

微型超级电容器进展： 自下而上法制备出高比容量硫掺杂石墨烯*

王森^{1,2} 吴忠帅^{1,†} 孙承林¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所 大连洁净能源国家实验室 大连 116023)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

2017-05-09收到

† email: wuzs@dicp.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170707

超级电容器，又称电化学电容器，是一种新型电化学储能器件，具有功率密度高、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^[1]。然而，随着便携式电子设备不断趋于轻薄化、小型化，传统堆叠结构的超级电容器(通常由两个基底、电极、隔膜和集流体构成)体积较大，机械柔韧性差，已不能满足与未来高度集成化、轻量便携化和智能化电子器件相兼容的需求，因此迫切需要发展与其匹配的新型微纳储能器件^[2, 3]。与传统超级电容器不同，平面化微型超级电容器的主要组成包括正/负极、电解质或/和隔膜，主要以堆叠构型或平面构型(如交叉指)组装在一个平面绝缘基底上(图1(a))^[4]，受到业界的广泛关注^[5, 6]。尤其是平面构型微型超级电容器由于其自身的平面结构优势，可以实现电解质离子在电极材料上沿着基底平行方向扩散，具有小于传统超级电容器百分之一的离子传输距离，能显著提高超级电容器充放电速度(比传统超级电容器快1000倍)和功率密度(图1(b), (c))^[7]。另外，该类平面化微型超级电容器不仅能够作为微功率源与微电子器件(如传感器、射频器件)直接集成，在瞬间提供有效的功率峰值，而且能够轻易与其他微系统，如纳米压电发电机、太阳能电池、热电元件等进行一体化集成来构建新型柔性化、微型化

自供电能量系统^[8-10]。

高性能微型超级电容器的关键挑战之一在于发展具有良好的柔性、较高的电导率和优异的电化学性能的电极材料^[11, 12]。研究发现石墨烯及石墨烯基薄膜材料是制备上述平面图案化电极的理想材料之一。石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子紧密排列成蜂窝状结构的单原子厚度的二维炭材料。自2004年发现以来，迅速引起了各国科学家的极大关注，由于其独特的超薄二维结构及优异的性质，在微/纳电子器件、复合材料、透明导电膜、储能等相关领域有着巨大的应用潜力。尤其平面化微型超级电容器能够充分利用石墨烯的二维结构和高比表面积等优势，不仅可进一步降低整个器件厚度、减小体积，而且可实现电解液离子沿着石墨烯平面快速迁移，能够充分有效利用石墨烯的活性面进行电荷存储，使电荷存储最大化^[13, 14]。

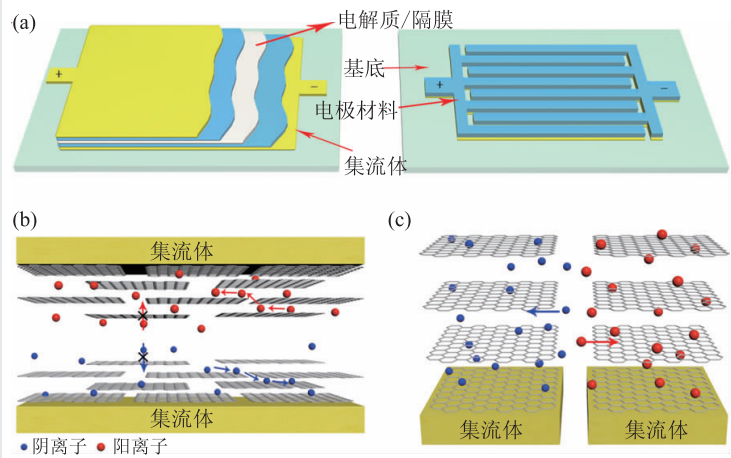


图1 超级电容器示意图 (a)平面微型超级电容器结构示意图：堆叠构型(左)和平面交叉指构型(右)；(b)传统堆叠构型超级电容器离子传输示意图；(c)平面交叉指构型超级电容器离子传输示意图

* 国家自然科学基金(批准号：51572259)、国家重点研发计划(批准号：2016YBF0100100, 2016YFA0200200)、辽宁省自然科学基金(批准号：201602737)、国家青年千人计划和大连化学物理研究所知识创新工程资助项目

石墨烯的制备方法主要有自上而下的剥离法(微机械剥离法^[15]、化学剥离法^[16, 17])和自下而上的合成法(外延生长法^[18]、化学气相沉积法^[19]、有机合成法^[20])。微机械剥离法获得的石墨烯结构完整、质量高、电学性能优异,可为石墨烯本征性质的研究提供理想样品,然而该方法存在制备效率低、随机性大、产率低等缺点^[15]。化学剥离法是目前最为有效的宏量制备石墨烯的方法,具有成本低、产率高、可大量生产、操作简单等优点,不过存在石墨烯质量低、缺陷较多,导电性差等缺点^[17]。外延生长法可实现高质量石墨烯的大面积制备,但制备条件苛刻、成本较高、产率相对较低;同时薄膜与基底结合牢固,不易转移^[18]。化学气相沉积法操作简单、快速,可实现高质量石墨烯的大面积生长;然而成本高,转移方法亟待突破^[19]。有机合成法是指以多环芳香族碳氢化合物为前驱体,采用自下而上方法,包括化学合成或高温热解反应,来耦合获得结构和形貌均可控的分子石墨烯、纳米石墨烯、微米石墨烯以及其他非传统炭材料^[20]。通过控制反应热解的条件和前驱体的结构可以制备出精确结构和大小的石墨烯,这对进行石墨烯的物化性能研究是至关重要的。

实验证明,发展形貌和结构可控的石墨烯及

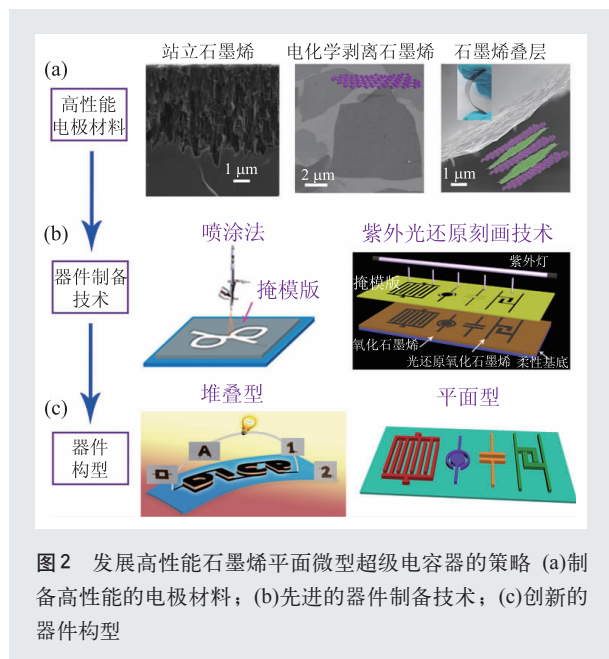


图2 发展高性能石墨烯平面微型超级电容器的策略 (a)制备高性能的电极材料; (b)先进的器件制备技术; (c)创新的器件构型

石墨烯复合薄膜材料是开发高性能的微型超级电容器的关键因素(图2(a))。最近,我们团队利用高温热解法在SiC基底上制备出高密度、高导电性、单一方向的站立石墨烯阵列。由于石墨烯阵列直接生长在导电SiC基底上,在二者之间具有很强的键合作用,因此,获得的储能器件具有超高的功率密度,可以在几毫秒内完成快速充放电^[21]。同时,为了提高器件的比容量和能量密度,我们采用交替堆叠的方法制备出电化学剥离的石墨烯与高赝电容二维噻吩纳米片的复合薄膜,以其为电极制备的微型超级电容器具有高的功率密度和能量密度^[22]。其次,发展高效、低成本、大规模生产电极和器件制备技术(如喷墨打印、激光刻绘),对构建形貌连续、孔隙发达、高导电性的薄膜电极及其新型器件构型也至关重要(图2(b), (c))。我们率先利用喷涂打印的方法,在一个柔性基底上逐层喷涂电化学剥离石墨烯薄膜电极、纳米氧化石墨烯隔膜和电化学剥离石墨烯薄膜电极,首次实现了在一个柔性基底上构建全石墨烯基三明治堆叠结构、任意形状平面超级电容器,不仅极大地降低了器件的厚度,提高了体积比容量和机械柔韧性,而且为任意形状储能器件的有效构筑、生产与集成提供了科学依据^[23]。此外,利用紫外光还原氧化石墨烯技术,实现了氧化石墨烯还原与石墨烯图案化微电极构筑的一步完成,极大简化了制备步骤,批量化制备出不同构型和大小的微型超级电容器^[24]。简言之,微型超级电容器结构的整体优化,需要兼顾电极、隔膜、电解液、基底、集流体各成分间的界面融合,优化器件构型和微电极的主要几何参数,包括微电极的宽度、长度、数目和电极间隙^[25]。

需要指出的是,对石墨烯进行掺杂是提高器件性能的有效途径之一。研究表明,由于杂原子(氮、硼、硫、磷)与碳原子的大小及电负性的差异,掺杂能够调节石墨烯晶格中的电子排列,极大地影响电子双电层,可改变其电化学性质从而有效增加石墨烯赝电容特性^[26, 27]。虽然氮或硼掺杂石墨烯薄膜应用于微型电容器已被证明,但以纳米石墨烯为前驱体,采用自下而上方法精确

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：(1)需要对环硫化纳米石墨烯本征性质进行全面系统地研究，发展合适的自下而上的方法来制备高质量可控石墨烯薄膜；(2)充分理解和掌握硫掺杂石墨烯薄膜性质和电化学性能与其功能化纳米结构单元——纳米石墨烯——本征性质之间的构效关系；(3)薄膜化微型储能器件的有效构筑与性能评估。

最近，我们研究团队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，并将其应用于高比容量微型超级电容器(图3)。由于硫环化纳米石墨烯(硫环化六苯并晕苯)经高温处理时会热解快速挥发，因此形成的薄膜连续性、均匀性差，面电阻极高，不适合用作电极材料。为了解决这个难题，我们首先在纳米石墨烯薄膜上溅射了一层纳米金薄层。该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(图3(a)—(c))。另外，前驱体的组成及结构对有机合成法制备的石墨烯的质量起着决定性的作用。例如，以纯的六苯并晕苯为前驱体，采用相同的方法却得不到连续的石墨烯薄膜。

参考文献

[1] Zheng S H *et al.* Energy Storage Mater., 2017, 6: 70
 [2] Rogers J A, Someya T, Huang Y. Science, 2010, 327: 1603
 [3] Gates B D. Science, 2009, 323: 1566
 [4] Kyeremateng N A, Brousse T, Pech D. Nat. Nanotechnol., 2016, 12: 7
 [5] Wu Z S, Feng X L, Cheng H M. Natl. Sci. Rev., 2014, 1: 277
 [6] Wu Z S *et al.* Nat. Commun., 2013, 4: 2487
 [7] Yoo J J *et al.* Nano Lett., 2011, 11: 1423
 [8] Yue Y *et al.* ACS Nano, 2016, 10: 11249
 [9] Zhang Z *et al.* Adv. Mater., 2014, 26: 466
 [10] Zhang Y *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54: 11177
 [11] Wu Z S *et al.* Energy Storage Mater., 2015, 1: 119
 [12] Wu Z S *et al.* Adv. Mater., 2015, 27: 4054
 [13] El-Kady M F *et al.* Science, 2012, 335: 1326
 [14] Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C. Science, 2010, 329: 1637

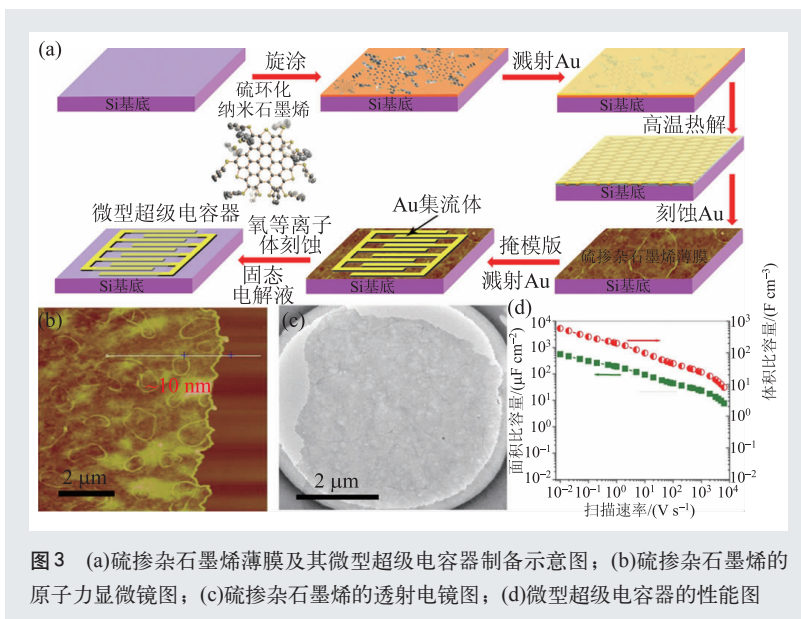


图3 (a)硫掺杂石墨烯薄膜及其微型超级电容器制备示意图；(b)硫掺杂石墨烯的原子力显微镜图；(c)硫掺杂石墨烯的透射电镜图；(d)微型超级电容器的性能图

进一步研究发现，以硫掺杂石墨烯薄膜为图案化电极，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 F/cm³，图3(d))和功率密度。

这项研究成果最近在 *Journal of the American Chemical Society* 上发表^[28]。它开辟了以硫环化纳米石墨烯为前驱体、采用自下而上法可控制备大面积、连续石墨烯薄膜的新途径；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。为进一步合理设计新型石墨烯电极材料，优化电极材料的组成与界面，开发多样性器件构型以及批量化、集成化芯片储能器件制造技术提供了一定的科学知识储备。

[15] Novoselov K S *et al.* Science, 2004, 306: 666
 [16] Coleman J N *et al.* Science, 2011, 331: 568
 [17] Park S, Ruoff R S. Nat. Nanotechnol., 2009, 4: 217
 [18] Berger C *et al.* J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 19912
 [19] Reina A *et al.* Nano Lett., 2009, 9: 3087
 [20] Yang X *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 4216
 [21] Zheng S H *et al.* ACS Nano, 2017, 11: 4009
 [22] Wu Z S *et al.* Adv. Mater., 2017, 29: 1602960
 [23] Zheng S *et al.* ACS Nano, 2017, 11: 2171
 [24] Wang S *et al.* ACS Nano, 2017, 11: 4283
 [25] Wu Z S *et al.* J. Mater. Chem. A, 2014, 2: 8288
 [26] Lin T Q *et al.* Science, 2015, 350: 1508
 [27] Wu Z S *et al.* Adv. Mater., 2012, 24: 5130
 [28] Wu Z S *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2017, 139: 4506