

石墨烯材料 及石墨烯基超级电容器

◎ 郑双好 吴忠帅 包信和

由于具有独特的超薄二维结构和优越的物理化学性质,自发现以来,石墨烯迅速成为凝聚态物理学、材料学、化学等领域的研究“宠儿”,其相关研究成为前沿课题。并有望在微纳电子器件、复合材料、透明导电膜、能源储存、防腐涂层等领域得到重要应用。

由 碳原子以 sp^2 杂化形成具有蜂窝状结构的单原子层厚度的二维材料石墨烯,是构筑零维富勒烯,一维碳纳米管和三维石墨的基本结构单元。石墨烯最早在 2004 年由英国曼切斯特大学的科学家采用机械剥离法获得,并被证明是在室温条件下真实存在的一种最薄的材料。

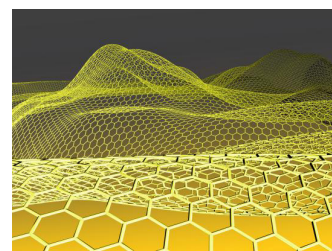
世界各国均高度重视开展石墨烯的基础研究并积极发展相关产业应用。美国对石墨烯的研究投入较早,2008—2014 年间总投入已超过 5000 万美元;新加坡对石墨烯的研究投入超过 1.5 亿美元;韩国计划投入 3.5 亿美元开展石墨烯研究,并制定了详细的商业发展路线图;欧盟早在 2013 年就启动了“石墨烯旗舰研究项目”,并计划 10 年内投入 10 亿欧元用于石墨烯的研发、产业化及应用探索,最大化地促进科技创新。此外,欧盟已将石墨烯基能源存储与转化列为石墨烯未来四大重要研究方向之一。

中国对石墨烯的研究亦非常活跃,已形成政府、科研机构和企业协同创新的产学研合作对接机制,极大地推动了石墨烯的技术研究。2015 年出台的《〈中国制造 2025〉重点领域技术路线图》已将石墨烯纳入“十三五”重点发展新材料之一,明确指出未来 10 年石墨烯产业发展的方向和路径,并制定了产业规模达万吨级的目标,提出了新材料“一揽子”突破行动及实现石墨烯“一条龙”应用计划。2016 年又在国家重点研发计划“纳米科技”重点专项中将石墨烯立项并批准了两个石墨烯相关的重

郑双好, 博士研究生; 吴忠帅, 研究员; 包信和, 研究员, 中国科学院院士; 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023。

Zheng Shuanghao, Doctoral Candidate; Wu Zhongshuai, Research Professor; Bao Xinhe, Research Professor, Member of CAS; Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023.

点专项: 石墨烯宏观体材料的宏量可控制备及其在光电等方面的应用研究, 纳米碳材料产业化关键技术及重大科学前沿。所有这些举措都将石墨烯列为先进基础材料、关键战略材料和前沿新材料。



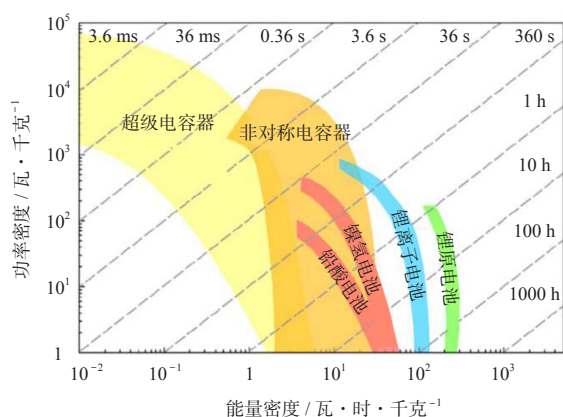
石墨烯示意图

石墨烯的立项将继续加大我国在石墨烯研究领域中的原创性探索和前瞻性技术研发的力度, 加强基础与技术积累, 力争及时实施重要的、变革性应用成果的关键产业化转化, 逐步扩大石墨烯材料应用领域。值得注意的是, 科研界和产业界一致认为, 石墨烯首先会在能源存储器件方面实现产业化应用。相信在未来 10 年内, 通过构建若干石墨烯产业链和建立一批产业集聚区, 越来越多的石墨烯产品将陆续在市场中流通。

超级电容器与石墨烯

超级电容器由两块电极板、隔膜、集流体及电解液组成。相对于电池, 超级电容器具有高功率密度和快速充放电的特点, 并具有寿命长、免维修、使用温度范围广、无记忆效应且更安全等优点。与传统电容器通过静电吸附电子储能不同, 超级电容器可通过吸附电解液中的离子实现电能存储, 具有高于传统电容器至少 3 个数量级的比容量。

按储能机理划分, 超级电容器主要分为两类: 一类是双电层电容器, 另一类是赝电容超级电容器。前者的机理是离子电荷聚集在电极材料与电解质溶液的界面, 发生的是非法拉第反应; 后者则是在电极材料表面发生



各种储能器件能量密度与功率密度图

可逆的氧化还原反应,或电解液离子进入电极材料中,发生法拉第反应。常见的双电层材料主要是活性炭、碳纤维、碳纳米管和石墨烯等各种碳材料,而氧化物和导电聚合物则是常见的赝电容材料。

超级电容器最主要的缺点是能量密度低。超级电容器的能量密度为 2~10 瓦·时/千克,低于铅酸电池(20~40 瓦·时/千克)、镍氢电池(40~100 瓦·时/千克)和商业锂离子电池(100~200 瓦·时/千克)。而具有独特的超薄二维结构、优异导电性(5000 西/厘米)、高比表面积(2620 米²/克)、高理论比容量(550 法/克)、高面积比容(21 微法/厘米²)和良好机械性能等优点的石墨烯材料,已被证明是一种非常理想的可用作超级电容器电极的材料,将石墨烯电极材料应用于超级电容器,能显著将其能量密度提升数十倍以上,同时大幅提高功率密度^[1,2]。

石墨烯由于具有独特的物理化学性质,因此可直接作为双电层电容器的电极材料。主要制备方法有机械剥离法、气相沉积法、还原氧化石墨法、液相剥离法、有机合成法。其中,还原氧化石墨法被认为是一种成本相对低廉,可规模化生产石墨烯的方法,目前在商业上的使用最为常见。通常采用修正 Hummer 法,即用浓硫酸和高锰酸钾氧化石墨,得到氧化石墨烯,然后通过各种还原方法,例如水合肼、尿素、抗坏血酸、氢氧化钾等化学还原,高温处理,电化学还原,激光处理,活泼金属等,得到还原氧化石墨烯。

不同的还原方法得到的石墨烯形貌和结构不同,主要表现在表面含氧基团、结构缺陷、比表面积和导电性等方面,会导致不同石墨烯材料的电化学性能差异较大。石墨烯的比容量大致在 100~260 法/克,与理论值(550 法/克)相差甚远,主要原因在于石墨烯片层之间存在较强的 π - π 相互作用,使得石墨烯片层之间再堆叠和团聚现象严重,在这种情况下电解液离子无法充分浸润并达

到团聚或堆叠石墨烯的内表面,使得可利用的比表面积大大降低,最终导致比容量比较低。此外,石墨烯表面与电解液之间也表现出“相似相溶”的特性。例如,表面含氧官能团较少(或没有)的石墨烯表现出疏水性,水系电解液自然无法浸润,有效比表面积不能得到完全利用,导致比容量较低。而在有机系电解液中却表现出很好的浸润性和较大的比容量。反之,表面官能团相对较多的石墨烯在水系电解液中能表现出较高的电化学性能。

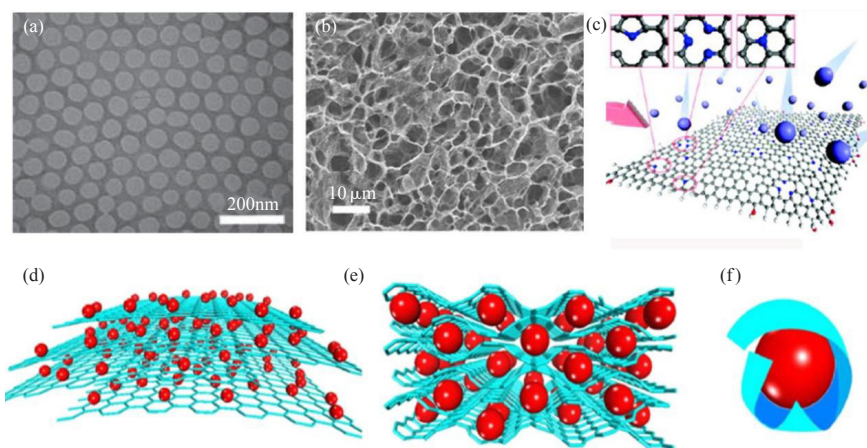
为避免石墨烯片层之间的团聚和堆叠,改善电解液离子的传输,科学家开发了多种有效方法。例如,在氧化石墨烯表面引入具有氧化还原功能的官能团(如苯醌);通过结构设计和组装调控获得新型褶皱石墨烯、石墨烯球、石墨烯卷、石墨烯纳米带、石墨烯纤维、石墨烯薄膜、石墨烯三维网络等;预嵌入纳米空间填料,如电解液;利用软、硬模板法制备多孔石墨烯纳米片;采用强碱、氧化物等在石墨烯表面造孔等。这些方法都能有效提高石墨烯的比表面积,阻止石墨烯之间相互堆叠,获得高比容量的石墨烯电极材料。此外,由于石墨烯之间形成发达的离子-电子网络通道,可显著加快电解液离子和电子快速传输与迁移,从而有效增强这些石墨烯材料的倍率性能^[3]。

掺杂石墨烯

石墨烯晶格中掺杂异质原子,能显著提高其电化学性能。异质原子的引入可改变石墨烯的本征物化性质,包括基本的电子特性、机械性能以及亲水亲油性等。常见的掺杂异质原子有氮原子(N)、硼原子(B)、硫原子(S)、磷原子(P),其中以 N 原子的研究最为广泛。根据 N 原子掺杂的位置不同,可得到石墨化氮、吡咯氮和吡啶氮。后两者能显著提高石墨烯的电化学性能。掺杂氮原子的石墨烯电极材料的比容量一般在 200~400 法/克,相对于未掺杂的石墨烯,比容量提升近 4 倍^[4]。除单一元素掺杂外,也可由两种(如 B 和 N; S 和 N)或两种以上元素共同掺杂来增强石墨烯电化学性能。但是,掺杂石墨烯并不能避免石墨烯之间的堆叠和团聚,还需联用其他结构设计和组装方法,来规避石墨烯的再堆叠和团聚问题。

石墨烯复合材料

石墨烯/金属氧化物、石墨烯/导电聚合物是目前研究得最深入的两类石墨烯复合电极材料。常见的金属氧化物有氧化锰(MnO_2)和氧化钌(RuO_2)等,导电聚合物有聚苯胺和聚吡咯等。金属氧化物和导电聚合物可作为赝电容电极材料在其表面发生快速可逆的氧化还原反应,进而传递出高比容量。但由于这些材料本身存在导电性低、循环性能差等缺点,极大地限制了其在超级电容



石墨烯材料 (a) 多孔石墨烯透射电镜图; (b) 三维孔石墨烯网络材料扫描电镜图; (c) 掺杂石墨烯中三种不同氮掺杂形式; (d)-(f) 三种不同结构的石墨烯复合材料示意图。

器中的实际应用。为改善这种状况,高比表面积、高导电性且常温惰性的石墨烯通常被用于与金属氧化物、导电聚合物的复合,形成新型赝电容电极材料。此类石墨烯复合材料结合了石墨烯与金属氧化物或导电聚合物的优点,两者之间可产生显著的协同效应。

首先,赝电容材料负载在石墨烯表面,能防止石墨烯片层之间的再堆叠,不仅有利于离子传输,而且增加了石墨烯可被利用的活性比表面积,进而提高电荷存储。其次,赝电容材料通常能以特殊的纳米结构或颗粒形式,均匀键合在导电的石墨烯表面上,不仅极大地促进赝电容材料表面可逆氧化还原反应,还加快了电子的传输,使得赝电容材料的比容量增加。再者,赝电容纳米材料锚定在石墨烯表面,可有效防止其在反复发生的法拉第反应过程中的颗粒逐渐团聚长大、电极粉化或破坏,从而提高材料的循环稳定性。因此,复合材料的协同效应不仅能增加氧化物或聚合物材料的导电性、赝电容和石墨烯的双电层比容量,还极大改善了赝电容电极材料的循环稳定性。

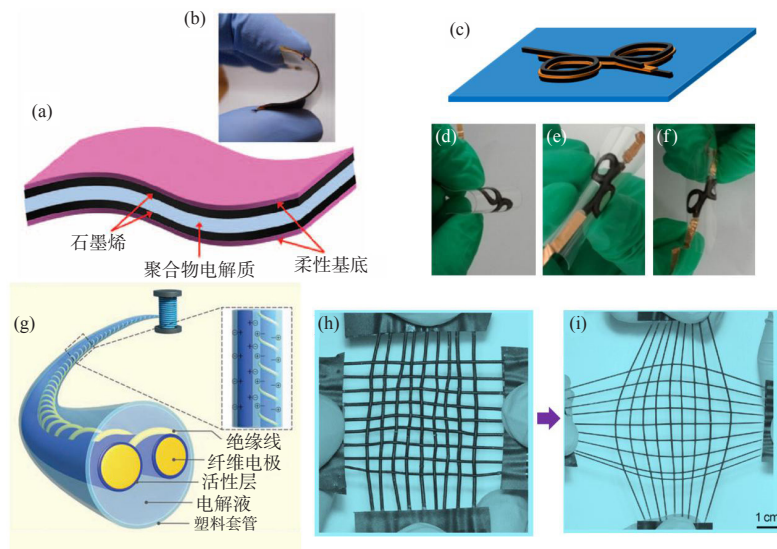
需要指出的是,不同制备方法得到的赝电容材料与石墨烯复合材料,质量比容量有很大差别。例如,聚苯胺/石墨烯复合材料的质量比容量为 500~1200 法/克,聚吡咯/石墨烯复合材料为 300~600 法/克。复合材料的质量比容量往往随着赝电容材料含量的增加而增大,然而其导电性却有所降低。相对于纯的赝电容材料,石墨烯复合材料质量比容量可能略有降低,但其循环性能和功率密度会明显提高^[5]。

石墨烯基柔性超级电容器

近年来,越来越多的民用类电子设备正在向着轻薄化、柔性化和可穿戴的方向发展,例如曲面屏手机, iPhone Procare 概念机、iWatch, 以及谷歌眼镜等。这些高度集成化和智能化的新概念电子产品的研发,迫切需要开发出能与其高度兼容的具有高储能密度的柔性化储能器件。

柔性超级电容器是一种非常有前景的储能器件,其开发关键在于找到具有良好柔性、较高电导率和优异电化学性能的电极材料。石墨烯,尤其是石墨烯薄膜和纤维材料是制备柔性电极材料的理想原料。以石墨烯材料为基底,通过结构设计与组装构建的宏观电极材料,如一维石墨烯纤维、二维石墨烯薄膜和三维石墨烯网络,赋予了新型石墨烯柔性电极独特的性质,它拥有高比表面积、发达孔结构、高导电率、高断裂强度、不需要添加剂和导电剂等共同特性。重要的是,这些石墨烯柔性电极既可作为柔性支撑基底和电极导电网络骨架,又可作为高性能储能电极活性材料,可被广泛应用于柔性化、可弯折、可拉伸的超级电容器^[6, 7]。

目前,石墨烯材料应用于柔性储能器件仍处于实验室研究阶段,诸如从材料的连续化、规模化制备到器件组装与模块化集成等一些关键问题都缺乏深入的研究。



柔性超级电容器 (a) 柔性超级电容器示意图; (b) 柔性超级电容器光学照片; (c) 全石墨烯基柔性超级电容器示意图; (d), (e), (f) 全石墨烯基柔性超级电容器光学照片; (g) 柔性纤维超级电容器示意图; (h), (i) 可拉伸纤维超级电容器拉伸前后光学照片。

需要继续开展石墨烯基柔性电极材料的制备与结构调控、电解液的优化、器件组装与封装等关键技术的系统研发,特别是柔性储能器件的扭转性研究,拉伸性能的提高,以及储能器件超过形变范围后的自修复能力等方面技术的探索。除了单个器件的有效构筑,多器件模块融合、系统集成随着柔性电子产品的快速发展,也将受到越来越多的关注和重视。

石墨烯基混合型超级电容器

混合型超级电容器一般是指由不同类型的正负极电极材料组成的器件:一极是含赝电容电池材料,另一极是双电层电容器材料。混合型超级电容器结合了双电层材料的快速充放电和赝电容的高能量密度的特性,可同时具有高功率密度和高能量密度,弥补了在电池和超级电容器中两者不可兼得的空缺。

一般而言,混合型超级电容器主要是水系非对称超级电容器和有机系锂离子电池,其主要特点是电压窗口高。在水系电解液中,电压窗口在 1.5~2.2 伏;在有机系电解液中,电压窗口在 2.5~4 伏。由于超级电容器的能量密度与比容量成正比,与电压窗口的平方成正比。因此,假设器件比容量一致,水系混合型超级电容器在 2 伏电压下工作的能量密度相当于常规 1 伏水系对称超级电容器的 4 倍,有机系混合型超级电容器在 3 伏电压下工作的能量密度相当于常规水系的 9 倍。因此,混合型超级电容器是近年来较受关注的新型储能体系,具有比常规超级电容器能量密度大,比锂离子电池功率密度高的优点,是一种高效、实用的能量存储装置,在电动汽车上与电池联用,既可减小电源体积,又能延长电池使用寿命。研究表明,以 MnO_2 /石墨烯为正极,石墨烯为负极,在中性水系条件下组装的非对称电容器,工作电压为 2 伏,其能量密度能达到 30 瓦·时/千克。而以石墨烯负载四氧化三铁为负极,三维石墨烯为正极,组装成的锂离子电池,电压窗口达到 3 伏时,其能量密度可达到 140 瓦·时/千克,功率密度为 2.3 千瓦/千克。由此可见,此类石墨烯基混合型超级电容器可同时获得较高的能量密度和功率密度,综合了双电层电容器和法拉第准电容器两类超级电容器的优点,可更好地满足实际应用中负载对电源系统的能量密度和功率密度的整体要求,适宜短时间大电流放电的工况,可作为电动车辆的启动和制动电源^[2]。

石墨烯基微型超级电容器

日益普及的小型化便携式电子设备(如可植入式医疗设备、微型机器人)向着“轻、薄、短、小、可弯曲”的方向快速发展,极大地刺激了人们对微/纳级功率源的强烈需求。作为一类新型电化学储能器件,微型超级电

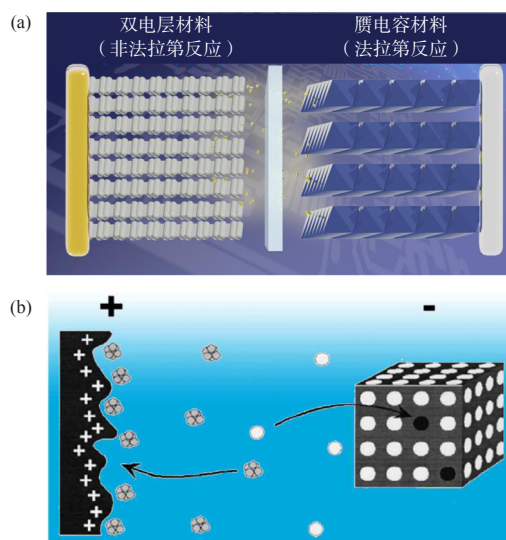


图1 混合型超级电容器 (a)非对称超级电容器结构示意图;(b)锂离子超级电容器结构示意图。

容器的离子传输距离小于传统超级电容器的百分之一,功率密度高于传统超级电容器 2~3 个数量级。

微型超级电容器不仅能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,还能够与电子元件直接集成,并提供有效的功率峰值。相比之下,传统超级电容器的堆叠式构型不利于电解液离子的传输,导致在大电流密度下功率密度急剧下降。另一方面,传统超级电容器一般体积较大,与微电子产品在兼容上存在很大挑战。平面化微型超级电容器可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,且电解液离子在充放电过程中沿着石墨烯平面可无障碍传输,能够充分利用石墨烯的活性面进行电荷存储。平面化微型超级电容器一般具有超高的扫描速率(可达 1000 伏/秒)和快速的频率响应,可在毫秒级范围内完成快速充放电。一些特殊的石墨烯结构材料,如站立石墨烯,由于其与导电基底有很强的结合作用,使得超级电容器具有交流电线性滤波的功能,有望替代已商业化的电解电容器。

目前平面化微型超级电容器的图案化电极的制备方法主要有湿法或干法光刻、电化学沉积、激光刻绘、喷涂印刷、丝网印刷等。石墨烯基微型超级电容器的研究虽然取得了很大进展,但尚处于基础研发阶段,仍存在很大挑战。首先,缺乏高效、低成本、批量化地在任意衬底上制备石墨烯基薄膜及其图案化的电极制造技术。其次,不同器件构成部分界面融合和整体优化存在长期的挑战,而开发高电压、高安全性、高稳定性的电解液是重要的研究方向之一。总之,通过对活性电极材料的合理优化、新薄膜制造技术的开发以及对主要部件的界面完整性和微电极结构设计,有望实现石墨烯基微型超级电

容器性能的提高^[10]。

未来的挑战和展望

中国已探明的石墨储量非常丰富,如内蒙古、鸡西等地就拥有丰富的石墨矿资源。我国对石墨烯材料研究也具有雄厚的科研基础。从事石墨烯材料研究的高校和科研院所目前已超过1000家,全国各地成立的石墨烯工业化产业园(区)近30家。

基础研究方面,国内优势团队已在石墨烯宏量制备方面做出了一系列原创性和引领性工作,如处于国际领先地位的石墨烯泡沫、石墨烯玻璃、石墨炔等研究。在产学研方面,石墨烯材料的规模化制备和产业化方面也取得了突出进展。应用研究方面,主要集中于储能(锂离子电池、超级电容器)、复合材料、透明导电薄膜、防腐涂料、海水淡化、柔性电子等领域的材料设计、制备、性能改善和优化,部分关键成果已逐步走向产业化阶段,并处于国际领先水平。

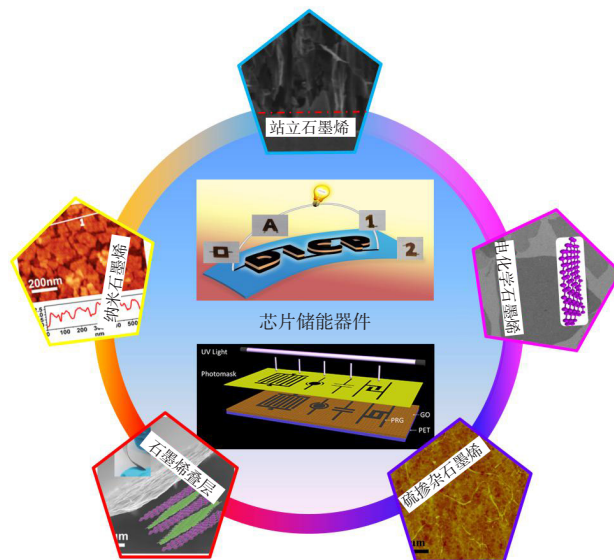
从目前市场上的产品来看,在储能领域,石墨烯主要作为导电添加剂应用于锂离子电池电极材料和散热材料,提升了电池的快充快放性能、循环稳定性和安全性。在超级电容器领域,石墨烯已具备相应的技术储备,但成本远高于活性炭是一大阻碍。为满足电子器件长久续航的要求,需要开发高能量密度、高功率密度,长循环使用寿命的超级电容器,需要发展先进的制备技术合成多层次、多级孔结构的石墨烯材料,并引入更多电化学活性位点、提高石墨烯堆叠密度、降低离子传输距离,从而获得高性能的电极材料。

目前石墨烯基超级电容器的研究逐渐走出实验室,进入产业化前期阶段,对高性能电极材料的制备侧重较多,而对超级电容器单体和模块化集成系统的整体关注相对较少。超级电容器的不同组成(包括电极、基底、隔膜、集流体、电极液、封装)之间的界面融合以及各部分的融合结构设计,也是影响到超级电容器最终性能的关键因素。另外,柔性储能器件中利用石墨烯的特性有望显著提升器件柔性和电化学性能,为发展柔性化、微型化、多功能化、集成化的超级电容器应用于柔性可穿戴电子系统提供了新的契机。

现阶段,将石墨烯的应用产品推向市场还尚未完全成熟,石墨烯的产业化研究正处于过热期,将来可能经历低谷期、攀升期后,才能达到技术应用的成熟度,最终实现产业化。此外,在产业化方面还存在石墨烯材料制备理论、方法和规模化制备技术工艺不成熟,产品质量一致性较低,以及石墨烯产业标准认证评测方法尚未建立和石墨烯下游领域开拓不足等问题。

随着对石墨烯研究的深入,石墨烯产业化将在未来的5~10年内迅猛发展,迎来巨大的机遇,在更多的领域

发挥其独特的优势,产生巨大的经济效益和社会效益。



石墨烯基芯片储能器件 站立石墨烯、电化学剥离石墨烯、硫掺杂石墨烯薄膜、石墨烯与噻吩纳米片叠层和纳米石墨烯材料应用于微型超级电容器。

- [1] Wu Z S, Zhou G M, Yin L C, et al. Graphene/Metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012, 1:107-131.
- [2] Zheng S H, Wu Z S, Wang S, et al. Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 2017, 6:70-97.
- [3] Bai J, Zhong X, Jiang S, et al. Graphene nanomesh. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5:190-194.
- [4] Wu Z S, Sun Y, Tan Y Z, et al. Three-dimensional graphene-Based macro- and mesoporous frameworks for high-performance electrochemical capacitive energy storage. *Journal of American Chemistry Society*, 2012,134:19532-19535.
- [5] Jeong H M, Lee J W, Shin W H, et al. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Letters*, 2011,11:2472-2477.
- [6] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 2012,335:1326-1330.
- [7] Zheng S H, Tang X, Wu Z S, et al. Arbitrary-shaped graphene-based planar sandwich supercapacitors on one substrate with enhanced flexibility and integration. *ACS Nano*, 2017,11:2171-2179.
- [8] Fu Y, Cai X, Wu H, et al. Fiber supercapacitors utilizing pen ink for flexible/wearable energy storage. *Advanced Materials*, 2012, 24:5713-5718.
- [9] Zhang Z, Deng J, Li X, Yang Z, et al. Superelastic supercapacitors with high performances during stretching. *Advanced Materials*, 2015, 27:356-362.
- [10] Wang S, Zheng S H, Sun C L, Wu Z S. Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors. *Scientia Sinica Chimica*, 2016, 46: 732-744.

关键词: 石墨烯 二维材料 超级电容器 柔性储能器件