

石墨烯基柔性复合材料应用于超级电容器的研究进展

连晓娟*, 周武锋, 郭惠, 徐博伟

山西新华防化装备研究院有限公司, 山西 太原 030000

摘要： 超级电容器由于具有功率密度高、循环寿命长、使用温度范围宽等优点受到广泛研究。石墨烯基电极材料，凭借其卓越的物理与化学特性，在超级电容器领域展现出诱人的应用前景。然而，石墨烯在制备与应用过程中易于发生堆叠与团聚，这一现象显著削弱了其储能性能，成为制约其广泛应用的瓶颈。为克服这一难题，研究者们巧妙地将石墨烯与其他电极材料相结合，通过复合策略，成功开发出石墨烯基柔性复合电极材料。为此，这篇文章综述石墨烯在柔性超级电容器领域的最新应用进展。专门聚焦于三类复合材料体系：石墨烯 / 碳基复合材料、石墨烯 / 导电聚合物复合材料以及石墨烯 / 过渡金属化合物复合材料，总结了不同石墨烯基柔性复合材料应用于超级电容器的研究进展，仅供参考。

关键词： 石墨烯；复合电极材料；柔性超级电容器；功率密度；循环寿命

Research Progress On The Application Of Graphene Based Flexible Composite Materials In Supercapacitors

Lian Xiaojuan*, Zhou Wufeng, Guo Hui, Xu Bowei

Shanxi Xinhua Chemical Equipment Research Institute Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi 030000

Abstract： Supercapacitors have been widely studied due to their high power density, long cycle life, and wide temperature range of use. Graphene based electrode materials, with their excellent physical and chemical properties, have shown promising application prospects in the field of supercapacitors. However, graphene is prone to stacking and agglomeration during its preparation and application, which significantly weakens its energy storage performance and becomes a bottleneck restricting its widespread application. To overcome this challenge, researchers cleverly combined graphene with other electrode materials and successfully developed graphene based flexible composite electrode materials through composite strategies. Therefore, this article reviews the latest application progress of graphene in the field of flexible supercapacitors. Focusing specifically on three types of composite material systems: graphene/carbon based composites, graphene/conductive polymer composites, and graphene/transition metal compound composites, this paper summarizes the research progress of different graphene based flexible composites applied to supercapacitors for reference only.

Keywords： graphene; composite electrode materials; flexible supercapacitors; power density; cycle life

随着科技的飞速发展，柔性电子产品因其独特的优势，如舒适性、顺应性和便携性，已成为现代电子产品的重要发展方向。这类设备能够舒适且灵活地集成到人体上，满足各种动态变化的需求，与传统的刚性电子设备形成鲜明对比。在这一背景下，对高性能、高柔性的储能器件的需求日益迫切，超级电容器作为一种重要的能量存储装置，其性能直接决定了柔性电子设备的续航能力和使用效果。

石墨烯，作为一种具有优异性能的二维材料，以其高比表面积、高导电性和良好的机械柔韧性，在超级电容器电极材料领域展现出巨大的应用潜力^[1,2]。超级电容是一类在能源存储与转化方面极具潜力的新型能源存储装置，近年来引起了国内外学者的极大兴趣。目前，如何获得高比容量、高能量密度和良好的循环性能是目前最具挑战性的问题。同时，灵活的能量存储器件也得到了越来越多的重视。针对现有超级电容器件存在的电极材料难以弯曲等问题，本项目拟开展基于轻质、可拉伸、可弯曲的新型柔性超级电容器件的研

究^[9]。石墨烯, 凭借其卓越的比表面积、惊人的高导电性以及出色的机械柔韧性, 已成为超级电容器电极材料的热门选择。Cong 等人^[11]通过革命性的一步还原组合法, 不仅实现了石墨烯纸的大规模制备, 还确保了这些石墨烯片材具备大尺寸、轻盈(密度低至 0.2 g/cm³)及高效导电(电阻率低至 15 Ω /sq)的特性^[1], 但是, 由于石墨烯片层间存在强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用, 容易堆积, 严重制约其在超级电容材料中的实际应用^[9]。

本文从石墨烯/碳基复合材料、石墨烯/导电高分子复合材料、石墨烯/过渡金属化合物复合材料三个角度对石墨烯基柔性复合电极材料的结构与性能之间的关系进行了归纳, 并针对复合材料研究中所存在的问题及未来的研究方向进行了展望, 对下一代超级电容器的发展具有一定的指导意义。

一、石墨烯/碳基复合材料

石墨烯/碳基复合材料包括石墨烯/活性炭、石墨烯-碳纤维、石墨烯/碳纳米管(CNTs)等, 在这三种情况下, 石墨烯/碳纳米管(CNTs)是一种由石墨烯作为基体, 少量由石墨烯包覆而成的炭材料, 在弯折时, 它的电化学性能会有很大的改变, 并且由于管状的互相纠缠而降低了表面积^[6], 从而与电解质接触的面积也减小 Zang 等人^[7]利用化学气相沉积法制备了 3D CNT-石墨烯网络。通过化学气相沉积合成多壁 CNTs, 随后通过电镀将镍涂覆在 CNTs, 并且通过再次电化学沉积在多壁 CNTs 中生长 CNT 或石墨烯。这样不仅增加了活性物质的表面积, 而且提高了材料的电导率。与多壁 CNTs 相比, CNTs/石墨烯网络的电容增加了 25 倍。研究表明, 石墨烯/碳基复合材料的性能明显高于其中任一单一材料。Jeong 等人^[8]通过简单的化学方法合成了热还原的氧化石墨烯和 CNT 复合材料, 与 CNT 连接的高表面积的热还原的 GO 可以为超级电容器电极提供较大的表面积, 通过热还原的 GO 和 CNT 的协同作用, 从而使得 GO-CNT 复合材料显示出比前体(热还原的 GO 和 CNT)更高的比电容, 并且其阻抗低于 CNT。以上研究表明, 石墨烯和碳基材料复合时, 具有较大的实际应用。

二、石墨烯/导电聚合物复合材料

导电聚合物材料具有优良的电化学性能, 常作为赝电容器的电极材料。然而, 仍存在以下问题^[9]: (1) 电池的比容量与其理论容量相差甚远; (2) 电池在长时间的充电和放电条件下, 电池的循环稳定性不好。将其与导电高分子进行复合制备, 有望克服上述问题。

当前已知的高分子导电材料主要包括: 聚吡咯及其衍生物、聚苯胺等。在这些材料中, 聚苯胺具有价格低廉, 制备简单, 电化学性能优异等优点, 在导电高分子领域具有广阔的应用前景^[10]。Cong 等人^[11]创新性地采用一步还原组合法, 批量制备出大尺寸、轻质(0.2 g/cm³)高导电(15 Ω /sq)的柔性石墨烯纸, 并成功将聚苯胺(PANi)纳米颗粒均匀负载其上。该复合材料作为电极材料, 展现出 763 F/g 的高比电容及优异的循环稳定性。

三、石墨烯/过渡金属化合物复合材料

过渡金属化合物主要有 MnO₂、Co(OH)₂ 等, 因其有较多的化学价态、较高的比电容、能量密度成为高性能电极材料的合适候选者。但是由于金属化合物的离子扩散速率慢、倍率性能差等缺点限制了它在超级电容器中的应用^[12]。研究者们深入探索石墨烯与过渡金属化合物的复合机制, 旨在创造出性能卓越的复合电极材料。通过精密的纳米工程技术, 将过渡金属化合物以纳米颗粒的形式均匀锚定在石墨烯的二维平面上, 这一过程不仅有效避免了石墨烯片层间的堆叠与重叠, 极大提升了材料的比表面积, 还促使了更多表面活性位点的暴露。同时, 石墨烯的优异导电性和机械强度为复合体系提供了坚实的基础, 而过渡金属化合物则以其独特的电化学活性, 进一步增强了复合材料的整体性能。Li 等人^[13]通过在剥离的 Co(OH)₂ 和氧化石墨烯(GO)纳米片之间组装来制备 GO/Co(OH)₂ 层状复合材料, 随后对 GO/Co(OH)₂ 复合材料进行热处理, 将 GO 转化为氧化还原石墨烯(RGO), 将 Co(OH)₂ 转化为 Co₃O₄, 从而制备出 RGO/Co₃O₄ 复合电极材料, 该电极材料在 5 A/g 时, 比电容可达 331 F/g, 此外, 在 5000 次连续充放电循环后电容保持率超过 122%, 显示出优异的循环稳定性能。

四、总结与展望

随着柔性可穿戴电子器件的快速发展, 对柔性超级电容的需求也越来越大, 如何在保证其优异的力学性能的同时, 改善其力学弹性是目前研究的热点。本项目拟采用石墨烯作为负极, 利用其大的比表面积、较强的机械强度以及良好的柔性, 将其与赝电容相结合, 形成一种新型的超级电容器/超级电容器复合材料, 既可以有效地克服其在制备过程中易发生的聚集、聚集等问题, 又能改善其电化学性能。但是, 目前基于石墨烯的柔性电极还存在以下问题: (1) 不能采用粘合剂。使用粘合剂或导电介质会增加触点的电阻, 所以研究者可以在衬底上直接生成复合物。(2) 研究了一种新型的石墨烯材料。如何实现简单、廉价和绿色的大面积合成? (3) 研究轻量化的石墨烯的制造方法。大体积的电极材料直接关系到其能量和功率密度, 因此, 选用轻质、可弯曲的基底是发展轻型储能器件的关键。(4) 探索出最优的石墨烯-

金属化合物的比例。目前已有的研究表明，在石墨烯中添加了一些导电高分子、金属化合物等物质，但在高速运行条件下，其比容量会因其在拉伸时的轴向输运而大大降低，因而需要进一步探索各种物质之间的比例。

目前，虽然人们对石墨烯进行了修饰，使其在比容量、倍率

性能、循环寿命等方面都表现出了较高的性能，但是如何获得高的比容量、高倍率性能以及循环稳定性，仍然面临着极大的挑战。另外，柔性可延展型超级电容器的研发仍存在巨大的发展潜力，希望未来能够研发出更多来源广泛、环境友好的柔性可延展型超级电容新材料。

参考文献

[1] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. Nature, 2005, 4: 366–377.

[2] Peng X, Peng L, Wu C Z, et al. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(10): 3303–3323.

[3] Dubal D P, Chodankar N R, Kim D H, et al. Towards flexible solid–state supercapacitors for smart and wearable electronics [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47.

[4] Huang Y, Liang J, Chen Y. An Overview of the Applications of Graphene–Based Materials in Supercapacitors [J]. Small, 2012, 8(12):1805–1834.

[5] An J, Li J P, Chen W X, et al. Electrochemical study and application on shikonin at poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene sheets modified glass carbon electrode [J]. 2013, 29(4):798–805.

[6] 李宁, 陈涛. 石墨烯基电极材料在柔性全固态超级电容器中的研究进展 [J]. 应用化学, 2018.

[7] Zang X., Jiang Y., Sanghadasa M., Lin L., Chemical vapor deposition of 3D graphene/carbon nanotubes networks for hybrid supercapacitors, Sensors and Actuators A: Physical 304 (2020).

[8] Jeong H.K., Ghanashyam G., A Thermally Reduced Graphite Oxide and Carbon Nanotube Composite for Supercapacitor Applications, New Physics: Sae Mulli 68 (2018) 181–184.

[9] Xu J, Wang K, Zu S Z, et al. Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage [J]. Acs Nano, 2010, 4(9):5019–5026.

[10] Cai X., Sun K., Qiu Y., Jiao X., Recent Advances in Graphene and Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Electrodes: A Review, Crystals 11 (2021).

[11] Cong H P, Ren X C, Wang P, et al. Flexible graphene–polyaniline composite paper for high–performance supercapacitor [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(4):1185–1191.

[12] Rui X, Tan H, Yan Q., Nanostructured metal sulfides for energy storage [J]. Nanoscale, 2014, 6(17): 9889–9924.

[13] Li Q., Hu X., Yang Q., Yan Z., Kang L., Lei Z., Yang Z., Liu Z., Electrocapacitive performance of graphene/Co₃O₄ hybrid material prepared by a nanosheet assembly route, Electrochimica Acta 119 (2014) 184–191.