



石墨烯缺陷及其对电子结构和 储锂性能的影响

姚利花^{1,2}, 赵建国², 潘启亮², 蒋 尚², 李春成², 李经纬²

(1. 山西大同大学 机电工程学院, 大同 037003;

2. 山西大同大学 炭材料研究所, 大同 037009)

摘 要: 锂离子电池因其优异的电化学性能和力学性能受到人们的广泛关注。虽然这些电池已经被广泛使用 and 商业化, 但研究人员仍在对其电极材料和技术进行广泛的研究, 以提高其安全性、寿命、比容量、能量密度以及降低成本等。石墨烯由于其开放的层结构、特殊的电子结构和优异的导电性而广泛应用于锂离子电池的负极材料。本文从石墨烯的微观结构出发, 介绍石墨烯中的缺陷对石墨烯电子结构和储锂性能的影响以及相关研究的最新进展, 阐明石墨烯微结构和电子结构与作为锂离子电池负极材料的电化学性能之间的关系。此外, 还对石墨烯负极材料当前存在的问题及未来的研究方向进行总结, 为锂离子电池的发展和应用提供指导。

关键词: 石墨烯; 缺陷; 电子结构; 锂离子; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2022)-07-2027-15

中图分类号: O738; O474

文献标志码: A

引文格式: 姚利花, 赵建国, 潘启亮, 等. 石墨烯缺陷及其对电子结构和储锂性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 2027–2041. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42195

YAO Li-hua, ZHAO Jian-guo, PAN Qi-liang, et al. Defects in graphene and their effects on electronic structure and lithium storage performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 2027–2041. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42195

锂离子电池由于其能量密度大、循环寿命长、质量轻和环境友好的特点成为便携式电子设备、各种机器人、智能家居以及能源动力汽车的电源^[1-3]。锂离子电池的能量密度和性能很大程度上取决于电极材料的物理和化学性质。由于对正极材料有严格要求, 如高的电位和稳定的结构, 且正极材料中必须含有锂, 因此, 正极材料改进的可能性相当有限^[4-5]。然而, 由于许多材料具有可逆的储锂能力可作为负极材料, 因此在探索新型负极材料方面仍

有很大的空间。

石墨烯是C原子在平面内以蜂窝状排列形成的二维六边形晶格结构, 以一种独立的形式存在, 并表现出许多不同寻常和有趣的物理、化学和力学特性^[6-7]。石墨烯中每个C原子有三个价电子形成 sp^2 杂化, 余下的p轨道电子在平面上构成的大 π 键可以在石墨烯上自由移动, 导致了较高的电子迁移率和较大的电导率^[6]。石墨烯具有大的比表面积^[8]、开放的层结构、大的电导率^[9]以及好的柔韧性, 使

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071192); 山西省基础研究计划资助项目(20210302123342); 山西大同大学科学研究基金资助项目(2021K7)

收稿日期: 2021-08-13; **修订日期:** 2021-09-24

通信作者: 姚利花, 讲师; 电话: 15835219380; E-mail: yaolihua2007@126.com;

赵建国, 教授, 博士; 电话: 13133329150; E-mail: jgzhaooshi@163.com

其广泛应用于各个领域(见图 1)^[10-18],特别是作为能量储存和转换器件的材料^[19-22],如锂离子电池负极材料^[23-28]。然而,相关研究表明,锂离子不能存储在无缺陷的单层石墨烯中,这一事实表明,无缺陷的单层石墨烯不能用作锂离子电池的负极材料^[29-30]。在石墨烯的制备过程中不可避免地产生各种缺陷,它们可以通过电子缺失^[31-34]、诱导效应^[31]、断键行为^[31,35]、协同效应^[31,36-39]以及混合 C 原子杂化^[40-41]等机制来改变石墨烯的电子结构以提高其储锂性能。

虽然关于石墨烯锂离子储存材料的研究已有许多综述,但缺少从微观结构和电子结构对储锂性能进行理解的相关综述,而这是设计和制备高性能锂离子储存材料的基础。本文从石墨烯晶体结构和电子结构出发,介绍石墨烯微结构缺陷对储锂电化学性能的影响,这将有助于研究者更好地了解锂离子储存材料的发展,为探索新一代锂离子储存材料提供指导,最终推动高性能锂离子储存器件的发展。

1 石墨烯的缺陷类型和电子结构

本征石墨烯是由碳环组成的具有周期性六边形

蜂窝状晶格的二维碳纳米材料,具有大的表面积,如图 2(a₁)所示,每一个 C 原子与它最近邻的 C 原子间的夹角为 120°,C—C 键长是 0.142 nm^[42],石墨烯的 XRD 图谱(见图 2(a₂))显示只有一个明显的峰,对应(002)晶面^[43]。每个 C 原子的四个价电子占据三个 2sp² 轨道和一个 2p 轨道,2sp² 轨道的电子与相邻的 C 原子键合形成 σ 键,有利于增强石墨烯结构的稳定性;剩余的 2p 轨道的电子在平面上形成离域的大 π 键, π 电子在石墨烯上可以进行自由移动,有利于提高石墨烯的电子迁移率和电导率。图 2(a₃)和(a₄)所示分别为石墨烯的布里渊区和态密度。线性能带结构位于 K 和 K' 点^[42],费米能级处的态密度不为零^[33],说明石墨烯是一种零带隙的半导体。双层石墨烯的导电性较单层石墨烯有所降低,这是由于双层石墨烯有三个导电通道,且中间导电通道中的电子受电子散射和声子散射控制^[42]。对于多层石墨烯,导电性随石墨烯厚度的增加而降低。

在石墨烯的制备过程中不可避免地产生各种缺陷,而且,为改善石墨烯的电子结构,赋予其优异的电学性质和化学性质,从而扩展石墨烯的应用,研究者会对石墨烯的晶体结构进行调整,如引入某些缺陷或掺杂异质原子^[44]。石墨烯中常见的缺陷类

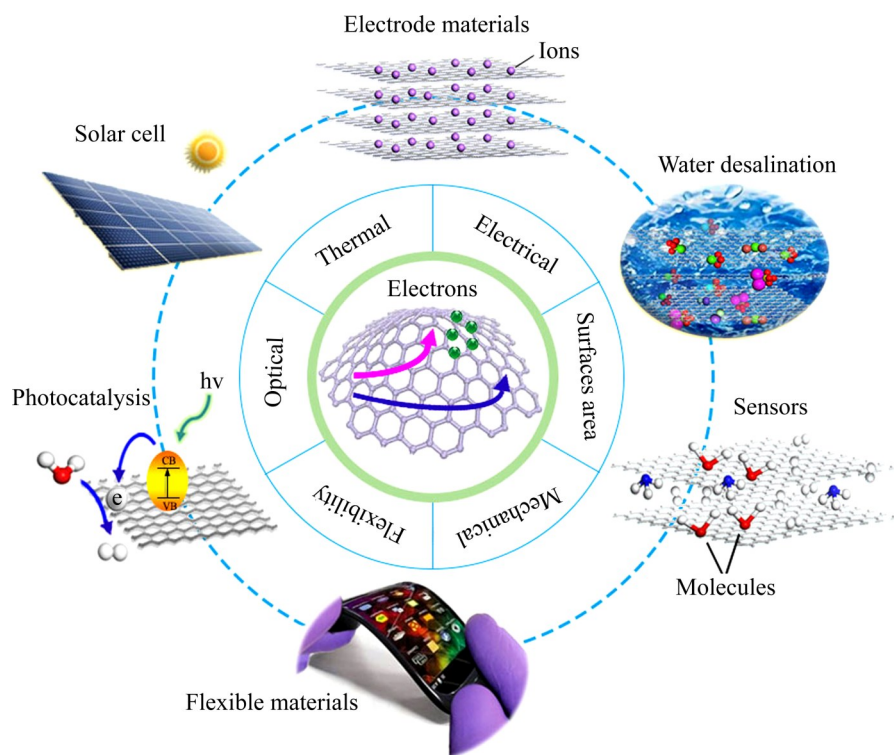


图 1 石墨烯的应用

Fig. 1 Applications of graphene

型主要有 Stone-Wales(SW)、单空位、双空位、异质原子掺杂等^[45-46],以及由这些缺陷混合形成的吡啶掺杂、吡咯掺杂等,同时还会存在一维线形缺陷如晶界等^[47]。

1.1 Stone-Wales(SW)缺陷

将本征石墨烯中的C—C键以中点为圆心进行平面内90°旋转形成 Stone-Wales(SW)缺陷,相邻的四个六边形变成两个五边形和两个七边形,所以此类缺陷也常称为55-77缺陷,如图2(b₁)所示。SW缺陷具有非常高的形成能和迁移能,因此,石墨烯表面上的SW缺陷位置很固定^[48]。从图2(b₄)的电子结构上看,SW缺陷石墨烯费米能级仍然与Dirac点重合,但由于C—C键在平面内旋转90°,狄拉克点 π^* 带的简并被消除,且SW缺陷处C原子的 p_z 态使得石墨烯在费米能级以上约0.6 eV处出现了一个几乎平坦的能带^[49]。

1.2 空位缺陷

本征石墨烯失去一个C原子而出现一个空位,成为单空位(MV)缺陷,如图2(b₂)所示。由于C原子的缺失,空位周围的三个C原子出现了未饱和悬挂键,此时石墨烯会发生Jahn-Teller形变,其中,两个C原子相互靠近形成五边形,留下一个悬挂键,从而出现一个五元环和一个九元环。这种缺陷具有较高的形成能和较低的迁移能垒,因此在较低温度下就可以发生表面迁移^[50]。由于单空位的引入,石墨烯的费米能级相对于Dirac点有所降低,费米能级附近 π 和 π^* 的简并度也被破坏,空位周围悬垂的 sp^2 轨道与特殊C的 p_z 轨道耦合,在费米能级附近形成两个局域自旋极化带,导致自旋向上和自旋向下电子的非等价性^[51],如图2(b₃)所示。

本征石墨烯失去两个相邻的C原子出现一个较大的空位,此时空位周围四个C原子出现了未饱和悬挂键。当石墨烯发生Jahn-Teller形变时,四个C原子两两相互靠近形成两个五边形,从而出现两个五元环和一个八元环,如图2(b₃)所示,这种空位即双空位(DV)缺陷,也称为585-DV缺陷。双空位缺陷的形成能与单空位相当,双空位周围C原子的 p_z 态使得石墨烯能带结构中费米能级以上出现了一个几乎平坦的能带^[49],如图2(b₆)所示。DV缺陷并非一种结构,八元环中的一个C—C键旋转90°,会形

成555-777-DV缺陷,该缺陷具有比585-DV缺陷低的形成能^[52-53]。555-777-DV中的另一个C—C键旋转90°,会形成555-6-777-DV缺陷,其形成能介于585-DV和555-777-DV之间。DV的迁移能远高于MV,因此,常温下DV几乎不会发生表面迁移,在石墨烯表面上的位置基本固定不变^[54]。

当本征石墨烯中有更多C原子缺失后,会形成更为复杂的点缺陷。研究表明^[55],本征石墨烯缺失偶数个C原子后,会形成饱和结构,其形成能略低,但是缺失奇数个C原子后,会出现悬挂键,其形成能会略高,且化学反应活性也相对较高。

1.3 掺杂

在本征石墨烯中用一种异质原子去取代C原子得到掺杂石墨烯,如图2(c₁)所示。B、N、O和S原子通常被掺入石墨烯中来改变石墨烯的电子性质,如图2(c₂)~(c₅)所示^[56]。由于B原子比C原子少一个电子,掺杂B原子之后石墨烯属于缺电子体系,即B掺杂属于典型的p型掺杂,导致费米能级向价带移动,与Dirac点不再重合。研究者通过多种实验表征手段证明N原子在石墨烯晶格内部主要是以石墨化N、吡啶N和吡咯N的形式存在^[57-60]。N原子掺入本征石墨烯得到石墨化N,掺入空位石墨烯得到吡啶N和吡咯N。当N原子掺入本征石墨烯时,如图2(d₁)所示,由于N原子比C原子多一个电子,掺杂N原子之后石墨烯属于富电子体系,即N掺杂属于典型的n型掺杂,导致费米能级向导带移动,与Dirac点不再重合。因此,B掺杂和N掺杂都有利于提高石墨烯的导电性。B原子和N原子与三个相邻的C原子发生 sp^2 杂化,形成三个 σ 键,石墨烯结构几乎不会发生扭曲变形,平面蜂窝石墨烯结构得到了很好的保存。然而,O掺杂和S掺杂的石墨烯的DOS在费米能级附近有尖锐的峰,表明电子的局域性。O原子和S原子的两个未成对电子被相邻的三个C原子共用,形成三个弱的 σ 键。这样,O掺杂和S掺杂破坏了石墨烯 π 键的离域性。此外,P原子也常用来掺杂改进石墨烯的电子结构^[61]。

当N原子掺入空位石墨烯中时,N原子主要位于空位缺陷周围,形成吡啶石墨烯、吡咯石墨烯,如图2(d₂)~(d₃)所示。空位缺陷可以降低N掺杂的形成能,也就是N原子在空位石墨烯上掺杂更容易,因此,在N掺杂之前先引入空位缺陷可以提高掺杂

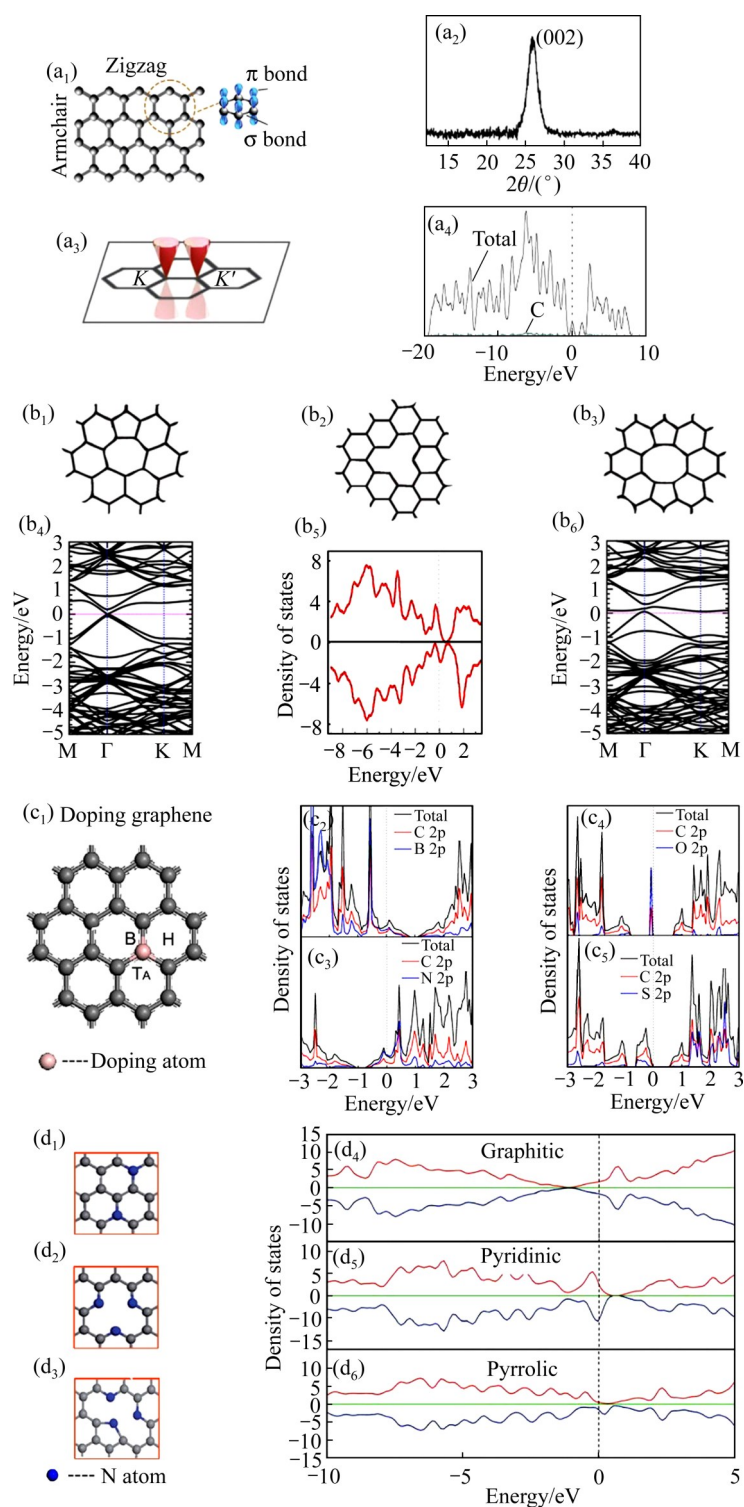


图2 石墨烯的晶体结构和电子结构示意图:本征石墨烯的晶体结构^[42]、XRD谱^[43]、狄拉克锥^[42]、DOS^[33], Stone-Wales和双空位石墨烯的晶体结构和能带结构图^[49]及单空位石墨烯的晶体结构^[49]和DOS^[51],掺杂石墨烯的晶体结构及B掺杂、N掺杂、O掺杂和S掺杂石墨烯的DOS^[56],N掺杂石墨烯、吡啶和吡咯石墨烯的晶体结构及DOS^[64]

Fig. 2 Schematic diagram of crystal and electronic structure of graphene: (a₁) Crystal structure^[42]; (a₂) XRD pattern^[43]; (a₃) Dirac cones^[42] of pristine graphene; (a₄) DOS^[33] of pristine graphene; (b₁), (b₃) Crystal structures of Stone-Wales and di-vacancy graphene^[49]; (b₄), (b₆) Band structures of Stone-Wales and di-vacancy graphene^[49]; (b₂) crystal structure^[49] of mono-vacancy graphene; (b₅) DOS^[51] of mono-vacancy graphene; (c₁) Schematic diagram of doped graphene; (c₂–c₅) DOS of B-doped, N-doped, O-doped, and S-doped graphenes^[56]; (d₁–d₃) Schematic diagram of graphitic, pyridinic and pyrrolic graphene^[64]; (d₄–d₆) DOS of graphitic, pyridinic and pyrrolic graphene^[64]

效果。同时, N掺杂后, 空位的形成能也会降低, 说明N掺杂也有利于空位的产生。研究表明, N原子趋向于进入空位缺陷上具有较大收缩性键的C原子位置和五元环的顶点位置, 主要原因是N原子进入空位缺陷上具有较大收缩性键的C原子位置后形成的C—N键键长比C—C键短, 进入五元环的顶点位置后形成的吡咯结构具有更好的稳定性。空位和N原子之间存在吸引力, 在石墨烯的各种缺陷中, MV与N原子的相互作用最强^[62-63]。空位石墨烯中掺杂异质原子后的电子性质也发生了大的变化。CAO等^[64]研究了N掺杂的本征石墨烯和空位石墨烯的电子结构, 如图2(d₄)~(d₆)所示。结果表明, N掺杂的空位石墨烯中存在强烈的自旋极化, 因而具有磁性, 而N掺杂的本征石墨烯没有磁性。

1.4 其他缺陷

石墨烯除了点缺陷之外, 还存在一维的线缺陷, 包括晶界和边界。晶界是不同取向的石墨烯微晶的交界, 通常由扭曲的六元环以及五元环、七元环和八元环组成^[65]; 边界是石墨烯的边缘, 边界通常存在悬挂键, 有手扶椅型(*armchair*)和锯齿型(*zigzag*)两种取向, 如图2(a₁)所示。当这两种取向的边界有C原子丢失时, 边界的六元环会形成五元环或七元环^[66]。晶界为改善石墨烯的物理和化学性质提供了许多新颖的可能性, 如调整电子、热、磁、力学和传输属性^[67-68]。与石墨烯中的单空位和SW缺陷等其他结构缺陷一样, 晶界也能诱发接近费米能级的缺陷态^[69-70]。ZHOU等^[71]经过研究证明, 石墨烯的(5,0)/(3,3)晶界的能带结构存在一个约0.05 eV的带隙; (2,1)/(2,1)晶界的带隙为零, 和本征石墨烯一样; (2,0)/(2,0)晶界具有金属特征。(5,0)/(3,3)和(2,0)/(2,0)晶界的共同特点是在费米能级之上有一个几乎平坦的能带, 对应着晶界的电子态。

2 石墨烯作为锂离子电池负极材料的电化学性能

石墨烯的晶体结构缺陷不仅对其电子结构产生影响, 还决定了石墨烯作为锂离子电池负极材料的电化学性能, 包括比容量、倍率性能、循环性能和库仑效率。其中, 容量主要与石墨烯和锂之间的相

互作用有关, 倍率性能与锂在石墨烯上的扩散有关。相关研究表明, 无缺陷的单层石墨烯不能用作锂离子电池的负极材料^[29-30], 石墨烯中的缺陷对锂离子电池性能有重要的影响。

2.1 Stone-Wales(SW)缺陷

锂与SW缺陷石墨烯相互作用时, 锂的稳定储存位为七元环中心的上方, 储存的锂很容易从六元环中心的上方位置扩散到七元环中心的上方, 扩散能垒为0.37 eV^[49]。大量电荷从锂传输到石墨烯, 迁移的电子主要集中在锂和石墨烯之间的区域^[35], 费米能级向能量更高的方向移动进入导带, 同时SW缺陷的近乎平坦的能带也被部分占据^[49], 说明锂与石墨烯之间存在强烈的相互作用。而且, SW缺陷石墨烯的锂离子储存比容量随着SW缺陷在石墨烯上的浓度的增加而增加, SW缺陷在石墨烯上的浓度最高可以达到100%, 此时石墨烯全部由五元环和七元环组成, 锂离子储存比容量高达1100 mA·h/g^[35]。因此, SW缺陷的存在有利于石墨烯储锂性能的提高。

2.2 空位缺陷石墨烯

在石墨烯中植入空位缺陷使得石墨烯成为缺电子体系, 有利于锂的吸附, 大大增加了石墨烯的储锂容量, 并为锂离子提供新的扩散通道, 降低锂离子的扩散能垒, 提高石墨烯作为锂离子电池负极材料的电化学性能。锂在空位缺陷石墨烯中的容量不一定随着空位尺寸的增大而增加, 很大程度上是由缺陷位置的局部几何形状决定的^[72]。当石墨烯上DV缺陷的浓度达到25%时, 石墨烯的储锂比容量达到最大, 为1675 mA·h/g^[35]。从电子结构上看, 空位缺陷使石墨烯储锂容量增大的主要原因是空位缺陷使费米能级以上的电子态密度增加, 而且空位缺陷局部价电子电荷分布不均匀, 这可以通过增加空位处键旋转的数量而达到。

KUO等^[51]计算了锂离子在本征石墨烯、单空位石墨烯和双空位石墨烯的扩散能垒, 如图3(a)~(b)所示。结果表明, 锂离子在三种石墨烯上的扩散能垒分别是9.8、6.22和1.55 eV。因此, 石墨烯基纳米结构中的空位缺陷特别是DV缺陷在一定程度上增强了锂离子的扩散能力。KUNG等^[73]在G/Si复合材料中引入高密度的平面C空位, 并将其作为

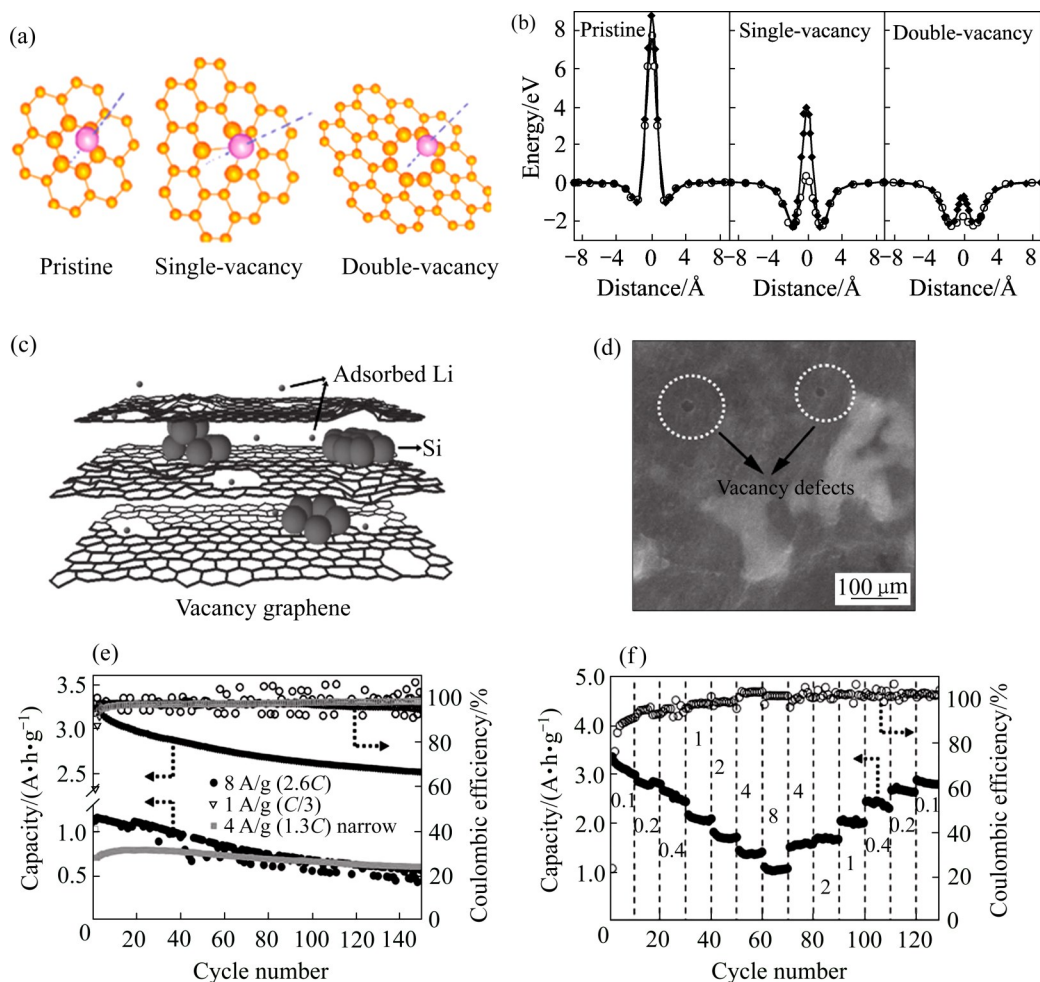


图3 本征石墨烯、单空位石墨烯和双空位石墨烯储存锂的晶体结构示意图以及Li在垂直于石墨烯片方向的扩散能垒^[51],嵌有平面内C空位缺陷的石墨烯/Si复合材料的晶体结构、SEM像、循环性能和倍率性能^[73]

Fig. 3 Crystal structures(a) and diffusion energy barrier(b) of Li in direction perpendicular to graphene sheet of pristine graphene, mono-vacancy graphene and double-vacancy graphene for lithium storage^[51], crystal structure(c), SEM image(d), cycling performance(e) and rate capability(f) of graphene/Si composite with in-plane carbon vacancy defects^[73]

锂离子电池负极材料,如图3(c)~(f)所示。在1 A/g的电流密度下,该负极材料的可逆比容量达到3200 mA·h/g,在150个循环内的容量损耗率是14%;在8 A/g的电流密度下,其可逆比容量达到1100 mA·h/g,在150个循环内的容量损耗率是34%。该材料还具有可靠的稳定性和良好的延展性,生产成本低。这些优异的性能归因于石墨烯负极材料中的C空位为锂离子提供了新的扩散通道,以及石墨烯的其他特性,如能够缓冲嵌入硅后的结构变形、优异的电导率等。这项工作为提高锂离子电池负极材料的性能提供了一个新的策略。

在空位缺陷及SW缺陷的启发下,研究人员不断改变石墨烯中碳环的C原子数,并将C原子数不

同的碳环进行组合,如将四元碳环、五元碳环、六元碳环、七元碳环、八元碳环等进行组合,并考虑到C原子不仅可以进行sp²杂化,还可以进行sp和sp³杂化,他们考虑了sp、sp²、sp³和混合杂化C原子之间的组合^[74],设计了多种新型石墨烯结构^[75-82]。通过研究这些新型石墨烯材料独特的电子、磁性和光学特性,发现它们可作为锂离子电池优异的负极材料。这些新型石墨烯材料将不同C原子数的碳环进行组合提高了锂的吸附能,新型石墨烯结构中大的孔隙率有利于锂离子在循环过程中的扩散和缓冲体积膨胀。较高的锂吸附能和快速锂离子扩散不仅提高了锂离子电池的功率密度,而且使

锂离子电池具有更高的电荷储存容量。

YU 等^[83]报道了一种新型石墨烯(graphenylene)表现出优异的锂离子储存性能, 由于其独特的十二面结构使锂离子在其层间快速扩散(见图 4(a)), 且

其具有较高的锂离子储存容量。这种新型石墨烯具有大的层间距以及与锂离子之间大的电荷转移量, 使得其锂离子储存比容量高达 $930 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 锂离子在其表面和层间的扩散能垒低于 0.99 eV , 表明

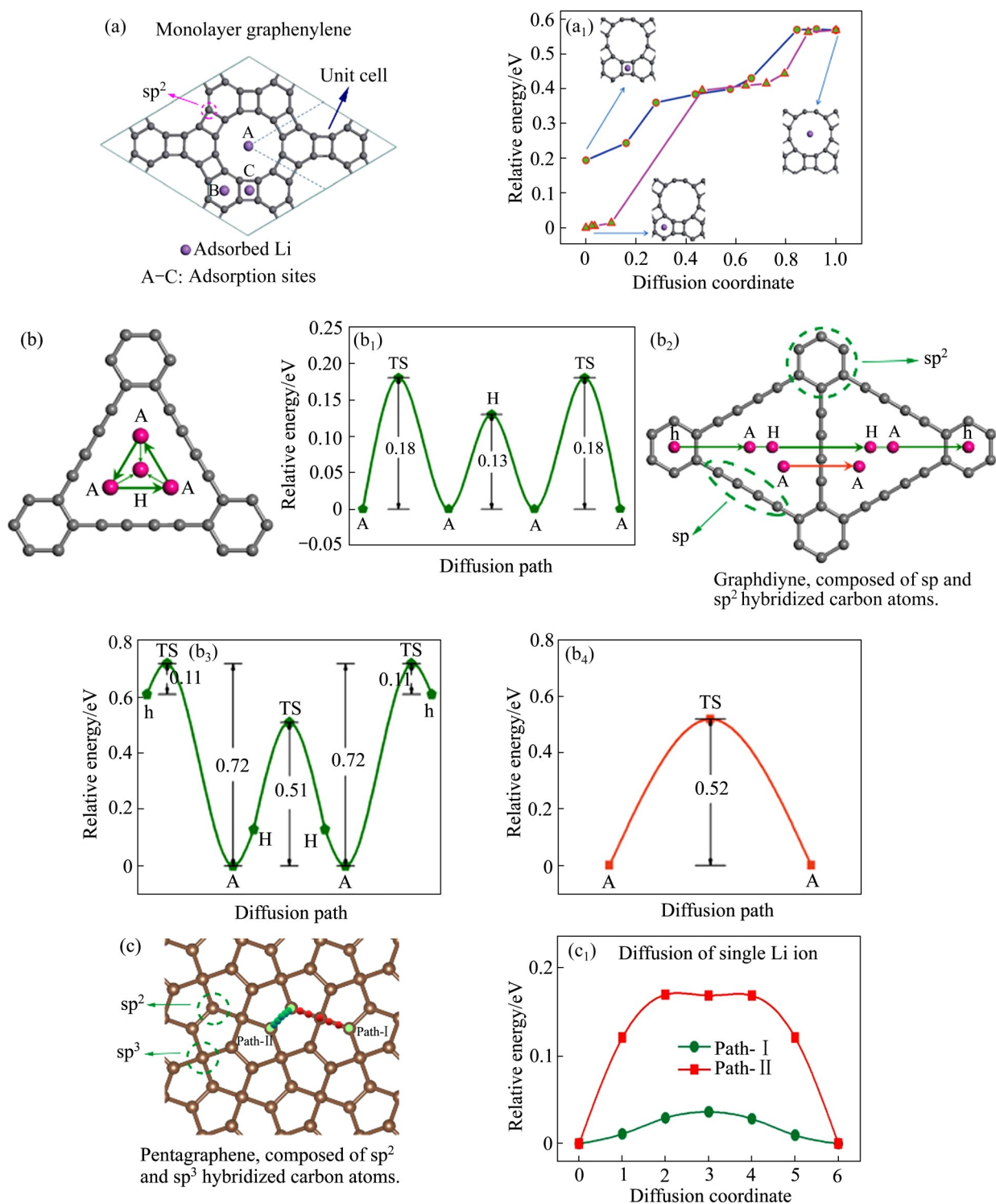


图 4 新型石墨烯的晶体结构及锂离子扩散能垒: 新型石墨烯(Graphenylene)^[83]、石墨炔(Graphdiyne)^[40]、五边形石墨烯(Pentagraphene)^[41]

Fig. 4 Crystal structure and lithium ion diffusion energy barrier of novel graphene: (a) Graphenylens^[83], (b) Graphdiyne^[40], (c) Pentagraphene^[41]

这种新型石墨烯是一种良好的锂离子储存材料。LUO等^[40]利用DFT研究发现 sp^2 和 sp 杂化的单层石墨炔(Graphdiyne)具有与 LiC_3 相同的储锂比容量(见图4(b))。计算得到锂在六边形孔h位的吸附能为 -1.56 eV , 吸附高度为 $1.79\text{ \AA}$ 。锂在石墨炔中的平均吸附能约为 -2.19 eV 。锂从三角形孔A位通过H位(三角形孔中心位置)扩散到另一个三角形孔A位需要克服 0.13 eV 的能垒。锂从三角形孔A位扩散到六边形孔h位(六边形孔中心位置)和从六边形孔h位扩散到三角形孔A位时, 分别需要克服 0.72 eV 和 0.11 eV 的能垒。

YU等^[41]利用DFT方法预测了 sp^2 和 sp^3 杂化的2D五边形石墨烯(Pentagraphene)作为锂离子电池负极材料的性能。结果表明与石墨烯相比, 其储存性能得到了明显改善(见图4(c))。五边形石墨烯中锂的稳定吸附位是C原子的上方, 吸附能为 -0.3 eV 。分子动力学模拟结果表明, 由于五边形石墨烯表面具有独特的各向同性沟槽路径, 锂能够以低于 0.25 eV 的能垒在其表面快速扩散。当五边形石墨烯中锂含量达到最大值时, 理论比容量达到 $1489\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 平均开路电压(OCV)为 0.55 eV 。CHEN等^[78]指出, 金属石墨烯(Popgraphene)由于其具有快速充电速率, 是一种很有前途的锂离子储存材料。当锂离子在金属石墨烯两侧储存时, 锂离子的储存比容量接近 $1487.65\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 平均开路电压(OCV)为 0.45 V , 扩散势垒低至 0.37 eV 。

很明显, 新型石墨烯材料作为锂离子电池负极材料提供了比现有商业石墨更好的电化学性能。这些工作为未来锂离子电池负极材料的设计和制备指明了一个新的方向, 使储能器件具有更广阔的应用前景。未来应着重于结构合成与制备方面的综合研究, 通过各种碳环的组合和C原子的杂化设计出新的石墨烯材料, 然后通过使用化学/物理模板辅助方法, 在纳米碳结构上形成孔洞或缺陷位点, 从而制备出比表面积更大, 锂离子扩散速度更快, 吸附/反应位点更多的新材料, 以突破成本、能量密度、功率密度、寿命和安全性的极限。

2.3 掺杂石墨烯

在石墨烯中掺入异质原子可以为锂离子的储存提供更多的电化学活性位点, 增加锂离子的储存容

量^[52], 其机制主要如下^[31]。

1) 电子缺失。价电子小于碳的异质原子掺杂石墨烯属于典型的p型掺杂, 这导致费米能级向价带移动, 留下空电子态可以接受更多的电子。例如, 锂在B掺杂的石墨烯上的储存行为可以用电子缺失机制来解释。B掺杂属于典型的p型掺杂, 可以在石墨烯中引入电子空穴, 当B掺杂的石墨烯与富电子的锂相互作用时, 在缺电子区域周围可以捕获更多的锂^[32]。

2) 诱导效应。电负性高的原子掺杂石墨烯会产生强烈的诱导效应, 使得与掺杂原子相邻或相近的C原子吸引电子的能力增强。例如, 锂在O掺杂的石墨烯上的储存行为可以用诱导效应来解释^[32]。O原子的强烈诱导效应增加了含O六元环中C原子吸引电荷的能力, 特别是与O原子键合的C原子。因此, O掺杂的石墨烯储锂容量得到提高。

3) 断键行为。在石墨烯中引入与碳电负性相近的异质原子, 导致化学键断裂, 降低了断键处的电荷, 使石墨烯能够接受更多电子。例如, 掺杂S和P的石墨烯可以通过断键行为提高储锂容量^[31]。断键行为会产生类似空位的结构, 使石墨烯捕获更多的电荷, 从而储存更多的锂, 提高锂在石墨烯上的储存容量。

4) 协同效应。当两种掺杂原子同时存在时, 掺杂效应增强并共同促进锂在石墨烯上的吸附。例如, N、S共掺杂石墨烯具有比单掺N或S的石墨烯更高的导电性, 更有利于锂离子和电子的传输, 证明了二者的协同效应。

REN等^[84]报道了掺杂石墨烯具有优异的锂离子储存性能, 如图5(a)~(f)所示。B掺杂的石墨烯和N掺杂的石墨烯是极具发展前景的高能量密度和高功率密度的锂离子电池负极材料。B掺杂的石墨烯的初始可逆比容量可达 $1549\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 甚至当电流密度增加到 25 A/g 时(只需 30 s 就可以完成充电), B掺杂的石墨烯和N掺杂的石墨烯的比容量分别可以达到 $235\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $199\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 如图5(c)和(e)所示。功率密度为 34.9 kW/kg 时相应的能量密度是 $320\text{ W}\cdot\text{h/kg}$, 功率密度为 29.1 kW/kg 时相应的能量密度是 $226\text{ W}\cdot\text{h/kg}$ (见图5(b))。而且, B掺杂的石墨烯和N掺杂的石墨烯经过30个循环后, 其放电比容量仍然分别保持 $1327\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $896\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (见图5(d)和(f))。CHEN等^[85]以石墨氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

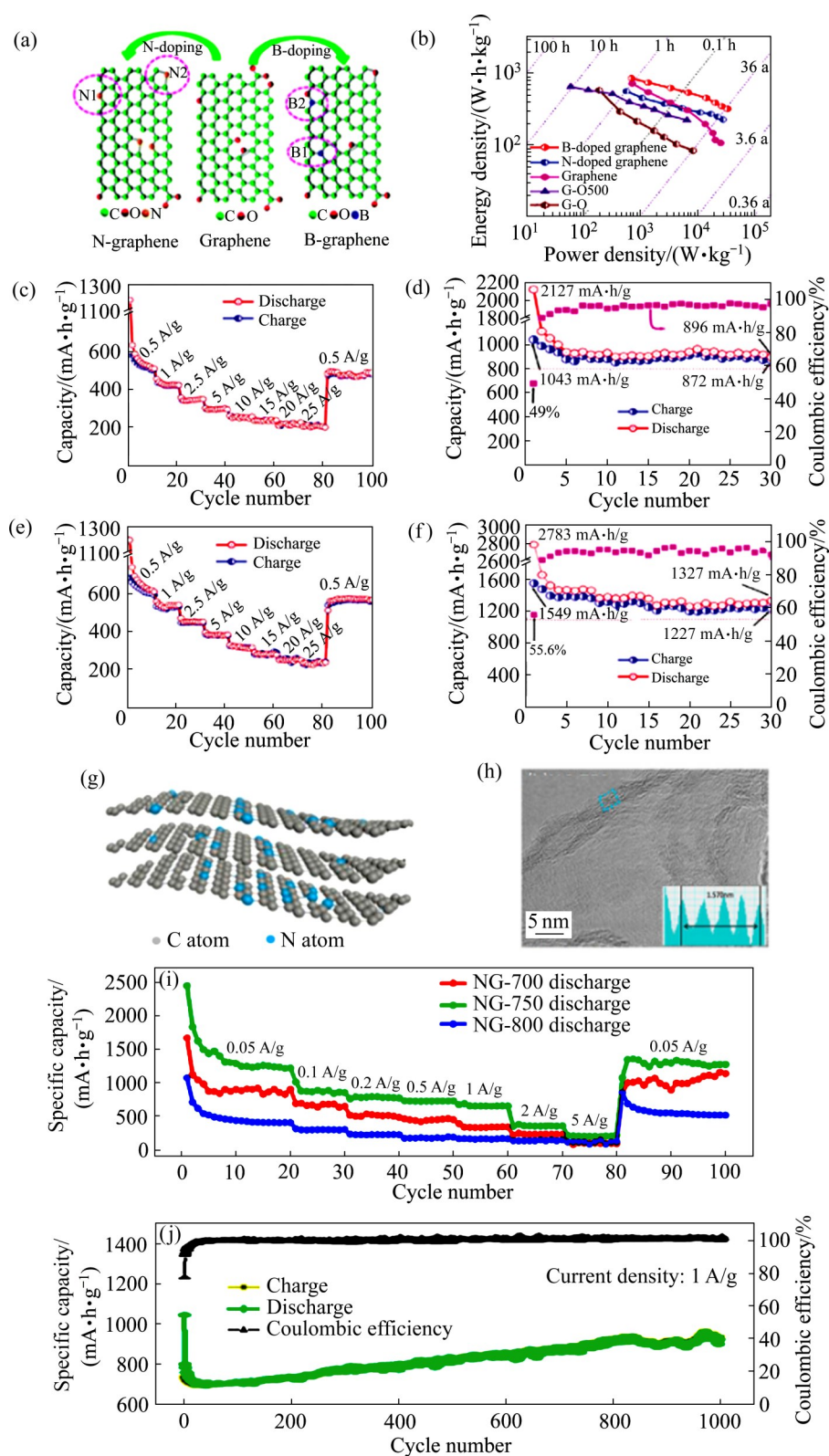


图5 N掺杂石墨烯、本征石墨烯和B掺杂石墨烯的晶体结构、石墨烯基电池的Ragone图、倍率性能和循环性能^[84], 氮掺杂石墨烯的晶体结构示意图、HRTEM图像、倍率性能和循环性能^[85]

Fig. 5 Structures(a) and Ragone plots(b) of N-doped, pristine and B-doped graphenes^[84]; rate capability(c) and cycling performance(d) of N-doped graphene electrode^[84]; rate capability(e) and cycling performance(f) of B-doped graphene electrode^[84]; schematically illustration(g), HRTEM images(h), rate capability(i) and cycling performance(j) of N-doped graphene^[85]

为前驱体,在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的辅助下合成了具有可调界面间距的N掺杂石墨烯,如图5(g)~(h)所示。该N掺杂的石墨烯的层间距在0.34~0.45 nm之间,增大的层间距有利于离子的储存和快速扩散,这归因于高的N掺杂量(9.98%~33.7%,摩尔分数),特别是吡咯N的掺杂。N掺杂的石墨烯的比容量在电流密度为25 A/g时,达到1236 mA·h/g(见图5(i)),且获得了稳定的循环性能(见图5(j))。这些优异的电化学性能是由于独特的石墨烯纳米结构、异质原子掺杂、大的层间距离、无序的表面形态和掺杂石墨烯良好的导电性有利于锂离子的储存和快速扩散以及电子在石墨烯表面的转移。这些研究表明掺杂石墨烯在高性能锂离子电池负极材料领域的巨大潜力。

2.4 其他缺陷的石墨烯

综上所述,石墨烯的晶界通常由扭曲的六元环以及五元环、七元环和八元环组成。从电子结构看,有晶界缺陷的石墨烯属于缺电子体系^[86],当锂与有晶界缺陷的石墨烯相互作用时,电荷由锂向石墨烯传输,而且传输到五元碳环和七元碳环的电荷比传输到六元碳环的更多。锂在晶界处的吸附能最小,能够达到-2.635 eV,而远离晶界时,吸附能逐渐增大,最后增大到-1.584 eV。而且,锂离子更容易吸附在五元碳环附近。研究还发现,晶界缺陷的存在还可以使石墨烯吸附更多的锂。因此,晶界缺陷可以提高石墨烯对锂的吸附性能,特别是含有五元碳环的晶界。

3 结论与展望

石墨烯具有优良的导电性、大的比表面积、好的柔韧性和开放的层结构,是一种具有竞争优势和应用前景的锂离子电池负极材料。通过引入各种缺陷对石墨烯的微结构进行调整,使得石墨烯作为锂离子电池负极材料的电化学性能取得了很大进展。具体包括如下方面。

1) 有SW缺陷的石墨烯与锂相互作用时,大量的电荷从锂传输到石墨烯,费米能级向能量更高的方向移动进入导带,同时SW缺陷的近乎平坦的能

带也被部分占据,说明锂与有SW缺陷的石墨烯之间存在强烈的相互作用,提高了石墨烯的储锂性能。而且,储锂容量随着SW缺陷在石墨烯上的浓度的增加而增加。

2) 在石墨烯中植入空位缺陷增加了费米能级以上的电子态密度并使空位缺陷局部价电子电荷分布不均匀,有利于锂离子的吸附,大大增加石墨烯的储锂容量;同时,为锂离子提供新的扩散通道,降低锂离子的扩散能垒,提高石墨烯作为锂离子电池负极材料的电化学性能。然而,锂在有空位缺陷的石墨烯中的容量不一定随着空位尺寸的增大而增加,很大程度上是由缺陷位置的局部几何形状决定的。

新型石墨烯材料将不同C原子数的碳环进行组合,提高了锂的吸附能,其大的孔隙率有利于锂离子在循环过程中的扩散和缓冲体积膨胀。较小的锂吸附能和快速锂离子扩散不仅提高了锂离子电池的功率密度,而且使锂离子电池具有更高的电荷储存容量。

3) 掺杂石墨烯通过电子缺失、诱导效应、断键行为和协同效应机制增强与锂之间的相互作用,为锂离子的储存提供更多的电化学活性位点,增加锂离子的储存容量。

4) 有晶界缺陷的石墨烯属于缺电子体系,当锂与有晶界缺陷的石墨烯相互作用时,更多的电荷由锂向石墨烯传输,从而提高石墨烯对锂的吸附性能,改善石墨烯的储锂性能。含有五元碳环的晶界更有利于改善石墨烯的储锂性能。

然而,石墨烯储锂材料的研究还存在很多挑战。

1) 石墨烯中缺陷的存在改善了电化学性能,但同时也可能会引入某些不可逆的副反应,影响锂离子电池的寿命。因此,在对石墨烯结构进行调整时,需要综合考虑可能发生的各种反应。首先使用理论计算方法对石墨烯的结构进行设计,综合评估各种电化学反应的可能性,进而根据不同使用场合对其晶体结构和电子结构进行有目的的调整,这样将在很大程度上促进石墨烯基锂离子电池的研究。

2) 虽然一些新型石墨烯材料的微结构已被设计并从理论上得到研究,但其制备仍然处于实验室阶

段甚至是空白,需要充分掌握材料的合成机理和制备方法,利用先进的技术制备具有优异锂离子储存性能的新型石墨烯负极材料。

3) 石墨烯在室温储锂性能方面得到广泛的关注,并已取得重大突破,但在低温性能方面的研究还很薄弱,未来应该利用理论计算与实验相结合的方法设计、制备出低温性能优异的石墨烯结构。如果能在石墨烯低温条件下的储锂性能上有所突破,必将实现锂离子电池在对电池性能和安全性要求高的航空、航天、军事等领域的广阔应用。

REFERENCES

- [1] ULLAH A, MAJID A, RANI N. A review on first principles based studies for improvement of cathode material of lithium ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(1): 219–237.
- [2] 徐宇虹, 尹鸽平, 左朋建. 锂离子电池正极材料的第一性原理[J]. *化学进展*, 2008, 20(11): 1827–1833.
XU Yu-hong, YIN Ge-ping, ZUO Peng-jian. First principle calculations of cathode in Li-ion batteries[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(11): 1827–1833.
- [3] 李敏, 王艳丽, 吴晓燕, 等. 锂离子电池富锂材料中离子掺杂、表面包覆、表面氧空位修饰的作用机理及其联合机制[J]. *化学进展*, 2017, 29(12): 1526–1536.
LI Min, WANG Yan-li, WU Xiao-yan, et al. The mechanism of ion-doping, surface coating, surface oxygen vacancy modification and their joint mechanism in lithium-rich material for Li-ion battery[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(12): 1526–1536.
- [4] WAKIHARA M. Recent developments in lithium ion batteries[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2001, 33(4): 109–134.
- [5] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4271–4301.
- [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] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197–200.
- [8] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217–224.
- [9] WU Z S, REN W C, GAO L B, et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(2): 411–417.
- [10] WANG X, SHU J C, HE X M, et al. Green approach to conductive PEDOT: PSS decorating magnetic-graphene to recover conductivity for highly efficient absorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14017–14025.
- [11] CAO M S, SHU J C, WANG X X, et al. Electronic structure and electromagnetic properties for 2D electromagnetic functional materials in gigahertz frequency[J]. *Annalen Der Physik*, 2019, 531(4): 1800390.
- [12] CAO M S, HAN C, WANG X X, et al. Graphene nanohybrids: excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(17): 4586–4602.
- [13] GUO C X, YANG H B, SHENG Z M, et al. Layered graphene/quantum dots for photovoltaic devices[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(17): 3014–3017.
- [14] QIU B C, XING M Y, ZHANG J L. Recent advances in three-dimensional graphene based materials for catalysis applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2165–2216.
- [15] LU Y H, MA Y F, ZHANG T F, et al. Monolithic 3D cross-linked polymeric graphene materials and the likes: preparation and their redox catalytic applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(37): 11538–11550.
- [16] LIU W J, LIU N S, YUE Y, et al. Piezoresistive pressure sensor based on synergistical innerconnect polyvinyl alcohol nanowires/wrinkled graphene film[J]. *Small*, 2018, 14(15): e1704149.
- [17] ZHOU X Y, ZHAO F, GUO Y H, et al. A hydrogel-based antifouling solar evaporator for highly efficient water desalination[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 1985–1992.
- [18] YOUSEFI N, LU X L, ELIMELECH M, et al. Environmental performance of graphene-based 3D macrostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(2): 107–119.
- [19] WU F, QIAN J, CHEN R J, et al. Light-weight functional layer on a separator as a polysulfide immobilizer to enhance cycling stability for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry A, 2016, 4(43): 17033–17041.
- [20] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G H. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. Science, 2015, 347(6217): 1246501.
- [21] 曾涛, 安长胜, 易旭, 等. 石墨烯引导LiFePO₄纳米片的一步溶剂热反应制备及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(2): 319–325.
- ZENG Tao, AN Chang-sheng, YI Xu, et al. Preparation and enhanced electrochemical performance of LiFePO₄ nanoflakes directed by graphene through one-pot solvothermal reaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 319–325.
- [22] 曹亮, 王安安, 艾立华, 等. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 807–820.
- CAO Liang, WANG An-an, AI Li-hua, et al. Application of graphene in performance optimization of lithium ion battery materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 807–820.
- [23] YAO L H, CAO W Q, SHU J C, et al. Tailoring adsorption for tunable lithium ion storage and devices[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127428.
- [24] GUO R T, LI L, WANG B W, et al. Functionalized carbon dots for advanced batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 37: 8–39.
- [25] JI X X, MU Y B, LIANG J B, et al. High yield production of 3D graphene powders by thermal chemical vapor deposition and application as highly efficient conductive additive of lithium ion battery electrodes[J]. Carbon, 2021, 176: 21–30.
- [26] ZHANG C, DONG L, ZHENG N, et al. Aligned graphene array anodes with dendrite-free behavior for high-performance Li-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 37: 296–305.
- [27] KOPUKLU B B, TASDEMIR A, ALKAN GURSEL S A, et al. High stability graphene oxide aerogel supported ultrafine Fe₃O₄ particles with superior performance as a Li-ion battery anode[J]. Carbon, 2021, 174: 158–172.
- [28] HU H, HU Y B, CHENG H Y, et al. Organic polysulfanes grafted on porous graphene as an electrode for high-performance lithium organosulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 491: 229617.
- [29] LEE E, PERSSON K A. Li absorption and intercalation in single layer graphene and few layer graphene by first principles[J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4624–4628.
- [30] LIU Y Y, MERINOV B V, GODDARD W A. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(14): 3735–3739.
- [31] GUO L C, LI J J, WANG H Y, et al. Dopant-modulating mechanism of lithium adsorption and diffusion at the graphene/Li₂S interface[J]. Physical Review Applied, 2018, 9(2): 024010.
- [32] WANG X L, ZENG Z, AHN H, et al. First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(18): 183103.
- [33] YAO L H, CAO M S, YANG H J, et al. Adsorption of Na on intrinsic, B-doped, N-doped and vacancy graphenes: A first-principles study[J]. Computational Materials Science, 2014, 85(4): 179–185.
- [34] YAO L H, CAO W Q, CAO M S. Doping effect on the adsorption of Na atom onto graphenes[J]. Current Applied Physics, 2016, 16(5): 574–580.
- [35] DATTA D, LI J W, KORATKER N, et al. Enhanced lithiation in defective graphene[J]. Carbon, 2014, 80: 305–310.
- [36] ULLAH S, DENIS P A, SATO F. First-principles study of dual-doped graphene: towards promising anode materials for Li/Na-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(13): 10842–10851.
- [37] ULLAH S, DENIS P A, SATO F. Beryllium doped graphene as an efficient anode material for lithium-ion batteries with significantly huge capacity: A DFT study[J]. Applied Materials Today, 2017, 9: 333–340.
- [38] PAN Q L, ZHAO J G, QU W S, et al. Facile synthesis of the 3D framework Si@N-doped C/reduced graphene oxide composite by polymer network method for highly stable lithium storage[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 133: 92–99.
- [39] PAN Q L, ZHAO J G, XING B Y, et al. A hierarchical porous architecture of silicon@TiO₂@carbon composite novel anode materials for high performance Li-ion batteries[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(38): 15342–15350.
- [40] ZHANG H Y, XIA Y Y, BU H X, et al. Graphdiyne: A promising anode material for lithium ion batteries with high capacity and rate capability[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(4): 044309.
- [41] XIAO B, LI Y C, YU X F, et al. Penta-graphene: A promising anode material as the Li/Na-ion battery with both

- extremely high theoretical capacity and fast charge/discharge rate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(51): 35342–35352.
- [42] ZHANG M, WANG X X, CAO W Q, et al. Electromagnetic functions of patterned 2D materials for micro-nano devices covering GHz, THz, and optical frequency[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(19): 1900689.
- [43] SONIA F J, JANGID M K, ANANTHOJU B, et al. Understanding the Li-storage in few layers graphene with respect to bulk graphite: experimental, analytical and computational study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8662–8679.
- [44] DENIS P A, IRIBARNE F. Comparative study of defect reactivity in graphene[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(37): 19048–19055.
- [45] BANHART F, KOTAKOSKI J, KRASHENINNIKOV A V. Structural defects in graphene[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(1): 26–41.
- [46] MEYER J C, KISIELOWSKI C, ERNI R, et al. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 3582–3586.
- [47] 苏方远, 谢莉婧, 孙国华, 等. 石墨烯在电化学储能过程中理论研究进展[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(4): 363–377.
- SU Fang-yuan, XIE Li-jing, SUN Guo-hua, et al. Theoretical research progress on the use of graphene in different electrochemical processes[J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(4): 363–377.
- [48] MA J, ALFE D, MICHAELIDES A, et al. Stone-Wales defects in graphene and other planar sp^2 -bonded materials[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(3): 033407.
- [49] ZHOU L J, HOU Z F, WU L M. First-principles study of lithium adsorption and diffusion on graphene with point defects[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(41): 21780–21787.
- [50] KRASHENINNIKOV A V, LEHTINEN P O, FOSTER A S, et al. Bending the rules: contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 418(1–3): 132–136.
- [51] FAN X F, ZHENG W T, KUO J L. Adsorption and diffusion of Li on pristine and defective graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5): 2432–2438.
- [52] LEE G D, WANG C Z, YOON E, et al. Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(20): 205501.
- [53] WU L, HOU T J, LI Y Y, et al. First-principles study on migration and coalescence of point defects in monolayer graphene[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(33): 17066–17072.
- [54] EL-BARBARY A A, TELLING R H, EWELS C P, et al. Structure and energetics of the vacancy in graphite[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(14): 144107.
- [55] OUBAL M, PICAUD S, RAYEZ M T, et al. Structure and reactivity of carbon multivacancies in graphene[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 990: 159–166.
- [56] WANG T S, ZHAO N Q, SHI C S, et al. Interface and doping effects on Li ion storage behavior of graphene/ Li_2O [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(36): 19559–19567.
- [57] GUO B D, LIU Q, CHEN E, et al. Controllable N-doping of graphene[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4975–4980.
- [58] LIN Y C, LIN C Y, CHIU P W. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(13): 133110.
- [59] IMAMURA G, SAIKI K. UV-irradiation induced defect formation on graphene on metals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 587: 56–60.
- [60] AKADA K, TERASAWA T O, IMAMURA G, et al. Control of work function of graphene by plasma assisted nitrogen doping[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(13): 131602.
- [61] DEL CUETO M, OCON P, POYATO J M L. Comparative study of oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-, phosphorus-, and boron-doped graphene surfaces for fuel cell applications[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 2004–2009.
- [62] HOU Z F, WANG X L, IKEDA T, et al. Interplay between nitrogen dopants and native point defects in graphene[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(16): 165439.
- [63] HOU Z F, SHU D J, CHAI G L, et al. Interplay between oxidized monovacancy and nitrogen doping in graphene[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(34): 19795–19805.
- [64] MA C C, SHAO X H, CAO D P. Nitrogen-doped graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries: A first-principles study[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 8911–8915.
- [65] YAZYEV O V, LOUIE S G. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(19): 195420.
- [66] CHUVILIN A, MEYER J C, ALGARA-SILLER G, et al. From graphene constrictions to single carbon chains[J]. *New*

- Journal of Physics, 2009, 11(8): 083019.
- [67] HAN J, RYU S, SOHN D, et al. Mechanical strength characteristics of asymmetric tilt grain boundaries in graphene[J]. Carbon, 2014, 68: 250–257.
- [68] LI A P, CLARK K W, ZHANG X G, et al. Electron transport at the nanometer-scale spatially revealed by four-probe scanning tunneling microscopy[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(20): 2509–2524.
- [69] LAHIRI J, LIN Y, BOZKURT P, et al. An extended defect in graphene as a metallic wire[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(5): 326–329.
- [70] ČERVENKA J, FLIPSE C F J. Structural and electronic properties of grain boundaries in graphite: Planes of periodically distributed point defects[J]. Physical Review B, 2009, 79(19): 195429.
- [71] ZHOU L J, HOU Z F, WU L M, et al. First-principles studies of lithium adsorption and diffusion on graphene with grain boundaries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(48): 28055–28062.
- [72] TSAI Y J, KUO C L. Effect of structural disorders on the Li storage capacity of graphene nanomaterials: A first-principles study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(20): 22917–22929.
- [73] ZHAO X, HAYNER C M, KUNG M C, et al. In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1079–1084.
- [74] ENYASHIN A N, IVANOVSKII A L. Graphene allotropes[J]. Physica Status Solidi B, 2011, 248(8): 1879–1883.
- [75] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56–58.
- [76] CRANFORD S W, BROMMER D B, BUEHLER M J. Extended graphynes: Simple scaling laws for stiffness, strength and fracture[J]. Nanoscale, 2012, 4(24): 7797–7809.
- [77] LIU J, LI X Y, WANG Q, et al. A new 3D Dirac nodal-line semi-metallic graphene monolith for lithium ion battery anode materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(28): 13816–13824.
- [78] WANG S W, YANG B C, CHEN H Y, et al. Popgraphene: A new 2D planar carbon allotrope composed of 5-8-5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(16): 6815–6821.
- [79] WANG S W, SI Y B, YANG B C, et al. Two-dimensional carbon-based auxetic materials for broad-spectrum metal-ion battery anodes[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(12): 3269–3275.
- [80] WANG S W, YANG B C, CHEN H Y, et al. Reconfiguring graphene for high-performance metal-ion battery anodes[J]. Energy Storage Materials 2019, 16: 619–624.
- [81] LIU J Y, WANG S, SUN Q. All-carbon-based porous topological semimetal for Li-ion battery anode material[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(4): 651–656.
- [82] WANG S W, WU D H, YANG B C, et al. Semimetallic carbon honeycombs: New three-dimensional graphene allotropes with Dirac cones[J]. Nanoscale, 2018, 10(6): 2748–2754.
- [83] YU Y X. Graphenylene: A promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(43): 13559–13566.
- [84] WU Z S, REN W C, XU L, et al. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries[J]. ACS Nano, 2011, 5(7): 5463–5471.
- [85] TANG Y H, WANG X, CHEN J J, et al. PVP-assisted synthesis of g-C₃N₄-derived N-doped graphene with tunable interplanar spacing as high-performance lithium/sodium ions battery anodes[J]. Carbon, 2021, 174: 98–109.
- [86] PANG Z Q, SHI X H, WEI Y J, et al. Grain boundary and curvature enhanced lithium adsorption on carbon[J]. Carbon, 2016, 107: 557–563.

Defects in graphene and their effects on electronic structure and lithium storage performance

YAO Li-hua^{1,2}, ZHAO Jian-guo², PAN Qi-liang², JIANG Shang², LI Chun-cheng², LI Jing-wei²

(1. School of Mechatronical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037003, China;

2. Institute of Carbon Materials Science, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

Abstract: Lithium-ion batteries have attracted much attention because of their excellent electrochemical and mechanical properties. Although these batteries have been widely used and commercialized, researchers are still conducting extensive research on their electrode materials and technologies to improve safety, lifetime, specific capacity, energy density and lower cost. Graphene has been widely used as anode material for lithium-ion batteries due to its open layer structure, special electronic structure and excellent electrical conductivity. Based on the microstructure of graphene, this paper introduced the effects of defects on the electronic structure and lithium storage performance of graphene as well as the latest progress of related research, clarified the relationship of microstructure, electronic structure and electrochemical performance of graphene as anode material of lithium-ion batteries. In addition, the current problems and future research directions of graphene anode materials were summarized, which could provide guidance for the development and application of lithium-ion batteries.

Key words: graphene; defects; electronic structure; lithium ions; electrochemical performance

Foundation item: Project(52071192) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (202103021223342) supported by the Basic Research Project of Shanxi Province, China; Project(2021K7) supported by the Scientific Research Foundation of Shanxi Datong University, China

Received date: 2021-08-13; **Accepted date:** 2021-09-24

Corresponding author: YAO Li-hua; Tel: +86-15835219380; E-mail: yaolihua2007@126.com

ZHAO Jian-guo; Tel: +86-13133329150; E-mail: jgzhaoshi@163.com

(编辑 龙怀中)