

# 纳米颗粒的自组装及其在锂离子电池中的应用

Self-assembly of nanoparticles for  
lithium-ion battery applications

刘乐浩<sup>1,2</sup>, 莫金珊<sup>1</sup>, 李美成<sup>1</sup>, 赵廷凯<sup>2</sup>, 李铁虎<sup>2</sup>, 王大为<sup>3</sup>

(1 华北电力大学 可再生能源学院, 北京 102206;

2 西北工业大学 材料学院, 西安 710072;

3 中山大学 化学学院, 广州 510275)

LIU Le-hao<sup>1,2</sup>, MO Jin-shan<sup>1</sup>, LI Mei-cheng<sup>1</sup>,

ZHAO Ting-kai<sup>2</sup>, LI Tie-hu<sup>2</sup>, WANG Da-wei<sup>3</sup>

(1 School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3 School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**摘要:** 在简要介绍纳米颗粒的基本物理-化学性能及其制备现状的基础上,着重论述了纳米颗粒自组装的类型及原理,总结了纳米颗粒自组装在锂离子电池上的应用研究进展,并指出该应用中存在制备效率低、污染较大等问题,提出今后工作将集中在开发合适组装单元、揭示自组装基本原理、简化制备程序等方面,认为纳米材料合成过程中实现多层次/功能电池结构调控是未来发展的重要方向之一。

**关键词:** 纳米颗粒;自组装;多层次结构;锂离子电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000593

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2020)04-0015-10

**Abstract:** The physical/chemical properties and synthesis methods of nanoparticles were briefly introduced, and then the type and principle of the self-assembly of nanoparticles were discussed in detail. The research progress in the application of the nanoparticle self-assembly in lithium-ion batteries was summarized, and the existing problems such as the low production efficiency and high pollution in this field were also pointed out. The future works will be focused on developing appropriate building blocks, disclosing the self-organization mechanisms and simplifying the fabrication processes, and the simultaneous yet effective adjustment of the self-assembly processes in the materials synthesis stage for advanced battery components with hierarchical structures or functions is one of the most important approaches.

**Key words:** nanoparticle; self-assembly; hierarchical structure; lithium-ion battery

纳米颗粒以其独特的结构形貌和物理化学特性,一直是人们研究的热点,现已能够合成具有不同化学成分、结构和形貌的纳米颗粒<sup>[1]</sup>。目前,纳米颗粒的研究重心已经从制备方法转移到纳米颗粒的自组装及自组装结构的应用<sup>[2]</sup>。通过调节纳米颗粒自组装的方法和条件<sup>[3]</sup>,控制纳米颗粒的排列方式,制备大尺寸、结构规整或者具有一定功能的自组装结构<sup>[4]</sup>,充分发挥纳米颗粒及其集合体的优势<sup>[5]</sup>,是进一步实现纳米材

料广泛应用的关键<sup>[6]</sup>。

作为一种新兴的可充电电池,锂离子电池由于能量密度高、无记忆效应、工作电位高、电荷损失少、无污染等优点,正在取代铅酸、镍镉等传统电池,被广泛用于手机、笔记本电脑等便携式电子产品,电动汽车、航天器等交通运输工具以及大规模能源存储领域。但是,如何满足更高能量密度和更快充电速率的要求,是目前发展锂离子电池所面临的一个巨大挑战<sup>[7]</sup>。随着

纳米材料及其自组装研究的深入,人们逐渐利用纳米自组制备具有多层次纳米结构的电池材料<sup>[8]</sup>,这不仅可以保留纳米颗粒的大比表面积、高反应活性等优点,还可以对电池结构进行有效的调控,更能显著提升锂离子电池的性能<sup>[9]</sup>。

鉴于纳米自组装及锂离子电池研究的迅速发展,本文在简要介绍纳米颗粒制备技术的基础上,重点讨论了纳米颗粒的自组装及其在锂离子电池应用上的研究现状,并指出了该研究中存在的问题和发展趋势。

## 1 纳米颗粒的特性及制备

通常将单向尺寸范围为 1~100 nm 的粉末称为纳米颗粒,一般可分为零维的球状材料、一维的线状材料和二维的带状材料<sup>[10]</sup>。纳米颗粒是 20 世纪 80 年代发展起来的新型材料,被称为“21 世纪最有前途的材料”,至今仍受到人们的广泛关注。得益于其较小的尺寸,纳米颗粒具有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、量子隧道效应和介电限域效应等特征,在催化、生物医学、电子、能源转化和存储等领域有着极其重要的应用前景。

纳米颗粒的形貌和结构特征很大程度上取决于制备方法以及制备参数的控制,纳米颗粒的制备技术日益成熟<sup>[11-12]</sup>。按形成原理,可将其分为“自上往下法”和“自下往上法”;按生成环境,可分为气相法、液相法和固相法;按制备手段,可分为物理法、化学法和综合法。物理法一般包括机械球磨法、溅射法、蒸发冷凝法、等离子蒸发法、喷雾法、冷冻干燥法等;化学法包括溶胶-凝胶法、微乳液法、水热合成法、沉淀法、气相沉积法等。物理法的特点是采用高能耗方法将大尺寸材料细化,以制备纳米颗粒,属于“自上往下法”。该方法具有制备简单、纯度高优势,但是具有形貌不均匀、尺寸较大、能耗高、设备投入多等缺点;化学法是利用各种物质之间的化学变化来制备纳米颗粒,大多属于“自下往上法”,也是化工产业最常用的方法。该方法具有纳米颗粒均匀、尺寸较小、能大量生产、设备投入少等优点,但是具有杂质相对多、成本高等缺点;而综合法是将一些物理方法引入化学法(例如,微波合成法、电化学沉积法、超声沉淀法等),以提高化学法的制备效率。人们正研发一些新的环境友好的方法来制备尺寸、形状、成分、晶型、溶剂分散性等特征可控的纳米颗粒<sup>[13]</sup>。

## 2 纳米颗粒的自组装

纳米自组装(self-assembly 或者 self-organization)是

指在非人为干涉下以纳米颗粒作为基本结构单元(building block/unit),利用纳米颗粒之间的聚集效应<sup>[14]</sup>制备较大尺寸的有序结构或者具有一定功能的结构<sup>[15]</sup>。例如, Alien Technologies 公司利用流体自组装技术制备射频识别标签; Nanogen 公司利用电场诱导自组装技术制备脱氧核糖核酸(DNA)纳米复合材料并用于电子诊断设备; IBM 公司利用自组装技术在电脑芯片上制作纳米孔以提高电信号的传输速率和效率<sup>[16]</sup>。

纳米颗粒的自组装是一个热力学平衡或者近似平衡的过程。调节范德华力、静电力、氢键、偶极作用等纳米颗粒之间的相互作用,可控制自组装过程,制备各种结构(图 1)<sup>[17-26]</sup>。但是仅调控这些自组装驱动力还不能有效改变纳米颗粒在自组装结构中的位置和排列方式,而以各种小分子、微纳米结构、聚合物、生物高分子等作为模板<sup>[27]</sup>,依靠纳米颗粒与模板之间的特殊作用,可制得复杂的自组装结构<sup>[28]</sup>。此外,还可以利用光、电、磁、流体等外场影响纳米颗粒的内场,使具有特殊物理性能的纳米颗粒进行自组装。

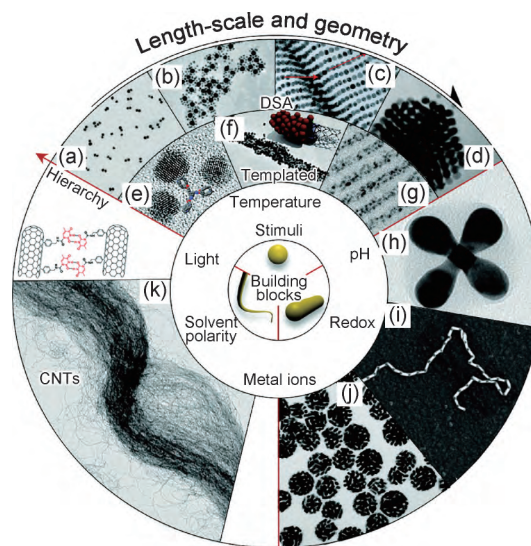


图 1 纳米颗粒的自组装结构<sup>[17]</sup>

(a), (b) 由 DNA 分子修饰的纳米颗粒组装成纳米团簇<sup>[18-19]</sup>与超晶格片层结构(c)<sup>[20]</sup>; (d) 在光诱导下, 偶氮苯修饰的颗粒组装成有序晶体<sup>[21]</sup>; 以大分子(e)<sup>[22]</sup>、碳纳米管(f)<sup>[23]</sup>、嵌段共聚物(g)<sup>[24]</sup>为模板获得的自组装体系; 纳米棒组装成团簇(h)、链状结构(i)、球状颗粒(j)<sup>[25]</sup>; (k) 由溶剂极性诱导形成的碳纳米管管束<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Self-assembly structure of nanoparticles<sup>[17]</sup>

(a), (b) self-assembly of DNA-encoded NPs into clusters<sup>[18-19]</sup> and superlattice sheet (c)<sup>[20]</sup>; (d) light-induced assembly of azobenzene-coated NPs into crystals<sup>[21]</sup>; self-assembly of NPs on templates of macromolecules (e)<sup>[22]</sup>, carbon nanotubes (f)<sup>[23]</sup> and block copolymers (g)<sup>[24]</sup>; self-assembly of nanorods into low symmetry clusters (h), chainlike structures (i) and spherical objects (j)<sup>[25]</sup>; (k) medium polarity-induced self-assembly of carbon nanotubes into bundles<sup>[26]</sup>

## 2.1 自组装驱动力

纳米颗粒的自组装主要通过非共价作用,如范德华力(van der Waals force)。范德华力可分为取向力(Keesom force)、诱导力(Debye force)和散射力(London force)<sup>[29]</sup>。取向力存在于两个永久偶极子之间,随偶极子之间的转动方位变化;诱导力存在于永久转动偶极子以及原子和分子的极化(感生偶极子);散射力产生于非极性分子的瞬时偶极,来源于电子分布的波动极化。各种力的相对强度大小为:取向力>诱导力>散射力。在纳米颗粒胶体中,纳米颗粒的修饰剂之间的范德华力对形成有序的超结构有重要作用。纳米颗粒的成分、几何形貌和颗粒间的距离是影响范德华力的重要因素,而且范德华力可由 Dzyaloshinskii-

Lifshitz-Pitaevskii(DLP)理论来解释。许多液气界面的自组装、各种化学因素诱导的自组装以及溶剂蒸发诱导的自组装都以范德华力作为驱动力<sup>[30]</sup>。例如, Kotov 等控制范德华力和静电排斥力的平衡来进行纳米颗粒的组装<sup>[31]</sup>;纳米颗粒起初相互单独分布,然后形成等距离的由 15~25 个纳米颗粒组成的团簇(范德华力>静电排斥力),最后组装成致密的超晶结构(范德华力=静电排斥力)。虽然范德华力较为普遍,但一般还需要结合其他作用力(如静电作用、氢键等)来实现自组装结构的多样化设计<sup>[32-33]</sup>。此外,范德华力与静电作用共同构成经典的 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论(图 2)<sup>[34]</sup>,可有效揭示纳米自组装过程中的基本规律<sup>[34-35]</sup>。

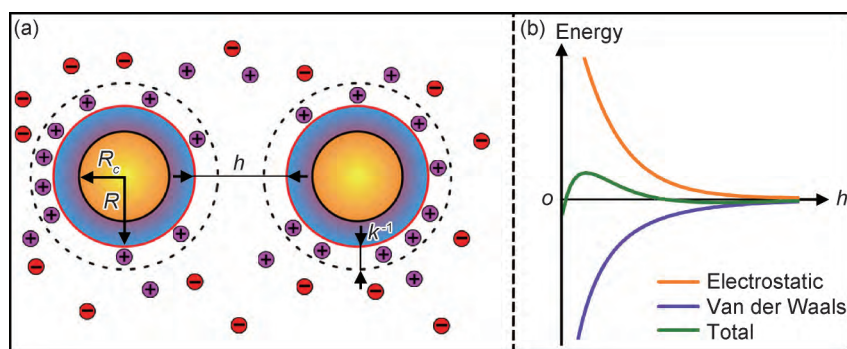


图 2 两个纳米颗粒之间的相互作用(a)及其 DLVO 作用示意图(b)<sup>[34]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of two nanoparticles (a) and their DLVO-type interactions (b)<sup>[34]</sup>

静电作用力在纳米颗粒的自组装过程中同样具有重要作用<sup>[36]</sup>。纳米颗粒间的静电作用力的长度可由德拜屏蔽长度获得。静电作用力分为排斥力和吸引力。静电排斥力有利于阻止纳米颗粒在溶液里团聚,但有时支配自组装过程并促进超晶结构的形成;而在带相反电荷纳米颗粒的系统,调整纳米颗粒的浓度以及周围反离子的尺寸和价态可控制纳米颗粒的静电自组装来制备二元材料<sup>[37]</sup>。例如,Zhang 等利用聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)修饰的 Pt 纳米颗粒与柠檬酸修饰的 Au 纳米颗粒之间的静电作用,制备了 Pt/Au 纳米复合物<sup>[38]</sup>。与其他长程力相比,纳米颗粒之间的静电作用可以通过 pH 值和电解液浓度来调节;控制带相反电荷的纳米颗粒的比例有利于形成周期性有序的超晶结构<sup>[39]</sup>。

氢键是一种发生在氢给体和受体之间的特殊的静电偶极作用,也是一种广泛存在的分子间作用力。氢键不仅对保持物质的稳定性具有重要作用,还对纳米颗粒的自组装过程有重要影响。例如,可以利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等聚合物修饰的 Au 纳米颗粒与聚三甲基苯胺(PTAA)、聚丙烯酸(PAA)等聚合物之间

的氢键作用,制备  $(\text{PTAA}/\text{PVP-Au})_n$ ,  $(\text{PAA}/\text{PVP-Au})_n$  等多层膜<sup>[40]</sup>;利用巯基酸修饰的 Au 纳米颗粒与聚环氧乙烷(PEO)之间的氢键作用来组装链状的 Au 纳米颗粒<sup>[41]</sup>。

## 2.2 模板自组装

在纳米颗粒的自组装过程中,常用的模板一般分为硬模板和软模板<sup>[17]</sup>。碳纳米管(CNT)和无机纳米线是最常用的硬模板,纳米颗粒可通过以下方式在硬模板上自组装:(1)纳米颗粒的表面配体与模板上的化学活性点之间的共价键作用;(2)范德华力、静电引力或氢键作用下的物理吸附。在各种硬模板中,CNT 的表面改性和功能化比较简单、成熟,而且还容易设计和控制它与纳米颗粒之间的作用,因而被广泛用作模板<sup>[23,42]</sup>。CNT 因其独特的管状结构和良好的光、电、力学性能,在纳米颗粒自组装过程中不仅作为模板,还是一种重要的功能性结构单元。纳米颗粒和 CNT 自组装的复合结构具有优异的物理-化学性能,在药物释放、光能转化、催化、能源等方面具有极大的应用潜力。硬模板法可以较好地控制自组装结构的尺寸。然而,需要用强酸、强碱以及有机溶剂来去除模板,这可能会破坏自组装结构。

软模板的种类更为丰富,化学活性点也较多,应用也更广泛。此外,软模板法的后续处理相对简单。常用的软模板有小分子、聚合物和生物大分子<sup>[1]</sup>。尽管小分子的尺寸较小、化学活性点也较少,与纳米颗粒表面的配体之间的氢键或者卤键的作用力较弱,其自组装过程一般可逆,但是,它对温度、pH 等外界刺激响应较为敏感,易于制备一维或者二维的自组装结构。聚合物模板分为线型聚合物分子和嵌段聚合物分子,一般通过两种方式实现纳米颗粒的自组装:(1)利用聚合物分子骨架上的活性点与纳米颗粒表面配体之间的氢键或者静电作用;(2)通过嵌段共聚物的微相分离将纳米颗粒定位到分离相中。

基于碱基配对原理的脱氧核糖核酸(DNA)分子是一种最常见、最重要的生物大分子软模板<sup>[43]</sup>。纳米颗粒在 DNA 分子模板上的自组装过程一般为:首先在纳米颗粒的表面修饰单链低聚核苷酸,以互补单链低聚核苷酸为模板,通过碱基互补配对得到纳米

颗粒的二聚体、三聚体或者更复杂的自组装结构。改变纳米颗粒表面配体的核苷酸类型或者纳米颗粒的化学组成、尺寸、形状等,可以制备新型的自组装结构<sup>[44]</sup>。此外,通过改变核苷酸在 DNA 分子链上的排列顺序,可以控制纳米颗粒在自组装结构中的排列分布。而碱基互补配对原则实质上是氢键作用,所以由 DNA 模板自组装得到的纳米结构具有一定的稳定性。

### 2.3 外场诱导自组装

与物理模板相同,外界的光场、电场、磁场、流场等也可以用来控制纳米颗粒的自组装过程。外场还具有调节方便的特点。实际上,当外场是静态且时间可控时,它的作用就与物理模板相同,通过影响自组装过程的自由能,可以得到能量最低的自组装结构<sup>[16]</sup>。值得注意的是,具有一定响应性的纳米颗粒(如各向异性、非对称性)在外场下能更好地进行自组装(图 3)<sup>[45-48]</sup>。

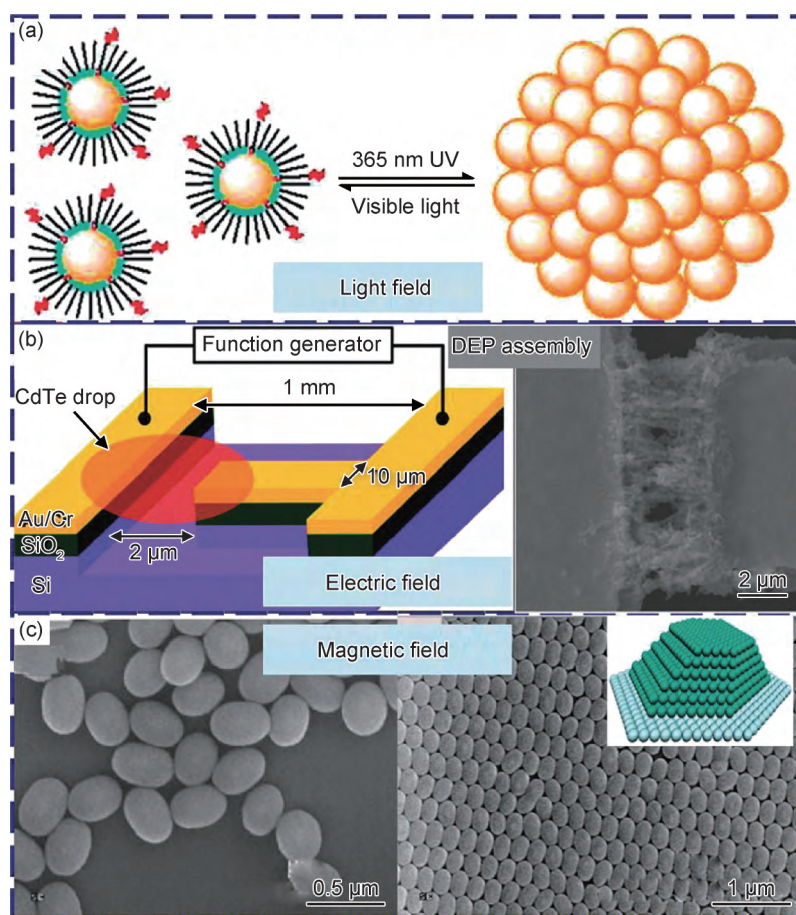


图 3 纳米颗粒在外场下自组装<sup>[45]</sup> (a) Au 纳米颗粒在光照射下的自组装示意图<sup>[46]</sup>;

(b) CdTe 纳米颗粒的介电泳装置图和自组装结构的形貌<sup>[47]</sup>; (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  颗粒在磁场下自组装前后的形貌<sup>[48]</sup>

Fig. 3 Self-assembly of nanoparticles in external fields<sup>[45]</sup> (a) illustration of a photo-switchable Au nanoparticles system<sup>[46]</sup>;

(b) experimental setup for dielectrophoretic CdTe nanoparticle assembly and the morphology after the self-assembly<sup>[47]</sup>;

(c) morphology of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  particle before and after self-assembly under a magnetic field<sup>[48]</sup>

光诱导下的纳米颗粒自组装一般依赖于纳米颗粒表面的光敏配体在光照下的异构化。例如,带有偶氮苯官能团的配体在紫外光照射下会发生异构化形象,而带有螺吡喃官能团的配体会进行开环异构化。紫外光导致配体的异构化,诱导纳米颗粒的偶极化,并使纳米颗粒发生自组装(图 3(a))<sup>[46]</sup>。

在外界电场下,纳米颗粒的介电性能不同于周围介质,大多数纳米颗粒将会发生极化现象<sup>[49]</sup>。当然,纳米颗粒周围的双电层同样会受到外场作用。当偶极-偶极相互作用强于布朗运动时,相邻的纳米颗粒在平行于电场方向形成链状结构。随着时间的延长,极化的链状结构会合并,并在合适条件下(电场、纳米颗粒的浓度、介电常数)组装成体心四方(bct)、六方密排(hcp)、面心立方(fcc)等低能量结构。纳米颗粒在外场作用下的自组装很大程度上取决于偶极作用相对于热力学能的强度( $\lambda$ ):

$$\lambda = \pi \epsilon_0 \epsilon_s C^2 a^3 E^2 / kT \quad (1)$$

式中: $C$ 为偶极系数; $E$ 为外场振幅; $\epsilon_0$ 为真空介电常数; $\epsilon_s$ 为溶剂的介电常数; $a$ 为颗粒半径; $k$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为热力学温度。

除了直流电场,纳米颗粒的自组装也可以发生在交流电场中(如介电泳)。不同类型的纳米颗粒可以在不同溶剂中自组装,并避免电渗透、电解等不利反应<sup>[50]</sup>。例如,水溶液中的 Au 纳米颗粒在电场强度为  $95 \sim 96 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  下的电极表面自组装成链状结构,并在去除电场后保持自组装结构<sup>[51]</sup>;在电压为  $6 \text{ V}$  下, CdTe 纳米颗粒能在距离为  $2 \mu\text{m}$  的电极之间自组装,并将两个电极桥接起来(图 3(b))<sup>[47]</sup>。

在外界磁场下,磁性纳米颗粒的磁畴方向会发生改变,并在总磁矩强度超过纳米颗粒的热激活能时,通过偶极-偶极作用自组装成有序的链状结构或者三维的超晶格结构。例如,椭圆形的纳米颗粒能在磁场作用下通过溶剂蒸发的方式进行自组装(图 3(c))<sup>[48]</sup>。

宏观的黏滞性流动也可以使无序的纳米颗粒组装成有序的晶体结构<sup>[17]</sup>。近 20 年的研究表明,较大振幅的剪切流尤其适合组装较大尺寸的颗粒( $100 \sim 1000 \text{ nm}$ ),且二嵌段共聚物的胶束在纳米颗粒的自组装过程中具有重要作用。剪切力、剪切应变、颗粒的体积分、颗粒间相互作用、多分散性等因素严重影响流场诱导下的自组装过程。纳米颗粒在流场下的自组装需要较高的流变强度,而且需要保证一定的浓度以防止去除流场后的再次无序化。当纳米颗粒分散在具有复杂流变特性的介质中时,高强度的流动会诱导出各向异性的黏弹性应力,进而引起纳米颗粒的定向自组装。然而,在实际生产过程中,大多数流场(如涂布流)比剪切

流复杂,经常利用毛细管力诱导的对流来实现纳米颗粒的组装。此外,液-液界面也可以作为一种模板来实现纳米颗粒的自组装,以达到界面自由能的最小化。通过控制纳米颗粒的纵横比、表面特性、浓度、溶剂蒸发率等因素还可以调整纳米颗粒的排列位置和组装结构<sup>[52]</sup>。

### 3 纳米颗粒的自组装在制备锂离子电池材料上的应用

纳米颗粒具有特殊的结构形貌和性能,并被广泛应用于各个领域。同样地,当电极材料的尺寸减小到纳米尺寸时,锂离子和电子的传输速率将会显著提高,电化学反应面积也将增加,从而有效地改善锂离子电池的倍率特性<sup>[53]</sup>。当然,纳米颗粒还能更好地缓解自身体积变化引起的内应力,因而能保持相对稳定的结构和良好的循环稳定性<sup>[54]</sup>。

目前通常将纳米颗粒与其他材料在溶剂中混合,并涂覆到金属集流器上制备锂离子电池的电极。尽管这样简化了电极制作过程,并在一定程度上提高了锂离子电池的电化学性能,但也导致了纳米颗粒的团聚、副反应增加、电池循环稳定性变差等问题<sup>[55]</sup>。不同于传统的电极制备方法,利用纳米颗粒的自组装可以制备一些特殊的多层次纳米结构<sup>[56]</sup>,这不但可以保留纳米颗粒的高比表面积、高反应活性等优点,还可以对电极结构进行有效的控制(如孔隙率、均匀性、厚度等)<sup>[8]</sup>,因而能最大程度地提高电极的电化学性能(表 1)<sup>[57-66]</sup>。此外,通过纳米自组装还能获得具有一定结构或特定功能的集流器<sup>[67]</sup>、隔膜<sup>[68]</sup>和固态电解质<sup>[69]</sup>,提升锂离子电池的能量密度和安全性。

#### 3.1 非模板自组装在锂离子电池上的应用

静电自组装法以及基于氢键、静电吸引的层层自组装法<sup>[70]</sup>常被用来制备结构均匀性的电极材料。Guo 等利用带正电的 PDDA 修饰的 Si 纳米颗粒(NP)与带负电的石墨烯氧化物(GO)之间的静电吸引作用来组装 PDDA-SiNP/GO 复合物,然后将该自组装结构进行热处理,从而制备得到 SiNP/石墨烯(G)复合材料<sup>[58]</sup>。由于自组装技术能使柔韧性良好的石墨烯均匀包裹在 Si 纳米颗粒表面,该复合结构能有效缓解 Si 颗粒的体积变化,提供良好导电性,促进锂离子扩散,极大地改进锂离子电池的循环性能。该 SiNP/G 电极在电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时经过 150 次充放电循环后的容量仍保持在  $1205 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而由 Si 纳米颗粒直接形成的电极在经过 30 次充放电循环后的容量迅速衰减到  $0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度增加到  $400, 800, 1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, SiNP/G 电极的容量仍高达  $1452, 1320, 990 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Pol 等先利用锡盐的水解制备

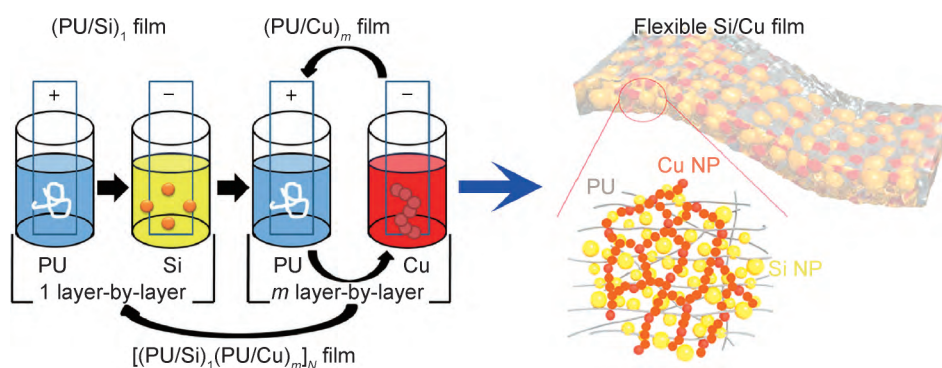
表 1 一些基于纳米自组装结构的电池性能

Table 1 Battery performance of a few materials prepared by self-assembly of nanoparticles

Preparation method	Material type	Battery performance	Reference
Non-template assembly	Si nanoparticle/graphene composite	1205 mAh · g <sup>-1</sup> at 100 mA · g <sup>-1</sup> after 150cycles	[58]
	Porous Si microparticle	430 mAh · g <sup>-1</sup> at 1562 mA · g <sup>-1</sup> after 100cycles	[59]
	Layered nitrogen-doped graphene/SnO <sub>2</sub> composite	910 mAh · g <sup>-1</sup> at 50 mA · g <sup>-1</sup> after 50cycles	[60]
Template-assisted assembly	Porous SnO <sub>2</sub> microsphere	370 mAh · g <sup>-1</sup> at 1 A · g <sup>-1</sup> after 50cycles	[61]
	Hollow SnO <sub>2</sub> nanoparticle	546 mAh · g <sup>-1</sup> at 156 mA · g <sup>-1</sup> after 30cycles	[62]
	Layered CNT/graphene composite	850 mAh · g <sup>-1</sup> at 100 mA · g <sup>-1</sup> after 60cycles	[63]
Field-induced assembly	Graphene/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> composite	1523 mAh · g <sup>-1</sup> at 700 mA · g <sup>-1</sup> after 60cycles	[64]
	Porous Co nanoparticle electrode	890 mAh · g <sup>-1</sup> at 45 mA · g <sup>-1</sup> after 50cycles	[65]
	Layered MnO <sub>2</sub> /graphene composite	495 mAh · g <sup>-1</sup> at 100-1600 mA · g <sup>-1</sup> after 40cycles	[66]

直径约为 9 nm 的 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒,再通过热处理使 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒自组装成多孔的微米球状颗粒<sup>[59]</sup>。由于该自组装结构能增加电解液的接触面积,阻止 Si 颗粒的体积改变以及团聚,因而它表现出极好的循环特性。该材料在 0.1 C 倍率下的放电容量达到 778 mAh · g<sup>-1</sup>,这接近 SnO<sub>2</sub> 的理论容量值(781 mAh · g<sup>-1</sup>)。该材料在 2 C 和 6 C 倍率下经过 100 次充放电循环后的容量仍保持在 430,300 mAh · g<sup>-1</sup>。Golberg 等先利用 GO 与 Sn<sup>2+</sup> 之间的静电自组装,再通过后续热处理,制备了一种具有夹层结构的氮掺杂石墨烯(N-G)/SnO<sub>2</sub> 复合物<sup>[60]</sup>。因为直径约为 4 nm 的 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒被完全包裹在氮掺杂的石墨烯中,所以该复合材料具有较好的导电性和较短的锂离子扩散路程,并能有效缓解锂离子进出所产生的体积改变。N-G/SnO<sub>2</sub> 复合物在电流密度为 100 mA · g<sup>-1</sup> 时经过二次充放电循环后的放电容量为 918 mAh · g<sup>-1</sup>,这高于 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒(881 mAh · g<sup>-1</sup>) 和石墨烯(548

mAh · g<sup>-1</sup>) 的容量。而且,该 N-G/SnO<sub>2</sub> 复合物在电流密度为 50 mA · g<sup>-1</sup> 时经过 50 次充放电循环后的容量仍高达 910 mAh · g<sup>-1</sup>、单次容量损失率仅为 0.02%。然而,SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒在经过 30 次充放电循环后的容量很快衰减到 117 mAh · g<sup>-1</sup>、单次容量损失率高达 2.90%。Liu 等利用 Cu 纳米颗粒、Si 纳米颗粒、聚氨酯(PU)之间的静电吸引作用,通过层层自组装技术,制备了具有优良力学和电学性能的[(PU/Si)(PU/Cu)<sub>m</sub>]<sub>N</sub> 复合膜(图 4)<sup>[70]</sup>。随着 *m* 值的增大,复合膜的电导率逐渐增加,可达到 12 S · cm<sup>-1</sup>。此外,该复合膜还具有好的力学性能,其极限抗拉强度和极限拉伸应变可达 11 MPa 和 111%。基于该[(PU/Si)(PU/Cu)<sub>m</sub>]<sub>N</sub> 复合膜的电极于 1.0 C 倍率下充放电循环 300 次后的容量可达 687 mAh · g<sup>-1</sup>,而单次和平均库仑效率分别为 96.6%~100.0% 和 99.0%~99.4%,远高于通过浆料涂覆法获得的 Si 纳米颗粒电极。

图 4 通过层层自组合法制备[(PU/Si)(PU/Cu)<sub>m</sub>]<sub>N</sub> 复合膜的示意图<sup>[70]</sup>Fig. 4 Schematic illustration of the preparation of [(PU/Si)(PU/Cu)<sub>m</sub>]<sub>N</sub> composite films by layer-by-layer self-assembly<sup>[70]</sup>

### 3.2 模板自组装在锂离子电池上的应用

用于电极材料自组装的模板一般有聚苯乙烯(PS), SiO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub> 等,但需要在纳米颗粒自组装后将其去除<sup>[61-62]</sup>;另外一些高导电性模板如 Cu, Fe 等可以

在纳米颗粒自组装后直接用作集流器、无须去除<sup>[63,71]</sup>。Titirici 等以碳微球作为牺牲模板来组装 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒并通过后续热处理制备多孔 SnO<sub>2</sub> 微球<sup>[61]</sup>。该微球的孔径为 15 nm,比表面积为 70 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>。

该多孔  $\text{SnO}_2$  微球能有效缓释体积变化,并促进锂离子传输,因而在电流密度分别为  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时经过 50 次充放电循环后的容量仍高达  $370, 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yang 等以反应中生成的立方状  $\text{NaCl}$  颗粒为牺牲模板来实现  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒的自组装,从而制备了一种中空  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒<sup>[62]</sup>。因其独特的多层次结构,该中空  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒在电压范围为  $0.02 \sim 2.0 \text{ V}$ 、电流密度为  $156 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的首次放电容量高达  $1002 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过 30 次充放电循环后的容量仍然高达  $546 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zhou 等通过层层自组合法将氨基修饰的 CNT 与 GO 交替沉积到铜箔上,从而制得了一种无需黏合剂的 CNT/GO 层状电极<sup>[63]</sup>。该 CNT/GO 电极在电位为  $0.01 \sim 3.00 \text{ V}$ 、电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的首次放电容量为  $1093 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而石墨烯电极的首次容量仅为  $867 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外,该 CNT/GO 电极在经过 60 次充放电循环后的容量仍高达  $850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、库仑效率也高达 99%,而石墨烯电极的容量仅为  $469 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、库仑效率仅为 98%。

### 3.3 外场协助下的自组装在锂离子电池上的应用

纳米颗粒在外场诱导下进行自组装的最常见方法有电泳法<sup>[64-65, 72-73]</sup>、真空过滤法<sup>[66]</sup>等。Yi 等利用电泳共沉积法在不锈钢基体上制备了一层石墨烯(G)/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  复合膜,并直接将其作为锂离子电池的电极<sup>[64]</sup>。该 G/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  电极在  $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$ 、电流密度为  $700 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的首次放电容量为  $1342 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这高于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电极的容量( $1209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )。而且该 G/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  电极在经过 60 次充放电循环后仍保持较高的容量( $1523 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )。Robinson 等通过电泳法将 Co 纳米颗粒沉积到铜箔上,并直接用作锂离子

电池的阳极<sup>[65]</sup>。由于其独特的多孔结构以及与集流器之间的良好电接触,该电极在电流密度为  $45 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时经过 50 次充放电循环后的容量高达  $890 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而用一般泥浆涂覆法制备的 Co 纳米颗粒电极在经过 10 次充放电循环后的容量很快衰减到  $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Xiao 等借助真空过滤技术通过层层自组合法制备了  $\text{MnO}_2/\text{G}$  层状复合膜<sup>[66]</sup>。因为石墨烯层能有效缓释  $\text{MnO}_2$  纳米管(NT)的体积改变,并增加电子和锂离子的传导性,所以该电极在电流密度为  $100 \sim 1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时经过 40 次充放电循环后的容量为  $495 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是  $\text{MnO}_2$  纳米管在电流密度为  $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时经过 10 次充放电循环后的容量仅为  $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等利用铜纳米颗粒在电压为  $2000 \text{ mV}$ 、电流为  $75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、时间为  $8 \text{ min}$  条件下的自组行为来制备三维纳米多孔铜薄膜(图 5)<sup>[74]</sup>。通过扫描电镜和透射电镜可以看到:(1)该薄膜由微米尺寸的枝晶组成,枝晶由平均尺寸约为  $40 \text{ nm}$  的团簇组成,而团簇进一步由铜纳米颗粒(平均尺寸约为  $3 \text{ nm}$ )组成;(2)自组合法形成的多孔铜的孔隙分布均匀,而通过电沉积  $\text{Cu}^{2+}$  获得的多孔铜的孔隙尺寸随厚度变化很大;(3)自组合法制备的多孔铜的孔隙为微米级别(约为  $200 \text{ nm}$ ),远小于电沉积法制备的多孔铜的孔隙(一般约为几十微米)。基于该三维多孔铜集流器的石墨电极(负载量为  $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )在经过 120 次充放电后的容量保持率为 82.9%,远高于平板铜电极的容量保持率(56.8%)。此外,该三维多孔铜纳米电极的总容量可以达到  $1138 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,高于大多数采用化学气相沉积、电沉积、磁控溅射等方法将 Si, Sn, Sn-Co 等高理论容量材料沉积到多孔铜电极上而制备的多孔阳极( $\leq 345 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。

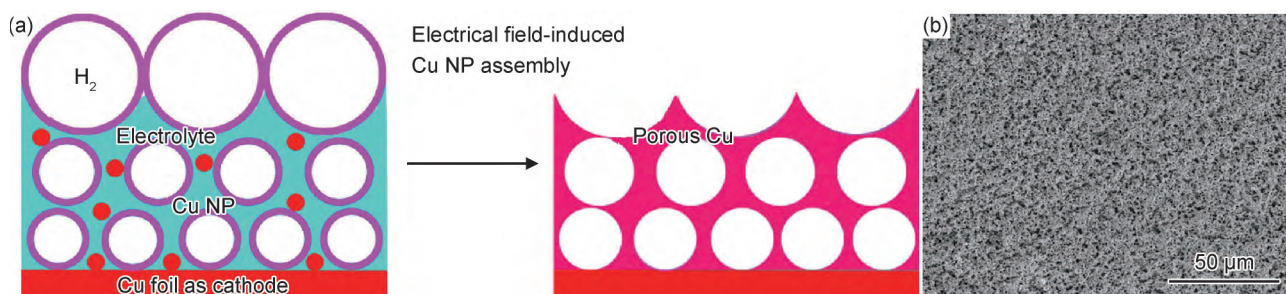


图 5 铜纳米颗粒在电场诱导下自组装成三维多孔铜的示意图(a)及微观形貌(b)<sup>[74]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration (a) and micro-morphology (b) of three-dimensionally porous Cu films prepared by electrical field-induced self-assembly of Cu nanoparticles<sup>[74]</sup>

## 4 结束语

纳米颗粒具有独特的结构和物理-化学性能,一直

是人们关注的对象,并被逐步应用于催化、生物医学、能源转化与存储等领域。进一步通过纳米颗粒的自组装,可以制备出一些具有特殊结构或特定功能的自组

装体系,充分发挥纳米颗粒及其聚集体的优势,加快纳米材料的应用步伐,拓宽纳米科技的应用范围。

目前纳米材料已经被广泛应用于锂离子电池,进而利用基于自组装驱动力、模板和外场诱导下的纳米自组装,能够有效调控电极材料、集流器、电解质等电池部件的结构形貌,显著提升锂离子电池的能量密度、循环稳定性、安全性等性能。然而,纳米自组装需要可控制的外界条件和一定的反应时间,并存在颗粒组装不完全、环境污染等问题。

为加快纳米材料在锂离子电池等领域的发展,今后的研究工作将集中在以下三个方面:(一)调控纳米颗粒的结构形貌、溶剂分散性等特征,探寻适合自组装的纳米结构单元及分散体系;(二)探究纳米颗粒自组装的基本条件和机理,以获得具有特定结构或功能的组装体系;(三)简化纳米自组装过程,提高产率,降低制备成本,真正实现其大规模应用。在制备纳米颗粒的过程中,同时或较快实现纳米颗粒的自组装及其有效调控,也将会成为未来纳米科技发展的重要方向之一。

#### 参考文献

- [1] GRZELCZAK M, LIZ-MARZ N L M, KLAJN R. Stimuli-responsive self-assembly of nanoparticles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(5): 1342-1361.
- [2] GRZYBOWSKI B A, FITZNER K, PACZESNY J, et al. From dynamic self-assembly to networked chemical systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(18): 5647-5678.
- [3] WANG Q, WANG Z, LI Z, et al. Controlled growth and shape-directed self-assembly of gold nanoarrows[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1701183.
- [4] 陈娟, 江琦. 自组装技术在特殊形貌无机纳米材料制备中的作用[J]. *材料导报*, 2019, 33(3): 454-461.  
CHEN J, JIANG Q. The role of self-assembly technology in the preparation of inorganic nanomaterials with special morphology[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(3): 454-461.
- [5] HUANG L, ZHENG J, HUANG L, et al. Controlled synthesis and flexible self-assembly of monodisperse Au@ semiconductor core/shell hetero-nanocrystals into diverse superstructures[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2355-2363.
- [6] THORKESSON K, BAI P, XU T. Self-assembly and applications of anisotropic nanomaterials: a review[J]. *Nano Today*, 2015, 10(1): 48-66.
- [7] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [8] LIU L H, LI M C, CHU L H, et al. Facile fabrication of flexible Si-based nanocomposite films as high-rate anodes by layer-by-layer self-assembly[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 501-512.
- [9] LIU C F, NEALE Z G, CAO G Z. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries[J]. *Materials Today*, 2016, 19(2): 109-123.
- [10] BUZEA C, PACHECO I I, ROBBIE K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity[J]. *Biointerphases*, 2007, 2(4): MR17-MR71.
- [11] YIN Y, ALIVISATOS A P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface[J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 664-670.
- [12] LU W, LIEBER C M. Nanoelectronics from the bottom up[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 841-850.
- [13] PATETE J M, PENG X, KOENIGSMANN C, et al. Viable methodologies for the synthesis of high-quality nanostructures[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(3): 482-519.
- [14] SZYCHOWSKI B, PELTON M, DANIEL M C. Preparation and properties of plasmonic-excitonic nanoparticle assemblies[J]. *Nanophotonics*, 2019, 8(4): 517-547.
- [15] SUTTER E, ZHANG B, SUTTER S, et al. *In situ* electron microscopy of the self-assembly of single-stranded DNA-functionalized Au nanoparticles in aqueous solution[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(1): 34-44.
- [16] GRZYBOWSKI B A, WILMER C E, KIM J, et al. Self-assembly: from crystals to cells[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(6): 1110-1128.
- [17] GRZELCZAK M, VERMANT J, FURST E M, et al. Directed self-assembly of nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3591-3605.
- [18] MAYE M M, NYKYPANCHUK D, CUISINIER M, et al. Step-wise surface encoding for high-throughput assembly of nanoclusters[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(5): 388-391.
- [19] XU X, ROSI N L, WANG Y, et al. Asymmetric functionalization of gold nanoparticles with oligonucleotides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(29): 9286-9287.
- [20] CHENG W, CAMPOLONGO M J, CHA J J, et al. Free-standing nanoparticle superlattice sheets controlled by DNA[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 519-525.
- [21] KLAJN R, BISHOP K J M, GRZYBOWSKI B A. Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(25): 10305.
- [22] OLSON M A, COSKUN A, KLAJN R, et al. Assembly of polygonal nanoparticle clusters directed by reversible noncovalent bonding interactions[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(9): 3185-3190.
- [23] CORREA-DUARTE M A, LIZ-MARZ N L M. Carbon nanotubes as templates for one-dimensional nanoparticle assemblies[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(1): 22-25.
- [24] ZHAO Y, THORKESSON K, MASTROIANNI A J, et al. Small-molecule-directed nanoparticle assembly towards stimuli-responsive nanocomposites[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(12): 979-985.
- [25] NIE Z, FAVA D, KUMACHEVA E, et al. Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 609-614.
- [26] QUINTANA M, PRATO M. Supramolecular aggregation of functionalized carbon nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2009(40): 6005-6007.
- [27] ZANG X, CHEN W, ZOU X, et al. Self-assembly of large-area



- 2D polycrystalline transition metal carbides for hydrogen electrocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(50):1805188.
- [28] KLINKOVA A, CHOUEIRI R M, KUMACHEVA E. Self-assembled plasmonic nanostructures [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(11):3976-3991.
- [29] BISHOP K J M, WILMER C E, SOH S, et al. Nanoscale forces and their uses in self-assembly[J]. *Small*, 2009, 5(14):1600-1630.
- [30] TALAPIN D V, LEE J S, KOVALENKO M V, et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1):389-458.
- [31] XIA Y, NGUYEN T D, YANG M, et al. Self-assembly of self-limiting monodisperse supraparticles from polydisperse nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6:580-587.
- [32] SAU T K, MURPHY C J. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes[J]. *Langmuir*, 2005, 21(7):2923-2929.
- [33] MURRAY C B, KAGAN C R, BAWENDI M G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices[J]. *Science*, 1995, 270(5240):1335-1338.
- [34] 王大为. 金、银纳米颗粒的静电自组装特性及其应用研究[D]. 西安:西北工业大学, 2012.  
WANG D W. Fundamentals and application of the electrostatic self-assembly of Au and Ag nanoparticles[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2012.
- [35] BHARDWAJ R, FANG X, SOMASUNDARAN P, et al. Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets: role of DLVO interactions and proposition of a phase diagram [J]. *Langmuir*, 2010, 26(11):7833-7842.
- [36] GENIX A C, OBERDISSE J. Nanoparticle self-assembly: from interactions in suspension to polymer nanocomposites[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(25):5161-5179.
- [37] LUO D, YAN C, WANG T. Interparticle forces underlying nanoparticle self-assemblies[J]. *Small*, 2015, 11(45):5984-6008.
- [38] ZHANG S, SHAO Y, YIN G, et al. Electrostatic self-assembly of a Pt-around-Au nanocomposite with high activity towards formic acid oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(12):2211-2214.
- [39] KALSIN A M, FIALKOWSKI M, PASZEWSKI M, et al. Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice[J]. *Science*, 2006, 312(5772):420-424.
- [40] JIANG Y, SHEN Y, WU P. Self-assembly of multilayer films containing gold nanoparticles *via* hydrogen bonding[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319(2):398-405.
- [41] BHATTACHARJEE R R, MANDAL T K. Polymer-mediated chain-like self-assembly of functionalized gold nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 307(1):288-295.
- [42] GRZELCZAK M, CORREA-DUARTE M A, LIZ-MARZÁN L M. Carbon nanotubes encapsulated in wormlike hollow silica shells[J]. *Small*, 2006, 2(10):1174-1177.
- [43] MASTROIANNI A J, CLARIDGE S A, ALIVISATOS A P. Pyramidal and chiral groupings of gold nanocrystals assembled using DNA scaffolds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(24):8455-8459.
- [44] LOWETH C J, CALDWELL W B, PENG X, et al. DNA-based assembly of gold nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(12):1808-1812.
- [45] XU L, MA W, WANG L, et al. Nanoparticle assemblies: dimensional transformation of nanomaterials and scalability[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7):3114-3126.
- [46] WEI Y, HAN S, KIM J, et al. Photoswitchable catalysis mediated by dynamic aggregation of nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32):11018-11020.
- [47] JUNG S H, CHEN C, CHA S H, et al. Spontaneous self-organization enables dielectrophoresis of small nanoparticles and formation of photoconductive microbridges[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28):10688-10691.
- [48] DING T, SONG K, CLAYS K, et al. Fabrication of 3D photonic crystals of ellipsoids: convective self-assembly in magnetic field [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(19):1936-1940.
- [49] GAST A P, ZUKOSKI C F. Electrorheological fluids as colloidal suspensions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1989, 30:153-202.
- [50] HERMANSON K D, LUMSDON S O, WILLIAMS J P, et al. Dielectrophoretic assembly of electrically functional microwires from nanoparticle suspensions[J]. *Science*, 2001, 294(5544):1082-1086.
- [51] VELEV O D, BHATT K H. On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields[J]. *Soft Matter*, 2006, 2(9):738-750.
- [52] BOKER A, HE J, EMRICK T, et al. Self-assembly of nanoparticles at interfaces[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(10):1231-1248.
- [53] ZHANG X, CHENG X, ZHANG Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: a review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6):967-984.
- [54] 马昊, 刘磊, 苏杰, 等. 锂离子电池 Sn 基负极材料研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6):138-146.  
MA H, LIU L, SU J, et al. Research progress on tin-based anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6):138-146.
- [55] XIA F, HU X, SUN Y, et al. Layer-by-layer assembled MoO<sub>2</sub>-graphene thin film as a high-capacity and binder-free anode for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15):4707-4711.
- [56] 赵云, 金玉红, 王莉, 等. 自组装多级结构在锂离子电池中的应用[J]. *化学进展*, 2018, 30(11):1761-1769.  
ZHAO Y, JIN Y H, WANG L, et al. The application of self-assembled hierarchical structures in lithium-ion batteries[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(11):1761-1769.
- [57] 刘乐浩. 铜、硅纳米颗粒的自组装及其在锂离子电池阳极中的应用[D]. 西安:西北工业大学, 2016.  
LIU L H. Self-assembly of copper and silicon nanoparticles for lithium-ion battery anodes[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016.
- [58] ZHOU X S, YIN Y X, WAN L J, et al. Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through

- electrostatic attraction for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 1086-1090.
- [59] ETACHERI V, SEISENBAEVA G A, CARUTHERS J, et al. Ordered network of interconnected SnO<sub>2</sub> nanoparticles for excellent lithium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(5): 1401289.
- [60] WANG X, CAO X, BOURGEOIS L, et al. N-doped graphene-SnO<sub>2</sub> sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2682-2690.
- [61] DEMIR-CAKAN R, HU Y S, ANTONIETTI M, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO<sub>2</sub> microspheres *via* nanoparticles assembly and lithium storage properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(4): 1227-1229.
- [62] LIU R, YANG S, WANG F, et al. Sodium chloride template synthesis of cubic tin dioxide hollow particles for lithium ion battery applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1537-1542.
- [63] WANG S C, YANG Y, ZHOU X Y, et al. Layer-by-layer assembled sandwich-like carbon nanotubes/graphene oxide composite as high-performance electrodes for lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 9692-9703.
- [64] KIM G P, NAM I, KIM N D, et al. A synthesis of graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films for lithium ion battery anodes by coelectrodeposition[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 22: 93-96.
- [65] HA D H, ISLAM M A, ROBINSON R D. Binder-free and carbon-free nanoparticle batteries: a method for nanoparticle electrodes without polymeric binders or carbon black[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(10): 5122-5130.
- [66] YU A, PARK H W, DAVIES A, et al. Free-standing layer-by-layer hybrid thin film of graphene-MnO<sub>2</sub> nanotube as anode for lithium ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(15): 1855-1860.
- [67] LIU L, LYU J, ZHAO T, et al. Preparations and properties of porous copper materials for lithium-ion battery applications[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2016, 203(6): 707-713.
- [68] TUNG S O, HO S, YANG M, et al. A dendrite-suppressing composite ion conductor from aramid nanofibres[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6152.
- [69] LIU X, PENG S, GAO S, et al. Electric-field-directed parallel alignment architecting 3D lithium-ion pathways within solid composite electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 15691-15696.
- [70] LIU L, CHOI B G, TUNG S O, et al. Materials engineering of high-performance anodes as layered composites with self-assembled conductive networks[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(25): 14014-14028.
- [71] WANG S C, YANG J, ZHOU X Y, et al. Electrochemical properties of carbon nanotube/graphene oxide hybrid electrodes fabricated *via* layer-by-layer self-assembly[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 722/723: 141-147.
- [72] HA D H, LY T, CARON J M, et al. A general method for high-performance Li-ion battery electrodes from colloidal nanoparticles without the introduction of binders or conductive-carbon additives: the cases of MnS, Cu<sub>2-x</sub>S, and Ge[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25053-25060.
- [73] YANG Y, CHEN D, LIU B, et al. Binder-free Si nanoparticle electrode with 3D porous structure prepared by electrophoretic deposition for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(14): 7497-7504.
- [74] LIU L, CHOI B G, TUNG S O, et al. Low-current field-assisted assembly of copper nanoparticles for current collectors[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 181: 383-401.

基金项目:国家自然科学基金(51672221, 51872231);北京市自然科学基金(L172036);中国博士后科学基金(2018M631419);华北电力大学中央高校基金(2019QN001)

收稿日期:2019-06-23;修订日期:2020-01-10

通讯作者:李美成(1973-),男,教授,博士,主要从事新能源材料及其器件研究,联系地址:北京市昌平区北农路2号华北电力大学可再生能源学院(102206),E-mail:mcli@ncepu.edu.cn;赵廷凯(1970-),男,教授,博士,主要从事纳米材料的合成与应用研究,联系地址:陕西省西安市友谊西路127号西北工业大学材料学院(710072),E-mail:ztk@nwpu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)