

石墨烯基超级电容器电极材料研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.04.012

李战钱俊

武汉大学

印刷与包装系

湖北 武汉 430079

摘要: 石墨烯基纳米复合材料是制备超级电容器电极的重要原料之一,也是当下的研究热点。首先介绍了石墨烯/导电聚合物、石墨烯/金属氧化物两类二元纳米复合材料的特点及其制备方法;再介绍了三种不同结构类型的石墨烯/导电聚合物/金属氧化物三元纳米复合材料,并通过分析其结构特点,说明其优势与不足;最后简要介绍了石墨烯与金属硫化物、贵金属粒子以及其他碳材料复合的研究现状。通过分析可知,目前石墨烯基纳米复合材料仍存在较多不足之处,寻求快速、绿色、经济的方法制备能有效提高超级电容器电化学性能的石墨烯基纳米复合材料,将是未来的发展方向。

关键词: 石墨烯; 超级电容器; 导电聚合物; 金属氧化物; 纳米复合材料

中图分类号: TM53; O613.71

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)04-0078-10

超级电容器 (supercapacitors, SCs) 是一种由电极、电解质、绝缘膜、集流器等部件组成的新型的储能器,其具有高比容量、高循环稳定性、高功率密度、高安全性、较宽的工作温度区间等优点^[1-2],在能量转化和通讯等领域被广泛研究^[3]。目前,已使用的超级电容器仍存在较多缺点,如能量密度低,多次循环后性能下降明显,无法满足车辆、便携设备、穿戴设备的能量需求等。因此,在不降低功率密度的前提下,尽可能地提升超级电容器的能量密度和循环稳定性,成为学者们的研究方向^[4]。电极作为超级电容器的核心组成部分,其制备材料对超级电容器的比容量、稳定性、循环寿命等主要参数起决定作用,也是目前超级电容器研究的方向之一。

石墨烯 (graphene, Gr) 是一种具有单原子厚度且能无限展开的二维晶体碳纳米材料,有很强的电荷传输能力,理论比表面积大,理论双电层电容比容量高,可形成二维或三维多孔结构,可制作具有较好循

环稳定性和高功率的双电层超级电容器^[5-7],其可弯折的特性也促进了柔性超级电容器的发展。

影响超级电容器电化学性能的因素主要有材料导电性、比表面积大小和离子传输速率^[8]等。由此可知,石墨烯是制备电容电极的最佳材料之一。然而石墨烯极易出现团聚现象,导致其实际比表面积不足 $800 \text{ m}^2/\text{g}$,比容量也只约为 300 F/g ^[9]。因此,采用适宜的方式将石墨烯和其他材料进行复合,构建有助于发挥协同作用的微结构,这不仅能减少石墨烯的团聚,还能提高复合材料的比容量,从而制备充放电迅速、比容量高、功率密度大的超级电容器。目前,许多石墨烯基电极材料的制备未能做到简单环保,且生产成本高昂。因此,寻求快速、绿色、经济的石墨烯基电极材料的制备方式是未来发展的方向。

1 超级电容器机理简介

根据超级电容器的电荷存储机理,可分为双电

收稿日期: 2018-04-16

作者简介: 李战 (1994-), 男, 陕西咸阳人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为超级电容器电极材料,

E-mail: 502842228@qq.com

通信作者: 钱俊 (1971-), 男, 湖北孝感人, 武汉大学教授, 博士生导师, 主要从事印刷电子、电容器方面的研究,

E-mail: whuqianjun@163.com

层电容器 (electrochemical double-layer capacitors, EDLCs) 与法拉第赝电容器^[10]两大类, 其电荷存储机理如图 1 所示。

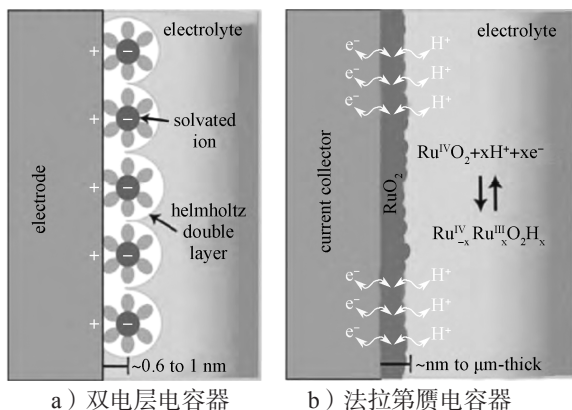


图 1 超级电容器电荷存储机理图

Fig. 1 Charge storage mechanisms of supercapacitors

由图 1 可知, 超级电容器在电极材料和电解液之间的电化学界面储存电荷, 其比容量公式为

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{D} \quad (1)$$

式中: ϵ_r 为电解液介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; A 为电极材料比容量; D 为电解质离子和电极的距离。由公式可知, 电极材料的比容量将决定超级电容器比容量。

1) 双电层电容器

由图 1a 双电层电容器电荷存储机理图可知, 在电极与电解液接触的两个表面分别吸附正、负离子, 以形成电势差来实现储能。其电极常用材料为具有高比表面积、优良稳定性的碳材料, 如石墨烯、碳纳米管 (carbon nanotube, CNT)、活性炭 (activated carbon, AC) 等^[11]。由于双电层电容器的电极表面充放电非常迅速, 所以其能量密度较高。双电层电容器的能量密度计算公式为

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

式中 V 为电容器的工作电压。

由于石墨烯具有理想的比表面积, 理论上限比容量为 550 F/g^[12], 因此石墨烯可用来制备电极材料, 同时配合水系电解液 (酸、碱等溶液), 以增大电容器的比容量; 由于电容器的工作电压取决于电解液的稳定性, 而水系电解液的分解电压较低, 约为 1.23 V, 所以双电层电容器的能量密度普遍不高。

2) 法拉第赝电容器

由图 1b 法拉第赝电容器电荷存储机理图可知,

此类超级电容器利用电极材料表面发生的高速、可逆的氧化还原反应来储存电荷。其电极常用材料为导电聚合物和过渡金属氧化物两大类, 其中导电聚合物主要有聚苯胺 (polyaniline, PANI)、聚吡咯 (polypyrrole, PPy)、聚噻吩 (polythiophene, PTh) 等, 过渡金属氧化物主要有 RuO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 V_2O_5 等^[13-14]。Wang Y. G. 等^[15] 的研究表明, 由单一材料制备的法拉第赝电容比容量 (300~1 000 F/g) 大于由单一材料制备的双电层电容比容量 (100~250 F/g), 可见前者的能量密度高于后者。尽管导电聚合物的导电性好、理论电容高, 但其合成时很容易发生团聚, 且充放电时体积易发生变化; 而过渡金属氧化物不仅导电性不足, 其在充放电过程中也会发生体积胀大与收缩, 不利于电容器的循环使用^[16-17]。因此, 法拉第赝电容器的循环寿命较双电层电容器差。为了改善这一现状, 可在制备法拉第赝电容电极时, 将石墨烯引入至导电聚合物或金属氧化物中, 以石墨烯提高法拉第赝电容器的稳定性, 从而增加其循环寿命。

2 石墨烯 / 导电聚合物二元纳米复合材料

导电聚合物主要包括 PANI、PPy、PTh 等, 其具有导电性好、理论比容量高、生产简便、成本低廉等优点, 可快速进行离子掺杂与去掺杂, 被广泛用于超级电容器电极的制备^[18-19]。但在长时间的充放电循环过程中, 离子的嵌入嵌出会使导电聚合物发生膨胀和收缩, 导致循环稳定性变差。且由于导电聚合物易氧化的特性, 大大限制了它们的应用^[20-21]。石墨烯有优异的循环稳定性, 与导电聚合物复合, 使导电聚合物存在于石墨烯片层之间, 以提高石墨烯的导电性和分散性。利用石墨烯片层还可减缓电极材料充放电时发生的体积变化, 有效地提升整体稳定性, 增加电容器的循环寿命。由于目前对 PANI 的研究较多、且具有代表性, 本文主要以 PANI 为例介绍导电聚合物与石墨烯复合的主要方式。

2.1 溶液共混法

溶液共混法可使在同种溶剂中能够均匀分散的两种或多种物质, 经由搅拌的方式混合在一起, 是制备石墨烯 / 聚苯胺 (Gr/PANI) 复合材料最简单的方法^[22]。其具体操作步骤如下: 依次将石墨烯与 PANI 均匀分散在溶剂中, 两者自由结合, 使 PANI 嵌入至

石墨烯的片层结构之中,从而得到 Gr/PANI 复合材料。此法虽操作简单,但 PANI 难溶于较多溶剂中,且石墨烯易出现团聚现象,若直接将二者共混往往极不均匀,成功率较低。因此,需对 PANI 和石墨烯进行改性,得到功能化的 PANI 和石墨烯,以增加 PANI 的溶解性和石墨烯的分散性,再将二者共混。Zhou S. P. 等^[23]把带正电的 PANI 与带负电的氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 共混,再将 GO 还原得到还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO),从而制得具有高性能的 rGO/PANI 纳米复合材料,将其应用于超级电容器的制备,可提高电容器的比容量。

2.2 原位聚合法

原位聚合法与溶液共混法相似,只是增加了引发剂与单体聚合的过程,是 Gr/PANI 纳米复合材料常用的制备方法^[24]。其具体操作步骤如下:将苯胺单体溶液与石墨烯悬浮液混合,加入引发剂促使苯胺单体聚合,聚合后的 PANI 被石墨烯包裹,从而得到 Gr/PANI 纳米复合材料。此法也需对石墨烯进行改性以增强其分散性,与溶液共混法相比,所制备得到的纳米复合材料均匀性更好,且电化学性能更高。Liu X. B. 等^[25]制备了石墨烯、氧化石墨烯、氨基化石墨烯 (aminated graphene, GN) 和磺化石墨烯 (sulfonated graphene, GS) 4 种含不同官能团的石墨烯材料,再将 4 种材料与苯胺原位聚合,得到 4 种石墨烯基复合材料。研究发现含不同官能团的石墨烯片层对 PANI 的生长形貌有较大影响 (如图 2 所示)。

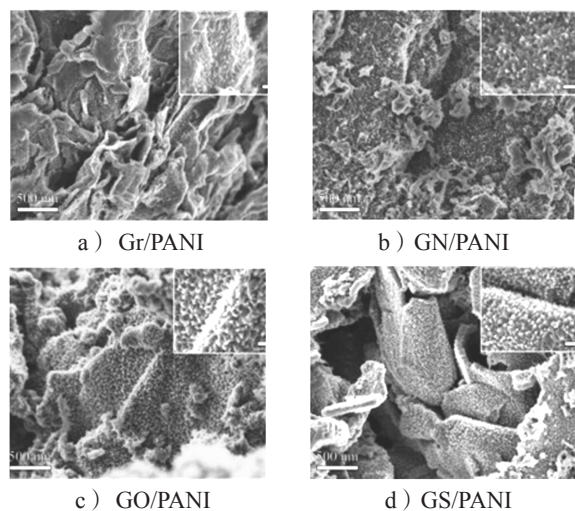


图 2 PANI 在含不同官能团石墨烯表面生长的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of growth formation of PANI on the graphene surface with different functional groups

经测试,磺化石墨烯复合的效果最好,在电流密度为 0.2 A/g 时比容量为 863.2 F/g。但苯胺聚合需在低温条件下进行,温度的控制不仅会增加成本,还会影响复合材料的电化学性能。

2.3 电化学聚合法

电化学聚合法是继原位聚合法后的最常用的方法之一。其原理如下:通过恒电位、恒电流或者循环伏安技术,使苯胺、石墨烯混合液中的苯胺单体在电场作用下发生反应,聚合到石墨烯片层表面,形成 Gr/PANI 纳米复合材料。此法操作简便、聚合时间短,且不需引发剂,可通过控制聚合时间、电压或电流密度来调节复合材料的尺寸及形貌^[26-27],具有简便、高效、绿色、可控的优点,因而被研究人员广泛使用,但此方法仍存在成本较高的缺点。

Xin G. X. 等^[28]采用电化学插层法在柔性石墨片上原位生长具有自支撑效果的石墨烯 (self-supporting graphene, SSG),再通过电化学法使苯胺聚合,制备得到 SSG/PANI 纳米复合材料。经测试,当扫速为 100 mV/s 时该材料的比容量为 491.3 F/g,且经过 3 000 次循环充放电后比容量剩余 86%。

2.4 其他方法

界面聚合法^[29]是在两种互不相溶且分散有不同物质的溶液界面上发生聚合反应的一种制备方法。此法制备 Gr/PANI 复合材料的具体步骤如下:分别将石墨烯与苯胺单体分散于水相和有机相中,再将两者混合,聚合反应在两相界面发生。此法条件温和,不需要模板,且后续处理简单,但对于操作的要求高于原位聚合法。马彪等^[30]以硫化石墨烯为基材,通过界面聚合法制备得到的硫化石墨烯/聚苯胺纳米复合材料,其比容量为 497.3 F/g,且 2 000 次循环后仅损失 5.7%。

自组装法^[31]是利用非共价键的相互作用使基本单元自发聚集到一起,通过带不同电荷材料间层层组装的一种制备方法。此法可以简单高效地制备电极材料,并用于电化学测试。Luo J. 等^[32]以聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 微球为模板,用负电修饰的 rGO 和正电修饰的 PANI 自组装制备得到 rGO/PANI/PS 微球,再用四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 洗去 PS,得到 rGO/PANI 中空微球 (制备示意图如图 3 所示)。此法可通过控制组装次数来调整球体厚度,且微球对探究材料微结构与电容性能之间的影响有积极作用。

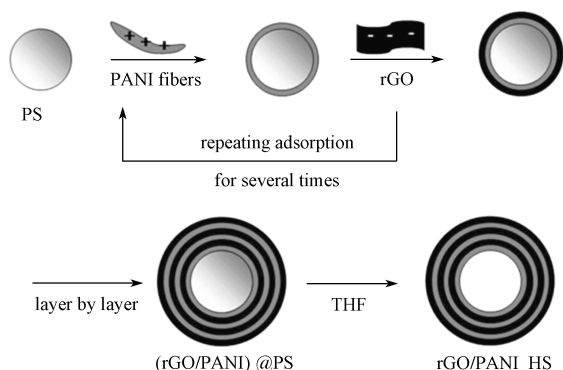


图 3 rGO/PANI 中空微球制备示意图

Fig. 3 Schematic illustration of formation process of the rGO/PANI hollow sphere

3 石墨烯 / 金属氧化物二元纳米复合材料

金属氧化物不仅具有较大的比表面积, 且能够在表面进行快速、可逆的氧化还原反应, 同时还兼具双电层电容与赝电容的特性, 具有较高的理论比容量^[33-34]。并且若有充足的活性位点可供金属氧化物纳米粒子附着, 还能够充分提升材料的离子传输速率、稳定性、能量密度^[35-36]。与石墨烯复合时, 金属氧化物析出于分散处理后的石墨烯片层表面, 再引导其建立多孔结构。与石墨烯 / 导电聚合物纳米复合材料类似, 金属氧化物存在于石墨烯层间以防止其发生团聚, 同时也为双电层电容器提供额外的赝电容属性。虽然 CuO、MnO₂ 等金属氧化物的导电性差, 只能依靠石墨烯提供整体材料的导电通路, 但由于其制备工艺简单、成本低廉适合批量生产, 且所制得的纳米复合材料的理论电容高于石墨烯 / 导电聚合物纳米复合材料^[37]的, 因此被广泛研究。金属氧化物与石墨烯复合的方法主要有溶剂热法、电化学沉积法、溶胶 - 凝胶法、自组合法等。

3.1 溶剂热法

溶剂热法一般以高压反应釜为容器, 以溶剂为介质, 在高温高压条件下利用金属盐的水解结晶来进行复合。该法由水热法发展而来, 简单易行。Liu Y. C. 等^[38]利用水热法合成氮掺杂石墨烯 / 二氧化锰纳米复合材料, 氮掺杂石墨烯作为模板来诱导层状二氧化锰的生长, 提高复合材料的导电能力。成品材料柔性可弯折, 配合透明胶带制作的低成本高导电性集电器, 组装成的柔性超级电容器工作电压可达 1.8 V, 最高能量密度为 3.5 mW·h·cm⁻³。

3.2 电化学沉积法

电化学沉积法采用三电极系统 (如图 4 所示), 在含有目标元素的电解液中, 将惰性耐腐蚀材料 (如玻碳、金、导电玻璃等) 作为工作电极, 对过渡金属氧化物加以电场引导, 使离子在电场牵引下从溶液中还原并沉积到电极表面^[39]。此法易操作、无污染, 可通过控制沉积时间、电压及电流等因素对所制备材料的形貌进行微调。S. Shahrokhian 等^[40]采用电化学沉积法在泡沫镍基底上制备出具有分层结构的三维 rGO/NiO 纳米复合材料。分层结构提供快捷的离子传输通道, 促进电解质的扩散, 且电极与材料间无须使用黏结剂结合。经测试, 在电流密度为 2 A/g 时, 该材料比容量可达到 1 715.5 F/g。

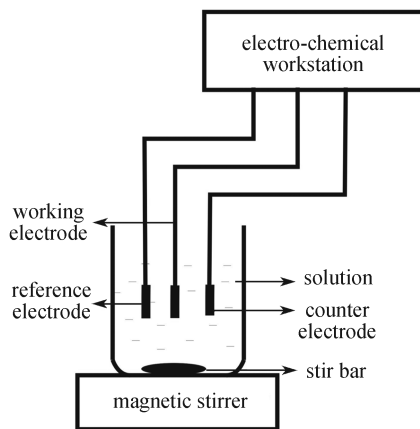


图 4 电化学沉积示意图

Fig. 4 Schematic of electrochemical deposition

3.3 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是在液相中将前体原料混合, 再通过水解、缩合反应形成稳定的溶胶体系, 待其陈化且胶粒缓慢聚合后形成三维网络状的凝胶, 最后进行干燥烧结处理从而得到纳米复合物。

Bao L. 等^[41]将 GO 和 Co²⁺ 前体超声混合, 形成凝胶, 再将凝胶干燥成为固体凝胶, 置于 N₂ 气流中热解 3 h, GO 被还原为 rGO 的同时 Co²⁺ 也被氧化为 Co₃O₄, 从而得到 rGO/Co₃O₄ 纳米复合材料。反应过程中, 散逸的 NO₂ 气体有助于三维 rGO 骨架上多孔结构的形成, 其如图 5 所示。而三维多孔结构则有助于 Co₃O₄ 粒子均匀附着在 rGO 上, 也可为电解质接触电极时提供更便捷的通道。经测试, 该 rGO/Co₃O₄ 纳米复合材料在电流密度为 1 A/g 时, 比容量为 1 765 F/g; 电流密度为 10 A/g 时, 循环 5 000 次后比容量仅损失 7%。可见, rGO 与 Co₃O₄ 复合, 不仅能提高其比容量, 而且能增加其循环稳运性。

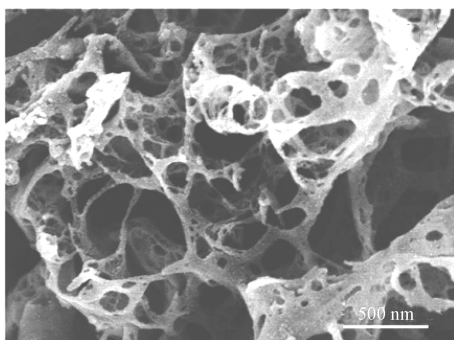


图5 rGO/Co₃O₄ 纳米复合材料多孔结构的扫描电镜图

Fig. 5 SEM image of porous structure of rGO/Co₃O₄ nanocomposites

3.4 自组装法

自组装法在制备过程中,基本单元在非共价键的作用下,聚集成为稳定的且具有一定规则几何外观的结构。Hao J. N. 等^[42]通过电化学法从石墨中剥离得到石墨烯,再利用层层静电自组装法与 MnO₂ 复合,制备得到 Gr/MnO₂ 纳米复合材料,其扫描电镜图如图6所示。该材料在经过 10 000 次循环充放电后,比容量仅仅损失 4.4%,结果表明其拥有优异的循环稳定性。

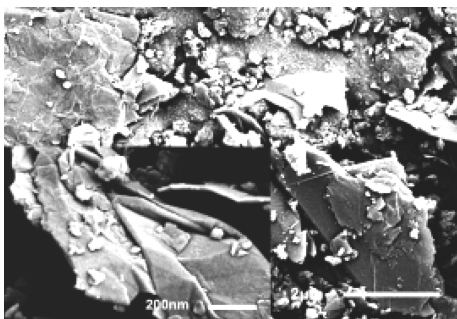


图6 自组装法 Gr/MnO₂ 纳米复合材料扫描电镜图

Fig. 6 SEM of self-assembled Gr/MnO₂ nanocomposites

4 石墨烯 / 导电聚合物 / 金属氧化物三元纳米复合材料

石墨烯基二元复合材料提升了石墨烯的电容性能,改善了石墨烯易团聚的缺陷,但仍存在以下不足之处:1) 石墨烯 / 导电聚合物材料的电容性能较石墨烯 / 金属氧化物材料差;2) 石墨烯 / 金属氧化物材料比容量高但导电性差^[43]。近年来,有科研工作者将石墨烯、导电聚合物、金属氧化物复合,制备三元纳米复合材料,以发挥材料间的协同作用。结合双电层电容的导电性、稳定性与赝电容的高比容量来提升超级电容器的电化学性能,同时通过结构设计优化电极材料的微观构造,辅助增强循环稳定性。石墨

烯基三元纳米复合材料的结构类型主要包括负载型、包裹型、掺杂型 3 种^[44],其结构如图7所示。

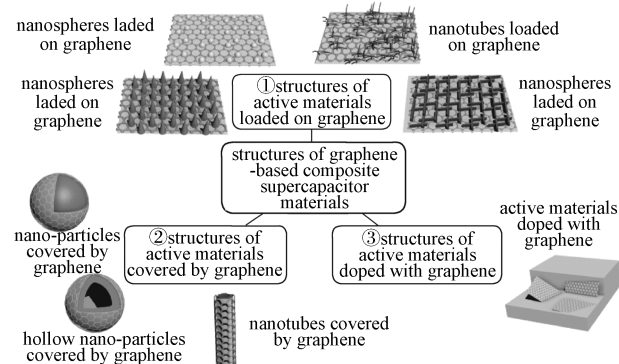


图7 石墨烯基三元纳米复合材料结构图

Fig. 7 Schematic illustration of graphene based composite materials

4.1 负载型

负载型是最为常见的一种结构类型,其导电聚合物或金属氧化物以颗粒、线状、棒状、管状等形状附着于石墨烯片或三维石墨烯骨架上。由于只有石墨烯起集流体的作用,负责整体的导电通路,因而该结构类型的复合材料的导电性能一般。Pan C. 等^[45]将苯胺在 GO 片上原位聚合成 PANI 纳米线,再用碘化氢还原 GO,最后把 MnO₂ 沉积到 PANI 表面,制备得到 rGO/MnO₂/PANI 纳米复合材料,其扫描电镜图如图8所示。

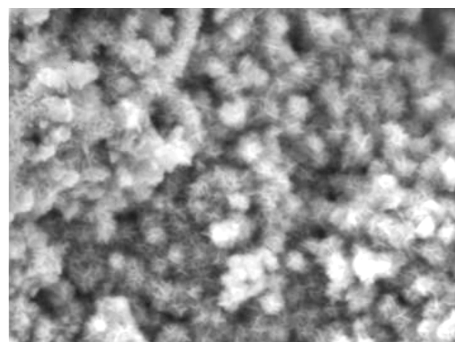


图8 rGO 负载 MnO₂/PANI 的扫描电镜图

Fig. 8 SEM image of MnO₂/PANI loaded on rGO

4.2 包裹型

包裹型是指石墨烯或者聚合物对纳米活性材料(如空心或实心纳米颗粒、纳米管、纳米棒等)进行包覆,形成核-壳结构或分级结构。包裹层能抑制内部材料的团聚,增加自身与活性材料的接触面积,提升带电离子的运输效率,同时可避免在充放电时因电子嵌入或脱出造成的活性纳米粒子脱离的现象,该结构类型的复合材料的稳定性能强于负载型。

S. Sahoo 等^[46]根据水热辅助的热退火法合成以片状 rGO 为载体的 rGO/NiMn₂(C₂O₄)₃ 纳米复合材料, 再将其高温处理得到 rGO/NiMn₂O₄, 随后将其加入至苯胺单体溶液中, 聚合形成 PANI 包覆的 rGO/NiMn₂O₄/PANI 三元纳米复合材料, 其结构如图 9 所示。在电流密度为 1 A/g 时, 该材料的比容量为 757 F/g, 能量密度为 70 Wh/kg。

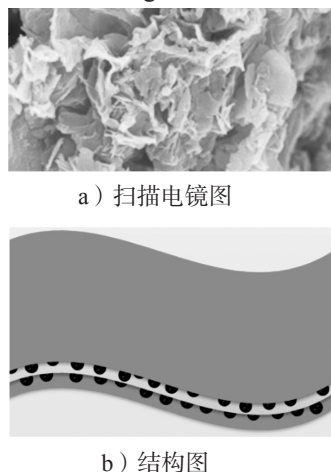


图 9 rGO/NiMn₂O₄/PANI 的结构表征图
Fig. 9 Structural representation images of rGO/NiMn₂O₄/PANI

4.3 掺杂型

掺杂型石墨烯基复合材料中的活性物质呈连续性分布, 起基材载体作用, 而石墨烯分散于材料内部, 起填充作用。该类型的石墨烯基复合材料具有较强的导电性能, 但由于内部石墨烯片层相互分离, 其稳定性和储能性能主要依靠活性物质, 因而在总体性能不及以上两种类型, 其应用也受到限制。A. P. Alves 等^[47]使用一步计时电位法在碳纤维纸上制备了高度多孔的 rGO/PPy/ZrO₂ 纳米复合材料, rGO 分散于 PPy 表面, 其结构如图 10 所示。

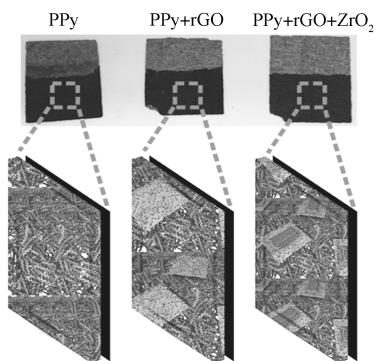


图 10 rGO/PPy/ZrO₂ 材料结构图
Fig. 10 Structure illustration of rGO/PPy/ZrO₂ composites

该复合材料具有较高的导电性、比表面积和循环稳定性, 其比容量较纯 PPy 增加了 1 倍, 且循环充放电 1 000 次后, 比容量反而会提升 5%。

5 石墨烯与其他材料复合

石墨烯也可与金属硫化物(如 MoS₂、ZnS、MnS 等)、贵金属粒子(如 Au、Ag、Pt 等)以及其他碳材料(如碳纳米管、活性炭、碳气凝胶、碳纤维等)进行复合, 制备电容器电极材料。

1) 石墨烯与金属硫化物复合

MoS₂ 是一种与石墨烯相类似的二维材料, 由共价结合的 S-Mo-S 片组成, 理论碱金属阳离子容量高于石墨烯^[48]。但其电导率较低, 制备时有可能形成类似于富勒烯纳米颗粒或纳米管的结构, 这将降低电子/离子的传输速率, 减小电极/电解质的接触面积。而石墨烯片层的引入有利于 MoS₂ 正常生长, 将弥补 MoS₂ 导电性的不足。

2) 石墨烯与贵金属粒子复合

贵金属由于本身的高电导率, 常与石墨烯复合制备纳米复合材料。Wu C. X. 等^[49]采用刮涂的方式, 将织物、Ag 纳米线和 GO 进行复合, 最后将 GO 还原, 得到核壳结构的智能发电电子纺织品。该智能纺织品具有不超过 20 Ω/m² 的良好传导性能, 还具备优异的柔韧性、拉伸性, 对可穿戴自供电智能系统的开发有重要意义。

3) 石墨烯与碳材料复合

碳纳米管具有韧性好、质量轻、比表面积高(1 600 m²/g)、适宜的离子迁移空隙等优点, 常被用于石墨烯基复合材料的研究^[50-53]。但由于其成膜时会发生相互缠结, 不利于超级电容器性能的提升^[54]。

活性炭是一种来源广泛、理论比表面积大(约为 3 000 m²/g)、孔径可调范围宽(2~50 nm)、性价比高, 且已实现商业化的碳材料^[55]。但由于其大部分孔径与电解质离子不匹配, 从而降低了活性炭的可用表面积, 也使得基于活性炭制备的电容器对电解质的类型依赖度很高^[56]。Li Y. 等^[57]采用预碳化的方法制备得到 rGO/AC 纳米复合材料, 并利用 KOH 进行活化, 探究了 rGO、AC、KOH 的质量比对复合材料电化学性能的影响。

碳气凝胶是一种具有独特的纳米多孔和无定形结构的碳材料。该材料既具有有机气凝胶的网络结构和轻质特性, 又具有比传统活性炭更好的水热稳定性

和导电能力(电导率为 25~100 S/cm)^[58]。但因其自身孔径小的缺陷,其比表面积(约为 1 000 m²/g)远小于其他多孔碳材料,需依靠 KOH、CO₂ 等物质活化来调节孔径分布,从而增加其比表面积^[59]。Huang Y. P. 等^[60]成功制备出全碳的石墨烯/碳纤维气凝胶纳米复合材料,其中一维碳纤维充当刚性骨架,二维石墨烯在碳纤维中起交联作用,该材料具有优异的结构稳定性。

6 结论

随着能源危机的不断加重,传统能源已无法满足社会发展的需求,因此新能源材料的研究与开发具有重要意义。一直以来,对石墨烯基纳米复合材料的研究相对集中于石墨烯的功能化修饰及与其他材料复合,力求弥补其本身的缺点并带来新的优势。目前主要从以下几个方面进行研究:1)通过对石墨烯进行共价键或非共价键功能化来增强其分散性;2)通过石墨烯与导电聚合物、金属氧化物复合来防止其团聚;3)通过设计复合方法或路线,充分利用组分间的协同效应,建立三维多孔互穿结构,从而提高石墨烯的稳定性和电化学性能。研究所得到的石墨烯基纳米复合材料可从二元延展到多元,充分发挥各材料间的协同作用,从而提高超级电容器的比容量、稳定性、能量密度和功率密度等性能。

然而,石墨烯基纳米复合材料还存在较多不足之处:1)可用比表面积远小于理论值;2)绿色经济的制备方法还不够完善,制备成本过高;3)对纳米材料的结构和尺寸控制力不足;4)对材料复合过程中的微观理论认知不够深入;5)超级电容器的能量密度、体积比性能仍可进一步提高;6)复合材料在实际应用中的环保与安全问题有待探讨。因此,寻求快速、绿色、经济的方法制备能有效提高电极性能的石墨烯基纳米复合材料,并在保持高功率密度的前提下提升超级电容器能量密度与循环寿命将是其发展的必然趋势。

参考文献:

- [1] ZHANG L, DEARMOND D, ALVAREZ N T, et al. Flexible Micro-Supercapacitor Based on Graphene with 3D Structure[J]. *Small*, 2017, 13(10). doi: 10.1002/sml.201603114.
- [2] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J, et al. Conductive MOF Electrodes for Stable Supercapacitors with High Areal Capacitance[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 220-224.
- [3] EFTEKHARI A, LI L, YANG Y. Polyaniline Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 347: 86-107.
- [4] YANG J, YU C, FAN X M, et al. Electroactive Edge Site-Enriched Nickel-Cobalt Sulfide into Graphene Frameworks for High-Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1299-1307.
- [5] OUYANG A, CAO A Y, HU S, et al. Polymer-Coated Graphene Aerogel Beads and Supercapacitor Application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(17): 11179-11187.
- [6] JIANG X F, WANG X B, DAI P C, et al. High-Throughput Fabrication of Strutted Graphene by Ammonium-Assisted Chemical Blowing for High-Performance Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 81-90.
- [7] 梁骥, 闻雷, 成会明, 等. 碳材料在电化学储能中的应用[J]. *电化学*, 2015, 21(6): 505-517.
LIANG Ji, WEN Lei, CHENG Huiming, et al. Applications of Carbon Materials in Electrochemical Energy Storage[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(6): 505-517.
- [8] 刘亭亭, 邵光杰. 石墨烯基超级电容器复合电极材料的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2016, 35(6): 23-27.
LIU Tingting, SHAO Guangjie. Research Progress of Graphene Based Composite Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Electronic Components & Materials*, 2016, 35(6): 23-27.
- [9] HUANG X, ZENG Z Y, FAN Z X, et al. Graphene-Based Electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(45): 5979-6004.
- [10] BEGUIN F, FRACKOWIAK E. 超级电容器: 材料、系统及应用[M]. 张治安, 译. 北京: 机械工业出版社, 2014: 70-73.
BEGUIN F, FRACKOWIAK E. Supercapacitor: Materials, Systems, and Applications[M]. ZHANG Zhi'an, Translated. Beijing: China Machine Press, 2014: 70-73.
- [11] KIM B C, HONG J Y, WALLACE G G, et al. Recent Progress in Flexible Electrochemical Capacitors: Electrode Materials, Device Configuration, and Functions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015,

- 5(22): 1500959.
- [12] ZHANG G X, XIAO X, LI B, et al. Transition Metal Oxides with One-Dimensional/One-Dimensional- Analogue Nanostructures for Advanced Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8155–8186.
- [13] 李雪芹, 常琳, 赵慎龙, 等. 基于碳材料的超级电容器电极材料的研究[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(1): 130–148.
LI Xueqin, CHANG Lin, ZHAO Shenlong, et al. Research on Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitors[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2017, 33(1): 130–148.
- [14] HU X L, ZHANG W, LIU X X, et al. Nanostructured Mo-Based Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2376–2404.
- [15] WANG Y G, SONG Y F, XIA Y Y. Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5925–5950.
- [16] 汪建德, 彭同江, 鲜海洋, 等. 三维还原氧化石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其超级电容性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(1): 90–98.
WANG Jiande, PENG Tongjiang, XIAN Haixian, et al. Preparation and Supercapacitor Properties of Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composites[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(1): 90–98.
- [17] SHA C H, LU B, MAO H Y, et al. 3D Ternary Nanocomposites of Molybdenum Disulfide/Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Aerogel for High Performance Supercapacitors[J]. *Carbon*, 2016, 99: 26–34.
- [18] LI W W, LU H, ZHANG N, et al. Enhancing the Properties of Conductive Polymer Hydrogels by Freeze-Thaw Cycles for High-Performance Flexible Supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(23): 20142–20149.
- [19] FENG L X, WANG K, ZHANG X, et al. Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Performance from Hierarchically Graphene Nanocomposite Electrodes and Ionic Liquid Incorporated Gel Polymer Electrolyte[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(4). doi: org/10.1002/adfm.201704463.
- [20] LUO J W, ZHONG W B, ZOU Y B, et al. Preparation of Morphology-Controllable Polyaniline and Polyaniline/Graphene Hydrogels for High Performance Binder-Free Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 319: 73–81.
- [21] YU P P, ZHANG Z M, ZHENG L X, et al. A Novel Sustainable Flour Derived Hierarchical Nitrogen-Doped Porous Carbon/Polyaniline Electrode for Advanced Asymmetric Supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(20). doi: org/10.1002/aenm.201601111.
- [22] 郑媛, 罗静, 刘晓亚. 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及应用[J]. *高分子通报*, 2017(6): 19–26.
ZHENG Yuan, LUO Jing, LIU Xiaoya. Preparation and Application of Graphene/Polyaniline Composite[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2017(6): 19–26.
- [23] ZHOU S P, ZHANG H M, ZHAO Q, et al. Graphene-Wrapped Polyaniline Nanofibers as Electrode Materials for Organic Supercapacitors[J]. *Carbon*, 2013, 52: 440–450.
- [24] XIONG P, HUANG H J, WANG X. Design and Synthesis of Ternary Cobalt Ferrite/Graphene/Polyaniline Hierarchical Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 937–946.
- [25] LIU X B, ZHENG Y Y, WANG X L. Controllable Preparation of Polyaniline-Graphene Nanocomposites using Functionalized Graphene for Supercapacitor Electrodes[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(29): 10408–10415.
- [26] ZANG X B, LI X, ZHU M, et al. Graphene/Polyaniline Woven Fabric Composite Films as Flexible Supercapacitor Electrodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7318–7322.
- [27] NITHYA V D, ARUL N S. Review on Alpha-Fe₂O₃ Based Negative Electrode for High Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 297–318.
- [28] XIN G X, WANG Y H, LIU X X, et al. Preparation of Self-Supporting Graphene on Flexible Graphite Sheet and Electrodeposition of Polyaniline for Supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167: 254–261.
- [29] BAKER C O, HUANG X W, NELSON W, et al. Polyaniline Nanofibers: Broadening Applications for Conducting Polymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(5): 1510–1525.
- [30] 马彪, 周晓, 孙敏强, 等. 氧化剂对磺化石墨烯负载聚苯胺复合材料结构与电化学性能的影响[J]. *高分子学报*, 2012(9): 980–987.
MA Biao, ZHOU Xiao, SUN Minqiang, et al. Effect of Oxidants on Structure and Electrochemical Performance of Sulfonated Graphene Supported

- Polyaniline Composites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(9): 980–987.
- [31] WU Z Y, LIANG H W, CHEN L F, et al. Bacterial Cellulose: A Robust Platform for Design of Three Dimensional Carbon-Based Functional Nanomaterials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 96–105.
- [32] LUO J, MA Q, GU H H, et al. Three-Dimensional Graphene-Polyaniline Hybrid Hollow Spheres by Layer-By-Layer Assembly for Application in Supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 184–192.
- [33] JEONG G H, BAEK S, LEE S, et al. Metal Oxide/Graphene Composites for Supercapacitive Electrode Materials[J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2016, 11(7): 949–964.
- [34] 杨姗姗, 张倩, 林雄贵, 等. Mn_3O_4 /石墨烯复合材料的制备与电化学性能研究[J]. *电化学*, 2015, 21(4): 326–331.
YANG Shanshan, ZHANG Qian, LIN Xionggui, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Mn_3O_4 /Graphene Composites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(4): 326–331.
- [35] LI B, ZHENG M B, XUE H G, et al. ChemInform Abstract: High Performance Electrochemical Capacitor Materials Focusing on Nickel Based Materials[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 47(14): 175–202.
- [36] YU Z N, TETARD L, ZHAI L, et al. Supercapacitor Electrode Materials: Nanostructures from 0 to 3 Dimensions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(3): 702–730.
- [37] NAOI K, SIMON P. New Materials and New Configurations for Advanced[J]. *Electrochemical Society Interface*, 2008, 17(1): 34–37.
- [38] LIU Y C, MIAO X F, FANG J H, et al. Layered- MnO_2 Nanosheet Grown on Nitrogen-Doped Graphene Template as A Composite Cathode for Flexible Solid-State Asymmetric Supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5251–5260.
- [39] 李丹, 刘玉荣, 林保平, 等. 超级电容器用石墨烯/金属氧化物复合材料[J]. *化学进展*, 2015, 27(4): 404–415.
LI Dan, LIU Yurong, LIN Baoping, et al. Graphene/Metal Oxide Composites as Electrode Material for Supercapacitors[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(4): 404–415.
- [40] SHAHROKHIAN S, MOHAMMADI R, ASADIAN E. One-Step Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide/Nickel Oxide Composite for Binder-Free Supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(39): 17496–17505.
- [41] BAO L, LI T, CHEN S, et al. 3D Graphene Frameworks/ Co_3O_4 Composites Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection[J]. *Small*, 2017, 13(5). doi: 10.1002/sml.201602077.
- [42] HAO J N, ZHONG Y Y, LIAO Y Q, et al. Face-to-Face Self-Assembly Graphene/ MnO_2 Nanocomposites for Supercapacitor Applications Using Electrochemically Exfoliated Graphene[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167: 412–420.
- [43] SHEBERLA D, BACHMAN J, ELIAS J, et al. Conductive MOF Electrodes for Stable Supercapacitors with High Areal Capacitance[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(2): 220–224.
- [44] 于美, 李新杰, 马玉骁, 等. 石墨烯基复合超级电容器材料研究进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(5): 101–111.
YU Mei, LI Xinjie, MA Yuxiao, et al. Progress in Research on Graphene Based Composite Supercapacitor Materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(5): 101–111.
- [45] PAN C, GU H T, DONG L. Synthesis and Electrochemical Performance of Polyaniline @ MnO_2 /Graphene Ternary Composites for Electrochemical Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 175–181.
- [46] SAHOO S, ZHANG S J, SHIM J, et al. Porous Ternary High Performance Supercapacitor Electrode Based on Reduced Graphene Oxide, $NiMn_2O_4$, and Polyaniline[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 386–396.
- [47] ALVES A P, KOIZUMI R, SAMANTA A, et al. One-Step Electrodeposited 3D-Ternary Composite of Zirconia Nanoparticles, rGO and Polypyrrole with Enhanced Supercapacitor Performance[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 225–232.
- [48] XIAO J, CHOI D, COSIMBESCU L, et al. Exfoliated MoS_2 Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4522–4524.
- [49] WU C X, KIM T W, LI F S, et al. Wearable Electricity Generators Fabricated Utilizing Transparent Electronic Textiles Based on Polyester/Ag Nanowires/Graphene Core-Shell Nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6449–6457.
- [50] XIONG C Y, LI T H, ZHAO T K, et al. Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotube Grown on Carbon

- Fiber as Binder-Free Electrode for Flexible High-Performance Fiber Supercapacitors[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 116: 7–15.
- [51] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Unconventional Supercapacitors from Nanocarbon-Based Electrode Materials to Device Configurations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4340–4363.
- [52] BORENSTEIN A, HANNA O, ATTIAS R, et al. Carbon-Based Composite Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 12653–12672.
- [53] LIU L L, NIU Z Q, CHEN J. Design and Integration of Flexible Planar Micro-Supercapacitors[J]. *Nano Research*, 2017, 10(5): 1524–1544.
- [54] CHOUDHARY N, LI C, MOORE J, et al. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21). doi: 10.1002/adma.201605336.
- [55] INAGAKI M, KONNO H, TANAIKE O. Carbon Materials for Electrochemical Capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(24): 7880–7903.
- [56] KIERZEK K, FRACKOWIAK E, LOTA G, et al. Electrochemical Capacitors Based on Highly Porous Carbons Prepared by KOH Activation[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(4): 515–523.
- [57] LI Y, SHANG T X, GAO J M, et al. Nitrogen-Doped Activated Carbon/Graphene Composites as High-Performance Supercapacitor Electrodes[J]. *RSC Advance*, 2017, 7(31): 19098–19105.
- [58] WEI X J, WAN S G, GAO S Y. Self-Assembly-Template Engineering Nitrogen-Doped Carbon Aerogels for High-Rate Supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 206–215.
- [59] LIU D, SHEN J, LIU N P, et al. Preparation of Activated Carbon Aerogels with Hierarchically Porous Structures for Electrical Double Layer Capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 571–576.
- [60] HUANG Y P, LAI F L, ZHANG L S, et al. Elastic Carbon Aerogels Reconstructed from Electrospun Nanofibers and Graphene as Three-Dimensional Networked Matrix for Efficient Energy Storage/Conversion[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6. doi: 10.1038/srep31541.

Progress in Research on Electrode Materials of Graphene-Based Supercapacitor

LI Zhan, QIAN Jun

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Graphene-based nanocomposite material is one of the most important materials to prepare supercapacitor electrodes. Mainstream preparation methods of both graphene/conductive polymers and graphene/metal oxide binary nanocomposites were introduced, with their features discussed. Then the structures of graphene/conductive polymers/metal oxide ternary nanocomposites were reviewed with their advantages and shortcomings by analyzing the structure characteristics of each kind of composite. In the end, research status of graphene with metal sulfide, precious metal particles and other carbon materials were briefly introduced. There exist a number of shortcomings in the current graphene-based nanocomposite materials, therefore, the focal point of research in future will be synthesizing graphene-based nanocomposite materials which could improve electrochemical performance of supercapacitors in a quick, green and economical way.

Keywords: graphene; supercapacitor; conducting polymer; metal oxide; nanocomposites