科学通报 2021 年 第 66 卷 第 27 期: 3617 ~ 3630
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

三维垂直定向石墨烯的制备及在超级电容器中的应用

张振旺, 张振坤, 冯仲军, 陈志竑, 杨逸帆, 周启宇, 周强, 彭成信, 杨光智*

上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093

* 联系人, E-mail: yanggzh@usst.edu.cn

2020-12-10 收稿, 2021-02-02 修回, 2021-03-02 接受, 2021-03-12 网络版发表
国家自然科学基金(21875141, U1760119)资助

摘要 电极的结构设计是影响其反应动力学与离子传质能力, 进而影响电化学储能系统性能的重要因素之一. 为了追求较好的电极动力学以及传质速率, 三维有序石墨烯基电极已吸引越来越多的研究兴趣. 与其他类型的三维石墨烯结构不同, 通过定向冷冻法、等离子体增强化学气相沉积法、KOH辅助水热法等制备的三维垂直定向石墨烯(3DVAG)具有垂直开放通道以及低孔隙弯曲度, 可以有效增强离子的输运和电子的传导, 提高活性物质的负载, 从而实现电极材料的高能量密度及倍率性能. 本文对三维垂直定向石墨烯的制备方法及其在超级电容器中的应用进行了综述, 并对其未来的发展前景进行了展望.

关键词 三维垂直定向石墨烯, 定向冷冻法, 等离子体增强化学气相沉积法(PECVD), KOH辅助水热法, 超级电容器

石墨烯作为最前沿的碳基材料之一, 具有极高的比表面积、良好的导电性以及化学稳定性, 被认为是理想的超级电容器电极材料, 吸引了学者的广泛研究兴趣[1]. 在电极材料制备过程中如何控制石墨烯电极的结构和形貌, 将单层石墨烯片的优异性能扩展到宏观尺度, 是实现其在超级电容器中实际应用的关键[2]. 在传统电极材料中, 石墨烯的片层堆叠结构相对于集流体都是随机排列的. 这种结构阻碍了电解质离子的传输路径, 导致其无法充分穿透石墨烯电极, 降低了扩散速率; 同时, 也使得有效电化学反应面积减少, 导致存储容量下降[2~5]. 此外, 在石墨烯复合材料电极中, 大部分的活性物质自身电子传导和离子扩散电阻较大, 随活性物质载量增加, 将严重阻碍离子和电子在电极材料中的迁移, 从而影响了电容性能的充分发挥[6,7]. 而有序排列的三维垂直定向石墨烯(3DVAG)自身结构特点可有效提高高载量电极的电化学特性, 其具有的垂直开放通道以及低孔隙弯曲度, 可在保障高效的离子和电子输运同时, 增加活性物质的负载, 从而提高了电极的电容性能, 同时三维结构又可提高电极的机械稳定性[8]. 目前报道的研究中, 制备3DVAG的方法主要有: (1) 定向冷冻法[9~19]; (2) 等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)[3,20~27]; (3) KOH辅助水热法[5,28~31]; (4) 其他方法[4,32~39]. 图1对3DVAG的制备方法、结构优势以及其在超级电容器中的应用进行了总结.

本文综述了各种3DVAG在制备和应用方面的最新进展. 首先对3DVAG材料的主要制备方法及其制备机理和工艺参数影响进行了深入讨论, 其次对3DVAG材料在超级电容器储能领域的应用研究进展进行简要的总结, 最后讨论了3DVAG进一步发展应用的挑战和机遇.

1 三维垂直定向石墨烯的制备方法

目前, 3DVAG的制备方法主要有定向冷冻法(图2(a))、PECVD法(图2(b))以及KOH辅助水热法(图2(c)).

引用格式: 张振旺, 张振坤, 冯仲军, 等. 三维垂直定向石墨烯的制备及在超级电容器中的应用. 科学通报, 2021, 66: 3617–3630
Zhang Z W, Zhang Z K, Feng Z J, et al. Recent progress on the preparation of three-dimensional vertically aligned graphene and its applications in supercapacitors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3617–3630, doi: 10.1360/TB-2020-1578

© 2021《中国科学》杂志社

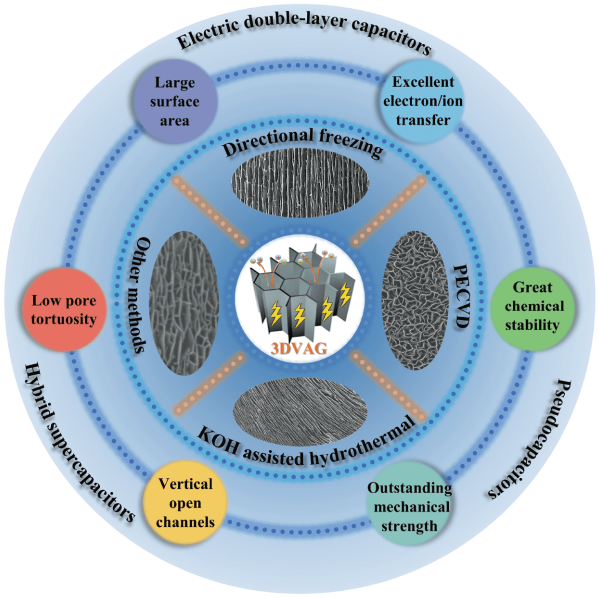


图 1 (网络版彩色)3DVAG的制备方法、结构优势及在超级电容器中的应用

Figure 1 (Color online) Schematic view of the preparation methods and the structural morphologies of 3DVAG and their applications in supercapacitors

此外, 一些新颖的卷曲切割[4]、电场沉积[32~35]、磁场对齐[36~39](图2(d))等方法也被报道用于3DVAG的制备. 采用不同制备方法的3DVAG, 其最终微观结构也会有所区别, 本节将对这几种制备方法进行简要的概述.

1.1 定向冷冻法

定向冷冻法是一种很有前景的无化学模板定向方法, 通过调整冰晶的生长来控制3DVAG的微观结构. 当一个充满氧化石墨烯(graphene oxide, GO)悬浮液的容器被冻结时, 相分离会导致正在形成的冰晶排斥GO片, 并不断在生长的冰晶之间堆积, 被包裹的GO经过后续的冷冻干燥可以形成具有连续三维网络的多孔GO气凝胶. 常规冷冻的温度梯度呈辐射状, 导致形成的凝胶结构是无序结构(图3(a)), 而定向冷冻具有特定的温度梯度, 易形成定向有序结构. 在定向冷冻过程中冷冻温度、速率、温度梯度方向、黏度以及外来添加物等都会影响冰晶的生长, 进而改变凝胶的定向性及孔隙大小. 根据温度梯度方向, 定向冷冻法主要分为两种: 单向冷冻法(图3(b))和双向冷冻法(图3(c, d)). 定向冷冻过程是冰晶模板制备3DVAG的关键步骤, 它决定了冰晶结构的演化, 进而控制3DVAG独特的微观结构形貌. 定向冷冻法不仅可以将GO组装成3DVAG, 也可以在悬浮液中加入一些其他纳米颗粒与GO混合进行同步定向冷冻, 制备出具有垂直定向微通道的三维石墨烯复合材料[12,18,40].

1.1.1 单向冷冻法

在单向冷冻过程中, 冰晶在垂直单向温度梯度(ΔT_V)作用下生长具有高度的各向异性, 因此冰晶倾向于沿垂直方向生长, 快速生长的冰晶将GO片排出, 使其在垂直排列的冰柱之间聚集, 形成一个垂直排列的石墨烯网络(图3(b)). 最后, 将单向冷冻的水凝胶进行冷冻干燥, 得到横向截面为蜂窝结构, 纵向截面具有垂直孔道的3DVAG(图4(a, b)).

定向冷冻法产生的垂直多孔结构受复杂的、动态的液相-颗粒和颗粒-颗粒相互作用的控制[19]. 因此冻结过程既受溶剂结晶行为的影响, 又受溶液中各组分相互作用的影响. Qiu等人[19]发现GO中含氧基团的数量对这种相互作用有显著的影响. 冷冻过程中垂直定向微观结构很大程度上取决于GO中含氧基团的数量或GO的还原程度. 在GO片上有大量的负电荷基团, 片与片之间具有很强的静电斥力. 在冷冻过程中, 强烈的排斥会妨碍GO薄片之间的良好连接. 通过控制水热还原时间对GO进行预还原, 当碳氧原子比调整到约1.93时, 经过单向冷冻很容易获得蜂窝状的3DVAG[19]. 其可能的机制是: (1) GO被部分还原, 在冷冻前可以在溶液中保持良好的分散性和流动性, 在冷冻过程中冰晶生长可以调节GO薄片的组装; (2) GO预还原可一定程度上减少片层间的静电斥力, 当被冰晶排斥并集中在冰晶边界时, 将促进预还原氧化石墨烯(pr-GO)形成连续交联的网络. 并且当pr-GO片连接或堆叠在一起时, 其片层间的π-π吸引力将会增强. 这些综合因素使得产生的石墨烯网络足够牢固, 在后续的处理中能保持其结构完整性.

在定向冷冻制备3DVAG时, 通过控制溶剂结晶行为, 可以调整其在定向性、孔径和壁厚等方面的微观结构. Yang等人[41]采用相场模型模拟了单向冻结过程制备的3DVAG微观结构. 结果表明成核速率(过冷度或冷冻温度)在很大程度上决定了冰晶的颗粒大小, 继而控制3DVAG中的孔径尺寸以及壁厚. Li等人[15]通过改变水凝胶距离液氮的距离来控制单向冷冻速率, 发现冷冻速率(温度)越低, 3DVAG孔径越大, 孔壁越厚. Lian等人[42]对不同浓度GO制备的3DVAG结构进行了探究, 发现低浓度GO制备的凝胶具有低的定向度和高的孔隙率, 而高浓度GO制备的3DVAG显示出连续的、

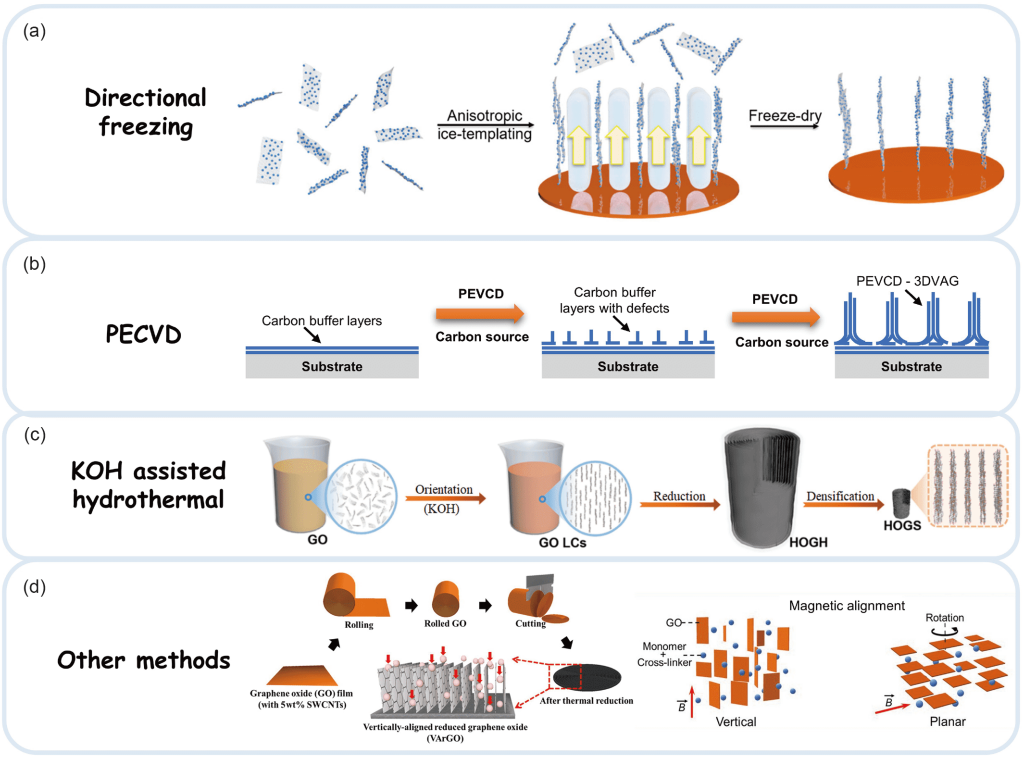


图 2 (网络版彩色)3DVAG的制备方法. (a) 定向冷冻法[18]; (b) 等离子体增强化学气相沉积法; (c) KOH辅助水热法[5]; (d) 其他方法[4,36]

Figure 2 (Color online) The preparation strategies of 3DVAG. (a) Directional freezing[18]; (b) plasma-enhanced chemical vapor deposition; (c) KOH assisted hydrothermal[5]; (d) other methods[4,36]

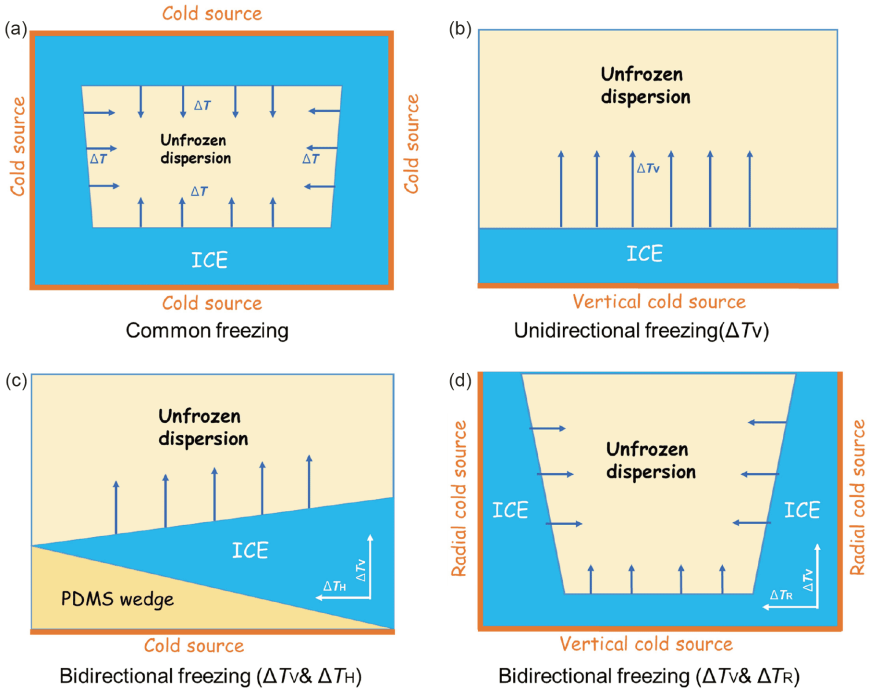


图 3 (网络版彩色)3种温度定向冷冻模型. (a) 普通冷冻; (b) 单向冷冻; (c, d) 双向冷冻

Figure 3 (Color online) Three freezing models. (a) Common freezing; (b) unidirectional freezing; (c, d) bidirectional freezing

高度垂直定向的结构，且孔隙紧密. GO悬浮液的黏度也是影响最终石墨烯结构的关键参数, 黏度越高, 最终的孔隙结构越小[43]. 在一些单向冷冻过程中经常会加入额外的添加剂用于控制冰晶的生长. Zhang等人[16]利用乙醇作抗冻剂来降低GO悬浮液冰点，抑制冰的结晶行为，从而使平行于冰晶的石墨烯片实现更有序的组装. 此外, 形成的垂直有序结构很大程度上依赖于乙醇的含量. Wang等人[14]推测乙醇的加入降低了水与GO之间的氢键相互作用，因此乙醇与水、乙醇与GO之间的氢键作用可能在冰晶的形状和生长速率的变化中起重要作用. 综上所述, 在定向冷冻过程中, 3DVAG中垂直多孔结构的定向性和孔径尺寸是由冰晶成核、生长以及石墨烯扩散的综合效应决定的.

1.1.2 双向冷冻法

单向冷冻制备的3DVAG凝胶一般都是蜂窝状的垂直多孔结构, 其有序性只限于垂直方向. 为了制备大尺寸全局有序的三维石墨烯结构，Bai等人[44,45]提出了基于冰晶模板的双向冷冻法，能够高效、精准地将GO片在多个尺度上进行组装，为材料微观结构实现更高层次的控制提供了一种新方法.

Yang等人[17]开发了一种双向冻结技术用于制备长程有序(厘米尺度)的三维定向石墨烯结构. 通过在冷却基底与前驱体悬浮液之间引入聚二甲基硅氧烷(PDMS)楔块，可在冷冻时产生双重温度梯度(横向ΔT_{H}、纵向ΔT_{V})(图3(c), 4(c)). 通过调控PDMS楔体的倾斜角, 可以控制三维石墨烯凝胶的微观结构. 在没有引入楔块时, 石墨烯凝胶横向平面呈现随机孔道, 随着角度增大, 凝胶横向平面有序性增加, 当达到15°时, 可以观察到横向平面出现定向垂直结构(图4(d)). 研究发现单向冻结和双向冻结的冰晶成核和生长机制有很大不同，即在单温度梯度条件下是二维成核和定向生长，而在双温度梯度条件下是一维成核和定向生长的(图4(e))[44]. 对于常规的冻结过程，在凝胶的底部通常会观察到一个无序的区域，这部分是由于冰晶在靠近基底的过冷区迅速成核生长而形成的. 而对于双向冻结, 这种无序的结构只在楔块底部观察到，这表明成核被限制在该区域. 在凝胶的中间截面, 可以观察到沿楔块水平排列良好的层状结构. 除了构建横向、纵向双向温度外, 还出现了一种新的双向冷冻制备工艺, 通过使用具有2个垂直温度梯度(轴向ΔT_{V}和径向ΔT_{R})的双向冷源冷冻系统(图4(f)), 其原理如图3(d), 可将GO片组装成一个垂直和径向对齐的结构. 该方法制备的3DVAG纵向截面显示出垂直定向结构(图4(g))，横截面呈现出放射状的长程有序结构，其孔隙宽度随轴心间距离的增加而增大(图4(h))[14].

1.2 等离子体增强化学气相沉积法

高质量石墨烯(单层或多层)的生长可以通过化学气相沉积(CVD)在不同的基底(如铜、镍、SiC等)上进行. 等离子体增强CVD是实现高纯度3DVAG的主要方法之一. PECVD可以在较低的温度下进行，能够对纳米结构的有序度有较好的控制, 且具有较高的纯度. 同时容易制备出致密的石墨烯纳米薄片或石墨烯纳米墙[27]. 在制备过程中, 碳前驱体气体和辅助气体在等离子体高能电子的作用下激发、离解和电离，产生一系列的活性基团和反应性离子，在基底上成核并垂直生长, 最终得到垂直结构的石墨烯阵列, 其基本的制备过程如图2(b)所示[26].

通过对PECVD过程中生长参数(等离子源、气体组成、温度、生长时间等)的调控，可以制备不同形貌的3DVAG. PECVD采用各种等离子体源，如射频[21]、微波[23]和直流放电[46], 已经成功地用于3DVAG的生长. 碳前驱体对最终的石墨烯形貌和结构有很大的影响, 一般为碳氢化合物(如CH_4、C_2H_2)或氟碳化合物(如CF_4、CHF_3)为3DVAG的成核和生长提供活性自由基. 以往的研究发现，相比于CH_4-3DVAG，制备的C_2H_2-3DVAG纵向截面更均匀、垂直定向性更好(图5(a, b)), 而且C_2H_2-3DVAG的生长速率也更快(图5(c))[47,48]. 而通过改变气体组成还可在3DVAG结构中掺入其他元素调节材料表面特性以达到所需性能[49]. 此外, 在基底上生长的3DVAG形貌也受生长温度的影响. 如图5(d, e)所示, 当温度较低时, 其形貌呈均匀有序、垂直开放的结构. 而温度较高时，结构由更小的薄片组成，有序性降低[24,47]. 研究表明, 3DVAG的垂直有序性不受生长时间明显影响，但是石墨烯层的数量会随着生长时间的延长而增加[24], 而通过控制生长时间, 可以得到不同高度的3DVAG[50]. 3DVAG的生长不仅可以在平面的基底上实现，也可以在多孔基底[26]和碳纤维基底[51]等上实现. 另外，基底的选择会影响其成核生长. 对于过渡金属基底(如Cu、Ni等), 会在基底与石墨烯之间形成碳缓冲层；而对于易于形成碳化物的基底(如Si、Mo、Ti等)，则形成碳化物缓冲层；在石墨或CNTs等碳材料上生长的3DVAG，石墨烯纳米片可以直接在其表面成核，而不会形成缓冲层[8].

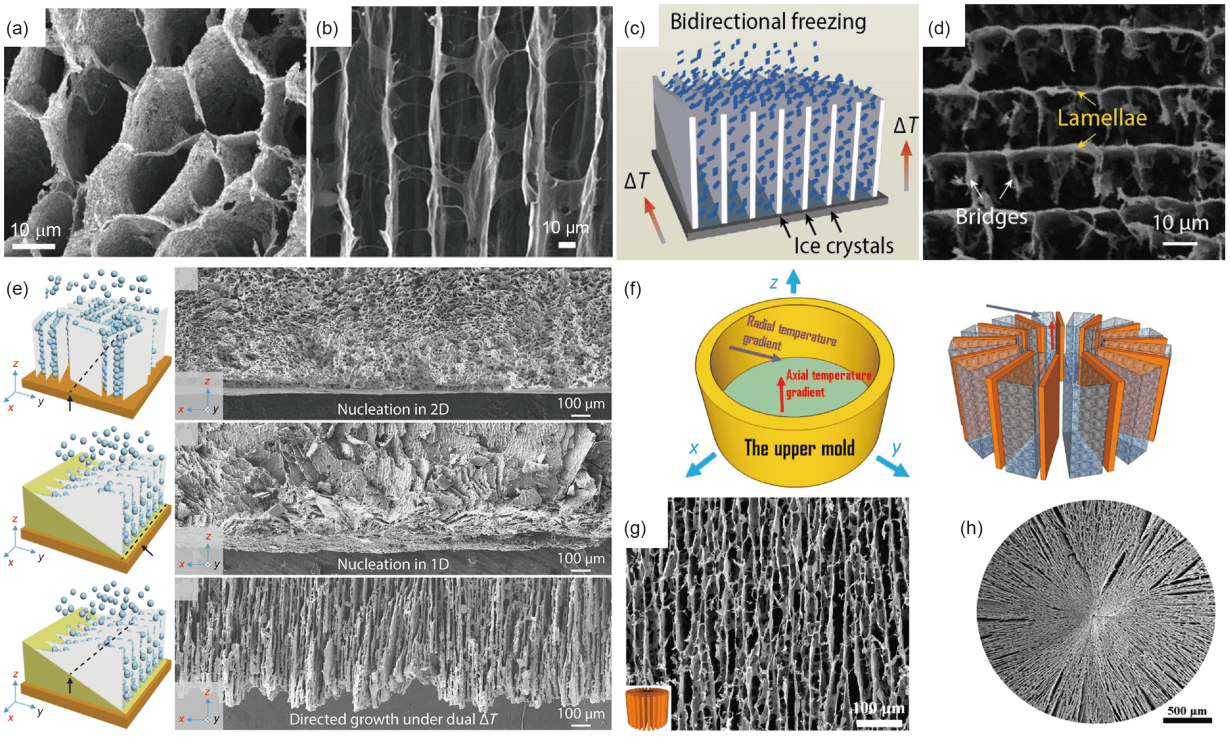


图 4 (网络版彩色)定向冷冻法形成的3DVAG形貌及制备原理. (a, b) 单向冷冻法制备的3DVAG横纵截面扫描电子显微镜(SEM)图[12,16]; (c, d) 双向温度梯度(横向ΔT_H、纵向ΔT_V)冷冻原理及样品SEM图[17]; (e) 在单向及双向温度梯度下比较其冰晶成核和生长机制的差异[44]; (f~h) 双向温度梯度(轴向ΔT_V、径向ΔT_R)冷冻装置及该方法制备的3DVAG横纵截面SEM图[14]

Figure 4 (Color online) The morphology and preparation mechanisms of 3DVAG prepared by directional freezing. (a, b) Cross- and longitudinal-sectional SEM images of 3DVAG prepared by unidirectional freezing[12,16]. (c, d) The freezing mechanism under bidirectional temperature gradient (horizontal ΔT_H, vertical ΔT_V) and SEM images of 3DVAG prepared by this method[17]. (e) The ice nucleation and the growth mechanisms under unidirectional and bidirectional temperature gradients[44]. (f–h) Freezing device under bidirectional temperature gradient (axial ΔT_V, radial ΔT_R) and cross-/longitudinal-sectional SEM images of 3DVAG prepared by this method[14]

虽然目前的大量研究显示各种关键参数对3DVAG生长的影响，但是对于成核和生长过程的认识仍然缺乏共识. 普遍认为，基本的PECVD-3DVAG生长演化包括初始成核、随后从成核中形成垂直石墨烯纳米薄片以及进一步的垂直生长[8]. 在垂直生长之前，一般在基底和垂直石墨烯之间有一层由无定形碳和石墨碳组成的厚约20 nm的缓冲层[27]，如图5(f)所示. 缓冲层平行于基底表面生长，石墨烯在这个缓冲层上成核生长. 由于基底的不同，缓冲层和成核位点也会有所不同. 垂直石墨烯成核源于缓冲层顶部石墨层的错配和弯曲区域(图5(g))[27]，尤其是等离子体导致的大量缺陷. PECVD-3DVAG的缺陷导向生长机理认为缓冲层上的缺陷可以促进垂直型石墨烯的生长，因为其具有较高的活性，因此通过Ar离子溅射处理在缓冲层中引入高密度的缺陷，更容易形成3DVAG[25]. 垂直石墨烯薄片成核后，碳原子在石墨烯表面的扩散提供了生长所需的材料，进一步的生长是通过碳原子直接附着在石墨烯核开放边缘的悬键上实现的[8]，其机理如图5(h)所示. 后续的透射电子显微镜(TEM)分析也可以发现垂直石墨烯表面存在一系列的台阶，这些台阶与活性边缘起着相同的作用，诱导垂直石墨烯向上生长(图5(i)). 随着石墨烯的连续生长，相邻的两层石墨烯层可以自然地相互连接，形成一个封闭的边缘(图5(j)). 开放边缘的闭合将终止石墨烯纳米片的生长，并决定3DVAG的最终尺寸[27].

1.3 KOH辅助水热法

液晶材料(liquid crystals，LCs)通常通过其构件的自组装形成有序的微观结构[52]. 氧化石墨烯是石墨烯基材料的重要前驱体之一，与其他二维薄片类似，分散在悬浮液中的GO薄片达到临界浓度以上时可以自发地形成氧化石墨烯液晶(GO LCs)，从而进一步用于制备有序石墨烯材料，如一维纤维、二维薄膜和三维凝

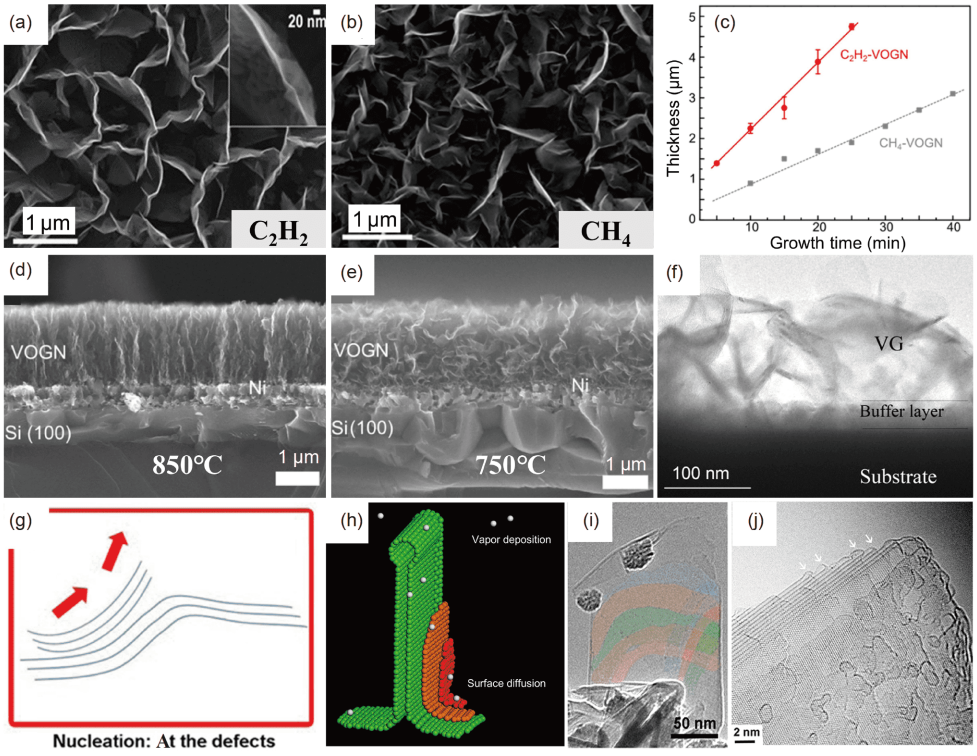


图 5 (网络版彩色)PECVD法形成的3DVAG形貌及制备原理. (a~c) 采用CH_4和C_2H_2为碳源制备的3DVAG形貌及生长速率对比[47,48]; (d, e) 不同生长温度(850、750°C)下制备的3DVAG纵向截面形貌对比[47]; (f) 3DVAG底部缓冲层及垂直石墨烯成核[27]; (g) 垂直石墨烯成核源于缓冲层顶部石墨层的错配和弯曲区域[27]; (h~j) 3DVAG垂直生长机理、表面台阶以及开放边缘的闭合[27]

Figure 5 (Color online) The morphology and preparation mechanisms of 3DVAG prepared by PECVD. (a–c) The SEM images and growth rate of 3DVAG prepared by PECVD using CH_4 and C_2H_2 as carbon sources[47,48]; (d, e) cross-sectional SEM images of 3DVAG prepared at different temperatures (850, 750°C)[47]; (f) bottom buffer layer and vertical graphene nucleation of 3DVAG[27]; (g) vertical graphene growth induced by the mismatches and curved areas of graphitic layers[27]; (h–j) vertical growth mechanism, graphene surface steps and closure of open edges of 3DVAG[27]

胶. GO的液晶行为取决于其薄片的尺寸和浓度, 以及溶剂的黏度等[31]. LCs的形成受熵的驱动, 与构件的展弦比和尺寸多分散性密切相关[5]. 在使用正常尺寸GO片(平均尺寸<10 μm)的情况下, 形成高度定向的LCs需要较高浓度(10 mg mL^{-1}). 然而, 对于低浓度的GO悬浮液(~3 mg mL^{-1}), 在其偏振光学显微镜(polarized-light optical microscope, POM)图像中只能观察到孤立的双折射区域, 这主要是由于GO片在稀释悬浮液中的高度柔韧性, 大大降低了体系的堆积对称性[5]. Yao等人[31]报道了一种KOH辅助水热法制备3DVAG, 通过添加KOH增加GO悬浮液的pH, 在低浓度下诱导形成高取向的GO LCs, 再通过水热还原和干燥, 制备出了具有三维长程有序结构的3DVAG凝胶, 其实验方法如图2(c)所示. 这种石墨烯微观结构继承了GO LCs有序性, 使得最终获得的石墨烯具有卷纸型垂直定向有序的结构(图6(a~c)).

KOH是组装有序结构的关键, 纯GO LCs相多为无序结构, 在加入KOH后LCs演化为有序的层状结构, 具有高度定向和连续的POM条纹(图6(d, e))[31]. 一般来说, 氧化程度较高的GO具有较好的柔韧性[53], 易形成褶皱, 影响LCs的形成. KOH可以部分去除GO片上的含氧基团, 恢复其共轭结构, 增加GO片的刚性, 使其能自组装成高度有序的微观结构. 此外, KOH也可以增强GO片之间的静电斥力, 从而增加GO悬浮液的流动性, 便于GO片在外界刺激下调整方向矢量[5,31]. 一定量的KOH可以促进长程取向的层状GO LCs的形成, 但过量KOH加入也会产生盐析作用, 导致GO LCs发生絮凝, 无法形成有序相(图6(f))[31]. Guo等人[54]研究发现由于表面熵效应形成的锚固作用, GO片倾向于沿管壁表面排列使单位面积上的定向自由能最小. 因此GO片的取向倾向于与固体表面平行, GO LCs可以沿着给定容器的内表面有序排列(图6(g)). 总的来说, 低浓度的GO不易形成液晶相, 在加入KOH后, 部分还原了GO, 提高了GO片的刚性及悬浮液的流动性, 诱导形成GO LCs. 随后, 通

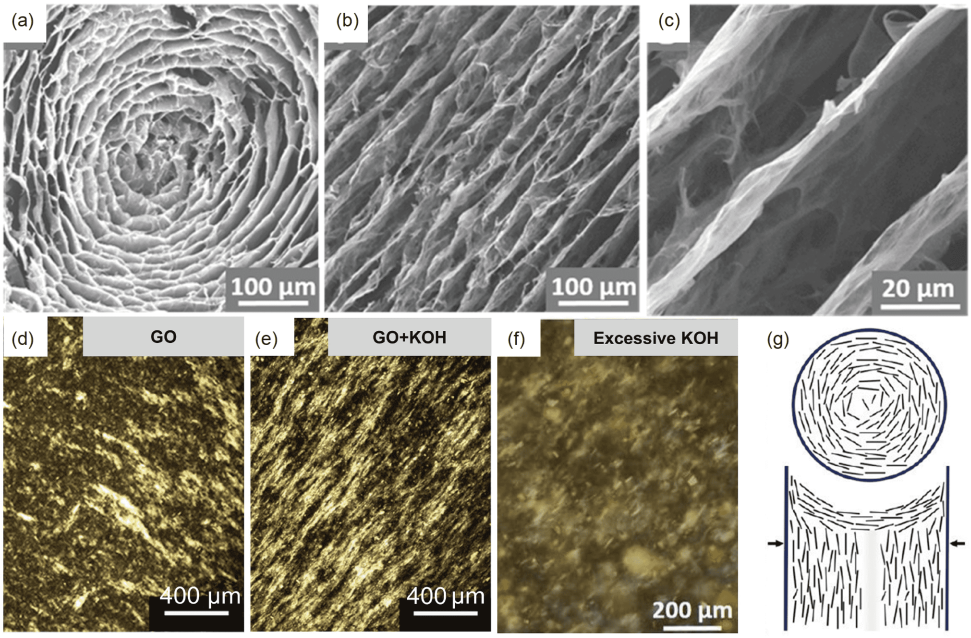


图 6 (网络版彩色)KOH辅助水热法形成的3DVAG形貌及制备原理. (a~c) KOH辅助水热法制备的3DVAG微观形貌[5]; (d~f) GO、GO+KOH以及GO+过量KOH悬浮液的POM图像[31]; (g) 表面锚固作用下, GO LCs定向有序排列模型[54]

Figure 6 (Color online) The morphology and preparation mechanisms of 3DVAG prepared by KOH assisted hydrothermal method. (a–c) SEM images of 3DVAG prepared by KOH assisted hydrothermal method[5]. (d–f) POM images of GO, GO+KOH and GO+excessive KOH[31]. (g) The directional arrangement model of GO LCs under the surface anchoring[54]

过外界刺激(如搅拌)调整LCs的方向矢量以及表面锚固作用, GO LCs沿着给定容器的内表面排列, 经水热还原后, 最终形成长程有序的3DVAG.

1.4 其他方法

除了上述方法外, 在之前的文献报道中, 还有其他类型方法也可以将石墨烯组装成垂直结构. 在胶体溶液中施加电场可以使纳米薄片垂直定向组装. Mochizuki等人[32]结合电泳沉积和冰模板方法制备了垂直排列的还原氧化石墨烯, 最终得到的垂直石墨烯片相对于基底的倾斜角为85°±9°. Guo等人[33]通过电沉积方法将石墨烯纳米片垂直均匀地组装在泡沫镍表面上得到NF@VG电极. 除了电场定向外, 最近的研究发现氧化石墨烯的磁性对齐也是可行的[36~39]. Ferrand等人[37]通过用10 nm超顺磁性氧化铁纳米粒子修饰剥落的微米级GO纳米薄片, 合成了具有亲水磁性响应的还原氧化石墨烯薄片. 通过施加与*Z*轴平行的磁场, 将磁化石墨烯薄片进行垂直定向. 但以上方法都存在制备工艺复杂、无法大批量生产等问题. Yoon等人[4]通过一种简单的手工卷曲和切割过程制备出高密度垂直排列的3DVAG电极. 在卷曲过程中的氧化石墨烯薄膜上加了一点溶剂, 以使卷曲薄膜表面具有良好的附着力, 再采用旋转冷冻切片机在–40°C下对卷曲的氧化石墨烯进行切片, 得到垂直排列的3DVAG.

2 三维垂直定向石墨烯在超级电容器中的应用

碳基材料因其具有比表面积大、孔径分布可控、导电性好、重量轻、且与其他材料相容性好等独特的优势, 在超级电容器、锂离子电池、燃料电池等电化学储能器件的电极中被广泛研究. 其中石墨烯具有较大的平面导电性, 在多种储能体系的电极中发挥独特的关键作用[1]. 通常, 在超级电容器电极的几何堆叠结构中, 石墨烯基材料相对于集流体都是随机排列的. 在这种情况下, 电解液离子通常被限制在石墨层的内部, 降低了高表面积石墨烯的充分利用, 有些区域在快速充放电过程中电解质离子也无法到达, 限制了电极界面处形成表面双电层的边界(图7(a)). 与传统石墨烯电极材料不同的是, 3DVAG中石墨烯片层相对于集流体是垂直定向的. 垂直多孔三维结构具有较高的表面积和垂直微通道, 增强了电解质离子在电极内部的传输, 实现了有效电化学表面积的充分利用(图7(b))[2].

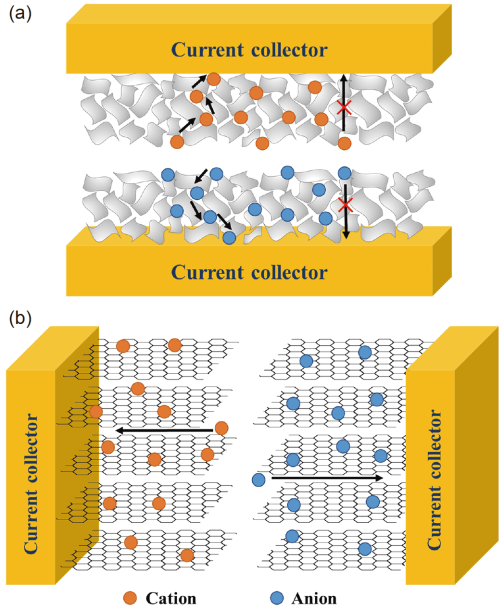


图 7 (网络版彩色)两种石墨烯电极结构对比. (a) 传统石墨烯电极结构; (b) 3DVAG电极结构

Figure 7 (Color online) Two graphene electrode structures. (a) Convectional graphene electrode structure; (b) 3DVAG electrode structure

3DVAG具有良好的导电网络以及机械强度，可作为导电基体进行赝电容活性物质的负载，有利于进一步提高电极材料的能量密度. 本节对3DVAG在双电层电容、赝电容电极以及混合超级电容器方面的研究进展进行简要的总结.

2.1 3DVAG作为双电层电容电极

石墨烯基材料制备的超级电容器是一种典型的双电层电容器(EDLCs)，其储能机理是基于双电层理论，主要通过电解液/电极界面上的静电吸/脱附储存电荷，是一种非法拉第过程.

一般情况下，碳材料在电解液/电极界面处的电荷储存能力随其比表面积的增加而增加[55]. 然而, 由于石墨烯片层之间存在很强的范德华力，因此水平堆积的石墨烯片层会存在严重团聚, 降低表面积的利用率. 石墨烯薄片垂直有序排列被证明是解决这一问题的有效方法. 例如，通过PECVD法制备的3DVAG在扫描速率为100 mV s^{-1}时, 其面积电容达到8.4 mF cm^{-2}. 这比横向堆叠的石墨烯电极高出约38%, 比层状石墨烯膜高出约6倍[3]. 石墨烯片层的不同排列导致有效电化学比表面积有所不同，这是由于液体电解质离子只能通过层间间隙和孔隙扩散，不同的rGO结构和形貌具有不同的电解质离子扩散长度和扩散路径, 如图8(a~c). Lee课题组[4]研究对比rGO粉末、rGO膜和3DVAG电化学性能发现，在较大扫描速率下，3DVAG的CV曲线仍然呈现矩形，而rGO粉末和rGO膜的CV曲线变形严重(图8(d)). 这表明3DVAG在充放电过程中仍具有理想的电化学电容性能. 从Nyquist图中也可以发现，3DVAG电极具有极佳的离子扩散行为(图8(e))，该结果与文献[3,5]相似. 此外，垂直方向高密度的开放活性边缘是提高电容和能量密度的一个关键因素[56]. PECVD法制备的3DVAG具有更高的比表面积和较多暴露的活性边缘, Yang等人[50]研究发现, 在超高扫描率下电解液只能到达PECVD-3DVAG的上边缘，因此暴露的边缘对其电荷储存能力起关键作用. 其进一步的实验也证实了单位面积下边缘密度的增加有利于实现更好的电容性能. 基于此规律, Qi等人[26,57]设计了三维金属基底可有效提高供3DVAG生长的表面积，增加单位面积3DVAG的负载量，有助于提高单位面积的电荷存储从而增强面积电容. 3DVAG电极相比传统石墨烯电极具有良好的离子扩散路径以及更理想的电化学特性. 此外, 3DVAG也继承了石墨烯电极优异的循环稳定性[48,56].

3DVAG中垂直定向以及开放的孔隙结构，提高了电解液离子在EDLCs中的传输速率，降低了离子扩散电阻并消除了分布式电荷储存行为，从而实现与铝电解电容器技术相媲美的、具有超快频响特性的EDLCs. 而传统的碳基EDLCs的阻抗相位角在120 Hz时接近于0°, 这与波纹电流过滤所需的–90°值相差甚远[58]. Miller等人[59]将3DVAG电极通过PECVD直接生长在集流体上制成EDLCs, 其RC时间常数< 200 ms, 120 Hz的阻抗相位角约为–82°(图8(f))，能够有效过滤120 Hz波纹电流. 在此基础上，Cai等人[47]同样利用3DVAG的开放形态, 最小化多孔电极行为, 强化石墨烯和基底的欧姆连接, 实现快速响应. 其120 Hz的阻抗相位角约为–85°, 优于商用铝电解电容器(–83°). 3DVAG电极构造的电容器通常比电子设备中使用的铝电解电容器小，而这种具有超快频响特性的轻质量、小体积EDLCs，为大幅降低现有滤波电子元件的质量与体积提供了新思路.

2.2 3DVAG复合材料作为赝电容电极

超级电容器的电容性能主要来源于电极材料的表面反应，包括电极/电解液界面上阴/阳离子的电化学吸附/解吸(电容行为)和表面法拉第氧化还原反应(赝电容行为)[55]. 赝电容行为描述了一种近似电容性的电化学

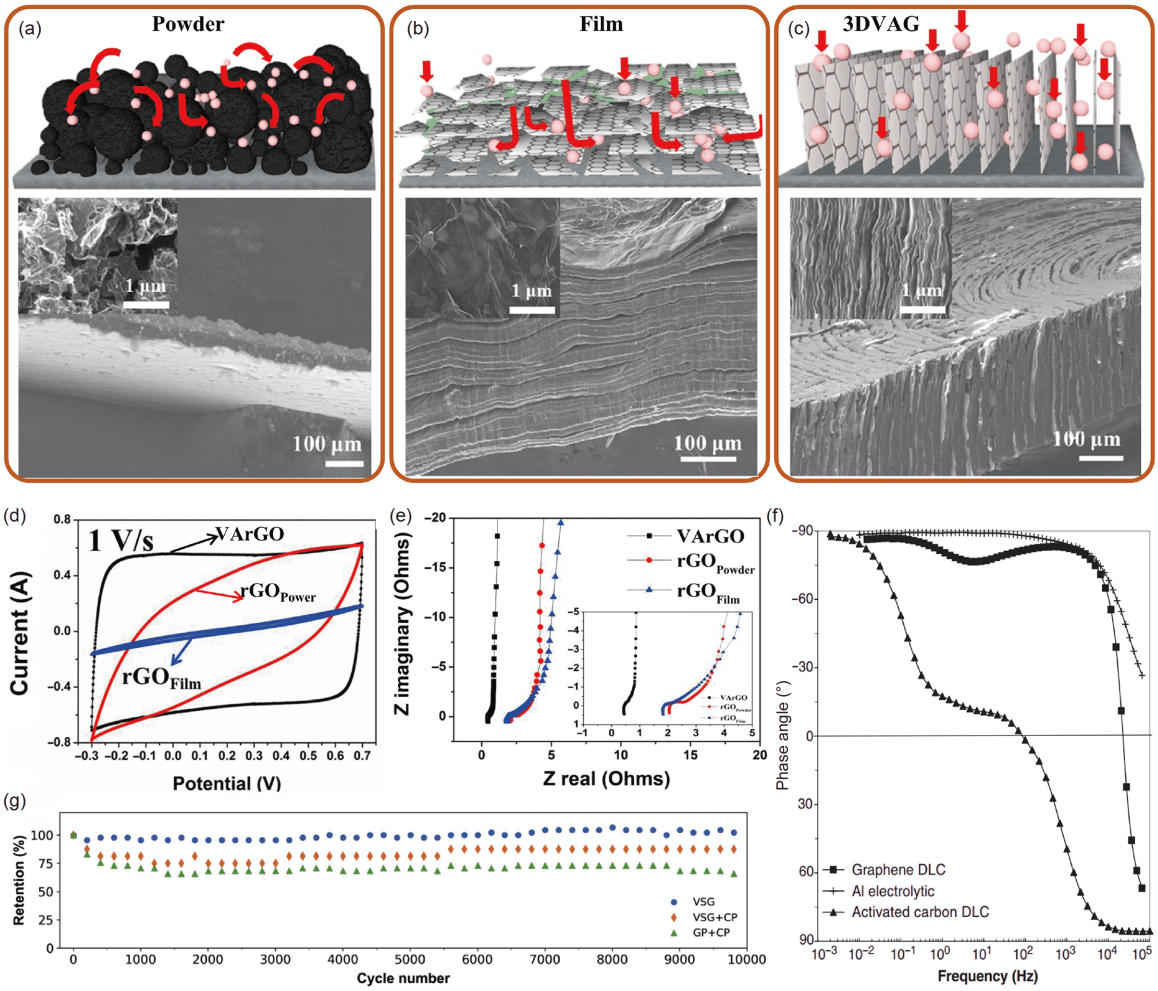


图 8 (网络版彩色)3DVAG材料在超级电容器中的应用. (a~c) 3种石墨烯电极(rGO粉末、rGO膜、3DVAG)结构模型及SEM对比[4]; (d, e) 3种石墨烯电极在1 V s^{-1}的超高扫速下CV对比以及电化学阻抗谱(EIS)对比[4]; (f) PECVD-3DVAG阻抗相位角与频率的关系[59]; (g) 3DVAG、3DVAG + CP、GP + CP三种电极的长循环稳定性对比[21]

Figure 8 (Color online) The application of 3DVAG in supercapacitors. (a–c) Structure model and SEM images of three graphene electrodes (rGO powder, rGO film, 3DVAG)[4]; (d, e) CV (1 V s^{-1}) and EIS spectra of three graphene electrodes[4]; (f) impedance phase angle versus frequency for PECVD-3DVAG[59]; (g) long term cycling performance of 3DVAG, 3DVAG + CP and GP + CP[21]

机制, 但实际上起源于电极/电解液界面上的电荷转移过程[60]. 赝电容器利用金属氧化物或导电聚合物上快速的表面氧化还原反应, 表现出比EDLCs更高的能量密度. 然而, 金属氧化物固有的高电阻限制了其充放电速率和电容器的功率密度, 因此以三维石墨烯导电网络作为基体负载赝电容活性物质已经成为目前石墨烯超级电容器研究的主要方向之一. 其中, 3DVAG材料较高的比表面积、优异的导电性以及垂直通道, 是赝电容材料负载的理想基体.

在取向随机的石墨烯电极中, 石墨烯薄片基面大多垂直于离子输运或电子转移方向, 这意味着多层石墨烯间电荷输运会由于范德华间隙而受到高阻力. 当引入其他活性物质后, 该现象更加严重, 新成分往往会降低电极的电化学稳定性、反应速率和库伦效率[61,62]. Zhang等人[21]将3DVAG与双极性导电聚合物(CP)复合, 以提高电导率并抑制电荷陷阱效应. 在传统CP@GP复合电极中, 聚合物沿基底平面聚集堆叠不可避免地阻断了传输途径, 增加了电解质与基底之间的距离. 而对于CP@VSG, 聚合物均匀分布在垂直定向的石墨烯壁上, 从而将传输距离减小到最小. 并在同等面积下在保证良好的电导率及离子传质的同时, 实现了更高的活性物质负载, 最终器件显示出更高的能量密度及循环稳定性(图8(g)). Dong等人[63]提出了一种通用的、可伸缩的策略来制备垂直结构的混合电极, 使用类似手风

琴的化学膨胀石墨负载$Ni(OH)_2$得到CEG-$Ni(OH)_2$电极，在超级电容器中表现出优良的赝电容特性. 在5 mA cm^{-2}的电流密度下其容量达到10.61 F cm^{-2}(2355 F g^{-1})，在100 mA cm^{-2}的高电流密度下其容量达到8.23 F cm^{-2}(1828 F g^{-1}). 基于这种材料的电容器在10000次循环后容量保持94.2%，120000次循环后仍保持80.7%，远优于目前报道的在同等电流密度下运行的$Ni(OH)_2$电极. 除了以上电极材料外, TiN/VG[22]、LDH-NF@VG[33]、$VOPO_4$-VrGO[40]、RuO_2/VG[64]、Fe_2O_3/VGN[65]、MnO_2/VGN[65]、Co_3O_4/VAGN[66]等3DVAG负载赝电容活性物质的复合电极用于超级电容器也有报道(表S1).

2.3 3DVAG在混合超级电容器中的应用

混合超级电容器通常由电容型电极和电池型电极组成[55,67]. 与赝电容行为的定义不同, 混合电容器的讨论只涉及器件, 而不是电极. 这种器件包括两种不同的电极材料，可以表现出不同的电荷存储机制[67]. Ma等人[5]利用KOH辅助水热法制备了一种结构紧凑、垂直有序的石墨烯材料(highly ordered graphene solid, HOGS)，它具有高度有序的层状结构和低孔隙弯曲度. 当用于钠离子混合超级电容器中, HOGS提供了超高的体积容量(在0.05 A g^{-1}电流密度下达到303 F cm^{-3}或219 mA h cm^{-3})，优越的倍率性能(在10 A g^{-1}时，也可达到185 F cm^{-3}或139 mA h cm^{-3})，出色的循环稳定性(循环10000次后容量保持率超过80%). 在进一步的研究中，Ma等人[68]将HOGS采用凝胶毛细致密化方法[69]制备了HOPC(highly ordered and compact porous carbon)，提出一种空间电荷密度(spatial charge density, SCD)最大化策略，用于提高电容电荷存储的能量密度. 通过匹配溶剂化离子的价态, 在HOPC中致密有序地存储溶剂化离子，实现了超高SCD(~550 C cm^{-3})，相比传统的多孔炭材料高出近5倍. 这种致密有序的3DVAG材料构建的锌离子混合超级电容器在150 W L^{-1}的功率密度下表现出165 Wh L^{-1}的超高能量密度，在36 kW L^{-1}的超高功率密度下，仍能保持120 Wh L^{-1}的高能量密度.

3 总结与展望

三维垂直定向石墨烯以其优异的导电性、高的比表面积、独特的垂直定向结构特性在能源存储领域尤其在超级电容器的研究中取得了一定的进展. 作为传统三维石墨烯结构的延伸和发展，3DVAG定向垂直开放通道以及低孔隙弯曲度可以增强离子和电子的输运, 增加活性物质的负载，从而提高了电极材料的倍率性能及能量密度. 然而，现阶段在3DVAG材料制备及超级电容器应用方面仍然存在许多挑战.

(1) 定向冷冻法制备3DVAG过程中冷冻温度、冷冻速率、冷冻温度梯度方向、悬浮液黏度、外来添加物都会影响冰晶的生长, 进而改变最终3DVAG的定向性及孔隙结构. 有别于传统硬模板组装法，冰晶模板组装过程中影响因素多，可控性差. 后续的研究可通过定制定向冷冻装置，简化工艺，实现规模化制备. 定向冷冻法制备的3DVAG材料堆积密度低, 但是目前有报道可以在GO悬浮液中加入电化学活性纳米颗粒进行同步定向冷冻，制备出具有垂直定向微通道的三维石墨烯复合材料，在超级电容器领域有较好的发展前景.

(2) PECVD法作为一种自下而上的制备方法, 通过对制备过程中PECVD-3DVAG生长参数的调控，可以得到纯度高、致密且具有微观垂直孔道的3DVAG. 然而PECVD法制备成本高，不适用大规模生产等问题阻碍了其实用的广泛性. 对于垂直排列的石墨烯纳米片的成核和生长, 人们提出了许多不同的机制. 但由于沉积条件的巨大变异性以及在等离子体和生长表面上的复杂化学反应，构建一个统一的理论来揭示PECVD-3DVAG的产生机制仍然是一个挑战. 虽然PECVD-3DVAG垂直定向性好，但是单位面积载量低，导致其面积电容性能并不高，进一步提高垂直阵列的厚度及有序性，同时实现商用面积载量是今后研究人员的主要课题之一.

(3) KOH辅助水热法作为一种新兴的3DVAG制备方法，凭借其简便性以及良好的定向性在该领域的应用逐渐扩大. 该过程中KOH是组装有序结构的关键, 探索新型添加剂将会是今后水热法制备3DVAG的研究热点. 形成有序液晶需要大片层的GO，如何将该方法推广到常规甚至小片层GO也是后续研究的主要方向之一. 但是该方法制备的3DVAG堆积密度低, 需要进一步的致密化，并且在负载活性物质方法上具有局限性, 只能通过后续的原位负载方式进行复合. 在超级电容器应用上需要探索活性物质与GO共同水热法组装垂直定向复合材料.

(4) 以上3种方法制备的3DVAG电极材料在性能上各有优劣. 定向冷冻法以及KOH辅助水热法对比

PECVD法得到的3DVAG, 其有序性低, 厚度大, 因此在倍率性能及快速响应方面具有结构上的劣势. 但其宏观凝胶结构可以实现更高的面载量及活性物质负载, 实现更高的能量密度.

(5) 虽然3DVAG具有良好的离子输运通道, 但其较低的堆积密度和较差的体积性能导致3DVAG材料目前难以在高性能超级电容器中得到应用推广. 如何在不破坏材料有序性的前提下提高其致密度是实现高能量存储应用的重要方向, 前期研究提出的凝胶毛细收缩机制进行致密化的方法值得借鉴.

(6) 对于3DVAG厚电极来说, 如何实现电极材料与集流体之间良好的欧姆连接也是实现其应用的关键. 常规的黏结剂容易破坏3DVAG块体材料, 难以实现高载量电极应用. PECVD法通过直接在导电基底上生长3DVAG实现原位欧姆连接, 而对于凝胶状3DVAG可通过构建集成电极, 通过原位合成或浸润的方法将活性物质引入3DVAG中得到无支撑复合电极, 可以提高集流体与活性物质的接触面积, 缩短电荷传输距离, 获得高能量密度的电极.

因此, 建立一种可靠、低成本、可大规模制备高导电性且致密的3DVAG材料的方法是在现阶段电化学能源存储器件中应用3DVAG电极亟待解决的问题.

参考文献

1 El-Kady M F, Shao Y, Kaner R B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. Nat Rev Mater, 2016, 1: 16033

2 Yoo J J, Balakrishnan K, Huang J, et al. Ultrathin planar graphene supercapacitors. Nano Lett, 2011, 11: 1423–1427

3 Zhang Y, Zou Q, Hsu H S, et al. Morphology effect of vertical graphene on the high performance of supercapacitor electrode. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 7363–7369

4 Yoon Y, Lee K, Kwon S, et al. Vertical alignments of graphene sheets spatially and densely piled for fast ion diffusion in compact supercapacitors. ACS Nano, 2014, 8: 4580–4590

5 Ma H, Geng H, Yao B, et al. Highly ordered graphene solid: An efficient platform for capacitive sodium-ion storage with ultrahigh volumetric capacity and superior rate capability. ACS Nano, 2019, 13: 9161–9170

6 Huang T, Chu X, Cai S, et al. Tri-high designed graphene electrodes for long cycle-life supercapacitors with high mass loading. Energy Storage Mater, 2019, 17: 349–357

7 Huang Z H, Song Y, Feng D Y, et al. High mass loading MnO_2 with hierarchical nanostructures for supercapacitors. ACS Nano, 2018, 12: 3557–3567

8 Zhang Z, Lee C S, Zhang W. Vertically aligned graphene nanosheet arrays: Synthesis, properties and applications in electrochemical energy conversion and storage. Adv Energy Mater, 2017, 7: 1700678

9 Zhu X, Yang C, Wu P, et al. Precise control of versatile microstructure and properties of graphene aerogel via freezing manipulation. Nanoscale, 2020, 12: 4882–4894

10 Shao G, Hanaor D A H, Shen X, et al. Freeze casting: From low-dimensional building blocks to aligned porous structures—A review of novel materials, methods, and applications. Adv Mater, 2020, 32: 1907176

11 Chen H, Pei A, Wan J, et al. Tortuosity effects in lithium-metal host anodes. Joule, 2020, 4: 938–952

12 Zhao Z, Sun M, Chen W, et al. Sandwich, vertical-channeled thick electrodes with high rate and cycle performance. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1809196

13 Liu M, Zhang P, Qu Z, et al. Conductive carbon nanofiber interpenetrated graphene architecture for ultra-stable sodium ion battery. Nat Commun, 2019, 10: 3917

14 Wang C, Chen X, Wang B, et al. Freeze-casting produces a graphene oxide aerogel with a radial and centrosymmetric structure. ACS Nano, 2018, 12: 5816–5825

15 Li X H, Liu P, Li X, et al. Vertically aligned, ultralight and highly compressive all-graphitized graphene aerogels for highly thermally conductive polymer composites. Carbon, 2018, 140: 624–633

16 Zhang P, Li J, Lv L, et al. Vertically aligned graphene sheets membrane for highly efficient solar thermal generation of clean water. ACS Nano, 2017, 11: 5087–5093

17 Yang M, Zhao N, Cui Y, et al. Biomimetic architectured graphene aerogel with exceptional strength and resilience. ACS Nano, 2017, 11: 6817–6824

18 Zhang X, Ju Z, Housel L M, et al. Promoting transport kinetics in Li-ion battery with aligned porous electrode architectures. Nano Lett, 2019, 19: 8255–8261

19 Qiu L, Liu J Z, Chang S L Y, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. Nat Commun, 2012, 3: 1241

20 Zhang Y, Deng S, Pan G, et al. Introducing oxygen defects into phosphate ions intercalated manganese dioxide/vertical multilayer graphene arrays to boost flexible zinc ion storage. Small Methods, 2020, 4: 1900828

21 Zhang H, Tang X, Zhao D, et al. Suppressing charge trapping effect in ambipolar conducting polymer with vertically standing graphene as the composite electrode for high performance supercapacitor. Energy Storage Mater, 2020, 29: 281–286

22 Qi H, Yick S, Francis O, et al. Nanohybrid TiN/vertical graphene for high-performance supercapacitor applications. Energy Storage Mater, 2020, 26: 138–146

23 Roy P K, Haider G, Chou T C, et al. Ultrasensitive gas sensors based on vertical graphene nanowalls/SiC/Si heterostructure. ACS Sens, 2019, 4: 406–412

24 Ma Y, Jiang W, Han J, et al. Experimental investigation on vertically oriented graphene grown in a plasma-enhanced chemical vapor deposition process. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 10237–10243

25 Zhang L X, Sun Z, Qi J L, et al. Understanding the growth mechanism of vertically aligned graphene and control of its wettability. Carbon, 2016, 103: 339–345

26 Qi J L, Lin J H, Wang X, et al. Low resistance VFG-microporous hybrid Al-based electrodes for supercapacitors. Nano Energy, 2016, 26: 657–667

27 Zhao J, Shaygan M, Eckert J, et al. A growth mechanism for free-standing vertical graphene. Nano Lett, 2014, 14: 3064–3071

28 Wu X, Hou K, Huang J, et al. Graphene-based cellular materials with extremely low density and high pressure sensitivity based on self-assembled graphene oxide liquid crystals. J Mater Chem C, 2018, 6: 8717–8725

29 Ma Y, Yao B, Zhang M, et al. Inhibiting the growth of lithium dendrites at high current densities with oriented graphene foam. J Mater Chem A, 2018, 6: 15603–15609

30 An F, Li X, Min P, et al. Vertically aligned high-quality graphene foams for anisotropically conductive polymer composites with ultrahigh through-plane thermal conductivities. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 17383–17392

31 Yao B, Chen J, Huang L, et al. Base-induced liquid crystals of graphene oxide for preparing elastic graphene foams with long-range ordered microstructures. Adv Mater, 2016, 28: 1623–1629

32 Mochizuki D, Tanaka R, Makino S, et al. Vertically aligned reduced graphite oxide nanosheet film and its application in a high-speed charge/discharge electrochemical capacitor. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2: 1033–1039

33 Guo W, Yu C, Li S, et al. High-stacking-density, superior-roughness LDH bridged with vertically aligned graphene for high-performance asymmetric supercapacitors. Small, 2017, 13: 1701288

34 Li B, Li S, Liu J, et al. Vertically aligned sulfur-graphene nanowalls on substrates for ultrafast lithium-sulfur batteries. Nano Lett, 2015, 15: 3073–3079

35 Lee S, Lee S H, Kim T H, et al. Geometry-controllable graphene layers and their application for supercapacitors. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 8070–8075

36 Lu X, Feng X, Werber J R, et al. Enhanced antibacterial activity through the controlled alignment of graphene oxide nanosheets. Proc Natl Acad Sci USA, 2017, 114: E9793–E9801

37 Le Ferrand H, Bolisetty S, Demirörs A F, et al. Magnetic assembly of transparent and conducting graphene-based functional composites. Nat Commun, 2016, 7: 12078

38 Billaud J, Bouville F, Magrini T, et al. Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries. Nat Energy, 2016, 1: 16099

39 Wu L, Ohtani M, Takata M, et al. Magnetically induced anisotropic orientation of graphene oxide locked by *in situ* hydrogelation. ACS Nano, 2014, 8: 4640–4649

40 Lee K H, Lee Y W, Lee S W, et al. Ice-templated self-assembly of $VOPO_4$-graphene nanocomposites for vertically porous 3D supercapacitor electrodes. Sci Rep, 2015, 5: 13696

41 Yang C, Zhu X, Wang X, et al. Phase-field model of graphene aerogel formation by ice template method. Appl Phys Lett, 2019, 115: 111901

42 Lian G, Tuan C C, Li L, et al. Vertically aligned and interconnected graphene networks for high thermal conductivity of epoxy composites with ultralow loading. Chem Mater, 2016, 28: 6096–6104

43 Gao W, Zhao N, Yao W, et al. Effect of flake size on the mechanical properties of graphene aerogels prepared by freeze casting. RSC Adv, 2017, 7: 33600–33605

44 Bai H, Chen Y, Delattre B, et al. Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients. Sci Adv, 2015, 1: e1500849

45 Bai H, Wang D, Delattre B, et al. Biomimetic gradient scaffold from ice-templating for self-seeding of cells with capillary effect. Acta Biomater, 2015, 20: 113–119

46 Ci H, Ren H, Qi Y, et al. 6-Inch uniform vertically-oriented graphene on soda-lime glass for photothermal applications. Nano Res, 2018, 11: 3106–3115

47 Cai M, Outlaw R A, Quinlan R A, et al. Fast response, vertically oriented graphene nanosheet electric double layer capacitors synthesized from C_2H_2. ACS Nano, 2014, 8: 5873–5882

48 Zhu M Y, Outlaw R A, Bagge-Hansen M, et al. Enhanced field emission of vertically oriented carbon nanosheets synthesized by C_2H_2/H_2 plasma enhanced CVD. Carbon, 2011, 49: 2526–2531

49 Chi Y W, Hu C C, Shen H H, et al. New approach for high-voltage electrical double-layer capacitors using vertical graphene nanowalls with and without nitrogen doping. Nano Lett, 2016, 16: 5719–5727

50 Yang H, Yang J, Bo Z, et al. Edge effects in vertically-oriented graphene based electric double-layer capacitors. J Power Sources, 2016, 324: 309–316

51 Xia X, Deng S, Xie D, et al. Boosting sodium ion storage by anchoring MoO_2 on vertical graphene arrays. J Mater Chem A, 2018, 6: 15546–15552

52 Xu Z, Gao C. Aqueous liquid crystals of graphene oxide. ACS Nano, 2011, 5: 2908–2915

53 Poulin P, Jalili R, Neri W, et al. Superflexibility of graphene oxide. Proc Natl Acad Sci USA, 2016, 113: 11088–11093

54 Guo F, Kim F, Han T H, et al. Hydration-responsive folding and unfolding in graphene oxide liquid crystal phases. ACS Nano, 2011, 5: 8019–8025

55 Wang Y, Song Y, Xia Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. Chem Soc Rev, 2016, 45: 5925–5950

56 Zheng S, Li Z, Wu Z S, et al. High packing density unidirectional arrays of vertically aligned graphene with enhanced areal capacitance for high-power micro-supercapacitors. ACS Nano, 2017, 11: 4009–4016

57 Qi J L, Wang X, Lin J H, et al. Vertically oriented few-layer graphene-nanocup hybrid structured electrodes for high-performance supercapacitors. J Mater Chem A, 2015, 3: 12396–12403

58 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. Nat Mater, 2008, 7: 845–854

59 Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. Science, 2010, 329: 1637–1639

60 Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R, et al. Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials. Chem Rev, 2020, 120: 6738–6782

61 Ma H, Zhou Q, Wu M, et al. Tailoring the oxygenated groups of graphene hydrogels for high-performance supercapacitors with large areal mass loadings. J Mater Chem A, 2018, 6: 6587–6594

62 Xu Y, Tao Y, Zheng X, et al. A metal-free supercapacitor electrode material with a record high volumetric capacitance over 800 F cm^{-3}. Adv Mater, 2015, 27: 8082–8087

63 Dong L, Zhang L, Lin S, et al. Building vertically-structured, high-performance electrodes by interlayer-confined reactions in accordion-like, chemically expanded graphite. Nano Energy, 2020, 70: 104482

64 Han Z J, Pineda S, Murdock A T, et al. RuO_2-coated vertical graphene hybrid electrodes for high-performance solid-state supercapacitors. J Mater Chem A, 2017, 5: 17293–17301

65 Ghosh S, Polaki S R, Sahoo G, et al. Designing metal oxide-vertical graphene nanosheets structures for 2.6 V aqueous asymmetric electrochemical capacitor. J Industrial Eng Chem, 2019, 72: 107–116

66 Liao Q, Li N, Jin S, et al. All-solid-state symmetric supercapacitor based on Co_3O_4 nanoparticles on vertically aligned graphene. ACS Nano, 2015, 9: 5310–5317

67 Shao Y, El-Kady M F, Sun J, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. Chem Rev, 2018, 118: 9233–9280

68 Ma H, Chen H, Wu M, et al. Maximization of spatial charge density: An approach to ultrahigh energy density of capacitive charge storage. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 14541–14549

69 Qi C, Luo C, Tao Y, et al. Capillary shrinkage of graphene oxide hydrogels. Sci China Mater, 2019, 63: 1870–1877

补充材料

表S1 不同3DVAG材料作为双电层电容、赝电容电极以及混合超级电容器性能对比

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “三维垂直定向石墨烯的制备及在超级电容器中的应用”

Recent progress on the preparation of three-dimensional vertically aligned graphene and its applications in supercapacitors

Zhenwang Zhang, Zhenkun Zhang, Zhongjun Feng, Zhihong Chen, Yifan Yang, Qiyu Zhou, Qiang Zhou, Chengxin Peng & Guangzhi Yang*

School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China
* Corresponding author, E-mail: yanggzh@usst.edu.cn

As the key parts of the electrode, materials and structure design are the most important factors to determine the properties of supercapacitors. The structure design of the electrode plays a critical role in deciding its reaction kinetics, ion transportation, and consequently the electrochemical performance of energy storage system. Graphene, as a building block of sp^2 carbon materials, is characterized by large surface area, excellent electron transfer and great chemical stability, allowing it as the most promising material for energy storage and the results from many laboratories confirm its potential to change today’s energy-storage landscape.

Typically, graphene-based materials are randomly oriented with respect to the current collectors in a conventional stacked geometry in supercapacitors. However, increasing the mass loading or film thickness seriously declines the charge storage capability, including specific capacitance and rate capability. This is mainly due to the moderate electrical conductivity, slow ion diffusion, and poor mechanical stability. Control of structure and morphology is key for carbon-based electrodes to allow the effective permeation of the electrolyte to establish electrical double layers in supercapacitors. Three-dimensional vertically aligned graphene (3DVAG) on the current collector is believed to provide an ideal structure for supercapacitors electrode capable of high energy density. 3DVAG electrodes have attracted much research interest owing to their excellent reaction kinetics and mass-transfer capability. The unique properties such as large surface area, vertical open channels and low pore tortuosity, can enhance the ion/electron transfer and increase mass loading of active materials, and thereby ultimately improves the rate capability and energy density of the electrode material. Compared with the traditional graphene-based electrode, 3DVAG electrode has short ion diffusion pathways, better electrochemical performance and also inherits the excellent cycle stability of graphene-based electrodes.

At present, the main preparation methods of 3DVAG include directional freezing, plasma-enhanced chemical vapor deposition, KOH assisted hydrothermal and others (e.g., rolling and cutting rGO, electric field deposition, magnetic field alignment). Through manipulating the preparation processes, 3DVAG materials with highly ordered microstructure, tight pore density and high conductivity will be obtained. In this contribution, we review the ongoing research progress in preparation of 3DVAG and its applications in supercapacitors. Firstly, the main preparation methods, the mechanism and the influence of process parameters on the texture of 3DVAG are emphasized. Secondly, the application of 3DVAG materials in the field of supercapacitors including double electric layer capacitors (EDLCs), the related composites for pseudocapacitors (SCs) and hybrid supercapacitors (HSCs) are highlighted. Finally, the challenges and opportunities of further development and application of 3DVAG materials are discussed. The purpose of this review is to introduce a new type of graphene structure with vertically aligned microtexture, providing ideas for the effective utilization of graphene, and with its good vertical channels, it provides a feasible solution for development of high mass loading and high energy density electrode materials.

three-dimensional vertically aligned graphene, directional freezing, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), KOH assisted hydrothermal, supercapacitors

doi: 10.1360/TB-2020-1578