

石墨烯在锂离子电池和超级电容器中的应用展望

Application prospect of graphene in Li-ion battery and supercapacitor

崔超婕¹, 田佳瑞¹, 杨周飞¹, 金 鹰², 董卓娅¹, 谢 青¹,

张 刚², 叶珍珍¹, 王 瑾¹, 刘 莎¹, 蹇伟中¹

(1 清华大学 化学工程系, 北京 100084; 2 江苏中天科技股份有限公司, 江苏 南通 226463)

CUI Chao-jie¹, TIAN Jia-rui¹, YANG Zhou-fei¹, JIN Ying², DONG Zhuo-ya¹,

XIE Qing¹, ZHANG Gang², YE Zhen-zhen¹, WANG Jin¹, LIU Sha¹,

QIAN Wei-zhong¹

(1 Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2 Jiangsu Zhongtian Technology Co., Ltd., Nantong 226463, Jiangsu, China)

摘要: 由于独特的结构和优异的性质, 石墨烯在锂离子电池和超级电容器领域展现出潜在的应用前景, 受到了科学界和产业界的广泛关注, 涌现出大量的研究工作。就石墨烯在储能领域的应用进行了分析、同时对未来发展趋势进行了预判, 以期加强对石墨烯结构-性能关系的理解。首先就石墨烯在锂离子电池的正极和负极中的应用, 以及石墨烯在双电层电容器和赝电容电容器中的应用进行了介绍, 其次, 针对石墨烯应用于双电层电容器中存在的挑战进行了论述, 同时针对性地提出了应用于双电层电容器的石墨烯结构。最后, 提出了实现石墨烯基双电层电容器的商业化应用的“三步走路线”。

关键词: 石墨烯; 锂离子电池; 超级电容器; 双电层电容器; 能量转化与储存

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001064

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)05-0001-09

Abstract: Graphene, as a rising star in materials science, is intensively studied in Li-ion batteries and supercapacitors, owing to its unique structure and excellent properties. The research status of the application of graphene in energy storage field was discussed and the future development trend was predicted, and therefore to enhance the understanding of the structure-performance relationship of graphene and also the application of graphene in this field. Firstly, the application of graphene in cathode and anode of Li-ion battery, and the application of graphene in electrical double-layer capacitor and pseudo-capacitor were introduced. Secondly, the challenges of graphene in electrical double-layer capacitor were discussed and the ideal structure of graphene applied to electrical double-layer capacitor was proposed. Finally, the "three steps" to realize the commercial application of graphene-based electrical double-layer capacitor were put forward.

Key words: graphene; Li-ion battery; supercapacitor; electrical double-layer capacitor; energy conversion and storage

石墨烯, 是碳原子以 sp^2 杂化键按照六方点阵周期性排列而成的二维材料^[1-4]。石墨烯仅一个碳原子厚, 具有大理论比表面积 ($2630\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、高电子迁移率 ($2 \times 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[5-6]、高热导率 (大于 $3 \times 10^3 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[7]、高杨氏模量 ($\approx 1.0 \text{TPa}$)^[8-9] 等优异物理特性, 从而在力学、储能、催化、电子器件与环

境处理等众多领域均表现出潜在应用价值。其中, 对于石墨烯在新型电化学储能领域 (如锂离子电池和超级电容器) 中的应用研究, 一直是国际纳米科技领域热点与重要领域。在石墨烯的实际制备和应用研究的过程中, 除了理论上的单原子层结构, 少层石墨结构是更为普遍的产品形貌, 并且具有与单层结构相似的结构

特征与性能,因而,对于石墨烯的性能研究通常包括理论上的单层结构和寡层石墨结构。

相比锂离子电池中的传统导电剂(如碳黑或纳米碳纤维),石墨烯具有更加优异的导电性和超快速的二维平面传递特性,以及非常小的堆积密度。即有可能添加极少量的石墨烯就可能达到传统大量导电剂的效果,从而,可以降低导电剂的占比,提高电极材料的占比与器件的能量密度。同时,外凸表面,超大的比表面积、高的化学稳定性和导电性,又使得石墨烯在超级电容器,尤其是具有高电压窗口的离子液体体系的双电层电容器中有极大的应用可能性。基于此,本文依次综述了石墨烯在锂离子电池正极和负极中的应用,以及石墨烯在双电容电容器和赝电容电容器中的应用进展。其次,对于石墨烯应用于双电层电容器所面临的挑战进行了讨论,着重论述了石墨烯用作双电层电容器电极材料时的纯度、吸液、层间堆叠问题导致比表面受损、以及电解液离子在石墨烯层间输运等问题,并针对性地提出了应用于双电层电容器的理想三维石墨烯结构。最后,作者讨论了实现石墨烯基双电层电容器商业化应用的“三步走路线”。

1 石墨烯在锂离子电池中的应用

近 10 年,碳纳米管在锂离子电池领域的产业化应用得到蓬勃的发展^[10]。碳纳米管在其中的主要用途

是替代导电介质炭黑,提高正极材料(如磷酸铁锂(LFP),镍钴锰三元材料(NCM),镍钴铝三元材料(NCA)等)的导电性^[11-14]。由于具备高电导率和特殊的一维管状结构,碳纳米管通过一维桥梁有效建立了连接正极材料颗粒的导电网络,相较于传统导电介质炭黑的点-点接触具有明显优势。新兴的石墨烯具有与碳纳米管类似的结构单元,拥有同样优异的导电性能。同时,二维的平面结构使得其可与正极材料颗粒间形成点-面接触。因而有望在锂离子电池领域取代碳纳米管或与碳纳米管协同使用^[15-18],通过降低接触电阻而提高电池的功率密度。例如 Gao 等^[15]将 2% 的石墨烯及石墨烯纳米带掺入 LFP 中,石墨烯及石墨烯纳米带将 LFP 颗粒均匀包裹并形成有效的导电网络(图 1(a))。该正极材料的能量密度和功率密度在 5C 的测试条件下可分别达到 $1020\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.1\text{kW} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Wei 等^[16]利用石墨烯作为导电介质添加到 LFP 电极中,在 30C 和 50C 的条件下仍可获得 $103.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $68\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。同时,由于石墨烯的制备方法种类多,可以获得不含金属杂质的石墨烯。相较而言,有竞争力的碳纳米管的制备方法多为金属催化剂存在下的化学气相沉积法。部分石墨烯的处理成本可能会比较低,且纯度可能高于碳纳米管,也有望获得性能更加稳定的锂离子电池器件。然而,相较于正极材料,石墨烯本身可提供的电池容量极低^[19-20],因而作为导电介质,过多的添加石墨烯将会降低锂离子电池的

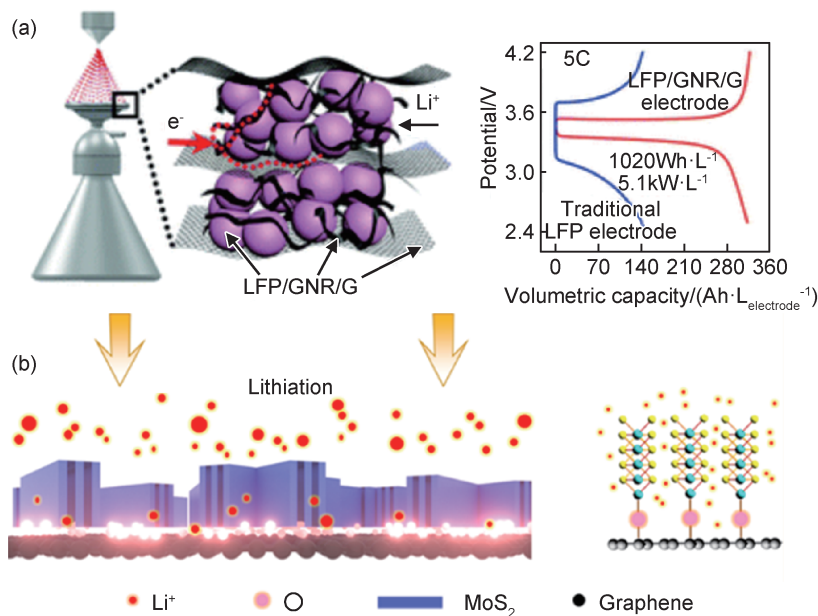


图 1 石墨烯材料在电池正极和负极中的应用实例 (a)LFP 颗粒/石墨烯纳米带/石墨烯复合结构示意图及其电化学测试结果^[15];(b)MoS₂/石墨烯复合电极中锂离子扩散通道示意图^[21]

Fig. 1 Application examples of graphene in cathode and anode of Li-ion batteries (a)schematic illustration of the LFP particles/graphene nanoribbon/graphene composite electrode and its electrical test results^[15];(b)schematic illustration showing paths for Li-ion diffusion in the MoS₂/graphene composite electrode^[21]

能量密度。

此外,也有将石墨烯用于锂离子电池负极的报道,其主要思路是利用石墨烯增加负极侧的堆积孔容,从而抑制负极材料在充放电过程中的体积膨胀效应^[21-24]。Teng 等^[21]将 MoS₂ 垂直生长于石墨烯片层上(图 1(b)),通过 C—O—Mo 的键合作用,使石墨烯不仅对 MoS₂ 起到均匀分散的效果,还对充放电过程中电极的体积变化起到缓冲的作用。该 MoS₂/石墨烯负极材料在 100mA·g⁻¹ 的条件下经过 150 次循环后仍保持 1077mAh·g⁻¹ 的容量。然而,负极添加石墨烯存在首次库仑效率下降严重的问题^[25-26],会导致锂的大量消耗,从商业角度上没有经济竞争性。从这点考虑,目前的商用负极更倾向于表面积极低材料(大部分小于 2m²·g⁻¹),而非碳纳米管或大面积的石墨烯(大多高于几百 m²·g⁻¹)^[27-28]。

根据以上讨论,现阶段,石墨烯在锂离子电池领域的应用主要集中在正极侧的导电介质,而非主电极材料。然而,由于用于纯电动的锂离子电池市场以及面向混合动力的启停电池的市场巨大,石墨烯在该领域的需求量仍十分可观。

2 石墨烯在超级电容器中的应用

超级电容器从储能机理上可分为双电层电容器和赝电电容器。

双电层电容器是一种通过将电荷物理地存储在电极/电解质界面实现能量储存的超级电容器,是工业中应用最广泛的电容器。其特殊的储能原理使其具有高功率密度,可快速充放电的优势;同时充放电过程不产生氧化还原反应热,具有极高的循环寿命。具有高比表面积和高化学稳定性的碳材料是双电层电容器的主要电极材料。活性炭由于具有高表面积、高填充密度和低成本等优点,是工业上应用最广泛的电极材料^[29]。然而,由于富含高比例的微孔结构,高电流密度下双电层电容器的电解液离子很难到达活性炭的内表面微孔,影响高倍率下的能量密度。石墨烯具有完全外露的表面,有利于离子快速输运至其表面构建双电层电容。同时,石墨烯(sp² 杂化碳)相比活性炭(sp³ 杂化碳)具有更高的电导率和更好的结晶度^[30-31],有利于电子的快速转移和电化学稳定性,对于下一代离子液体体系的高电压窗口双电层电容器具有重要的意义。

Yu 等^[32]制备的超薄透明石墨烯柔性膜材料表现出理想的双电层电容行为,25nm 厚的膜材料在 KCl 电解液中比容量和功率密度分别为 135F·g⁻¹ 和

7200W·g⁻¹。Zhang 等^[33]通过将石墨烯与生物质或高分子碳源混合后水热碳化再活化的方法,获得多孔三维石墨烯结构,在离子液体 EMIMBF₄ 中的比容量和能量密度分别可达 231F·g⁻¹ 和 98Wh·kg⁻¹。

赝电电容器是通过电极活性物质(过渡金属氧化物或导电聚合物)发生高度可逆的化学吸附脱附或者氧化还原反应而实现能量储存的。由于储能过程不仅发生在电极活性物质表面,并且可以深入材料体相准二维空间,因而可获得比双电层电容器高的容量,但其快充快放特性及循环稳定性相较于双电层电容器而言欠佳。与电池类似,赝电电容器的电极活性物质导电性差,石墨烯作为导电剂的添加,可降低器件电阻。同时石墨烯还可以起到分散所负载的赝电电极材料的作用,从而在协同导电与分散两方面,提高器件循环稳定性。同时,石墨烯的双电层电容性能亦可对器件容量起到一定提升作用。比如,Dong 等^[34]利用泡沫镍模板制得三维石墨烯网络骨架,通过将 Co₃O₄ 负载其上,在 10A·g⁻¹ 的电流密度下获得约 1100F·g⁻¹ 的比容量。He 等^[35]将 MnO₂ 负载于三维石墨烯网络骨架上,在 2mV·s⁻¹ 的扫描速率下获得 1.42F·cm⁻² 的性能。Lee 等^[36]通过将纳米棒状 Mn₃O₄ 分散在片状石墨烯上,获得更快的充放电性能,同时在 5A·g⁻¹ 下循环 10000 圈容量不衰减。Zhang 等^[37]将聚苯胺与石墨烯复合用于超级电容器电极材料,在 0.1A·g⁻¹ 的电流密度下实现 480F·g⁻¹ 的比容量。

基于储能机理的不同,双电层电容器在可快速充放电、循环寿命长上有更好的表现,已实现了产业化生产及应用。且石墨烯在双电层电容器中除了可作为导电介质外,更被认为是潜在的电极替代材料。

3 石墨烯应用于双电层电容器的挑战

研究已表明,石墨烯由于其特有的结构优势,表现出良好的双电层电容特性。然而,其在应用于双电层电容器中,尤其是考虑产业化应用,也存在亟待克服的问题。

3.1 纯度问题

石墨烯的制备方法主要是化学气相沉积法(CVD)和液相剥离法^[38]。CVD 是碳氢化合物通过高温条件下在基板表面分解并实现碳沉积而获得石墨烯产物的过程。通过此方法,基板、碳源,甚至反应炉中的金属杂质都可能在高温条件下参与反应、转移进入最终的石墨烯产品中^[39]。在下游的后处理工艺中,即对制备的石墨烯产物进行酸处理去除基板、干燥及输运过程,也均可能再度引入金属杂质。石墨

液相剥离制备石墨烯的方法同样面临类似杂质引入的问题^[40]。据估算,通过上述工艺获得的石墨烯产品中,金属杂质在 $10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的量级^[41-42]。理论上,在双电层电容器体系中,这些金属杂质(主要有镍、铁、钴等)在低于 2V 的工作电压下即会导致电解液的分解。此外,在氧化石墨以及酸处理基板的过程中,还会在石墨烯中引入含氧、氮、硫的官能团^[40],这些官能团在电压高于 1.2V 便会发生分解,导致在电极/电解液界面的水含量增加。因而,金属杂质和含氧官能团均会导致产气,使得电极材料和集流体间的接触变差。

3.2 层间堆叠问题

巨大的理论比表面积与外凸型表面或孔结构,使得石墨烯在用作双电层电容器电极材料时极具优势。然而,在构建电极宏观聚集体的过程中,石墨烯极易发生层间堆叠而损失有效比表面积。寻求克服或削弱层间堆叠的方法,是解决石墨烯应用于双电层电容器的关键步骤。由于石墨烯的层间堆叠主要源于片层间的范德华力,由范德华力的性质可知,要想弱化范德华力,一是减小石墨烯的尺寸,降低范德华力相互作用面

积;二是增大石墨烯片层间的距离,减小范德华力的大小。三维多孔石墨烯结构恰好实现了这两方面的思路。

Luo 等^[43]将紧密叠合的二维石墨烯纸状结构转变为三维石墨烯团状结构(图 2(a)),显著减小了石墨烯片层间的相互作用面积,大大降低了层间范德华力。该材料在用作双电层电容器的电极材料时,比表面积得到了充分的利用,比容量有极大的提升。相较于二维平面石墨烯,该种结构的石墨烯电极展现出更高的比容量和更好的倍率性能。在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量可达 $150 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,且不随电极材料装填量的增加而降低。

在增大石墨烯片层间距方面,可通过层间增加间隔物实现。碳纳米管是常用的间隔物之一。Tamailarasan 等^[44]通过将石墨烯和碳纳米管物理混合(图 2(b)),削弱石墨烯片层间的面-面接触,有效提高了混合电极材料的比表面积。在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,混合电极材料的比容量高达 $201 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,是单一碳纳米管电极材料的 2 倍、单一石墨烯电极材料的 1.5 倍。也有学者尝试了通过共价键合实现石墨烯与

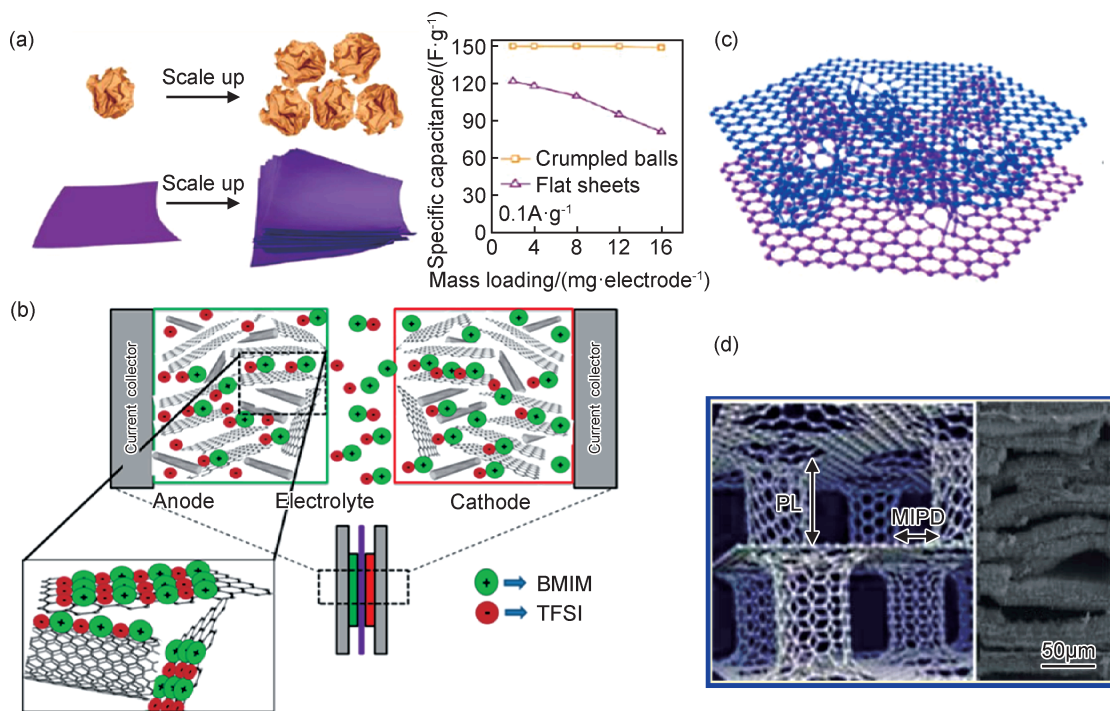


图2 通过三维结构设计克服石墨烯层间堆叠 (a)三维团状石墨烯和二维平面石墨烯结构示意图及其分别在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下比容量随电极质量的变化关系^[43]; (b)石墨烯/碳纳米管物理混合材料用于双电层电容器示意图^[44]; (c)柱撑石墨烯结构示意图^[45]; (d)刷状的石墨烯/碳纳米管结构示意图及 SEM 照片^[46]

Fig. 2 Reduction of stacking between the graphene layers by 3D structure design (a) illustration of the three-dimensional globular graphene and the two-dimensional planar graphene and the mass-based specific capacitance of the two kinds of graphene samples as a function of mass loading at current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[43]; (b) illustration of the carbon nanotubes-graphene-solid like physical mixture used for electric double-layer capacitor^[44]; (c) schematic diagram pillared graphene^[45]; (d) schematic diagram and SEM image of brush graphene/carbon nanotubes

碳纳米管的杂化结构。Zhao 等^[45]通过 MgAl LDHs 为模板,制备得到柱撑石墨烯结构(图 2(c))。Dai 等^[46]通过在高度有序的热膨胀石墨层间生长阵列碳纳米管,制备得到刷状的石墨烯/碳纳米管结构(图 2(d))。

3.3 吸液量问题

活性炭是通过氢氧化钾、水或二氧化碳活化化石燃料衍生物或生物质衍生物而制得的,具有微孔比例高和体密度($400\sim600\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)大的特点。而石墨烯以介孔结构为主,同时密度极低(仅为空气的 3 倍)^[48-49]。二者的结构差异,导致用作双电层电容器电极材料时的吸液量存在显著差异。活性炭的吸液量大约是其自身质量的 0.8~1 倍;而石墨烯的吸液量高达其自身质量的 2~100 倍^[50]。当沿用相同的先制浆后涂布的电极制备工艺,在控制电极厚度相同的情况下,

烘干后的石墨基电极片的密度显著低于活性炭基电极片。另外,石墨基电极中过量液体的蒸发会导致因毛细效应而造成的漏液问题。因此,传统工艺并不适用于石墨烯电极的制备。

为了降低石墨烯的吸液量,研究者提出了利用蒸发而导致的体积收缩效应来实现石墨烯的密实化^[47,51-53]。Yang 等^[47]利用离子液/挥发性有机液混合物构建石墨烯凝胶,并通过控制挥发性有机液的量,形成高堆积密度的石墨烯膜材料,基于器件的体积能量密度达到 $60\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3)。该方法既可有效使石墨烯堆积结构密实化,又可通过控制石墨烯层间的液体含量实现夹层结构的调控。然后,石墨烯结构的密实化却普遍地增大了离子从电解液主体向电极/电解液界面的输运阻力。

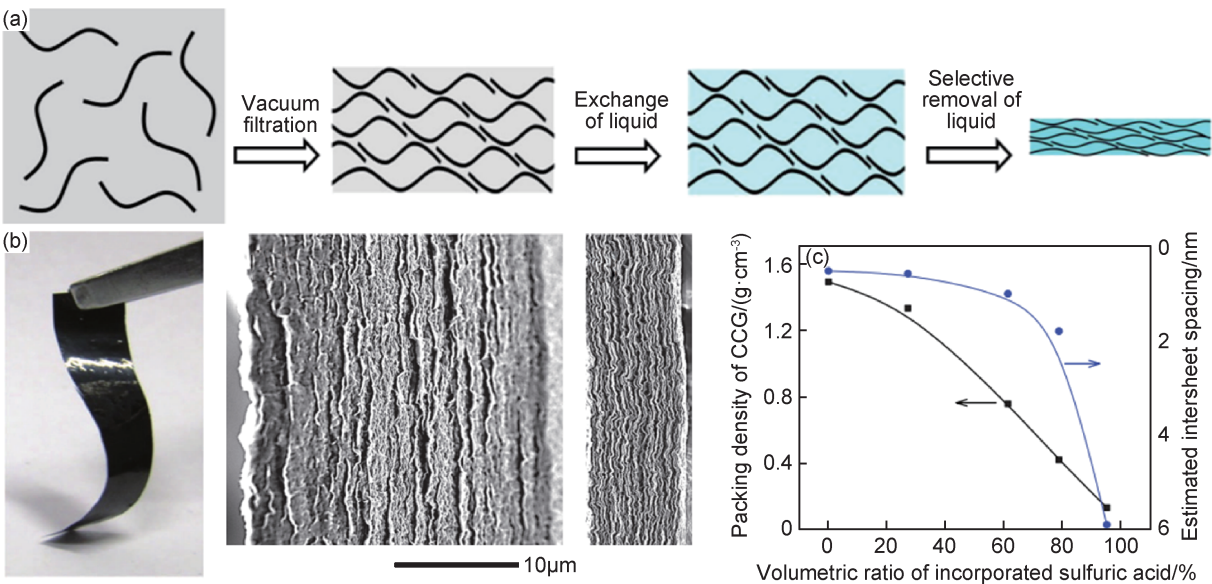


图 3 液体介导的石墨烯材料的密实化^[47] (a)液体电解液介导的化学转化石墨烯薄膜的制备示意图;
(b)液体电解液介导的化学转化石墨烯薄膜的光学照片和 SEM 图片;
(c)结合电解液的体积占比与石墨烯薄膜堆积密度及层间距之间的关系

Fig. 3 Liquid-mediated dense integration of graphene materials^[47]

(a)schematic showing the fabrication of the liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene films;
(b)photograph and SEM images of liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene films;
(c)relation between the volumetric ratio of incorporated electrolyte and packing density as well as the estimated intersheet spacing

3.4 离子输运问题

离子输运问题是石墨烯密实化后必然要解决的问题。据研究报道,解决此问题的思路之一是制备定向排列的石墨烯结构,构建离子输运的“高速公路”^[54]。Chen 等^[54]成功构建出具有离子输运的连续直通路径的石墨基体(图 4(a)),该结构中石墨烯的高定向性使得离子输运的阻力大幅下降,但制作工艺复杂。解决离子输运问题另一个思路即直接对石墨烯进行造孔

处理,通过增多离子输运通路来有效改善离子输运^[55]。Xu 等^[55]将氧化石墨烯与过氧化氢混合后水热还原,合成了一种多孔石墨烯骨架材料(图 4(b))。该材料同时兼具大比表面积、高效的电子离子传递通道和高的堆积密度。将该多孔石墨烯材料与未经造孔处理的石墨烯进行性能对比,该多孔石墨烯材料表现出明显的性能优势,在有机电解液中实现了 $298\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $212\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高比容量。

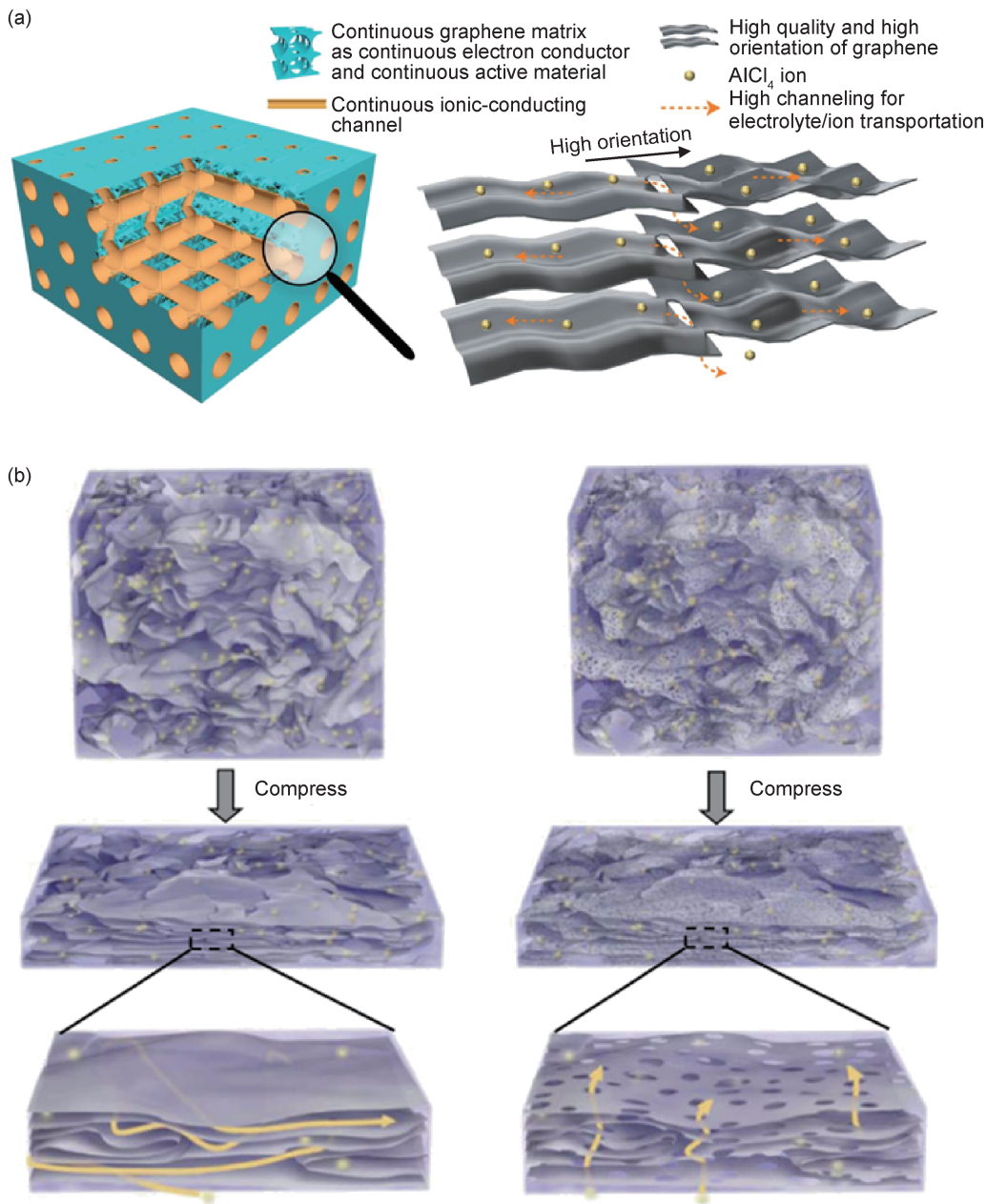


图 4 通过石墨烯结构设计优化离子运输通道 (a)具有连续离子导电通道的理想石墨烯结构的设计说明^[54];

(b)作为超级电容器理想电极材料的多孔石墨烯骨架材料的说明示意图^[55]

Fig. 4 Optimization of the ion transport channels by graphene structure design

(a) design description of an ideal graphene structure with continuous ion-conducting channel^[54];

(b) schematic illustration of the Holey graphene frameworks as an ideal material for supercapacitor electrodes^[55]

目前,这部分研究总体处于“state of art”的阶段,没有实现孔结构与堆积结构对于离子扩散影响的定量理解与工艺范式。可喜的是,最近已经有研究组在这个领域进行积极的尝试研究^[55]。

4 应用于双电层电容器的石墨烯结构设计

针对以上论述,石墨烯用作双电层电容器的电极材料,可从结构设计入手,兼顾高比表面积和低吸液量

的同时,保证电子转移和离子扩散的良好传输通道。事实上,电子转移速度比离子扩散速度要快得多,因而前者要求建立长程输运网络,而后者则要求短距离输运通道,基于此,富含介孔的高导电线性石墨烯将是一种理想的结构。比如,通过模板-CVD方法,可以制备石墨烯纳米纤维(GNFs)结构(图 5(a))^[56]。该结构宏观上表现为一维纤维形貌,轴向的长距离满足电子长程输运的需要;而小的径向尺寸,缩短了离子扩散距离,有效改善离子输运性。微观上该结构由弯曲状的

小的单层或双层石墨烯片相互连接而成,弯曲的石墨烯片通过曲率减小面结合概率,达到弱化范德华力、强化分散的效果;同时,石墨烯片层间构成连续体,制约层间堆叠,也有效降低了吸液量,有利于后续的电极制

备工艺。而以 MgO 作硬模板的 CVD 过程可实现孔结构和产品形貌的精确控制,同时避免了金属催化剂的引入、极大地简化了产品后处理工序。GNFs 为电极材料在离子液体电解液中的电能性能可达 $193\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

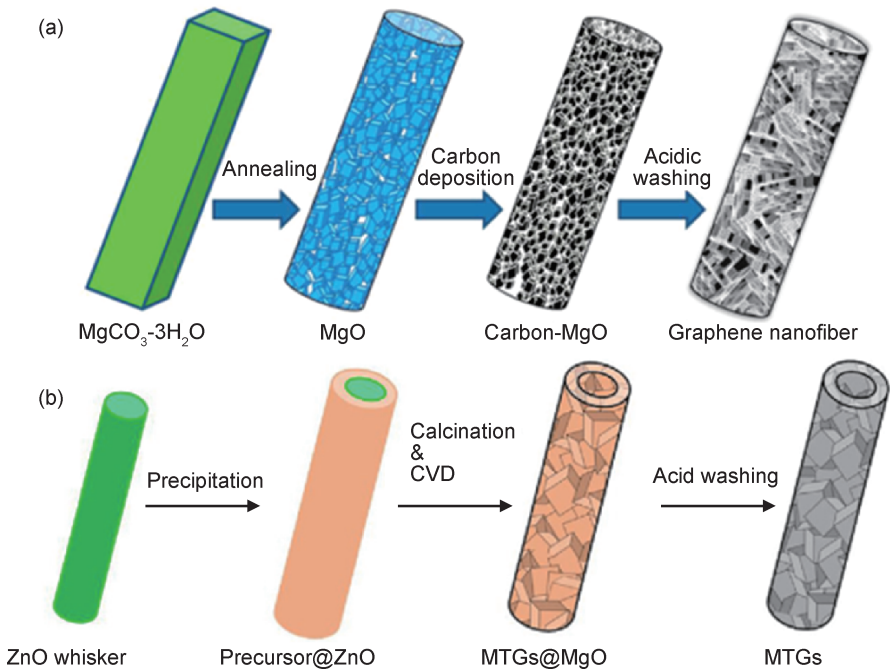


图 5 应用于双电层电容器的理想石墨烯结构设计 (a)GNFs 的制备示意图^[56]; (b)MTGs 的制备示意图^[57]

Fig. 5 Ideal graphene structure design for electrical double-layer capacitors

(a)schematic showing the fabrication of the GNFs^[56]; (b)schematic showing the fabrication of the MTGs^[57]

另外,Tian 等通过对模板的进一步设计,获得核-壳结构的同轴纳米线模板剂,在还原与焙烧气氛中,使其变成多孔的纳米管状模板,实现了介孔管状石墨烯(MTGs)结构的制备(图 5(b))^[57]。MTGs 可看作是改进的空心 GNFs 结构,离子的扩散距离随着管壁的减薄进一步缩短。实验证实,相比于具有相同表面积的双壁碳纳米管,该 MTGs 结构表现出更高的能量密度和功率密度。

5 结束语

本文针对石墨烯在锂离子电池和超级电容器中的应用现状分别进行了介绍。当前,石墨烯在锂离子电池产业中的应用已基本清晰,作为导电添加物,石墨烯应用于锂离子电池导电浆料的需求巨大。而石墨烯在用作主体电极材料的双电层电容器领域,仍存在纯度较低、层间易堆叠、吸液量较大等工程问题,尤其在离子液体体系的双电层电容器中,大尺寸、高黏度离子的输运问题仍十分严峻。石墨烯-离子液体体系双电层电容器(3.5~4V)替代目前已商业化的活性炭-有机系

双电层电容器(2.7~3V)仍需要长期的技术攻关。比如,需要解决新体系带来的各种新的工程性与工艺性问题,也更加需要基础科学层面,特别是界面科学的理解与调变。

对此,本文作者提出了实现石墨烯-离子液体体系双电层电容器的商业化应用的“三步走路线”。

首先,石墨烯可作为导电介质用于传统的活性炭-有机系双电层电容器中。通过石墨烯的高导电性,提高传统双电层电容器的循环稳定性和功率密度。在此阶段,石墨烯在电极中的质量占比低,电解液体系仍为有机液体体系,传统活性炭基双电层电容器的制备工艺和生产设备仍可沿用。其次,逐步增大石墨烯在电极中的比例,使其充当导电介质和电极活性材料双重角色。在此阶段,电解液体系仍不改变,但传统活性炭基双电层电容器的制备工艺和生产设备需要大幅改进。石墨烯外露的表面积可以显著改善双电层电容器的性能。最后,石墨烯将完全取代活性炭作为电极活性材料,而高工作电压窗口的离子液体也将取代有机电解液。在此阶段,双电层电容器的各电容性能将获得大幅提升。

据估计,未来面向双电层电容器市场的高端石墨烯的中国需求量每年在百吨级至千吨级。未来石墨烯在混合动力电池中的应用需求量将比在纯动力电池的需求量更大。石墨烯的产量、品质与性价比将会随着这些行业的蓬勃发展,进一步得到提升并逐步接近市场成熟化。

参考文献

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] GEIM A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [3] GEIM A K. Nobel lecture: random walk to graphene[J]. Rev Mod Phys, 2011, 83(3): 851-862.
- [4] NOVOSELOV K S, FAL'KO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene[J]. Nature, 2012, 490(7419): 192-200.
- [5] MAYOROV A S, GORBACHEV R V, MOROZOV S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature[J]. Nano Letters, 2011, 11(6): 2396-2399.
- [6] MOROZOV S V, NOVOSELOV K S, KATSNELSON M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(1): 016602.
- [7] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. Nature Materials, 2011, 10(8): 569-581.
- [8] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [9] LIU F, MING P, LI J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension[J]. Phys Rev B, 2007, 76(6): 471-478.
- [10] ZHANG Q, HUANG J Q, QIAN W Z, et al. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage[J]. Small, 2013, 9(8): 1237-1265.
- [11] SUN X, LI J, SHI C, et al. Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄ cathode with *in-situ* chemical vapor deposition synthesized carbon nanotubes as conductor[J]. Journal of Power Sources, 2012, 220: 264-268.
- [12] LIU X Y, PENG H J, ZHANG Q, et al. Hierarchical carbon nanotube/carbon black scaffolds as short- and long-range electron pathways with superior Li-ion storage performance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 2(2): 200-206.
- [13] LEE E, SALGADO R A, LEE B, et al. Design of lithium cobalt oxide electrodes with high thermal conductivity and electrochemical performance using carbon nanotubes and diamond particles[J]. Carbon, 2018, 129: 702-710.
- [14] NGUYEN T T D, DIMESSE L, CHERKASHININ G, et al. Synthesis and characterization of LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/carbon nanotubes composites as cathodes for Li-ion batteries[J]. Ionics, 2013, 19(9): 1229-1240.
- [15] GAO L, JIN Y, LIU X, et al. A rationally assembled graphene nanoribbon/graphene framework for high volumetric energy and power density Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2018, 10(16): 7676-7684.
- [16] WEI X, GUAN Y, ZHENG X, et al. Improvement on high rate performance of LiFePO₄ cathodes using graphene as a conductive agent[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 748-754.
- [17] CAI H, HAN K, JIANG H, et al. Self-standing silicon-carbon nanotube/graphene by a scalable *in situ* approach from low-cost Al-Si alloy powder for lithium ion batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 109: 9-17.
- [18] NIU S, LV W, ZHANG C, et al. One-pot self-assembly of graphene/carbon nanotube/sulfur hybrid with three dimensionally interconnected structure for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 295: 182-189.
- [19] WANG Q, YAN J, FAN Z. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(3): 729-762.
- [20] ZHU C, HAN Y J, DUOSS E B, et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6962.
- [21] TENG Y, ZHAO H, ZHANG Z, et al. MoS₂ nanosheets vertically grown on graphene sheets for lithium-ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 8526-8535.
- [22] SHI L, ZHAO T. Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(8): 3735-3758.
- [23] ZHANG X, CHENG X, ZHANG Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: a review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(6): 967-984.
- [24] JI L, MEDURI P, AGUBRA V, et al. Graphene-based nanocomposites for energy storage[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(16): 1502159.
- [25] SATHISH M, TOMAI T, HONMA I. Graphene anchored with Fe₃O₄ nanoparticles as anode for enhanced Li-ion storage[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 85-91.
- [26] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium ion batteries[J]. Nature, 2000, 407(6803): 496-499.
- [27] LIN D, LIU Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nat Nanotechnol, 2017, 12(3): 194-206.
- [28] DENG D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3(5): 385-418.
- [29] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [30] FRACKOWIAK E, DELPEUX S, JUREWICZ K, et al. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 361(1/2): 35-41.
- [31] ZHU Y, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. Science, 2008, 317(5834): 1232-1235.

- 2011, 332(6037): 1537-1541.
- [32] YU A, ROES I, DAVIES A, et al. Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(25): 253105-1-253105-3.
- [33] ZHANG L, ZHANG F, YANG X, et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors[J]. Sci Rep, 2013, 3: 1408.
- [34] DONG X C, XU H, WANG X W, et al. 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. ACS Nano, 2012, 6(4): 3206-3213.
- [35] HE Y, CHEN W, LI X, et al. Freestanding three-dimensional graphene/MnO₂ composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 174-182.
- [36] LEE J W, HALL A S, KIM J D, et al. A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn₃O₄ nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability[J]. Cheminform, 2012, 43(24): 1158-1164.
- [37] ZHANG L L, ZHAO S, TIAN X N, et al. Layered graphene oxide nanostructures with sandwiched conducting polymers as supercapacitor electrodes[J]. Langmuir, 2010, 26(22): 17624-17628.
- [38] REN W, CHENG H M. The global growth of graphene[J]. Nat Nanotechnol, 2014, 9(10): 726-730.
- [39] KAHNG Y H, LEE S, PARK W, et al. Thermal stability of multilayer graphene films synthesized by chemical vapor deposition and stained by metallic impurities[J]. Nanotechnology, 2012, 23(7): 075702.
- [40] LI Y, ZHOU W, WANG H, et al. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes[J]. Nat Nanotechnol, 2012, 7(6): 394-400.
- [41] CHEN D, TANG L, LI J. Graphene-based materials in electrochemistry[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(8): 3157-3180.
- [42] AMBROSI A, CHEE S Y, KHEZRI B, et al. Metallic impurities in graphenes prepared from graphite can dramatically influence their properties[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2012, 51(2): 500-503.
- [43] LUO J, JANG H D, HUANG J. Effect of sheet morphology on the scalability of graphene-based ultracapacitors[J]. ACS Nano, 2013, 7(2): 1464-1471.
- [44] TAMAILARASAN P, RAMAPRABHU S. Carbon nanotubes-graphene-solidlike ionic liquid layer-based hybrid electrode material for high performance supercapacitor[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(27): 14179-14187.
- [45] ZHAO M Q, ZHANG Q, HUANG J Q, et al. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium-sulphur batteries[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3410.
- [46] DU F, YU D, DAI L, et al. Preparation of tunable 3D pillared carbon nanotube-graphene networks for high-performance capacitance[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(21): 4810-4816.
- [47] YANG X, CHENG C, WANG Y, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage[J]. Science, 2013, 341(6145): 534-537.
- [48] GUO F, JIANG Y, XU Z, et al. Highly stretchable carbon aerogels[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 881.
- [49] SUN H, XU Z, GAO C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Adv Mater, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [50] CHEN H, QIAN W, XIE Q, et al. Graphene-carbon nanotube hybrids as robust, rapid, reversible adsorbents for organics[J]. Carbon, 2017, 116: 409-414.
- [51] LI H, TAO Y, ZHENG X, et al. Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(10): 3135-3142.
- [52] TANG J, YUAN P, CAI C, et al. Combining nature-inspired, graphene-wrapped flexible electrodes with nanocomposite polymer electrolyte for asymmetric capacitive energy storage[J]. Advanced Energy Materials, 2016: 1600813-1-1600813-11.
- [53] WANG Q, YAN J, DONG Z, et al. Densely stacked bubble-pillared graphene blocks for high volumetric performance supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2015, 1: 42-50.
- [54] CHEN H, XU H, WANG S, et al. Ultrafast all-climate aluminum-graphene battery with quarter-million cycle life[J]. Science Advances, 2017, 3(12): 7233.
- [55] XU Y, LIN Z, ZHONG X, et al. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage[J]. Nat Commun, 2014, 5: 4554.
- [56] CUI C J, QIAN W Z, YU Y T, et al. Highly electroconductive mesoporous graphene nanofibers and their capacitance performance at 4V[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(6): 2256-2259.
- [57] TIAN J, CUI C, ZHENG C, et al. Mesoporous tubular graphene electrode for high performance supercapacitor[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(4): 599-602.

基金项目: 国家科技部重点研发计划(2016YFA0200102)

收稿日期: 2018-09-06; 修订日期: 2019-01-14

通讯作者: 蒋伟中(1971—), 男, 教授, 博士, 研究方向为纳米碳材料、轻金属结构材料、能量转化与储存, 联系地址: 北京市清华大学化工系(100084), E-mail: qianwz@tsinghua.edu.cn; 崔超婕(1987—), 女, 助理研究员, 博士, 研究方向为纳米碳材料、能量转化与储存, 联系地址: 北京市清华大学化工系(100084), E-mail: cuicj06@163.com

(本文责编: 高磊)