

## 石墨烯基平面微型超级电容器的研究进展

王森, 郑双好, 吴忠帅 and 孙承林

Citation: *中国科学: 化学* **46**, 732 (2016); doi: 10.1360/N032015-00239

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032015-00239>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/46/8>

Published by the *《中国科学》杂志社*

---

### Articles you may be interested in

[高比能超级电容器的研究进展](#)

*中国科学: 化学* **44**, 1081 (2014);

[基于碳材料的可伸缩型超级电容器的研究进展](#)

**59**, 475 (2016);

[基于石墨烯/聚苯胺纳米线阵列复合薄膜的柔性超级电容器](#)

*中国科学: 物理学 力学 天文学* **41**, 1046 (2011);

[二维石墨烯和准二维类石墨烯在全固态柔性超级电容器中的应用](#)

*科学通报* **58**, 2886 (2013);

[类石墨烯化学中的挑战与机遇](#)

*中国科学: 化学* **45**, 234 (2015);

---



## 评述

## 石墨烯基平面微型超级电容器的研究进展

王森<sup>①②</sup>, 郑双好<sup>①②</sup>, 吴忠帅<sup>①\*</sup>, 孙承林<sup>①\*</sup>

① 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

② 中国科学院大学, 北京 100049

\*通讯作者, E-mail: wuzs@dicp.ac.cn; clsun@dicp.ac.cn

收稿日期: 2015-11-24; 接受日期: 2016-03-30; 网络版发表日期: 2016-07-25

国家青年千人计划、国家自然科学基金(编号: 51572259)、国家重点研发计划(编号: 2016YBF0100100, 2016YFA0200200)、辽宁省自然科学基金(编号: 201602110)和中国科学院大连化学物理研究所创新基金(编号: Y5610121T3)资助项目

**摘要** 便携式电子器件的快速发展极大地刺激了现代社会对多功能化、小型化的电化学储能器件的强烈需求。其中, 微型超级电容器正逐渐成为芯片储能器件研究领域中的一个新兴的、前沿的研究方向。它可作为微型功率源与微电子器件互相兼容, 具有极大的应用前景。最近, 以石墨烯为代表的二维材料为设计和发展新型平面化微型超级电容器提供了许多关键参数, 引起了大家的关注。鉴于此, 本文综述了石墨烯基平面微型超级电容器的最新进展, 包括其发展历史、典型的石墨烯材料(如石墨烯、石墨烯量子点、活化石墨烯、石墨烯/碳纳米管、石墨烯/金属氧化物、石墨烯/聚合物)的制备、微型电极的构筑与加工(如光刻、电化学沉积、激光刻绘、喷涂印刷等)、电解液(如水系、有机系、离子液体和固态式)、微型器件构型组装(对称的、非对称的)和微型器件的评测方法。最后, 展望了石墨烯基微型超级电容器未来的发展趋势和面临的挑战。

**关键词** 石墨烯, 二维材料, 微型超级电容器, 平面, 芯片储能

## 1 引言

超级电容器(supercapacitors)又称电化学电容器(electrochemical capacitors), 是一种新型电化学储能器件, 具有能量密度高、功率密度高、充电时间短、使用寿命长、温度特性好、节约能源、免维护、绿色环保等特点<sup>[1]</sup>。其主要应用于需要提供大功率的装置, 如便携式电子设备、电动车和混合动力汽车等<sup>[2-5]</sup>。根据电荷存储机制, 超级电容器可分为3类<sup>[6,7]</sup>: (1) 双电层型超级电容器, 基于在高比表面的碳电极与电解液界面上的静电吸附储存电荷, 具有优异的循

环稳定性, 可实现快速的电荷存储, 但是比容量相对较低<sup>[8]</sup>; (2) 赝电容型超级电容器, 基于金属氧化物和导电聚合物的可逆氧化还原反应实现电化学储存电荷, 可获得较高的比容量, 但是导电性能差且循环寿命短; (3) 复合型超级电容器, 是指电极为特殊的复合材料或为非对称电极, 兼具双电层电容器和赝电容器的优点, 可以同时实现高的能量密度和功率密度。值得注意的是, 超级电容器的最终性能由电极材料、电极的制备技术、电解液的选择、器件构型以及不同器件部分之间的界面融合等因素决定<sup>[9-11]</sup>。近年来, 日益普及的小型化便携式电子设备(如微机电

引用格式: 王森, 郑双好, 吴忠帅, 孙承林. 石墨烯基平面微型超级电容器的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 732-744

Wang S, Zheng SH, Wu ZS, Sun CL. Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 732-744, doi: 10.1360/N032015-00239

系统、微型机器人、植入式医疗设备)向着“轻、薄、短、小”的方向快速发展,极大地刺激了对微/纳级功率源的迫切需求<sup>[12]</sup>。目前,便携式电子设备大多数以微型电池为功率源<sup>[13]</sup>。然而,微型电池较短的循环寿命(仅几百到几千次的充放电循环)和较慢的充放电速率大大制约了其在需求高功率密度器件中的应用。微型超级电容器(micro-supercapacitors)是一类新型的高功率微型电化学储能器件<sup>[14-19]</sup>,具有小于传统超级电容器100倍以上的离子传输距离,不仅能够解决薄膜电池功率密度低和电解电容器能量密度低的问题,而且能够作为功率源与微/纳电子器件直接集成,在瞬间提供有效的功率峰值<sup>[14-17]</sup>。相比之下,传统电容器的堆叠式构型不利于电解液离子的传输,因而导致在大电流密度下功率密度急剧下降。而且传统超级电容器一般体积较大,在与微电子产品的兼容问题上存在很大的挑战<sup>[20]</sup>。

石墨烯(graphene)是一种由  $sp^2$  杂化碳原子紧密排列成蜂窝状晶格结构的单原子厚度的二维碳材料。自2004年发现以来,石墨烯迅速引起了各国科学家的极大关注,并成为凝聚态物理与材料科学等领域的研究前沿。由于其独特的超薄二维结构及优异的物理化学性质,有望在微/纳电子器件、复合材料、透明导电膜、锂离子电池和超级电容器等相关领域获得广泛的实际应用<sup>[21]</sup>。特别是这类二维材料拥有超薄的结构、高导电性、高理论比表面积( $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ )、高理论比容量( $550 \text{ F/g}$ )、高比面电容( $21 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )<sup>[22]</sup>等,使其成为一种非常理想的双电层超级电容器的电极材料。同时,在实验方面石墨烯材料已被证明是一种高性能、极具前景的新型超级电容器(包括微型超级电容器)材料,并被认为是最有可能在未来几年取得突破性进展的一个方向。例如,传统超级电容器以弯曲石墨烯<sup>[23]</sup>、活化石墨烯<sup>[24]</sup>、垂直导向石墨烯<sup>[25]</sup>、掺杂石墨烯<sup>[9]</sup>、激光刻绘石墨烯<sup>[22]</sup>和石墨烯/金属氧化物复合物<sup>[7]</sup>为电极时,在比容量和能量密度等方面都表现出了优异的性能。更重要的是,石墨烯及其复合材料作为一类新型薄膜电极材料,在开发新型柔性化、透明化、小型化的超薄超级电容器方面大有前途,如石墨烯基平面微型超级电容器。该类平面化储能器件能够充分利用石墨烯和平面器件构型的优势,使整个器件更薄、体积更小,使电解液离子在充放电过程中沿着石墨烯平面无阻碍的传输,离子传输距离极短,能够充分有效利用石墨烯的活性面进行电

荷存储<sup>[16,26]</sup>。

基于此,本文综述了石墨烯基平面微型超级电容器的最新进展,包括其发展历程、影响平面超级电容器性能的最重要因素——电极材料(如石墨烯、石墨烯量子点、石墨烯/碳纳米管、石墨烯/金属氧化物、石墨烯/聚合物)及其微型电极制备技术(如光刻、电化学沉积、激光刻绘、喷涂印刷)、超级电容器的重要组成部分——电解液(包括水系、有机系、离子液体和固态式电解液)以及微型器件构型组装(对称的、非对称的)等,并展望了石墨烯基微型超级电容器未来的发展趋势和挑战。

## 2 平面微型超级电容器的发展

2003年, Sung等<sup>[27]</sup>首次报道了在硅衬底上制作出聚合物基平面微型超级电容器,使用的液态电解液是  $0.1 \text{ mol/L}$  磷酸和  $0.5 \text{ mol/L}$  四乙基铵四氟硼酸盐。具体步骤如下:首先利用传统的紫外光刻和湿法刻蚀相结合制备金属(金、铂)微型平面交叉指型电极阵列,然后利用电化学方法将聚吡咯和聚3-苯基噻吩导电聚合物分别沉积到微型电极上,进而获得平面交叉指型微型超级电容器。该微型超级电容器含有50个微电极,每个微电极的宽度和它们之间的空隙均为  $50 \text{ }\mu\text{m}$ ,在水系和非水系电解液中构建了3种微型超级电容器。通过更换导电聚合物和电解液的种类,电压范围可控制在  $0.6\sim 1.4 \text{ V}$  之间。

为了避免液体电解液在实际应用中的泄漏问题,开发完全由固体材料构成的全固态微型超级电容器是非常必要的。2004年, Sung等<sup>[28]</sup>继续利用紫外湿法光刻、电化学聚合和溶液流延技术,使用凝胶聚合物电解液,在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  晶片上制备了第一个全固态微型超级电容器。除电解液之外,器件的其他制作步骤保持不变。其中使用的两种凝胶聚合物电解液是水基聚乙烯醇/磷酸(PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ )和非水基聚丙烯腈/三氟甲烷磺酸锂-碳酸亚乙酯/碳酸丙烯酯电解液。研究发现,这类全固态微型超级电容器的性能完全可以与基于液态电解液的微型超级电容器相比拟。

为了广泛应用于柔性电子器件, Sung等<sup>[29]</sup>在2006年进一步发展了聚合物柔性微型超级电容器。该柔性器件不仅体积小、重量轻而且柔性较好。在卷曲和折叠时,器件性能无恶化,工作良好无故障。

随后,平面微型超级电容器的开发越来越受到

关注和重视, 主要包括以下 4 方面: 高电化学活性纳米结构电极材料的制备、电极薄膜制造技术(如电化学聚合<sup>[29]</sup>、喷墨印刷<sup>[30]</sup>、逐层自组装<sup>[31]</sup>)的发展、器件制备技术(如光刻技术、湿法刻蚀、干法刻蚀、丝网印刷、喷墨打印)的开发以及新的器件构型的开发<sup>[32-34]</sup>。总而言之, 主要目标是提高微型超级电容器的比容量、功率/能量密度、循环寿命和频率响应。

在电极材料方面, 传统的过渡金属氧化物如二氧化钌( $\text{RuO}_2$ )<sup>[35]</sup>、二硫化钒( $\text{VS}_2$ )<sup>[36]</sup>、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )<sup>[37]</sup>等以及一些导电高分子如聚吡咯<sup>[27]</sup>、聚噻吩<sup>[27]</sup>、聚苯胺<sup>[38]</sup>等, 都是良好的赝电容电极材料。这类赝电容微型超级电容器的优点是通常具有较高的比容量, 缺点是倍率性能低、循环性能差。目前, 用于制备平面微型超级电容器的碳材料主要有: 活性炭<sup>[33]</sup>、碳化物衍生碳<sup>[14,39]</sup>、洋葱碳<sup>[15]</sup>、碳纳米管<sup>[40]</sup>、石墨烯<sup>[17]</sup>。与赝电容微型超级电容器相比, 碳基微型超级电容器由于在充放电的过程中不发生化学反应, 而具有良好的电化学循环稳定性。一个重要的研究进展是, 2010 年 Gogotsi 研究组<sup>[14]</sup>报道了碳化物衍生碳薄膜应用于微型超级电容器。他们首先利用化学或者物理气相沉积的方法在硅片基底上生长碳化钛( $\text{TiC}$ )碳化物薄膜, 然后高温氯化过程抽提出金属 Ti 离子获得导电多孔碳化物衍生碳薄膜, 最后使用干法光刻等步骤获得了这种平面微型超级电容器(图 1)。该微型超级电容器无论在有机电解液四乙基四氟硼酸铵( $\text{TEABF}_4$ )还是水系电解液( $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ )都表现出高的体容量, 分别达到 180 和  $160 \text{ F/cm}^3$ 。值得一提的是, 随着碳化物衍生碳薄膜厚度的增加, 体积比容量显著降低, 尤其是在有机电解液中该现象更加

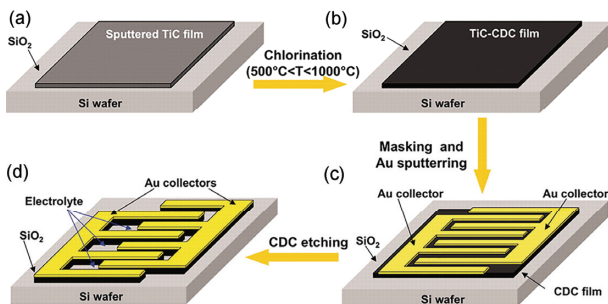


图 1 碳化物衍生碳微型超级电容器制作示意图。(a) TiC 薄膜的沉积; (b) 高温氯化反应制备多孔碳薄膜; (c, d) 干法光刻等技术制备微型超级电容器<sup>[14]</sup>(网络版彩图)

明显。较厚薄膜比容量的减少可能归因于薄膜多孔性崩溃和互联结构的扰动。

为了实现超高功率密度和快的频率响应, Pech 等<sup>[15]</sup>开发了一种洋葱碳微型超级电容器。首先利用光刻/刻蚀技术将金热蒸到带有氧化硅层的硅片上, 得到平面交叉指状的图案化金集流体, 然后将直径为 6~7 nm 的洋葱碳有序电沉积在图案化金集流体上, 获得 7  $\mu\text{m}$  厚的薄膜(图 2)。研究发现, 制备的洋葱碳微型超级电容器具有超高功率密度, 达到  $300 \text{ W/cm}^3$ , 接近于电解电容器。而且该微型超级电容器的电阻-电容(RC)时间常数很小, 仅为 26 ms, 比活性炭基微型器件(700 ms)和洋葱碳基大型器件( $>0.1 \text{ s}$ )要低得多。同时, 该微型器件放电扫描速率高达  $200 \text{ V/s}$ 。这些优良性能主要是由于平面交叉指型的微电极结构、不含黏合剂的沉积技术和高比表面积纳米结构的洋葱碳的综合协同作用。但同时, 洋葱碳微型超级电容器的不足之处在于制备洋葱碳要求高温达  $1800^\circ\text{C}$ 。

2009 年, Jiang 等<sup>[40]</sup>将三维碳纳米管垂直阵列直接生长在交叉指型 Mo/Al 图案化电极上, 直接获得平面微型超级电容器。获得的微型超级电容器面电容为  $428 \mu\text{F/cm}^2$ , 高出无碳纳米管的裸金属电极的面电容约 1000 倍。此外, 垂直生长的碳纳米管使充电和放电更加容易, 因此获得的器件还表现出超过 92% 的充放电效率和良好的循环稳定性。进一步研究表明, 在垂直生长的碳纳米管上电沉积金属氧化物(如  $\text{MnO}_2$ <sup>[41]</sup>、 $\text{Co(OH)}_2$ <sup>[42]</sup>)作为芯片储能用的非对称微型超级电容器的正极, 可以增加它们的能量密度。为了增加比表面积、导电性和电化学性能, Chen 等<sup>[43]</sup>开发了一种三维碳纳米管/碳微机电系统的复合材料作为电极应用于微型超级电容器。首先利用光刻技术和热分解工艺来制备三维碳微机电系统构架, 通过静电喷涂将催化剂颗粒涂覆在复杂的三维碳微机电系统构架上, 随后利用化学气相沉积法在三维碳微机电系统构架上均匀生长出碳纳米管。研究发现, 该碳纳米管/碳微机电系统复合材料的比容量比纯碳微机电系统大 20 倍以上。

### 3 石墨烯基平面微型超级电容器

#### 3.1 石墨烯

以石墨烯为代表的二维材料为设计和发展此类小型化、平面化的微型超级电容器提供了关键参数和

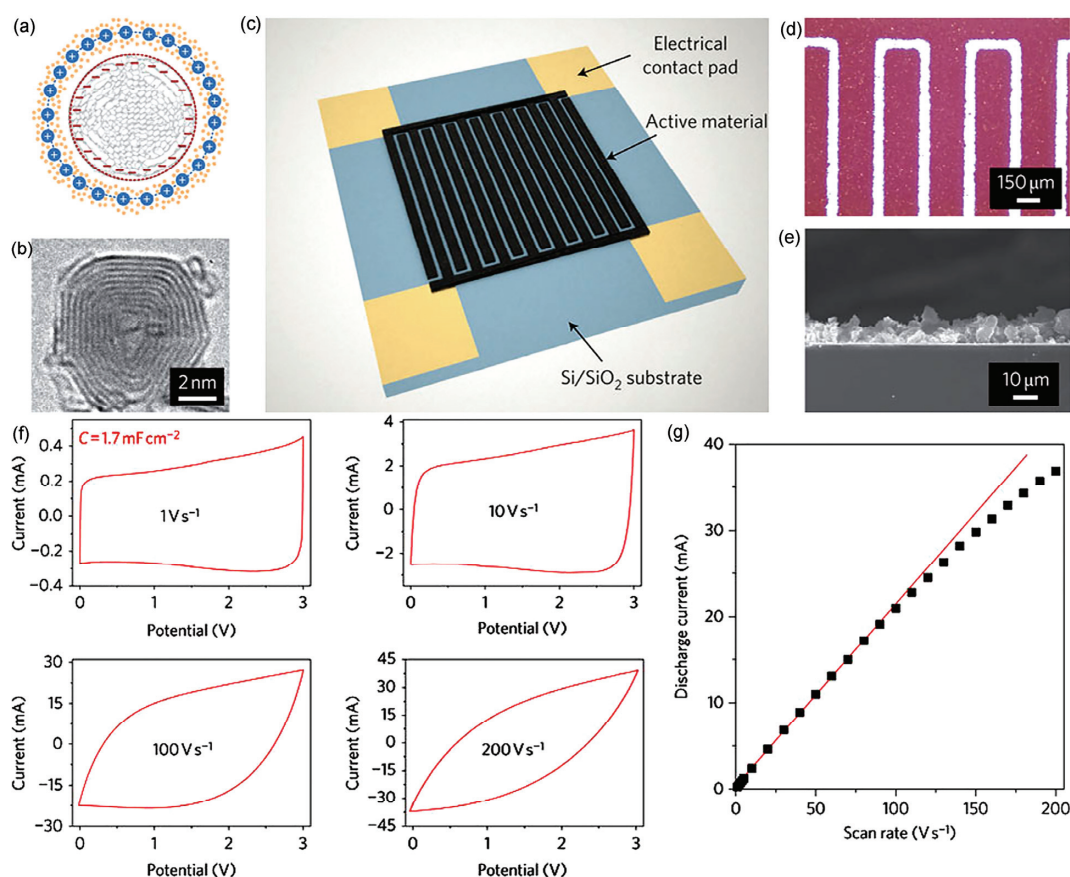


图 2 (a) 洋葱碳微型超级电容器的截面; (b) 洋葱碳的透射电子显微镜图像; (c) 平面交叉指型洋葱碳微型超级电容器示意图; (d) 微电极的光学照片; (e) 洋葱碳电极横截面的扫描电子显微镜图像; (f) 在不同的扫描速率下的循环伏安曲线图; (g) 放电电流与扫描速率关系图<sup>[15]</sup>(网络版彩图)

无限契机<sup>[16-18]</sup>. 石墨烯基平面微型超级电容器最大化结合了石墨烯原子层厚度和平面器件构型的优点来储能, 如图 3 所示<sup>[26]</sup>: (1) 能够充分利用石墨烯的超薄原子层厚度和平面形态的优势; (2) 电解液离子可以沿着平行于石墨烯平面的方向无障碍地快速进入或移出, 大大缩短了离子的传输距离, 实现了电荷存储的最大化. 与传统堆叠式超级电容器相比, 微型超级电容器趋向平面化, 不仅体积大大减小, 而且具有传统超级电容器无法比拟的电化学性能和优异的柔韧性.

例如, Yoo 等<sup>[26]</sup>报道了两种石墨烯超薄平面超级电容器, 分别是基于化学气相沉积法制备的单层石墨烯和还原氧化石墨烯制备的多层石墨烯薄膜. 研究发现, 平面超级电容器的面电容分别为 80 和 394  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 比传统的堆叠式超级电容器的面电容要高出许多.

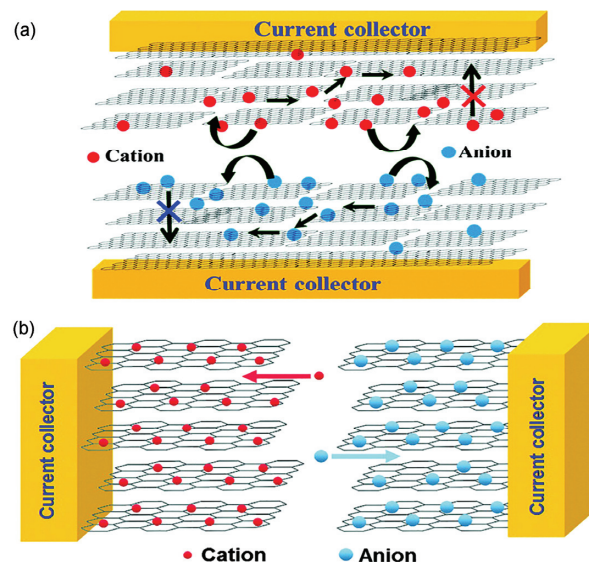


图 3 超级电容器装置示意图. (a) 堆叠构型; (b) 平面构型<sup>[26]</sup>(网络版彩图)

为了充分开发平面超级电容器的潜力, Ajayan 研究组<sup>[16]</sup>通过激光直写还原水合氧化石墨烯(GO)薄膜制备了全石墨烯基微型超级电容器(图 4)。有趣的是, 研究发现 GO 薄膜能够大量捕集水, 使其同时成为一个很好的离子导体和电绝缘体, 因而可以同时作为电解液载体和具有离子输送特性的电极隔膜。为了突出平面器件构型的优势, 该研究组制备了不同构型的平面微型超级电容器, 包括条带并行型、同心圆型和梳子型的微型超级电容器, 并将具有不同构型的平面微型超级电容器和传统的三明治构型的超级电容器直接集成在一片 GO 薄膜上, 发现同心圆构型平面微型超级电容器的比电容为  $0.51 \text{ mF/cm}^2$ , 几乎是传统三明治型超级电容器的 2 倍, 10000 次循环后比电容下降了 35%。此外, 使用水系  $1.0 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  和有机系  $1.0 \text{ mol/L TEABF}_4$  电解液, 都可以同时提高平面器件的面电容和能量密度。虽然该平面构型的设计存在一些问题, 如电极之间的距离较远, 造成器件频率响应差、内部电阻高( $6.5 \text{ k}\Omega$ )、倍率性能低, 但这种激光还原技术在大规模生产微型器件方面还是很有前途的。

另一个典型的例子是, Niu 研究组<sup>[44]</sup>通过光刻法和电泳沉积法相结合的方法, 在聚对苯二甲酸乙酯(PET)基底生产超薄还原氧化石墨烯交叉指型图案化电极, 以 PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  凝胶为电解液, 进而获得柔性、超薄全固态石墨烯基微型超级电容器。因为离子扩散距离较短, 所得的还原氧化石墨烯微型超级电容器比电容为  $286 \text{ F/g}$ , 比传统的还原氧化石墨烯基超级电容器高 2 倍多( $86 \text{ F/g}$ )。值得注意的是, 所述的微

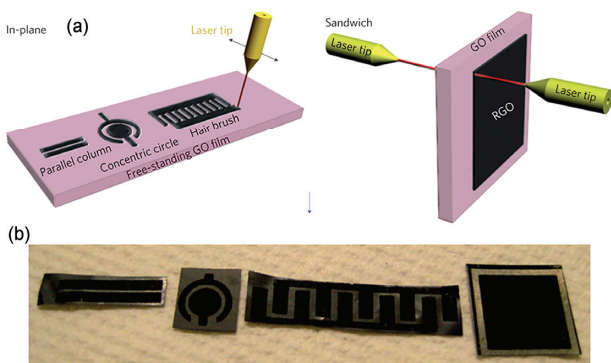


图 4 全石墨烯基微型超级电容器示意图(a)和光学照片(b), 从左到右依次为条带并行型平面超级电容器、同心圆型平面超级电容器、梳子型平面超级电容器、三明治构型超级电容器<sup>[16]</sup>(网络版彩图)

型超级电容器可两个或多个串联在一起来构建器件堆, 以提高输出电压, 这表明该芯片储能器件在集成电子元件上很有应用前景。

传统微/纳加工技术如平版印刷技术或使用掩模板在衬底上制造微图案化的技术, 通常成本较高, 不具有普适性。鉴于此, Kaner 研究组<sup>[17]</sup>发展了一种低成本、快速大量制备石墨烯基平面微型超级电容器的方法。该方法是在 GO 薄膜上直接使用数字通用光盘(DVD)刻录机激光刻绘来获得微型超级电容器的微电极图案。该方法相对简单、且成本较低, 不需要掩模板和额外的处理或复杂的操作。图 5 为激光刻绘石墨烯基微型超级电容器的原理示意图。首先, 将一个带有 GO 薄膜的光盘插入光刻 DVD 驱动器中, 然后在驱动 DVD 时利用激光进行刻划来获得图案化还原氧化石墨烯薄膜。随后, 沿着电极的边缘粘上导电铜胶带以改善电接触。最后, 将电解液注入到激光刻绘石墨烯基微型超级电容器。此外, 这种方法能高效制备柔性的固体微型器件, 且很容易扩大化。例如, 在 30 min 或更短的时间内, 可以在一个基板上快速生产超过一百个微型器件。更重要的是, 使用激光刻绘获得的石墨烯基微型超级电容器具有较好的电荷存储容量、优异的倍率性能、小的 RC 时间常数( $19 \text{ ms}$ )和高的功率密度( $200 \text{ W/cm}^3$ )。

虽然通过开发薄膜制造技术和调节器件构型, 石墨烯基微型超级电容器的性能已得到显著的提高, 但其功率密度仍然远不及电解电容器, 能量密度也远不及锂薄膜电池。最近, Wu 等<sup>[18]</sup>报道了一种高性能的石墨烯平面微型超级电容器, 如图 6 所示。首先利用旋涂法在被氧等离子体改性过的亲水硅晶片上

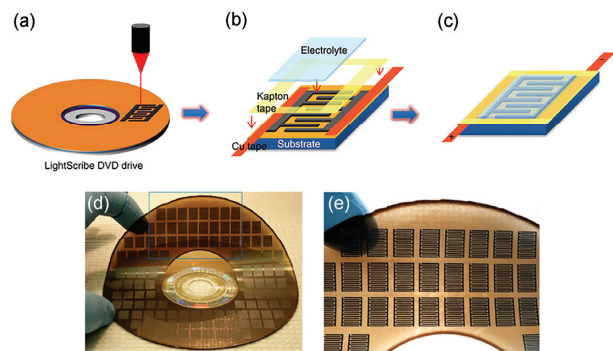


图 5 (a-c) 激光刻绘石墨烯基微型超级电容器制备过程示意图; (d, e) 在一个光盘上直接制备出 100 个微型超级电容器<sup>[17]</sup>(网络版彩图)

得到 GO 薄膜, 然后在  $700^{\circ}\text{C}$  下, 用甲烷等离子体迅速还原 GO 薄膜 20 s, 制备出高质量石墨烯薄膜, 随后利用光刻技术将金图案化集流体沉积在薄膜上, 再用氧等离子体刻蚀掉暴露在金掩板之外的薄膜, 最后将凝胶电解液缓慢浇注在平面交叉电极之间并固化, 制作出全固态石墨烯平面微型超级电容器. 由于甲烷等离子体还原的 GO 薄膜的高导电性 ( $345\text{ S/cm}$ ) 和器件的平面构型, 获得的微型超级电容器具有优异的电化学性能: (1) 面电容为  $80.7\ \mu\text{F/cm}^2$ , 体电容为  $17.9\text{ F/cm}^3$ ; (2) 超高的功率密度为  $495\text{ W/cm}^3$ , 高于电解电容器; (3) 能量密度为  $2.5\text{ mW h/cm}^3$ , 与锂薄膜电池相当; (4) 优异的循环稳定性, 100000 次循环后, 容量保留率大于 98.3%. 该微型器件可在  $1000\text{ V/s}$  的超高扫描速率下稳定工作, 该值比传统电

容器高 3 个数量级. 此外, 该微型器件的 RC 时间常数极小, 仅为  $0.28\text{ ms}$ , 完全可以满足在超快充电和放电条件下工作<sup>[18]</sup>. 同时, 进一步调查了图案化微电极的宽度和数量对器件性能的影响, 微电极的数量分别为 8、16 和 32, 相应的微电极的宽度分别为  $1175$ 、 $538$  和  $219\ \mu\text{m}$ . 研究发现, 增加交叉微电极的数目和窄化微电极的宽度, 能够显著增加微型超级电容器的比容量和倍率性能, 尤其是显著增加了器件在大的扫描速率下的比容量<sup>[23]</sup>(图 7).

为了进一步提高体电容, Wu 等<sup>[45]</sup>利用层层自装和插层的方法合成了逐层均匀氮和硼共掺杂石墨烯薄膜, 利用氧等离子体刻蚀技术制备出超高体容量 ( $488\text{ F/cm}^3$ ) 和扫描速率 ( $2000\text{ V/s}$ ) 的微型超级电容器(图 8), 证明了硼、氮共掺杂具有明显的协同效应,

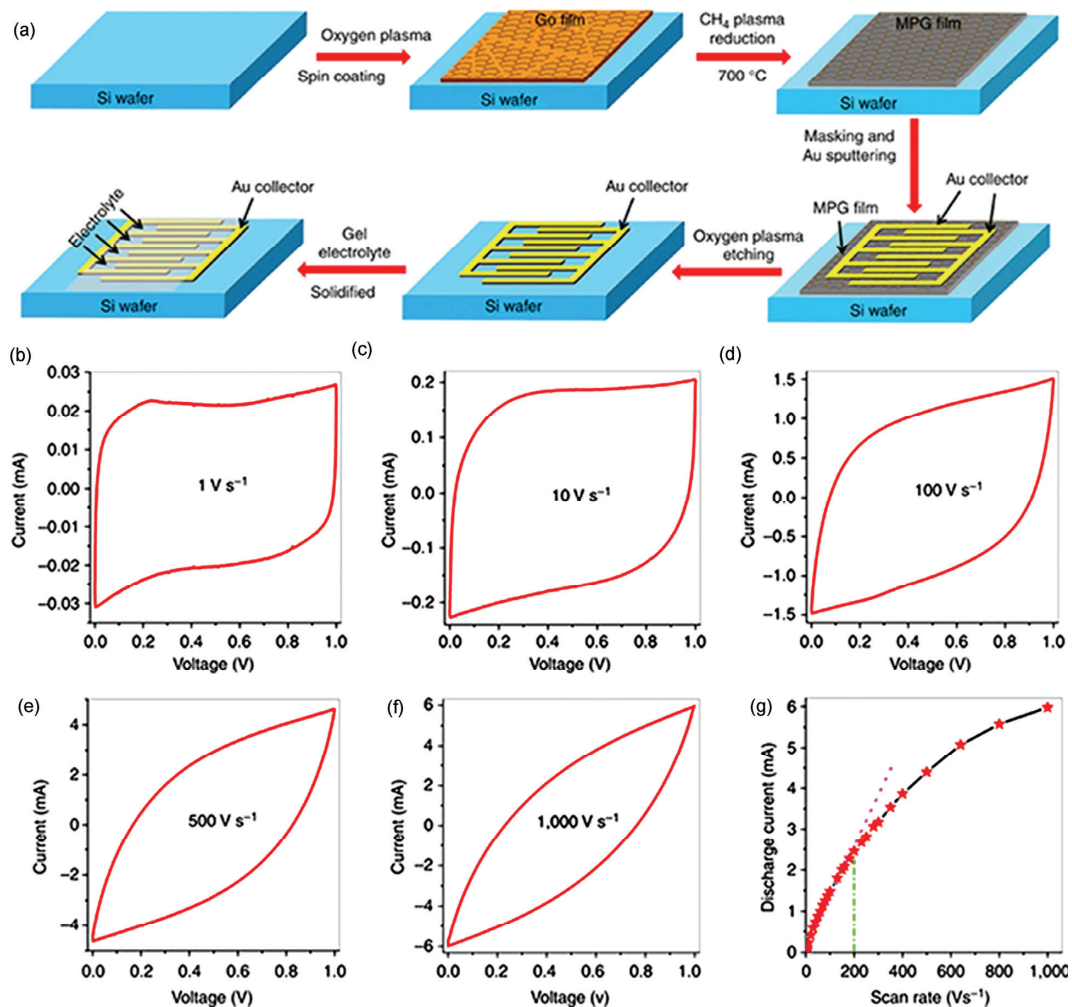


图 6 (a) 石墨烯基微型超级电容器制备过程示意图; (b-f) 微型超级电容器在不同扫描速率下的循环伏安曲线; (g) 放电电流与扫描速率关系图<sup>[18]</sup>(网络版彩图)

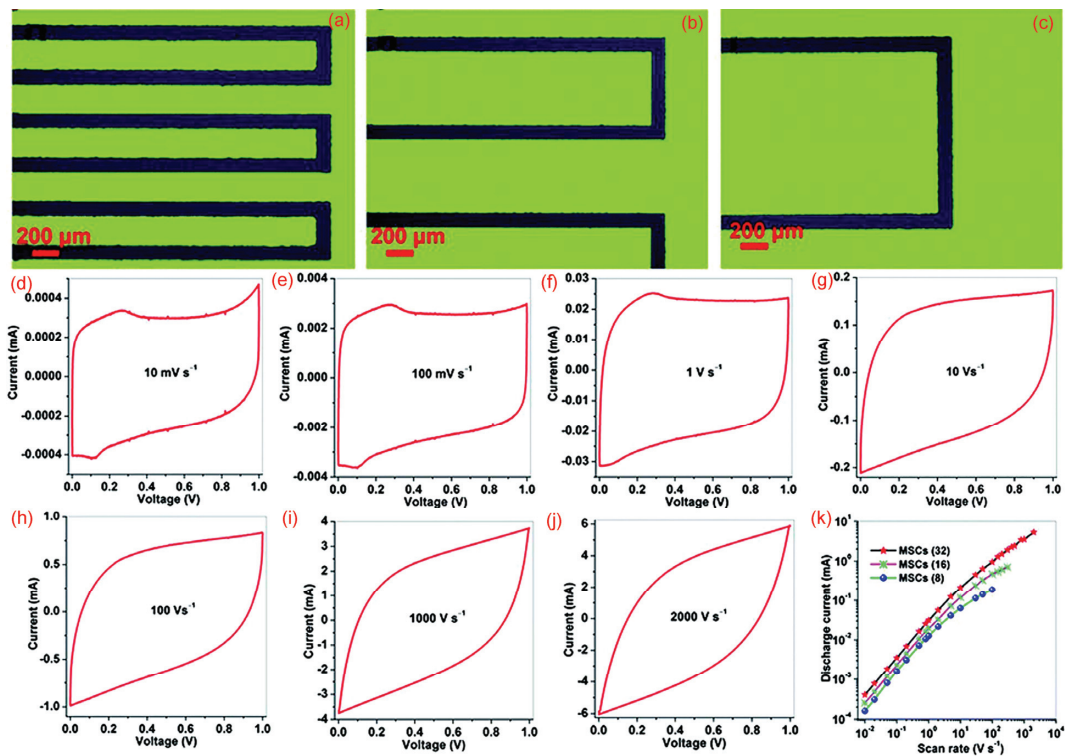


图7 (a~c) 数量依次为 32、16、8 的情况下微电极的光学照片; (d~j) 微电极数量为 32 时微型超级电容器在不同扫描速率下的循环伏安曲线; (k) 3 种不同数量微电极的微型超级电容器的放电电流与扫描速率关系图<sup>[23]</sup>(网络版彩图)

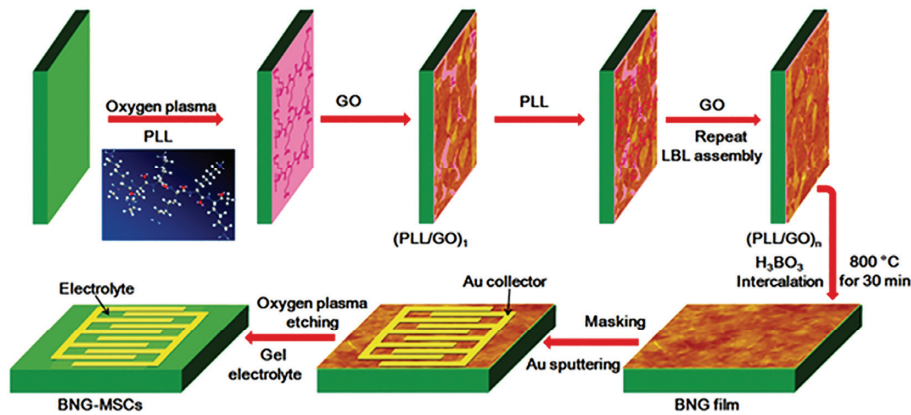


图8 硼和氮共掺杂石墨烯微型超级电容器制备示意图<sup>[45]</sup>(网络版彩图)

显著增加了器件的性能. 同时, 所制造的微型超级电容器可以通过并联或/和串联协同工作, 满足在短时间内需要更高的工作电流或/和电压的特定应用. 因此, 此类石墨烯基微型超级电容器未来有望在众多微系统研究领域有重要的应用前景.

为了实现微型超级电容器的柔性以及其实际应用, Liu 等<sup>[46]</sup>采用了一种新型的器件制备技术——喷墨打印技术, 以低成本、稳定、容易打印的电化学剥

离石墨烯为墨汁, 在不同的基底(纸和柔性 PET)上制备了平面微型电容器, 以纸为基底的微型超级电容器的面电容达到  $5.4 \text{ mF/cm}^2$ , 以 PET 为基底的微型超级电容器总厚度小于  $5 \text{ }\mu\text{m}$ , 表现出了超高的柔性, 为开发新型柔性电化学存储器件提供了新的思路.

### 3.2 石墨烯量子点

与石墨烯相比, 石墨烯量子点具有许多新颖的



化学物理性质,如丰富的活性边缘、良好的导电性、优异的化学稳定性和易于功能化,是一种非常有潜力的超级电容器的电极材料<sup>[47,48]</sup>.

Yan 研究组<sup>[49]</sup>最早报道了将石墨烯量子点沉积在平面交叉指型的金集流体微电极上,制备出石墨烯量子点微型超级电容器.该微型超级电容器可以在 1000 V/s 超高扫描速率下稳定操作,且具有很快的响应频率,在水系电解液中 RC 时间常数为 103.6  $\mu\text{s}$ ,在离子液体电解液中 RC 时间常数为 53.8  $\mu\text{s}$ .此外,该微型超级电容器具有很好的电化学稳定性,5000 次循环后,仍有 97.8% 的电容保留率.研究发现,这个石墨烯量子点微型超级电容器的优异性能主要归因于石墨烯量子点的高比表面积、大量的表面活性位点以及丰富的边缘,便于离子吸附/解吸,以此显著促进离子在活性片层间输运来增加电荷存储.

为了实现高能量和功率密度,石墨烯基非对称超级电容器引起了极大的关注<sup>[50]</sup>.Yan 研究组<sup>[49]</sup>利用二步电沉积法制作了一种以石墨烯量子点为负极、 $\text{MnO}_2$  纳米针为正极的石墨烯量子点// $\text{MnO}_2$  不对称微型超级电容器.典型的步骤是:首先在 80 V 恒定电压下,将石墨烯量子点电沉积在平面交叉指型 Au 图案化微电极的一侧.然后将  $\text{MnO}_2$  纳米针电化学沉积在 Au 电极的另一侧.结果发现,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中,石墨烯量子点// $\text{MnO}_2$  不对称的微型超级电容器的比电容为 1107.4  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,能量密度为 0.154  $\mu\text{W h}/\text{cm}^2$ ,这些值是石墨烯量子点对称微型超级电容器(468.1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  和 0.074  $\mu\text{W h}/\text{cm}^2$ )的 2 倍.采用类似的方法,该研究组在 Au 图案化微电极的正极和负极分别电沉积石墨烯量子点和聚苯胺纳米纤维,以  $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$  凝胶为电解液,组装了一种全固态非对称微型超级电容器<sup>[38]</sup>.所获得的石墨烯量子点//聚苯胺不对称微型超级电容器具有高的扫描速率(700 V/s),RC 时间常数为 115.9  $\mu\text{s}$ ,1500 次循环后容量保持率为 85.6%.

### 3.3 石墨烯/碳纳米管

平面构型的器件结构设计大大缩短了电解液离子的传输距离,使离子更容易接触石墨烯薄膜活性面,从而会显著提高器件的功率性能,但由于石墨烯其电化学双电层本质,极大限制了所制备的器件能量密度的改善.为了提高器件的能量密度,一种有效的方法是制备石墨烯复合薄膜电极,即在石墨烯片层之间加入插层剂或与其他纳米结构材料如碳纳米

管、高容量金属氧化物以及导电性聚合物来构建新型电子和离子导电网络复合薄膜.这样设计的优点在于不仅有效地阻止石墨烯片之间的团聚和堆叠,为电荷存储增加了可接触的表面面积,而且还利用石墨烯和引入的纳米材料之间的协同作用,提高了器件的整体性能<sup>[7]</sup>.

Wang 研究组<sup>[31]</sup>以还原氧化石墨烯/碳纳米管复合材料为电极材料,采用静电喷涂沉积和光刻微加工技术相结合,制备出平面交叉指型微型超级电容器.研究表明,添加碳纳米管充分提高了电解液离子与还原氧化石墨烯薄膜叠层之间的可接触性,并提高了能量和功率密度.例如,该微型超级电容器在 0.01 V/s 低扫描速率下的面电容为 6.1  $\text{mF}/\text{cm}^2$ ,在 50 V/s 的高扫描速率下的面电容为 2.8  $\text{mF}/\text{cm}^2$ ,RC 时间常数为 4.8 ms,能量密度为 0.68  $\text{mW h}/\text{cm}^3$ ,功率密度为 77  $\text{W}/\text{cm}^3$ ,所有这些性能参数都比纯的还原氧化石墨烯或碳纳米管基微型超级电容器高得多<sup>[31]</sup>.还原氧化石墨烯/碳纳米管微型超级电容器性能的提高归因于在一个微型器件中的石墨烯、碳纳米管、电解液、不含黏合剂的微电极以及平面交叉指型构型的协同作用.另外,Yun 等<sup>[51]</sup>以多层石墨烯/功能化的多壁碳纳米管复合材料为电极,以  $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$  为电解液,制作了全固态柔性化平面微型超级电容器.在 10 V/s 时,其面电容为 2.54  $\text{mF}/\text{cm}^2$ ,是多层石墨烯电极的 150 倍.值得注意的是,该器件在多次弯曲折叠后,仍然具有很好的性能.

为实现高能量密度,同时又保持独特的交变电流线路的滤波性能,Lin 等<sup>[52]</sup>制备了三维石墨烯/碳纳米管薄膜微型超级电容器.用于交流线路滤波,石墨烯/碳纳米管微型超级电容器在频率为 120 Hz 下电阻相位角为  $-81.5^\circ$ ,接近于商业用铝电解电容器( $83.9^\circ$ ).重要的是,该石墨烯/碳纳米管微型超级电容器在离子液体中能量密度为 2.42  $\text{mW h}/\text{cm}^3$ ,在水系电解液(1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )中具有超高的扫描速率(400 V/s),以及高功率密度(115  $\text{W}/\text{cm}^3$ ).这个微型超级电容器优异的电化学性能主要归因于生长在石墨烯超薄膜上的碳纳米管之间的界面能够无缝连接和融合.另一个重要进展是,Wu 等<sup>[53]</sup>利用可大规模生产的喷涂技术在超薄的柔性塑胶基板(厚度为 2.5  $\mu\text{m}$ )上获得均一的电化学剥离石墨烯复合薄膜,并以此薄膜为电极开发出一种超薄可打印石墨烯基超级电容器.该超薄超级电容器不仅具有高的体电容(348  $\text{F}/\text{cm}^3$ )和

超高的扫描速率(2000 V/s), 而且表现出了独特的交变电流线路滤波性能。

### 3.4 石墨烯/金属氧化物

为了提高平面微型超级电容器的电容性能, Peng 等<sup>[54]</sup>报道了一种新型基于超薄的  $\text{MnO}_2$ /石墨烯复合材料的平面微型超级电容器, 电解液为  $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$  凝胶。该柔性微型超级电容器的制备过程为: 首先,  $\text{MnO}_2$ /石墨烯溶液真空过滤制备  $\text{MnO}_2$ /石墨烯复合材料薄膜, 然后将复合薄膜转移到塑胶基板上, 应用刮刀刀片将薄膜切割成超薄条带作为工作电极, 最后在平行电极之间的平行间隙涂敷凝胶电解液, 构建一个平面型  $\text{MnO}_2$ /石墨烯微型超级电容器<sup>[54]</sup>。超薄的  $\text{MnO}_2$  纳米片和石墨烯的复合物不仅为电解液离子的快速吸附/解吸提供足够的电化学活性表面, 而且在复合的层间领域具有额外的界面, 加速了充/放电过程中的电荷传输。与纯石墨烯基微型超级电容器相比,  $\text{MnO}_2$ /石墨烯微型超级电容器电化学性能得到了大大的改善。例如, 在充放电电流密度为 0.2 A/g 时, 比容量为 267 F/g; 电流密度为 10 A/g 时, 比容量为 208 F/g, 以及良好的倍率性能和优异的循环稳定性(7000 次循环后, 初始比容量保持率为 92%)。此外,  $\text{MnO}_2$ /石墨烯微型超级电容器表现出优异的柔韧性和可循环性, 经过 1000 次折叠/展开测试, 电容仍保持在初始值的 90% 以上。

另一个典型的例子, Moon 研究组<sup>[55]</sup>使用石墨烯泡沫/羧基功能化的碳纳米管/锰氧化物为电极材料, 制备了一种全固态柔性平面微型超级电容器阵列, 可用作微型二极管和传感器的电源(图 9)。这种复合材料的微型电极阵列是利用一个金属掩膜通过反应离子刻蚀的方法制备的, 可以同时被用作集电极和活性材料, 以  $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$  凝胶为电解液时, 该超级电容器的比面电容是石墨烯泡沫超级电容器的 11 倍, 在 10000 次充放电循环后, 比容量保持率为 89.5%, 具有良好的电化学稳定性。另外, 在 1000 次弯曲折叠后, 比容量保留率为 95.5%, 表现出优异的循环稳定性。

### 3.5 石墨烯/聚合物

当改变电极薄膜的厚度时, 微型超级电容器的面电容和体电容会向两个不同的方向变化。例如, 当薄膜极的厚度小于 2  $\mu\text{m}$  时, 活性炭或杂原子掺杂的

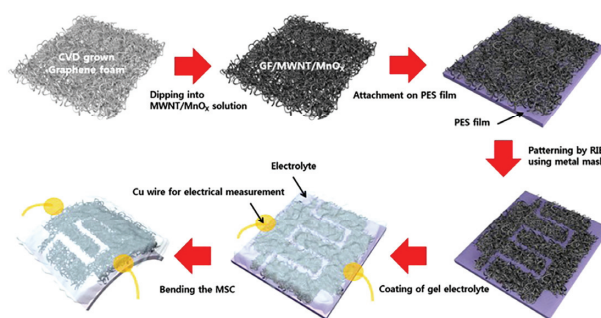


图 9 石墨烯泡沫/羧基功能化的碳纳米管/锰氧化物微型超级电容器制备过程示意图<sup>[55]</sup>(网络版彩图)

石墨烯电极的比面电容很低, 通常小于  $1 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 而它们的体电容却很高, 超过  $100 \text{ F}/\text{cm}^3$ ; 另一方面, 当电极薄膜厚度大于 2  $\mu\text{m}$  时, 比面电容会逐渐升高, 通常大于  $10 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 但体电容会降低, 普遍小于  $30 \text{ F}/\text{cm}^3$ 。因此, 如何通过电极薄膜的结构设计、组装和调控来获得微米厚度、孔隙发达、高导电的薄膜, 同时提高微型超级电容器的面电容和体电容, 仍是该研究领域一个很大的挑战。最近, Wu 等<sup>[56]</sup>发展了一种交替堆叠的方法, 逐层沉积两种不同的石墨烯材料, 电化学剥离石墨烯和石墨烯介孔聚苯胺纳米片, 制备出高致密、具有优异导电性的复合电极薄膜材料。由该复合薄膜制备的微型器件具有高面电容( $368 \text{ F}/\text{cm}^2$ )、高体电容( $736 \text{ F}/\text{cm}^3$ )和高能量密度( $46 \text{ mW h}/\text{cm}^3$ ) (图 10)。另外, 该研究组利用相同的器件构造方法, 使用高比表面的纳米多孔活化石墨烯与电化学剥离石墨烯制备出了无黏合剂的电极薄膜材料应用于全固态微型超级电容器。在  $10 \text{ mV}/\text{s}$  扫描速度下, 该电极薄膜材料面电容为  $89.5 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 体容量为  $147 \text{ F}/\text{cm}^3$ , 相对于相同堆积方式的低比表面还原石墨烯电极材料的比容量(面电容  $70.3 \text{ mF}/\text{cm}^2$ , 体电容  $115 \text{ F}/\text{cm}^3$ )有明显提高。同时, 该电极材料具有优异的循环稳定性。例如, 在  $2000 \text{ mV}/\text{s}$ , 循环 10000 次后比容量保留率为 99.6%<sup>[57]</sup>。该研究组的工作为提高面电容和体电容提供了一种新的途径。

## 4 平面微型超级电容器的性能评测

衡量超级电容器的基本性能指标主要包括比容量、倍率、比能量、比功率及循环性能。其中, 比容量是指在单位面积、体积或质量存储电荷的量( $\text{F}/\text{cm}^2$ 、 $\text{F}/\text{cm}^3$ 、 $\text{F}/\text{g}$ ), 比能量或比功率是指单位质量或体积的

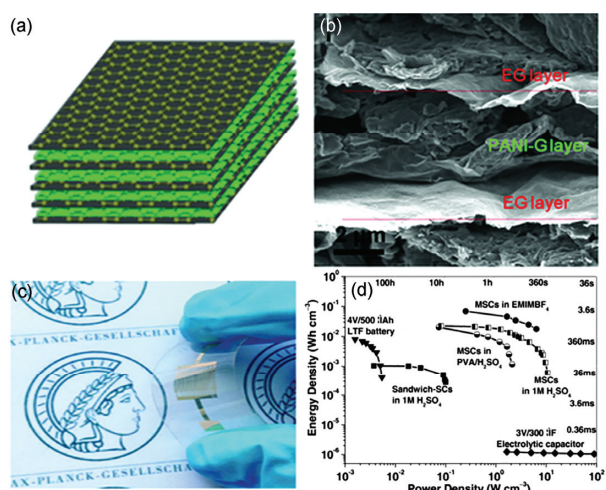


图 10 (a) 电化学剥离石墨烯和石墨烯介孔聚合物纳米片层层交替堆叠结构示意图; (b) 二维石墨烯/聚合物复合物横截面扫描电子显微镜图像; (c) 石墨烯/聚合物超级电容器的柔性照片; (d) 不同的电解液中能量密度与功率密度关系图<sup>[56]</sup>(网络版彩图)

能量( $\text{W h/kg}$ 、 $\text{W h/cm}^3$ )或功率( $\text{W/kg}$ 、 $\text{W/cm}^3$ )。微型超级电容器的比容量、比能量和比功率可以通过恒流充放电和循环伏安测试来评价<sup>[58,59]</sup>。

目前报道的微型超级电容器的性能参数如比容量、比能量和比功率存在不统一的问题,主要有两种情况:一种是基于质量的,一种是基于体积(面积)的。所以要评价不同器件性能非常困难,因此,给出一个标准化评估方法非常急迫。

传统超级电容器的性能评估以质量比容量、比能量和比功率为多。但是,超级电容器质量性能强烈地依赖于电极的厚度、密度以及其他部分的质量,导致不同的器件之间不具有可比性<sup>[60]</sup>。一般认为,同一电极薄膜材料,质量比容量随着电极厚度的增加会急剧下降。特别是微型超级电容器,电极只有微米厚度甚至更薄,其电极的质量是完全可以被忽略的。若以质量比容量计算,往往会得到较大比容量值,甚至容易产生较大误差。因此,对于此类微型储能器件,计算其基于电极或器件面积及体积的比电容、比能量、比功率来衡量其电化学性能比质量数值更加合适、可靠。同时,由于微型超级电容器的面积只描述了占用的面积,而体积是指占用的空间,因此体积性能比面积性能更具有说服力<sup>[60,61]</sup>。需要指出的是,计算整个器件的体积时需要包括电极、电极间的空隙、电解质、集流体、封装材料等,这样在描述微型超级电容器的

性能时,相对两电极的性能而言,基于整个器件的体积性能会更有意义。

## 5 结论与展望

本文综述了石墨烯基平面型微型超级电容器的最新进展,重点强调了这类微型超级电容器能够充分结合石墨烯和器件平面几何构型两者的优点,逐渐成为一种非常有潜力的小型化芯片储能器件。由于石墨烯的二维超薄结构、优异的导电性能、高比表面积( $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ )和高的理论电容( $550 \text{ F/g}$ ),使其成为一种非常有前途的平面微型超级电容器的电极材料,通过缩短扩散路径促进电解液离子在电极内部结构之间的扩散,并提高离子与石墨烯薄膜平面微电极表面的接触性,可以极大地提高充电/放电性能<sup>[57]</sup>。与传统堆叠式几何构型超级电容器器件相比,平面几何构型具有两个主要的优点: (1) 小型化、轻薄化,正极和负极是在一个基板平面上,使得易于集成到电子器件芯片<sup>[17]</sup>; (2) 平面微型超级电容器由于电极阵列呈交叉指型排布,离子传输距离极短,能够显著提高器件的性能<sup>[18]</sup>。因此,与以石墨烯为代表的二维材料相结合时,基于石墨烯薄膜、石墨烯量子点和它们的不同复合材料的微型超级电容器都表现出优良的电化学性能,如高扫描速率、频率响应快、长期循环稳定性、超高功率密度和能量密度,最为重要的是,其中的某些性能参数要明显优于传统的堆叠型超级电容器以及其他的碳基微型超级电容器<sup>[17,18]</sup>。

目前石墨烯基微型超级电容器的研究虽有进展,但仍处于起始基础研究阶段,仍然有许多问题或挑战亟待解决。要发展低成本、高性能石墨烯基微型超级电容器需考虑以下 3 个重要方面: (1) 石墨烯及其复合纳米材料的低成本、宏量控制制备是从根本上改善微型超级电容器性能的关键<sup>[3]</sup>。事实上,石墨烯薄膜的形态和微结构的可调节性,对于改善微型超级电容器的性能非常重要。原则上,可以通过精确的设计与构建石墨烯薄膜的特征参数,如微/介孔径分布、大比表面积、高浓度的杂原子(N, B)掺杂、高导电性以及引入其他纳米结构材料(如聚合物、金属氧化物)来实现。需要指出的是,为了获得高性能石墨烯基微型超级电容器,充分理解石墨烯材料的微观结构和电化学性能之间的构效关系是绝对必要的。考虑到二维石墨烯应用于微型超级电容器可以显著提高电

解液离子与石墨烯薄膜微电极在水平方向上的相互作用, 与其类似的其他二维纳米片, 如无机氧化物和硫化物材料( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  等), 也可以用作新型微型超级电容器的电极材料. (2) 开发新的、简单的、低成本的, 以及在任意衬底上可获得均匀的、导电的、大面积的石墨烯基薄膜制造技术, 是获得高性能的微型超级电容器的另一个关键问题. 典型的薄膜生产方法包括旋涂、喷涂、真空过滤、电化学聚合和层层自组装, 其中有些方法可以有效地提高微型器件的性能. 为了达到这个目标, 需要考虑两个关键成膜因素: 一个是要解决与基板表面兼容的石墨烯基材料的可加工性, 这对于改善器件性能是不可缺少的; 另一个是薄膜制备技术的可放大性, 即是否可以实现薄膜高效大面积的生产. 在这方面, 喷墨印刷<sup>[30,62]</sup>、丝网印刷<sup>[63]</sup>等技术成本低, 并且可以快速地在各种基底材料上大规模生产不同的薄膜材料, 如纳米碳、聚合物、氧化物和金属薄膜. 因此, 在这种情况下大规模生产的微型超级电容器将更具市场竞争力和应用前景. (3) 不同器件部分(包括电极、电极液、隔膜、基底、集流体、以及它们之间的界面)的界面融合和整体优化是一个长期的、挑战性的课题. 单独就微结构电极加工而言, 不同的电极结构和器

件几何构型都会极大地影响器件的性能. 虽然平面交叉指型电极能够显著提高微型器件的性能, 但是优化微电极主要的几何参数, 如微电极宽度、长度、数目以及微电极间的距离等, 仍然是非常必要的. 原则上, 适当的调节微电极几何参数, 如增加微电极的数量、窄化电极宽度、缩短电极长度或者降低相邻微电极之间的空隙能有效降低器件电阻, 从而提高微型超级电容器的能量和功率密度. 此外, 通过微/纳加工光刻技术开发新型三维交叉指型石墨烯基微型超级电容器, 在增加单位面积活性物质负载量的同时不影响离子的扩散, 这样将有助于改善微型器件的能量和功率密度<sup>[32,34,64,65]</sup>.

综上所述, 通过合理优化活性电极材料的组成、薄膜制造技术、主要部件的界面完整性和微电极设计以及电解液, 可进一步提高石墨烯基微型超级电容器性能. 石墨烯基微型超级电容器的快速发展, 期望能够解决现代社会对微量级能源储存的迫切需要. 以石墨烯和其他二维材料为基础的微型超级电容器有望成为超高能量和功率密度的新型的芯片储能器件, 能够提供足够的能量和令人满意的峰值功率来满足未来应用在小系统化的微系统电子设备的需求.

## 参考文献

- 1 Yu H, Wu J, Fan L, Lin Y, Chen S, Chen Y, Wang J, Huang M, Lin J, Lan Z, Huang Y. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1319–1324
- 2 Miller JR, Simon P. *Science*, 2008, 321: 651–652
- 3 Arico AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon JM, Van Schalkwijk W. *Nat Mater*, 2005, 4: 366–377
- 4 Liu C, Li F, Ma LP, Cheng HM. *Adv Mater*, 2010, 22: E28–E62
- 5 Wang DW, Li F, Liu M, Lu GQ, Cheng HM. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 373–376
- 6 Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio PF, Mayes RT, Dai S. *Adv Mater*, 2011, 23: 4828–4850
- 7 Wu ZS, Zhou G, Yin LC, Ren WC, Li F, Cheng HM. *Nano Energy*, 2012, 1: 107–131
- 8 张熊, 孙现众, 马衍伟. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 1081–1096
- 9 Wu ZS, Winter A, Chen L, Sun Y, Turchanin A, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2012, 24: 5130–5135
- 10 Wu ZS, Sun Y, Tan YZ, Yang S, Feng X, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19532–19535
- 11 Weng Z, Li F, Wang DW, Wen L, Cheng HM. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3722–3725
- 12 Du W, Xu X, Zhang D, Lu Q, Gao F. *Sci China Chem*, 2015, 58: 627–633
- 13 Arthur TS, Bates DJ, Cirigliano N, Johnson DC, Malati P, Mosby JM, Perre E, Rawls MT, Prieto AL, Dunn B. *MRS Bull*, 2011, 36: 523–531
- 14 Chmiola J, Largeot C, Taberna PL, Simon P, Gogotsi Y. *Science*, 2010, 328: 480–483
- 15 Pech D, Brunet M, Durou H, Huang P, Mochalin V, Gogotsi Y, Taberna PL, Simon P. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 651–654
- 16 Gao W, Singh N, Song L, Liu Z, Reddy ALM, Ci L, Vajtai R, Zhang Q, Wei B, Ajayan PM. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 496–500
- 17 El-Kady MF, Kaner RB. *Nat Commun*, 2013, 4: 1475
- 18 Wu ZS, Parvez K, Feng XL, Müllen K. *Nat Commun*, 2013, 4: 2487
- 19 Wu ZS, Feng XL, Cheng HM. *Nat Sci Rev*, 2014, 1: 277–292

- 20 Pech D, Brunet M, Ty MD, Armstrong K, Gaudet J, Guay D. *J Power Sources*, 2013, 230: 230–235
- 21 陈冠雄, 谈紫琪, 赵元, 倪彬彬, 朱彦武, 陆亚林. 中国科学: 化学, 2013, 704–715
- 22 El-Kady MF, Strong V, Dubin S, Kaner RB. *Science*, 2012, 335: 1326–1330
- 23 Wu ZS, Parvez K, Feng XL, Müllen K. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8288–8293
- 24 Zhu YW, Murali S, Stoller MD. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
- 25 Miller JR, Outlaw RA, Holloway BC. *Science*, 2010, 329: 1637–1639
- 26 Yoo JJ, Balakrishnan K, Huang J, Meunier V, Sumpter BG, Srivastava A, Conway M, Reddy ALM, Yu J, Vajtai R, Ajayan PM. *Nano Lett*, 2011, 11: 1423–1427
- 27 Sung JH, Kim SJ, Lee KH. *J Power Sources*, 2003, 124: 343–350
- 28 Sung JH, Kim S, Lee KH. *J Power Sources*, 2004, 133: 312–319
- 29 Sung JH, Kim SJ, Jeong SH, Kim EH, Lee KH. *J Power Sources*, 2006, 162: 1467–1470
- 30 Pech D, Brunet M, Taberna PL, Simon P, Fabre N, Mesnilgrete F, Conedera V, Durou H. *J Power Sources*, 2010, 195: 1266–1269
- 31 Beidaghi M, Wang C. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4501–4510
- 32 Beidaghi M, Wang C. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 9508–9514
- 33 Durou H, Pech D, Colin D, Simon P, Taberna PL, Brunet M. *Microsyst Technol*, 2012, 18: 467–473
- 34 Shen C, Wang X, Zhang W, Kang F. *J Power Sources*, 2011, 196: 10465–10471
- 35 Makino S, Yamauchi Y, Sugimoto W. *J Power Sources*, 2013, 227: 153–160
- 36 Feng J, Sun X, Wu C, Peng L, Lin C, Hu S, Yang J, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17832–17838
- 37 Xue M, Xie Z, Zhang L, Ma X, Wu X, Guo Y, Song W, Li Z, Cao T. *Nanoscale*, 2011, 3: 2703–2708
- 38 Liu W, Yan X, Chen J, Feng Y, Xue Q. *Nanoscale*, 2013, 5: 6053–6062
- 39 Huang P, Heon M, Pech D, Brunet M, Taberna PL, Gogotsi Y, Lofland S, Hettlinger JD, Simon P. *J Power Sources*, 2013, 225: 240–244
- 40 Jiang YQ, Zhou Q, Lin L. *IEEE MEMS*, 2009: 587–590
- 41 Liu CC, Tsai DS, Chung WH, Li KW, Lee KY, Huang YS. *J Power Sources*, 2011, 196: 5761–5768
- 42 Chen CH, Tsai DS, Chung WH, Lee KY, Chen YM, Huang YS. *J Power Sources*, 2012, 205: 510–515
- 43 Chen W, Beidaghi M, Penmatsa V, Bechtold K, Kumari L, Li WZ, Wang C. *IEEE T Nanotechnol*, 2010, 9: 734–740
- 44 Niu Z, Zhang L, Liu L, Zhu B, Dong H, Chen X. *Adv Mater*, 2013, 25: 4035–4042
- 45 Wu ZS, Parvez K, Winter A, Vieker H, Liu X, Han S, Turchanin A, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2014, 26: 4552–4557
- 46 Liu Z, Wu ZS, Yang S, Dong R, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2016, 2217–2222
- 47 Shinde DB, Pillai VK. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2482–2485
- 48 Li Y, Hu Y, Zhao Y, Shi G, Deng L, Hou Y, Qu L. *Adv Mater*, 2011, 23: 776–780
- 49 Liu WW, Feng YQ, Yan XB, Chen JT, Xue QJ. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 4111–4122
- 50 Wu ZS, Ren W, Wang DW, Li F, Liu B, Cheng HM. *ACS Nano*, 2010, 4: 5835–5842
- 51 Yun J, Kim D, Lee G, Ha JS. *Carbon*, 2014, 79: 156–164
- 52 Lin J, Zhang C, Yan Z, Zhu Y, Peng Z, Hauge RH, Natelson D, Tour JM. *Nano Lett*, 2013, 13: 72–78
- 53 Wu ZS, Liu Z, Parvez K, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2015, 27: 3669–3675
- 54 Peng LL, Peng X, Liu BR, Wu CZ, Xie Y, Yu GH. *Nano Lett*, 2013, 13: 2151–2157
- 55 Moon YS, Kim D, Lee G, Hong SY, Kim KK, Park SM, Ha JS. *Carbon*, 2015, 81: 29–37
- 56 Wu ZS, Parvez K, Li S, Yang S, Liu Z, Liu S, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2015, 27: 4054–4061
- 57 Wu ZS, Yang S, Zhang LL, Wagner JB, Feng X, Müllen K. *Energy Storage Mater*, 2015, 1: 119–126
- 58 Yu DS, Qian QH, Wei L, Jiang WC, Goh K, Wei J, Zhang J, Chen Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 647–662
- 59 Lu XH, Yu MH, Wang GM, Tong YX, Li Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2160–2181
- 60 Chen T, D LM. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10756–10775
- 61 Beidaghi M, Gogotsi Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 867–884
- 62 Chen P, Chen H, Qiu J, Zhou C. *Nano Res*, 2010, 3: 594–603
- 63 Xu Y, Schwab MG, Strudwick AJ, Hennig I, Feng XL, Wu ZS, Müllen K. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1035–1040
- 64 Pikul JH, Zhang HG, Cho J, Braun PV, King WP. *Nat Commun*, 2013, 4: 1372
- 65 Rolison DR, Long JW, Lytle JC, Fischer AE, Rhodes CP, McEvoy TM, Bourga ME, Lubers AM. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 226–252

## Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors

Sen Wang<sup>1,2</sup>, Shuanghao Zheng<sup>1,2</sup>, Zhong-Shuai Wu<sup>1\*</sup>, Chenglin Sun<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\*Corresponding authors (email: wuzs@dicp.ac.cn; clsun@dicp.ac.cn)

**Abstract:** The rapid development of micro-electro-mechanical systems working in tight and small spaces in the aerospace, precision instruments, materials, bio-medical and other fields intensively stimulated the urgent demand for high-performance miniaturized energy storage devices. Micro-supercapacitors are newly-developed promising miniaturized high-power micro-electrochemical energy storage devices for on-chip uses which are directly compatible with these micro-systems. Currently, graphene-based 2D materials have been demonstrated as very attractive electrode materials for micro-supercapacitors taking advantage of the unique features of graphene and planar device geometry. This review summarizes the latest advances of graphene-based planar micro-supercapacitors, including the device development, different graphene-based materials (graphene sheets, graphene quantum dots, activated graphene, graphene/carbon nanotube, graphene/metal oxide, graphene/polymer), microfabrication strategies of micro-electrode and devices (photolithography techniques, electrochemical methods, laser writing, etc.), electrolyte (aqueous, organic, ionic, and gel), device configuration (symmetric and asymmetric). Lastly, the perspectives and possible future development directions of graphene-based micro-supercapacitors are shortly discussed.

**Keywords:** graphene, two-dimensional materials, micro-supercapacitors, planar, on-chip energy storage

**doi:** 10.1360/N032015-00239