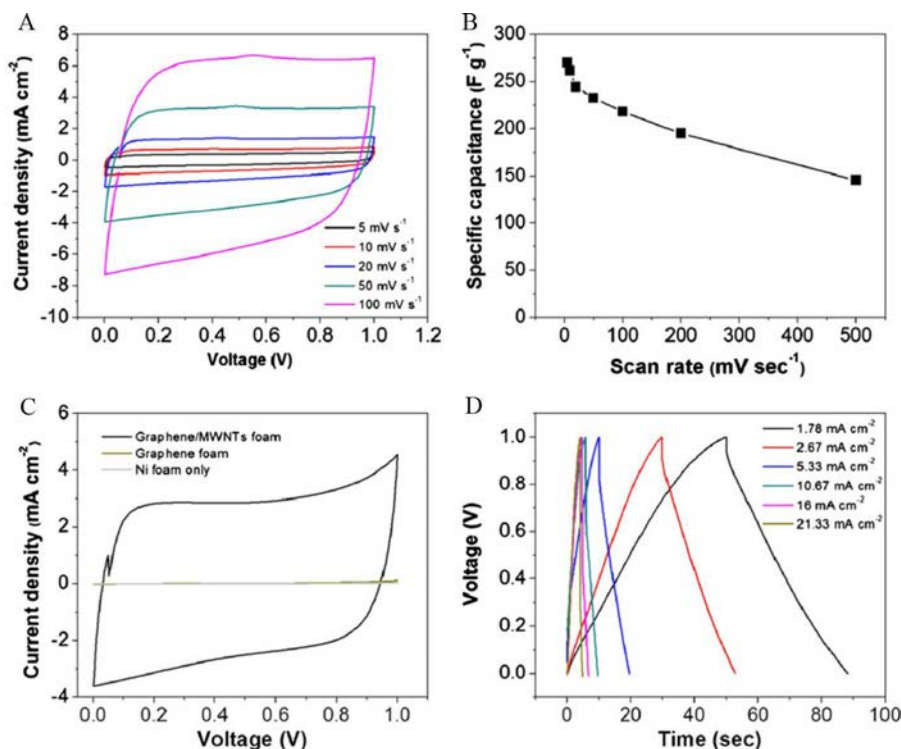


图 12 (A)3D-Graphene@MWNT 在不同扫描速率下的 CV 曲线图;(B)3D-Graphene@MWNT 在不同扫描速率下的电容大小;(C)3D-Graphene@MWNT、Graphene 泡沫、Ni 泡沫在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下的 CV 曲线图;(D)3D-Graphene@MWNT 做超级电容器时在不同电流密度下的充放电曲线图^[46]

Fig. 12 (A) Cyclic voltammograms at different scan rates and (B) specific capacity-scan rate plot of 3D-Graphene@MWNT; (C) CV curves of 3D-Graphene@MWNT, Graphene foam and Ni foam at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (D) Charge-discharge curves of 3D-Graphene@MWNT as a supercapacitor at different current densities^[46]

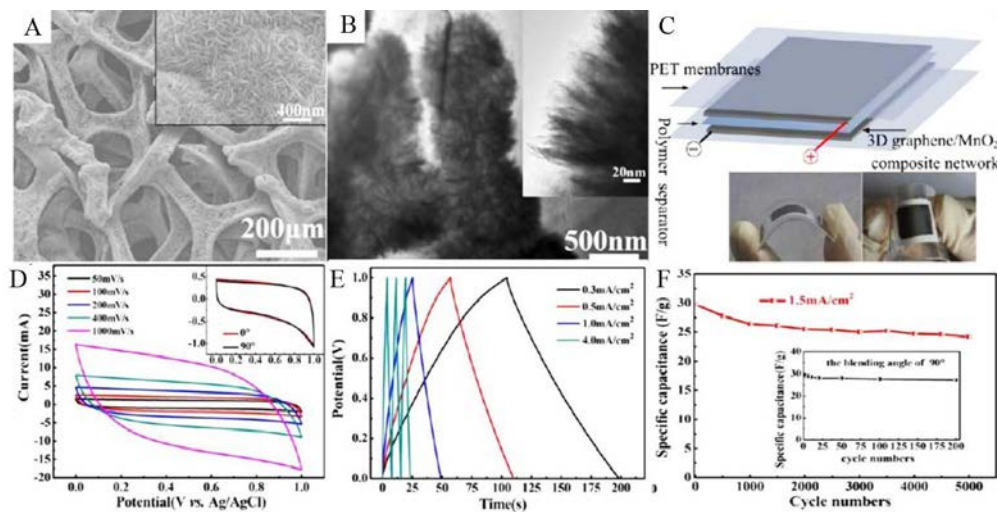


图 13 (A)3D Graphene@MnO₂ 复合材料的 SEM 照片;(B)3D Graphene@MnO₂ 复合材料的 TEM 照片;(C)3D Graphene@MnO₂ 组装柔性超级电容器的结构图和实物图;(D)3D Graphene@MnO₂ 柔性超级电容器在不同扫描速率下的 CV 图, 插图为该柔性超级电容器在相同扫速下折叠 0°和 90°的 CV 图;(E)3D Graphene@MnO₂ 柔性超级电容器在不同电流密度下的恒流充放电曲线;(F)3D Graphene@MnO₂ 柔性超级电容器在 1.5 mA·cm⁻² 电流密度下的循环性能图^[47]

Fig. 13 SEM (A) and TEM (B) images of 3D Graphene@MnO₂ composites; Structure and photos (C) of 3D Graphene@MnO₂ flexible supercapacitor; Electrochemical properties (D-F) of 3D Graphene@MnO₂ flexible supercapacitor. (D) CV curves at different scan rates (The insets were measured at the same scan rate by folding to 0° and 90°); (E) Charge-discharge curves at different current densities; (F) Cycle performance at 1.5 mA·cm⁻² (The inset shows the first 200-cycle performance)^[47]

的循环稳定性 (400 A·g⁻¹ 电流密度下进行 100000 次循环后容量保持率为 96.36%). 经过分析, 该材料的优异性能得益于三维石墨烯本身的稳定结构和电子在连续的石墨烯表面可以进行快速导通, 并且 CoMoO₄ 的蜂窝状结构也对循环的稳定性起到了关键性的作用(循环后结构几乎无变化).

Peng Chen 课题组^[49]采用了简便的两步合成方法(CVD 法合成石墨烯泡沫, 原位水热法合成 Co₃O₄ 纳米环)合成了 3D-Graphene@Co₃O₄ 复合材料, 该复合材料的三维石墨烯泡沫骨架提供了离子的快速运输路径, 具有良好的导电性, 并且 Co₃O₄ 纳米环具有良好的电化学与电催化特性. 因此, 3D-Graphene@Co₃O₄ 复合材料在做电容器时提供了大量的活性位点, 展现了优异的性能(图 14).

7 结论与展望

在二维石墨烯材料基础上发展起来的三维石墨烯材料, 对于拓展石墨烯的宏观应用具有重要意义. 化学气相沉积法制备的三维石墨烯, 其超高的比表面积、优异的导电性决定了其具有高能量密度和良好的倍率性能. 三维石墨烯应用在铝电池、锂离子电池、锂硫电池、钠离子电池、金属-空气

电池、超级电容器等方面已经显示了良好的性能. 三维石墨烯及其复合材料在电化学储能上可直接作为电极(不需要粘结剂), 同时三维石墨烯及其复合材料具有良好的柔性, 可以应用于柔性电池等.

尽管在实验室条件下基于三维石墨烯材料的能源设备展现了很好的性能, 三维石墨烯领域真正的突破应该是工业大规模生产具有理想结构与优异特性的三维石墨烯. 工业中生产石墨烯常用化学解理法, 虽然该方法相对廉价并且可实现大规模生产, 该方法生产的石墨烯的结晶度较差, 作为电池材料时, 很大程度上限制了电子的快速运输. 科学研究中常用化学气相沉积(CVD)法合成石墨烯, 合成的石墨烯具有较高的结晶度和优良的特性, 但与化学解理法相比 CVD 的生产条件复杂且不易控制, 很难实现大规模产业化. 与二维石墨烯相比, CVD 法合成的三维石墨烯泡沫具有高结晶度与高产量的特点, 有望实现石墨烯工业的产业化. 尽管如此, CVD 合成三维石墨烯仍有一些难题需要解决, 比如在 CVD 室中温度与前驱物浓度的分布会严重影响合成的石墨烯的结晶度;

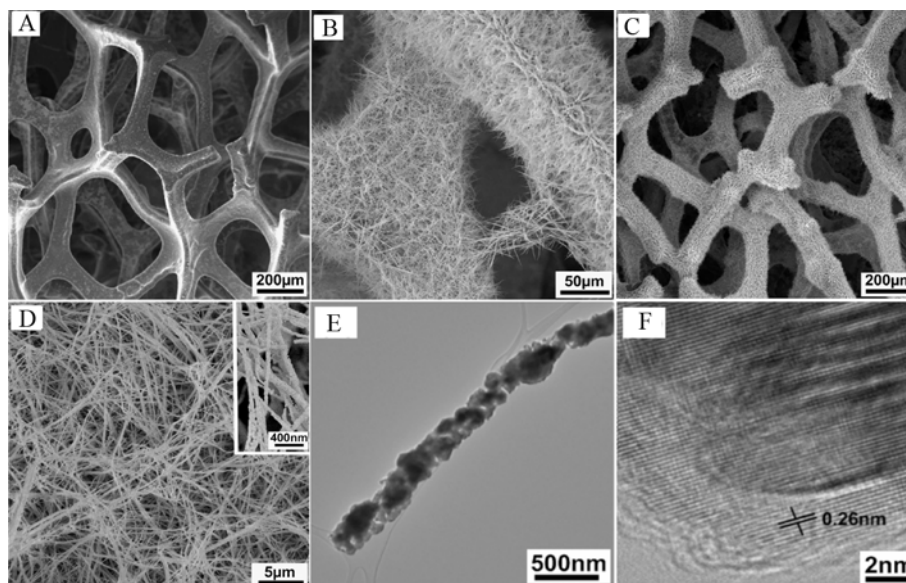


图 14 (A)3D-Graphene SEM 的照片;(B)3D-Graphene@Co₃O₄ 的 SEM 照片;(C)-(D)3D-Graphene@Co₃O₄ 不同放大倍数的 SEM 照片;(E),(F)3D 石墨烯泡沫表面上生长的 Co₃O₄ 纳米线的 TEM 和 HRTEM 照片^[49]

Fig. 14 SEM images of (A) 3D-Graphene and (B) 3D-Graphene@Co₃O₄; (C-D)High resolution SEM images of 3D-Graphene@Co₃O₄;TEM (E) and HRTEM (F) images of Co₃O₄ nanowires grown on 3D graphene foam surface^[49]

因三维石墨烯沿模板表面生长的特性,模板的面积会明显影响三维石墨烯的产量;CVD 法移除模板时的工艺并不环保,对工艺的改进或者是实现对模板的重复利用仍然是一个挑战。

在工业应用方面,无缺陷三维石墨烯并非最佳的石墨烯材料,这是由于无缺陷三维石墨烯完整的晶格不利于锂离子的传输,因此石墨烯的缺陷制造技术也有待探索。为提高电池容量,三维石墨烯往往都是通过与其他材料复合来提高电池的性能,在复合材料中,三维石墨烯充当的是基底网络的结构,目前对三维石墨烯网络结构的设计与探索并不明朗,三维石墨烯与其它材料的最佳复合方式尚不明确,这些都是 CVD 法生成三维石墨烯的重大考验^[50]。

在科学研究方面,基于三维石墨烯复合材料为电极的电池具有良好的倍率性能,可以实现快充慢放,但目前对电池的快速充电慢速放电等研究相对较少(更具有实际应用价值如手机、笔记本电脑等便携式电子产品),特别是在锂硫电池、金属空气电池等方面的几乎未见报道。镁电池与其它电池相比,其充电量和放电电压更高,而成本相对较低,但目前镁电池正极寿命短,不能大规模工业化,三维石墨烯及其复合材料是镁电池正极的潜在材料;钠离子电池、钠硫电池、太阳能电池等

下一代低成本电池逐渐成为当前研究的热点,三维石墨烯及其复合材料以其优良的性能是潜在的电极材料,需要更多的研究^[51-52]。

本文仅综述了化学气相沉积法制备的三维石墨烯在部分储能领域里的应用。“吹糖”法、氧化石墨烯自组装法、定向流动组装法、模板法等其它方法同样可以制备高质量的三维石墨烯,且已广泛的应用在医学、光学、催化、储氢、气体吸附、传感器、环境修复、储能、太阳能等各个方面^[53-55]。三维石墨烯的大规模绿色制备及其应用,还有大量的研究与应用等待科学家去分析及解决。

参考文献(References):

- [1] Wang H L, Dai H J. Strongly coupled inorganic-nano-carbon hybrid materials for energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 3088-3113.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Stein A. Energy storage: Batteries take charge[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(5): 262-263.
- [4] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [5] Liao L, Peng H L, Liu Z F. Chemistry makes graphene beyond graphene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(18): 6636-6641.

- ciety, 2014, 136(35): 12194-12200.
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric-field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [7] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer grapheme[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [8] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [9] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [10] Dai B Y, Fu L, Zou Z Y, et al. Rational design of a binary metal alloy for chemical vapour deposition growth of uniform single-layer grapheme[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 522.
- [11] Zhang C H, Fu L, Liu N, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(8): 1020-1024.
- [12] Guo S J, Dong S J. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2644-2672.
- [13] Leng K, Zhang F, Zhang L, et al. Graphene-based Li-ion hybrid supercapacitors with ultrahigh performance [J]. *Nano Research*, 2013, 6(8): 581-592.
- [14] Chen Y J, Zhu J, Qu B H, et al. Graphene improving lithium-ion battery performance by construction of NiCO_2O_4 /graphene hybrid nanosheet arrays[J]. *Nano Energy*, 2014, 3: 88-94.
- [15] Zhu J, Zhang G H, Yu X Z, et al. Graphene double protection strategy to improve the SnO_2 electrode performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2014, 3: 80-87.
- [16] Zhu J, Lei D N, Zhang G H, et al. Carbon and graphene double protection strategy to improve the SnO_x electrode performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5499-5505.
- [17] Lu B G, Li T, Zhao H T, et al. Graphene-based composite materials beneficial to wound healing[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(9): 2978-2982.
- [18] Chen Z P, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [19] Mao S, Lu G H, Chen J H. Three-dimensional graphene-based composites for energy applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 6924-6943.
- [20] Yang X W, Zhu J W, Qiu L, et al. Bioinspired effective prevention of restacking in multilayered graphene films: Towards the next generation of high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(25): 2833-2838.
- [21] Niu Z Q, Chen J, Hng H H, et al. A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30): 4144-4150.
- [22] Li C, Shi G Q. Three-dimensional graphene architectures [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(18): 5549-5563.
- [23] Wang X B, Zhang Y J, Zhi C Y, et al. Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2905.
- [24] Xu Y X, Sheng K X, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [25] Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4020-4028.
- [26] Lin M C, Gong M, Lu B G, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. *Nature*, 2015, 520(7547): 324-328.
- [27] Yu X Z, Wang B, Gong D C, et al. Graphene nanoribbons on highly porous 3D graphene for high-capacity and ultrastable Al-ion batteries[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(4): 1604118.
- [28] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 366-377.
- [29] Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(8): E28-E62.
- [30] Luo J S, Liu J L, Zeng Z Y, et al. Three-dimensional graphene foam supported Fe_3O_4 lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 6136-6143.
- [31] Wang C D, Chui Y S, Ma R G, et al. A three-dimensional graphene scaffold supported thin film silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10092-10098.
- [32] Sun, H Y, Liu Y G, Yu Y L, et al. Mesoporous Co_3O_4 nanosheets-3D graphene networks hybrid materials for high-performance lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 118: 1-9.
- [33] Zhang Q F, Xu Z, Lu B G. Strongly coupled MoS_2 -3D graphene materials for ultrafast charge slow discharge LIBs and water splitting applications[J]. *Energy Storage*

- Materials, 2016, 4: 84-91.
- [34] Zhu H, Wu X Z, Zan L, et al. Three-dimensional macroporous graphene-Li₂FeSiO₄ composite as cathode material for lithium-ion batteries with superior electrochemical performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14): 11724-11733.
- [35] Son, I H, Park J H, Park S, et al. Graphene balls for lithium rechargeable batteries with fast charging and high volumetric energy densities[J]. Nature Communications, 2017, 8: 1561.
- [36] Manthiram A, Fu Y Z, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [37] Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability [J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2644-2647.
- [38] Xi K, Kidambi P R, Chen R J, et al. Binder free three-dimensional sulphur/few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6(11): 5746-5753.
- [39] Zhou G M, Li L, Ma C Q, et al. A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries[J]. Nano Energy, 2015, 11: 356-365.
- [40] Hu G J, Xu C, Sun Z H, et al. 3D graphene-foam-reduced-graphene-oxide hybrid nested hierarchical networks for high-performance Li-S batteries[J]. Advanced materials, 2016, 28(8): 1603-1609.
- [41] Xu J T, Wang M, Wickramaratne N P, et al. High-performance sodium ion batteries based on a 3D anode from nitrogen-doped graphene foams[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2042-2048.
- [42] Liu Y G, Cheng Z Y, Sun H Y, et al. Mesoporous Co₃O₄ sheets/3D graphene networks nanohybrids for high-performance sodium-ion battery anode[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 878-884.
- [43] Liu S Y, Zhu Y G, Xie J, et al. Direct growth of flower-like δ -MnO₂ on three-dimensional graphene for high-performance rechargeable Li-O₂ batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(9): 1301960.
- [44] Zhang L L, Zhao X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [45] Dong X C, Wang X W, Wang L, et al. Synthesis of a MnO₂-graphene foam hybrid with controlled MnO₂ particle shape and its use as a supercapacitor electrode[J]. Carbon, 2012, 50(13): 4865-4870.
- [46] Wang W, Guo S R, Penchev M, et al. Three dimensional few layer graphene and carbon nanotube foam architectures for high fidelity supercapacitors[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 294-303.
- [47] He Y M, Chen W J, Li X D, et al. Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 174-182.
- [48] Yu X Z, Lu B A, Xu Z. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled CoMoO₄-3D graphene hybrid electrodes[J]. Advanced Materials, 2014, 26(7): 1044-1051.
- [49] Dong X C, Xu H, Wang X W, et al. 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. ACS Nano, 2012, 6(4): 3206-3213.
- [50] Chen K, Shi L R, Zhang Y F, et al. Scalable chemical-vapour-deposition growth of three-dimensional graphene materials towards energy-related applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(9): 3018-3036.
- [51] Aurbach D, Suresh G S, Levi E, et al. Progress in rechargeable magnesium battery technology[J]. Advanced Materials, 2007, 19(23): 4260-4267.
- [52] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries[J]. Nature, 2000, 407(6805): 724-727.
- [53] Nardecchia S, Carriazo D, Ferrer M L, et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(2): 794-830.
- [54] Crowder S W, Prasai D, Rath R, et al. Three-dimensional graphene foams promote osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4171-4176.
- [55] Kim B J, Yang G, Park M J, et al. Three-dimensional graphene foam-based transparent conductive electrodes in GaN-based blue light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(16): 161902.

CVD Preparation and Application of 3D Graphene in Electrochemical Energy Storage

XIA Yong-kang¹, GU Ming-yuan¹, YANG Hong-guan¹, YU Xin-zhi¹, LU Bing-an^{1,2*}

(1. *School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China*; 2. *Fujian Strait Graphene Industry Technology Research Institute, Quanzhou 362201, Fujian, China*)

Abstract: Three-dimensional (3D) graphene combinations with the excellent intrinsic properties of graphene and the 3D micro/nano porous structures provide a graphene foam with high specific surface area, excellent mechanical strength and fast electron and mass transports. The 3D graphene foam and its composite nanomaterials are widely used in the fields of nano-electronics, energy storage, chemical and biological sensing. The 3D graphene foam prepared by chemical vapor deposition (CVD) method is of high purity and crystallinity. In this review, a brief overview in the CVD preparations of 3D graphene and properties of CVD prepared 3D graphene based nanomaterials in electrochemical energy storage systems (aluminum battery, lithium-ion battery, lithium-sulfur battery, sodium-ion battery, metal-air battery and supercapacitor) is given. Recent progresses and possible future applications in CVD prepared 3D graphene based nanomaterials are also reviewed and highlighted.

Key words: three-dimensional graphene; aluminum battery; lithium-ion battery; lithium-sulfur battery; sodium-ion battery; metal-air battery; supercapacitor