

装备通用质量特性及寿命评估

石墨烯在装备技术相关领域的应用研究(二)

王焕春, 王焯军

(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘要: 基于石墨烯的材料和器件正在传统和新兴领域广泛应用, 简要综述了石墨烯基材料在电化学储能、装备抗腐蚀和吸波领域的研究进展, 介绍了基于不同物理机制和观点的研究热点。指出高质量单层或少层、分散良好的石墨烯材料的制备尚未有工业化的方法, 且大量的应用是基于石墨烯为模板的衍生物是石墨烯大规模工业化应用仍然为数不多的原因。提出高效地对石墨烯的表面、化学键进行功能化, 同时保留石墨烯本体完美碳骨架的技术难题。最后提出研究石墨烯与其他功能材料的复合机理和微观机制, 解决复合界面问题, 开发绿色、高效、低成本的复合工艺, 将促进石墨烯的应用。

关键词: 石墨烯; 电化学储能; 抗腐蚀; 吸波

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.03.021

中图分类号: TQ127.1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)03-0125-07

Application of Graphene in Equipment Technology (II)

WANG Huan-chun, WANG Xuan-jun

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: Graphene-based materials and devices are widely used in traditional and emerging fields. The research progress of graphene-based materials in the fields of electrochemical energy storage, equipment corrosion resistance and wave absorption was briefly reviewed. Research hotspots based on different physical mechanisms and viewpoints were introduced. It was pointed out that there was no industrialized method for the preparation of high-quality graphene materials with single or few layers and good dispersion, and the large number of applications was based on derivatives of graphene as templates, which was the reason why the chance of large-scale industrial applications of graphene was still slim. The technical problem of efficiently functionalizing the surface and chemical bonds of graphene while preserving the perfect carbon skeleton of graphene body was proposed. Finally, it proposed to study the composite mechanism and microscopic mechanism of graphene and other functional materials, to solve the composite interface problem, and to develop a green, efficient and low-cost composite process, which will promote the application of graphene.

KEY WORDS: graphene; electrochemical energy storage; corrosion resistance; wave absorption

石墨烯的六元碳环结构, 使其在力学、电学、光学等方面具有与其他金属和非金属材料截然不同的

收稿日期: 2019-07-22; 修订日期: 2019-08-15

Received: 2019-07-22; **Revised:** 2019-08-15

作者简介: 王焕春(1981—), 男, 浙江杭州人, 博士, 讲师, 主要研究方向为低维非金属光电材料。

Biography: WANG Huan-chun (1981—), Male, from Hangzhou Zhejiang, Ph.D., Lecturer, Research focus: low dimensional photoelectric non-metal materials.

通讯作者: 王焯军(1965—), 男, 山东寿光人, 博导, 教授, 主要研究反向为装备安全与技术、特种能源理论与技术。

Corresponding author: WANG Xuan-jun (1965—), Male, from Shouguang Shandong, Ph. D. supervisor, Professor, Research focus: equipment safety and technology, the special energy theory and technology.

性质。一般认为,碳六元环结构不仅使电子在石墨烯面内的输运变得容易,表现出优异的电子电导率,而且由于C—C之间稳定的化学键,石墨烯晶体(单层或者少层石墨烯结构)表面呈现惰性,具有较好的化学稳定性,可以代替金属和金属氧化物材料在多种场合和器件进行应用。另一方面,范德华力构筑的层状结构使石墨烯的物理和化学性质更加丰富。通过层间距离的调控、表面官能团修饰和离子插层,可以改善石墨烯的溶解性和分散性,改变石墨烯层内的电子输运性质,从而调节石墨烯基复合材料的电化学和电磁学性能。

文中基于石墨烯良好的电化学和电磁属性,对石墨烯及其复合材料在能源、环境和特殊装备领域应用进行综述,并分析了基于不同理论解释的研究观点和改进方法。

1 在电化学储能应用

1.1 锂离子电池正极材料

石墨烯较高的电子电导和离子导电能力,在与传统锂离子电池正极材料复合体系中,可以有效提高正极材料的大电流放电和循环性能。在以 LiFePO_4 为正极的电池性能研究中^[1-2],石墨烯能形成有效的三维导电网络,提高电极的电子电导率。Ding等^[3]用共沉淀法制备了 LiFePO_4 -graphene,复合材料比容量由复合前的113 mAh/g提高到复合后的160 mAh/g。在大容量充电时,还有109 mAh/g的比容量,并保持了良好的循环稳定性。层状石墨烯的堆叠方式通过限制正极材料的晶体生长和分散性,影响电化学性能和电子输运性能。Yang等^[4]用溶胶凝胶法制备了 LiFePO_4 -graphene,发现未堆叠的石墨烯样品在0.1 C的比容量下可以达到166.2 mAh/g,为堆叠石墨烯样品比容量的2倍。

在锂离子电池中,既存在电子的输运,又存在锂离子的迁移,因此石墨烯本身结构的完整性对于电化学性能也存在不同的影响,有一些新的现象值得注意。经过活化的石墨烯与正极材料复合,可以获得超过理论容量的性能。这一方面是因为石墨烯本身具有超过2000 mAh/g的比容量;另一方面,理论计算表明,石墨烯表面的含氧官能团也具有储锂活性,也能提供一部分可逆容量^[5-6]。经过活化后的石墨烯晶体结构中,存在孔洞和—COOH、—OH等官能团。孔洞的存在有利于锂离子的传输与迁移^[7],而表面的含氧官能团,不仅易于与正极材料前躯体复合,还有利于晶体形核、抑制晶体的生长,得到小晶粒正极材料,从而提高锂离子的迁移率,获得更优的循环容量和大倍率充放电情况下的电化学稳定性^[8-9]。

1.2 锂离子电池负极材料

石墨烯具有目前最薄的二维结构、极大的比表面积、无序的卷曲结构、纳米孔洞结构、边缘位点、残留氢原子等,可以获得非常高的储锂容量。尽管石墨烯储锂的机理仍有不同的解释与观点,但在锂电池中的应用已经证实石墨烯是良好的电极材料。Pan^[10]和Lian^[11]分别通过低温裂解和氧化石墨在氮气气氛中处理的方法,获得了首次充电比容量在1000 mAh/g以上的储锂性能,而1050 °C下快速热剥离得到的石墨烯片,首次可逆容量高达1264 mAh/g。目前比较一致的观点是认为大层间距使得石墨烯片的两个表面均能储锂,是石墨烯高储锂容量的一个重要因素^[12-13]。通过加入碳纳米管或富勒烯增加石墨烯的层间距,是提高石墨烯储锂容量的有效途径。Yoo^[14]通过将石墨烯与碳纳米管和富勒烯复合,同样的条件下获得的可逆比容量比单纯石墨烯的比容量高1/3以上。

进一步研究认为,锂离子不但可以在石墨烯层的两侧存储,而且可以在石墨烯的边缘处和共价位存储。因此通过制造大量的官能团和微孔或缺陷也是提高锂离子存储容量的有效方法。比较不同方法得到的石墨烯的容量性能(低温裂解、高温裂解、电子束照射法和还原法),可以发现缺陷和官能团并不是单一影响容量性能的因素。有研究者认为,石墨烯的混乱度极大地影响石墨烯的储锂容量,如Pan通过拉曼光谱对 I_D/I_G 强度比的研究发现^[10],其强度比与可逆容量具有变化一致性。有的研究者认为,混乱度高低与石墨烯的可逆比容量不存在必然的关系^[15]。由于制备过程中多因素的影响,对不同结论的评价尚缺乏统一的标准。

另外石墨烯层数对于储锂性能的影响也存在一定的争议。理论上单层石墨烯两个表面都具有储存锂离子的能力,可以得到高比容量的材料。Pollak等^[16]实验表明,在单层石墨烯上锂离子之间会产生排斥力,只能形成 LiC_{20} 的结合,这样单层石墨烯的储锂容量就会非常低。因此对于这些因素如何影响石墨烯的储锂行为还有待进一步深入研究。可以肯定的是,在石墨烯基负极材料制备中,其储锂机理与孔结构、缺陷、比表面积、层间距、层数、表面官能团和混乱度等有关^[13]。在单层或少层石墨烯基础上,制备多孔、掺杂、复合、改性的石墨烯负极材料体系,可以获得进一步的电化学性能。多孔石墨烯由于其大孔结构,为电解液和电极材料的接触、锂离子传输提供了更多的通道,往往表现出更高的比容量和良好的倍率性能^[17-18]。

掺杂(氮掺杂、硫掺杂和磷掺杂)也有利于石墨烯基材料电化学性能的提高。由于杂原子的引入,破坏了石墨烯本身的拓扑结构,对其晶格造成了某种缺陷,对于石墨烯层间距、导电性、热稳定性等性能均

会产生影响^[19-21]。另外, 由于 N 原子电子结构与 C 电子结构的差异, N 掺杂会改变石墨烯的电子特性, 影响碳原子的自旋密度和电荷分布, 可以激活石墨烯的活化区域^[22]。

通过石墨烯复合, 可以有效抑制金属氧化物和非金属单质在充放电循环中随着锂离子嵌入和脱出出现的体积变化, 或者抑制充放电过程中材料的形貌恶化, 获得有效的循环性能和倍率性能提升。如王曦等^[23]制备了三明治结构的氮掺杂石墨烯和二氧化锡复合, 在 5000 mA/g 电流密度下容量高达 504 mAh/g, 是商业化石墨的理论比容量的 1.35 倍。冯新亮^[24]利用溶剂热法合成了石墨烯泡沫交联包覆 Fe₃O₄ 纳米球 (Fe₃O₄@GS/GF), 使 Fe₃O₄ 纳米球电化学性能得到增强。在 85 次循环后, 比容量上升到 1060 mAh/g, 150 次循环后, 比容量几乎没有衰减。在不同物理机制引导下, 调节石墨烯材料的结构, 开发设计高比容量、高倍率性能和优越循环性能的新型锂离子电池负极材料仍然是石墨烯材料在锂离子电池应用中的关键。

1.3 超级电容器

超级电容器是一种快速储能器件, 与传统储能元件比, 具有更大容量、更高放电功率和更长的使用寿命, 是除电容器、电池之外的一大类储能器件。其独特的大功率性能, 使超级电容器在瞬时大功率系统、不稳定供电系统中具有极大的应用前景。既可以作为激光武器、脉冲武器和动能武器的核心, 提供轻质、小型化的主动力源, 也可作为辅助部分, 提高其他储能器件的实际应用稳定性, 还可以作为传统电池的补充, 提高大功率充放电的解决方案。另外, 超级电容器快速响应和充放电的能力, 还能作为 UPS 使用。超级电容器与传统能源器件的组合式能源管理系统, 可以提供更加安全、高效的能源供给方式。从目前看, 超级电容器的储能密度仍然较低, 传统的电池类储能器件的能量密度是商用超级电容器的数倍。电极材料是超级电容器器件中最重要组成部分之一。目前基于双电层超级电容器机理的电极材料主要采用的是碳材料。通过控制石墨烯制备过程中的团聚和形貌, 能获得较高性能的超级电容器电极材料。如通过气相还原氧化石墨烯, 获得低团聚石墨烯材料, 在水系电解液中能达到的比电容值 205 F/g^[25]。通过水热反应, 可以获得低团聚、高比表面积 (1050 m²/g) 的石墨烯三维交联网络, 同时具有良好的导电性, 其比电容可达 260 F/g。

在石墨烯的储能性能研究中, 普遍认为比表面积、孔径分布和还原程度对于比电容值具有显著影响。不同的材料制备方法都得到了系统的比较和研究^[26-27]。石墨烯的理论比电容值和能量密度并不高。为了获得快速充放电时理想的比电容值, 同时保持良

好的导电性能, 往往将石墨烯与高比电容材料复合。聚苯胺作为导电高分子, 具有可观的理论电容值。聚苯胺与石墨烯的复合, 通过原位聚合方法可以获得 797 F/g 的比电容值^[28]。利用油/水两相界面聚合反应获得的聚苯胺/氧化石墨烯复合纳米材料具有 893 F/g 的比电容值, 远高于单独聚苯胺或石墨烯材料超级电容器的性能。通过石墨烯的磺化, 同样的制备方法可以获得 962 F/g 的电容值。通过调节氧化石墨烯和苯胺的物料比例, 这一类复合材料最高能获得 2033 F/g 的比电容^[29]。通过与适当材料的复合, 石墨烯基超级电容器的储能性能和循环稳定性都可以得到提高, 并进一步拓展石墨烯基储能材料的应用领域。

层状双金属氢氧化物 (LDH) 可以通过静电自组装、原位合成、电化学沉积等方法, 与石墨烯制成复合材料 (LDH/G), 能同时克服 LDH 导电性差、循环稳定性差和石墨烯易于团聚的问题, 兼具两者优异的物理、化学性能。通过直接混合自组装的方法可以得到 CoAl-LDH/GO 有序层状复合材料, 比电容可达 1031 F/g, 在 20 A/g 的电流密度下循环充放电 6000 次, 比电容基本能维持恒定^[30]。利用共沉淀法制备的 NiCoAl-LDH/CNT/rGO 三元多级复合材料, 在 1 A/g 电流密度下测得的比电容为 1188 F/g, 也远高于二元体系和单纯石墨烯材料的性能^[31]。

基于石墨烯优异的导电性能和稳定性, 石墨烯基复合材料在其他能源转化领域的应用也备受关注。石墨烯与二氧化锰复合制作的双电极纤维电容器, 除了具有较高的电容值和良好的稳定性之外, 其柔性特征使其在可穿戴设备方面表现出良好的应用前景^[32]。作为最典型的二维材料, 石墨烯在可穿戴能源器件中的应用和基础研究得到了系统深入的研究。北京石墨烯研究院魏迪教授和北京大学纳米化学研究中心刘忠范院士最近在 Chem.Soc.Rev 上发表综述文章, 总结了基于石墨烯及其衍生物的可穿戴超级电容器如何提高性能和所面临的挑战^[33]。

2 在吸波材料中的应用

石墨烯不仅具有 sp² 杂化形成的二维碳原子导电结构, 并且表面具有大量悬空键和含氧官能团等晶格缺陷。缺陷和官能团的存在, 不仅降低了石墨烯的电导率, 而且使费米能级局域化态, 提高石墨烯的阻抗匹配。在电场的作用下, 悬空键、含氧官能团等缺陷易产生缺陷极化弛豫和官能团电子偶极极化弛豫, 使电磁波发生衰减。从这一角度讲, “不完美”的石墨烯具有良好的吸波性能。因此含有石墨烯的复合材料在吸波领域具有良好的应用前景, 通常氧化石墨烯更受关注。

将改进 Hummers 法制备的氧化石墨烯, 在 150 °C 高真空热还原, 与腈基丁二烯橡胶 (NBR) 共混后压

成石墨烯/NBR 复合材料, 3 mm 厚的复合材料的最大吸收可达到-57 dB, -10 dB 以下的吸收频带宽度为 4.5 GHz (7.5~12 GHz)。通过吸波性能与石墨烯加入量的相关性研究, 认为石墨烯基高分子材料优异的吸波性能来自电磁波在石墨烯片层间的多次反射^[34]。也有研究者认为, 在聚合物中, 均匀分散的石墨烯片层形成导电网络, 使电磁波转变为热能消耗掉, 同时石墨烯与基体接触面的介电弛豫和界面散射也有利于电磁波的吸收^[35]。基于这一理论假设, Zhou^[36]通过聚苯胺纳米纤维的膨胀石墨插层、剥离、原位聚合, 3.5 mm 厚度的复合材料在最大吸收处(10.3 GHz)的最小反射损耗为-36.9 dB, 而且-10 dB 以下的吸收频带宽度为 5.3 GHz。朱春玲^[37]通过低温聚合合成了聚吡咯纳米线/石墨烯 (PPy/G) 纳米复合材料, 也分别在 11.28 GHz 和 9.36 GHz 获得了-38.9 dB 和-39.1 dB 的最小反射损耗。然而在层层组装的聚吡咯/氧化石墨烯多层膜中, 吸波性能却未能进一步提高^[38]。通过原位聚合法制备的三维石墨烯/聚苯胺纳米棒阵列复合材料, 由于特殊的三维结构、聚苯胺与石墨烯之间的电荷转移以及增强的介电弛豫过程, 其最大吸收达到-45 dB, 而且-10 dB 以下的吸收频带宽度达到 10.6 GHz, 能有效提高吸波性能^[39]。

作为吸波材料, 希望具有吸收强、质量轻、厚度薄的特性。通过表面活性剂非共价键改性, 姚斌^[40]制备了氧化石墨烯/聚酰亚胺吸波复合薄膜, 由于 GO 的片层间距增大, 质量分数为 1% 的 0.2 mm STAB-GO 复合薄膜在 18 GHz 具有最大反射损耗-18dB, 其有效吸收频段达到了 6.3GHz (11.7~18 GHz)。利用石墨烯和聚苯胺对电磁波的介电损耗、PANI 的规整排列对复合薄膜的介电损耗以及多反射损耗的共同作用, 共价键改性氧化石墨烯/聚苯胺复合薄膜 (CCGO-PANI) 具有更大的最大反射损耗和有限吸收带宽, 更低的有吸收频段较低, 综合吸波效果得到显著提高。

量子尺寸效应能使纳米粒子的电子能级发生分裂, 而分裂的能级间隔正处于微波对应的能量范围。同时高的表面原子比例和增多的悬挂键, 使传统吸波材料 (如铁氧体) 在进入纳米尺度后, 往往具有新颖的吸波效应。因此石墨烯与铁氧体纳米材料的复合能获得更优的阻抗匹配和吸波性能。一般认为, Fe_3O_4 纳米颗粒与石墨烯间的界面极化对于电磁波的损耗影响重大^[41], 因此调控磁性纳米颗粒粒径大小是改善吸波性能的关键之一。同时由于阻抗匹配效应、多级散射导致了电磁波衰减和稳定的复磁导率参数, 不同形貌磁性颗粒往往表现出不同的复合效果, 球形 Fe_3O_4 /石墨烯的吸波性能要远好于立方体 Fe_3O_4 /石墨烯^[42-43]。在石墨烯基传统吸波材料中, 石墨烯的含量、特殊的三维结构、纳米颗粒的均匀分散性、颗粒与石墨烯的界面等都对电磁波在复合介质中的传播与衰减产生明显的影响^[44-45]。

基于石墨烯独特的载流子运输属性和可调频率, 通过石墨烯形貌设计与调节, 也可以实现对不同频段电磁波的调控^[46]。基于石墨烯晶格电子与电磁波 (太赫兹) 的相互作用和石墨烯在太赫兹波段的电导特性, 可以制作石墨烯基太赫兹减反射膜、衰减片和栅压调控下石墨烯的磁光等离子体等^[47]。基于可调的载流子属性和良好的物理稳定性, 可以设计实现石墨烯场效应管。石墨烯新颖的物理性质为其在光、电、波等领域的应用提供了丰富的可能性。

3 抗腐蚀

相比于传统碳材料, 石墨烯稳定的六元环结构能提供更好的物理阻隔作用, 并且石墨烯密度低、优异的热稳定性和化学稳定性使其易与其他介质复合, 既可作为防腐薄膜直接覆盖在金属基底表面, 也可以作为聚合物基防腐防护材料的填料。石墨烯表面的疏水效应能降低水的浸润性, 也能有效防治腐蚀。部分研究者认为, 石墨烯直接与金属基底的接触, 虽然短期内可以起到防腐的作用, 但长时间看, 腐蚀介质会通过石墨烯的缺陷与金属基底接触, 同时微小区域内石墨烯 (氧化石墨烯) 表面的含氧基团会加速金属基底的氧化, 反而使腐蚀效应增强。这在以聚对苯亚胺为框架材料的防腐体系中也得到了验证。氧化石墨烯 rGO 对基体 (Cu) 表现出明显的加速腐蚀特性, 而经钝化的石墨烯不具有“腐蚀促进活性”^[48]。

更多的研究表明, 石墨烯导致的腐蚀, 与其晶体结构的完整性有密切的关系。用化学气相沉积的单层石墨烯作为 Ni(111) 表面自旋极化的防护层, 在腐蚀环境中仍然能保持磁性面内各向异性, 表明石墨烯有效抑制了表面腐蚀氧化^[49-50]。气相沉积的石墨烯也能在 200 °C 空气中有效防止 Cu 和 Cu/Ni 的氧化, 甚至还能抑制其在双氧水中的化学腐蚀, 而仅在石墨烯边界处观察到了轻微的金属腐蚀现象^[51]。这表明晶体结构相对完整的石墨烯腐蚀阻挡层, 缺失在腐蚀性气体、溶液和高温条件下有效抑制腐蚀。石墨烯阻挡层的失效, 主要出现在晶界边缘和缺陷等位置, 实验观察到这些部位甚至对于低氧浓度腐蚀的抑制作用都极为有限。这说明石墨烯的腐蚀失效源自晶格缺陷等部位, 而并非石墨烯晶格与金属基底的接触处。尽管用精细的制造技术 (如 ALD) 可以修补石墨烯晶格中的部分缺陷, 但由于制备工艺的限制, 最大的单晶石墨烯也仅能达到数英寸, 因此认为单纯石墨烯薄膜直接用于金属基底表面防腐在工程应用中并不可取^[52]。

防腐机理方面, 石墨烯的二维结构使腐蚀介质的腐蚀扩散渗透路径更为“曲折”, 延长渗透时间, 而更薄的厚度, 使同样的涂层形成的防扩散渗透路径更为复杂。石墨烯表面官能团与树脂结合成有序结构, 也

有效减少了填料的堆积结构缺陷。另一方面,有学者认为石墨烯良好的导电性有助于提高富锌涂料的电化学保护性能。也有学者认为石墨烯是电导体,会影响防腐体系的阴极反应,这可能是不同的聚合物体系和不同石墨烯加入量造成的。

利用石墨烯防腐,需要将石墨烯与防腐涂料或高分子聚合物复合。将适量石墨烯与树脂、偶联剂、分散剂等混合,综合防腐性能测试表明其优于传统富锌类涂料^[53]。类似的重防腐涂料已经实际应用于风电设备、沿海区域输电铁塔的防腐示范工程中^[54-57]。目前石墨烯防腐涂料的研究主要集中在对传统涂料的改性上,降低富锌底漆中锌含量、提高粘结力、增加分散性、优化各组分等方面。石墨烯防腐是石墨烯应用的研究重点,也是相对比较成熟的领域。欧盟、美国和英国都将石墨烯防腐涂料作为石墨烯产业技术路线图的重要组成部分。我国《中国制造 2025》石墨烯材料技术路线图也提出将石墨烯基防腐涂料实现规模化应用。

4 其他应用

石墨烯简单的晶体结构和丰富的物理机制,使其展现出强大的应用潜力。基于其电化学性质,石墨烯在药物运输^[58]、环境修复和污染物吸附^[59]、电子封装^[60]、抗菌^[61]、太阳能光伏与能量转化^[62]、光催化和光电催化^[63]、温度/湿度/光学传感器以及晶体管、场效应管等多个领域都受到了广泛的关注和成功应用。可以说,石墨烯已经成为前沿功能材料应用领域一种不可或缺的材料。

5 结语

尽管石墨烯优异且丰富的物理和化学性质引起了不同学科研究者的兴趣,新的物理机制和应用可能陆续被发现,然而大规模工业化应用仍然为数不多。一方面是高质量单层或少层、分散良好的石墨烯材料的制备尚未有工业化的方法;另一方面,大量的应用是基于石墨烯为模板的衍生物。如何高效地对石墨烯的表面、化学键进行功能化,同时保留石墨烯本体完美的碳骨架,仍然是一个难题。同时,单纯的石墨烯并不是最理想的功能材料,利用石墨烯特有的物理化学性质,改善其他功能材料的物理和化学性能,也是应用的重点。因此,研究石墨烯与其他功能材料的复合机理和微观机制,解决复合界面问题,开发绿色、高效、低成本的复合工艺,将有利地促进石墨烯的应用。

参考文献:

[1] ZHOU X, FENG W, ZHU Y, et al. Graphene Modified

- LiFePO₄ Cathode Materials for High Power Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(10): 3353-3358
- [2] SHI Y, CHOU S L, WANG J Z, et al. Graphene Wrapped LiFePO₄/C Composites as Cathode Materials for Li-ion Batteries with Enhanced rate Capability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32): 16465-16470.
- [3] DING Y, JIANG Y, XU F, et al. Preparation of Nanostructure LiFePO₄/Graphene Composites by Co-precipitation Method[J]. *Electrochemistry Communication*, 2010, 12(1): 10-13
- [4] YANG J, WANG J, TANG Y, et al. LiFePO₄-graphene as a Superior Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries: Impact of Stacked Graphene and Unfold Graphene[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(5): 1521-1528.
- [5] BYON H R, GALLANT B M, LEE S W, et al. Role of Oxygen Functional Groups in Carbon Nanotube/Graphene Freestanding Electrodes for High Performance Lithium Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 1037-1045.
- [6] WANG D W, SUN C. H, ZHOU G M, et al. The Examination of Graphene Oxide for Rechargeable Lithium Storage as a Novel Cathode Material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(1): 3607-3612.
- [7] NING G, XU C, MU L, et al. High Capacity Gas Storage in Corrugated Porous Graphene with a Specific Surface Area-lossless Tightly Stacking Manner[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(54): 6815-6817.
- [8] MUN J, HYUNG W, CHOI W. Nano LiFePO₄ in Reduced Graphene Oxide Framework For efficient High-rate Lithium Storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 386-392.
- [9] GUPTA H, KATARIA S, BALO L, et al. Electrochemical Study of Ionic Liquid Based Polymer Electrolyte with Graphene Oxide Coated LiFePO₄ Cathode for Li Battery[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 320: 186-192.
- [10] PAN D, WANG S, ZHAO B, et al. Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(14): 3136-3142
- [11] LIAN P, ZHU X, LIANG S, et al. Large Reversible Capacity of High Quality Graphene Sheets as an Anode Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3909-3914.
- [12] GUO P, SONG H, CHEN X. Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets as Anode Material for Lithium-ion Batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1320-1324.
- [13] 闻雷, 刘成名, 宋仁升, 等. 石墨烯材料的储锂行为及其潜在应用[J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 333-344.
WEN Lei, LIU Cheng-ming, SONG Ren-sheng, et al. Lithium Storage Characteristics and Possible Applications of Graphene Materials[J]. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72(3): 333-344.
- [14] YOO E, KIM J, HOSONO E, et al. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries[J]. *Nano Letters*,

- 2008(8): 2277-2282
- [15] CABALLERO Á, MORALES J. Can the Performance of Graphene Nanosheets for Lithium Storage in Li-ion Batteries be Predicted[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(6): 2083-2092
- [16] POLLAK E, GENG B, JEON K J, et al. The Interaction of Li⁺ with Single-layer and few-layer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9): 3386-3388
- [17] TANG C, LI B, ZHANG Q, et al. CaO Templated Growth of Hierarchical Porous Graphene for High Power Lithium Sulfur Battery Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(4): 577-585.
- [18] ABABTAIN K, BABU G, SUSARLA S, et al. Porous Graphene Current Collectors Filled with Silicon as High-performance Lithium Battery Anode[J]. *Materials Research Express*, 2017, 5(1): 014004.
- [19] TANG X, WEN G, YAN S. Stable Silicon/3D Porous N-doped Graphene Composite for Lithium-ion Battery Anodes with Self-assembly[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 398-404.
- [20] GE L, DAN L, WANG X, et al. Enhanced Reversible Sodium Ion Intercalation by Synergistic Coupling of Few Layered MoS₂ and S Doped Graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(40): 2562-2573.
- [21] BINDUMADHAVAN K, CHANG P Y, DOONG R A. Silver Nanoparticles Embedded Boron-doped Reduced Graphene Oxide as Anode Material for High Performance Lithium Ion Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 243: 282-290.
- [22] ZHANG C, MAHMOOD N, YIN H, et al. Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and Its Multifunctional Applications for Oxygen Reduction Reaction and Lithium Ion Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4932-4937.
- [23] WANG X, CAO X, BOURGEOIS L, et al. N-Doped Graphene-SnO₂ Sandwich Paper for High-performance Lithium-ion Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2682-2690.
- [24] WEI W, YANG S, ZHOU H, et al. 3D Graphene Foams Cross-linked with Pre-encapsulated Fe₃O₄ Nanospheres for Enhanced Lithium Storage[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2909-2914.
- [25] WANG Y, SHI Z, HUANG Y, et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 13103-13107.
- [26] HU Y, GUAN C, FENG G, et al. Flexible Asymmetric Supercapacitor Based on Structure Optimized Mn₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid Paper with High Energy and Power Density[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 25(47): 7291-7299.
- [27] JANA M, KUMAR J S, KHANRA P, et al. Superior Performance of Asymmetric Supercapacitor Based on Reduced Graphene Oxide-manganese Carbonate as Positive and Sono-chemically Reduced Graphene Oxide as Negative Electrode Materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 222-233.
- [28] 罗志虹. 聚苯胺石墨烯复合物的可控制备及其电化学电容性质[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- LUO Zhi-hong. Controllable Fabrication of Polyaniline/Graphene Based Composites and Its Electrochemical Capacitive Performance[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [29] 金玉红. 石墨烯及石墨基二元和三元纳米复合材料制备及其在超级电容器中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- JIN Yu-hong. Preparation of Graphene and Graphene Based Binary and Ternary Nanocomposites and Their Application in Supercapacitors[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [30] WANG L, WANG D, DONG X, et al. Layered Assembly of Graphene Oxide and Co-Al Layered Double Hydroxide Nanosheets as Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 3556.
- [31] YU C, YANG J, ZHAO C, et al. Nanohybrids from Ni-CoAl-LDH Coupled with Carbon for Pseudocapacitors: Understanding the Role of Nano-structured Carbon[J]. *Nanoscale*, 2014(6): 3097.
- [32] 陈清. 基于石墨烯纳米材料的新型结构与电容器件研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- CHEN Qing. Novel Structure and Capacitor Devices Based on Graphene Nano-materials[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015
- [33] YI F, REN H, SHAN J, et al. Wearable Energy Sources Based on 2D Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(9): 3152-3188.
- [34] WANG C, HART X J, XU P, et al. The Electromagnetic Property of Chemically Reduced Graphene Oxide and Its Application as Microwave Absorbing Material[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: 072906.
- [35] SINGH V K, SHUKLA A, PATRA M K, et al. Microwave Absorbing Properties of a Thermally Reduced Graphene Oxide/Nitrile Butadiene Rubber Composite[J]. *Carbon*, 2012, 50: 2202-2208.
- [36] BAI X, ZHAI Y H, ZHANG Y. Green Approach to Prepare Graphene-based Composites with High Microwave Absorption Capacity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23): 11673-11677.
- [37] 王依然, 陈玉金, 朱春玲. 聚吡咯纳米线/石墨烯复合材料的电磁波吸收特性[J]. *中国科学: 物理学力学天文学*, 2017, 47(12): 127201.
- WANG Yi-ran, CHEN Yu-jin, ZHU Chun-ling. Electromagnetic Wave Absorption Property of Polypyrrole Nanowires/Graphene Composite[J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2017, 47(12): 127201.
- [38] 张松林. 基于层层组装聚吡咯氧化石墨烯多层膜的吸波织物[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- ZHANG Song-lin. Polypyrrole/Graphene Oxide Films Based Microwave Absorbing Fabric Through Layer-by-Layer Assembly[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [39] YU H L, WANG T S, WEN B, et al. Graphene/Polyaniline Nanorod Arrays: Synthesis and Excellent Electromagnetic Absorption Properties[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry, 2012, 22: 21679-21685.
- [40] 姚斌. 改性石墨烯聚酰亚胺复合薄膜的制备及吸波性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
YAO Bin. Preparation of Modified Graphene/Polyimide Composite Films and Their Electromagnetic Wave Absorbing Properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [41] XU H L, BI H, YANG R B. Enhanced Microwave Absorption Property of Bowl-like Fe_3O_4 Hollow Spheres/Reduced Graphene Oxide Composites[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111: 07A522.
- [42] SUN X, HE J P, LI G X, et al. Laminated Magnetic Graphene With Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013(1): 765-777.
- [43] PAN G H, ZHU J, MA S L, et al. Enhancing the Electromagnetic Performance of Co Through the Phase-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic Co Nanocrystals Grown on Graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 23(5): 12716-12724.
- [44] CHEN D Z, WANG G S, HE S, et al. Controllable Fabrication of Mono-Dispersed RGO-Hematite Nanocomposites and Their Enhanced Wave Absorption Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(1): 5996-6003.
- [45] REN Y L, ZHU C L, ZHANG S, et al. Three-dimensional $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Core/Shell Nanorod Array/Graphene Architecture: Synthesis and Electromagnetic Absorption Properties[J]. Nanoscale, 2013(5): 12296-12303.
- [46] 王健. 石墨烯对电磁波调控机理及应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
WANG Jian. Mechanism and Application Research of Manipulating Electromagnetic Waves Using Graphene[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [47] 周译玄. 太赫兹波段石墨烯可调电导特性与应用研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.
ZHOU Yi-xuan. Terahertz Conductivity and Application Research of Graphene Based Devices[D]. Xi'an: Northwest University, 2014.
- [48] 孙文. 二维材料/聚合物复合涂层的防腐性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
SUN Wen. Investigation on the Corrosion Protection Performance of Two-Dimensional Material/Polymer Composite Coating[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [49] DEDKOV Y S, FONIN M, LAUBSCHAT C. A Possible Source of Spin-Polarized Electrons: The Inert Graphene/Ni(111) System[J]. Applied Physics Letters, 2007, 92(5): 052506.
- [50] DEDKOV Y S, FONIN M, RUDIGER U, et al. Graphene-protected Iron Layer on Ni(111)[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(2): 022509.
- [51] CHEN S, BROWN L, LEVENDORE M, et al. Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1321-1327.
- [52] ZHAO H, CHANG H Y, CHEN S J. High-performance and Multifunctional Epoxy Composites Filled with Epoxide-Functionalized Graphene[J]. European Polymer Journal, 2016, 84(16): 300-312.
- [53] 蓝席建, 周福根, 冯伟东. 石墨烯导电海洋重防腐涂料的研制[J]. 上海涂料, 2014, 52(12): 17-20.
LAN Xi-jian, ZHOU Fu-gen, FENG Wei-dong. Development of Graphene Conductive Marine Heavy Anti-corrosion Coatings[J]. Shanghai Coatings, 2014, 52(12): 17-20.
- [54] 赵新新, 李凯, 李伟铭, 等. 石墨烯改性防腐涂料的防腐机理研究[J]. 中国涂料, 2017, 32(2): 18-23.
ZHAO Xin-xin, LI Kai, LI Wei-ming, et al. Study on the Corrosion Protection Mechanism of Graphene Modified Anticorrosive Coatings[J]. China Coatings, 2017, 32(2): 18-23.
- [55] 田振宇, 李志刚, 瞿研. 锌烯重防腐涂料的发展现状与应用前景[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(9): 30-34.
TIAN Zhen-yu, LI Zhi-gang, ZHAI Yan. Application of Zinc/Graphene Composite Heavy-Duty Anticorrosive Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2015, 36(9): 30-34.
- [56] 王海霞. 海上风电防腐: 石墨烯涂料来了[N]. 中国能源报, 2014-11-17(23).
WANG Hai-xia. Anticorrosion of Offshore Wind Power Facility: Application of Graphene Coating[N]. China Energy News, 2014-11-17(23).
- [57] 刘栓, 周开河, 方云辉, 等. 王立平石墨烯重防腐涂层在国网输电铁塔防护的应用研究[J]. 中国材料进展, 2017, 36(6): 442-447.
LIU Shuan, ZHOU Kai-he, FANG Yun-hui, et al. Research on the Graphene Based Heavy Coating in Protection of Transmission Power Tower[J]. Materials China, 2017, 36(6): 442-447.
- [58] ZHANG Qi, WU Zhuo-na, LI Ning, et al. Advanced Review of Graphene-based Nanomaterials in Drug Delivery Systems: Synthesis, Modification, Toxicity and Application[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 77: 1363-1375.
- [59] GAMZE E, ONUR G A, FRANCOIS P, et al. Adsorption of Organic Contaminants by Graphene Nanosheets: A Review[J]. Water Res, 2017, 126: 385-398.
- [60] MAZLAN M, OMAR M N B, SHAIFUL A I M, et al. A Review of Graphene Based Material: Present and Future Application on Electronic Packaging, Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2018, 10(2): 160862.
- [61] ZHU Jun-yong, WANG Jing, HOU Jing-wei, et al. Graphene-based Antimicrobial Polymeric Membrane: A Review[J]. J Mater Chem A, 2017(5): 6776-6793.
- [62] LIM E L, YAP C C, JUMALI M H H, et al. A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications[J]. Nano-Micro Lett, 2018, 10: 27.
- [63] XIANG Q, YU J, JARONIEC M. Graphene-based Semiconductor Photocatalysts[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 782-796.