

自下而上法制备硫掺杂石墨烯薄膜应用于微型超级电容器

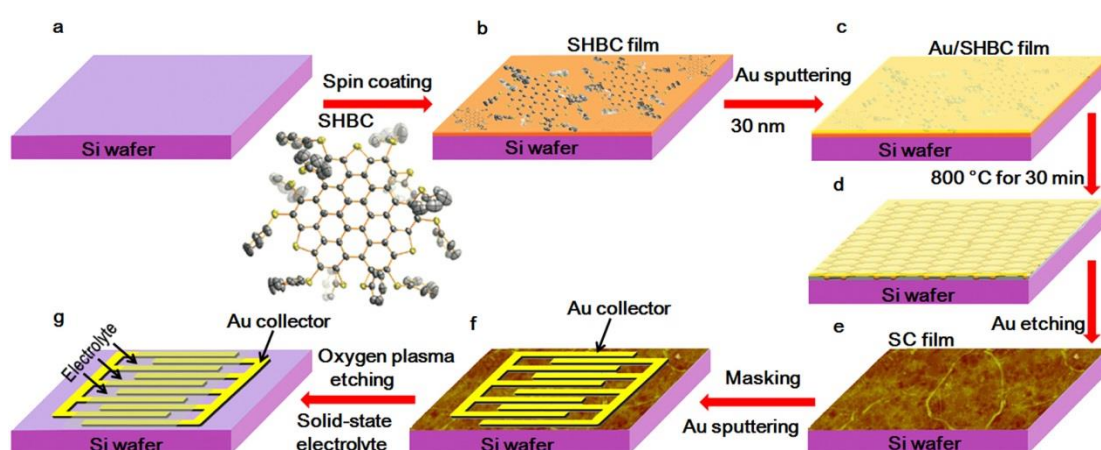
刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

Bottom-up Fabrication of Sulfur-Doped Graphene Films for
Micro-Supercapacitors

LIU Zhong-Fan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, 100871, P. R. China)



在高度信息化和智能化的今日, 军民两用类电子产品向着高度集成化、轻量便携化和功能结构一体化的方向快速发展, 迫切需求发展与其配套的新型储能器件。微型超级电容器具有轻量化、厚度薄、体积小、超高功率密度、长循环寿命和高频率响应而备受关注¹。其中, 发展高性能电极材料是实现高性能微型超级电容器最为重要的研究方向之一。目前, 纳米炭材料、金属氧化物和聚合物是常见的三类典型的薄膜电极材料²。其中, 金属氧化物和聚合物具有较高比容量, 但是功率密度低、频率响应低以及循环稳定性差。而导电性好、循环稳定高的活性炭、碳纳米管和石墨烯等纳米炭材料成为重要电极材料³。

石墨烯因其超薄二维结构特点, 能够很好与平面交叉指状超级电容器匹配, 可实现电解液离子沿着石墨烯平面快速迁移, 电荷存储最大化⁴。研究发现, 一种或多种杂原子(氮、硼、硫)掺杂石墨烯能显著提高超级电容器性能。比如, 硫原子能调节石墨烯晶格中的电子排列, 可改变石墨烯的电化学性质⁵。边缘

处的碳硫键是一个重要的活性位点，能极大地影响电子双电层，从而有效增加石墨烯赅电容特性。虽然氮或硼掺杂石墨烯薄膜应用于微型电容器已经报道，但是，以纳米石墨烯为前躯体，采用自下而上精确制备出厚度均一、大面积的硫掺杂的石墨烯薄膜仍面临很大挑战⁶。

最近中国科学院大连化学物理研究所吴忠帅课题组，与德国德累斯顿工业大学冯新亮教授和马普高分子研究所Klaus Müllen教授合作，采用自下而上热解法成功制备出连续、均匀、超薄硫掺杂石墨烯薄膜(SG)，并将其应用于高比容量微型超级电容器，相关结果发表在*Journal of the American Chemical Society*杂志上⁷。我们知道，硫环化纳米石墨烯(硫环化六苯并晕苯，SHBC)经高温处理时，往往会热解快速挥发，难以形成连续均匀的薄膜。该研究组创造性地提出利用纳米金薄层的二维纳米限域效应和金催化作用，采用自下而上逐步热解法成功制备出连续、均匀的硫掺杂石墨烯薄膜。需要指出的是，纳米金薄层的存在有利于形成稳定的硫-金键、以及碳-硫键，从而实现纳米石墨烯主体结构完整、硫元素均匀掺杂和薄膜厚度均一。进一步以硫掺杂石墨烯薄膜为电极，经微纳加工技术构建的微型超级电容器具有高体积比容量($582 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$)，优异循环稳定性，以及高功率密度($1191 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$)。这一研究成果开辟了以纳米石墨烯为前躯体自下而上法可控制备大面积、连续石墨烯薄膜新途径；同时，发展了一种硫掺杂石墨烯新策略，证实了硫掺杂能显著提高石墨烯薄膜的电化学性能。

References

- (1) Chmiola, J.; Largeot, C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. *Science* **2010**, *328*, 480. doi: 10.1126/science.1184126
- (2) Wu, Z. S.; Feng, X.; Cheng, H. M. *Natl Sci. Rev.* **2014**, *1*, 277. doi: 10.1093/nsr/nwt003
- (3) Wen, L.; Li, F.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4306. doi: 10.1002/adma.201504225
- (4) Gao, W.; Singh, N.; Song, L.; Liu, Z.; Reddy, A. L. M.; Ci, L. J.; Vajtai, R.; Zhang, Q.; Wei, B. Q.; Ajayan, P. M. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 496. doi: 10.1038/nnano.2011.110
- (5) Jeon, I. Y.; Zhang, S.; Zhang, L.; Choi, H. J.; Seo, J. M.; Xia, Z.; Dai, L.; Baek, J. B. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6138. doi: 10.1002/adma.201302753
- (6) Zhi, L.; Mullen, K. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472. doi: 10.1039/B717585J
- (7) Wu, Z. S.; Tan, Y. Z.; Zheng, S.; Wang, S.; Parvez, K.; Qin, J.; Shi, X.; Sun, C.; Bao, X. H.; Feng, X.;

Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.7b00805