Research of Materials Science
Volume 5, 2016, PP.20-31

Research Advances in Three Dimensional Graphene/ Transition Metal Oxide Composite in Supercapacitors

Jianming Lv[1]; Ruiguang Xing[1]; Bangwen Zhang[1]#

1. College of materials and metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

Email: bangwenz@126.com

Abstract

As an intermediate energy storage devices between dielectric capacitors and batteries, supercapacitors have attracted intense attention mainly due to their unique properties such as high output power, long cycling stability, and fast charge/discharge capability. Three dimensional graphene (3DGN) is currently pursued as supercapacitor electrode because it can provide short diffusion pathways for electrolyte ions and fast transport channels for electrons, and act as an ideal scaffold for forming transition metal oxide to obtain a synergistic effect. This review aims to describe the different synthetic processes with respect to 3DGN. In particular, various compound processes of 3DGN and transition metal oxide are summarized. Finally, the superiorities and the challenges of the application of three dimensional grapheme / transition metal oxide in supercapacitors are presented in the end of the review.

Keywords: Supercapacitors; Three dimesional graphene; Transition metal oxide

三维石墨烯/过渡金属氧化物超级电容器复合材料的研究进展*

吕鉴名[1]，邢瑞光[1]，张邦文[1]

1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院，内蒙古 包头 014010

摘 要：超级电容器是一种介于电介质电容器和电池之间的储能装置，它拥有强大的输出功率、长效的使用寿命以及快速充放电能力，长期以来备受关注。作为一种新型超级电容器电极材料，三维石墨烯(3DGN)能够缩短电解质离子的扩散距离，提供快速电子输运通道，并能充当骨架与过渡金属氧化物进行复合，实现两者的协同作用。本文介绍了三维石墨烯的不同制备工艺，在此基础上，对三维石墨烯与过渡金属氧化物的复合工艺进行了进一步的总结。最后对三维石墨烯/过渡金属氧化物在超级电容器应用中的优势及目前存在的问题进行了概括分析。

关键词：超级电容器；三维石墨烯；过渡金属氧化物

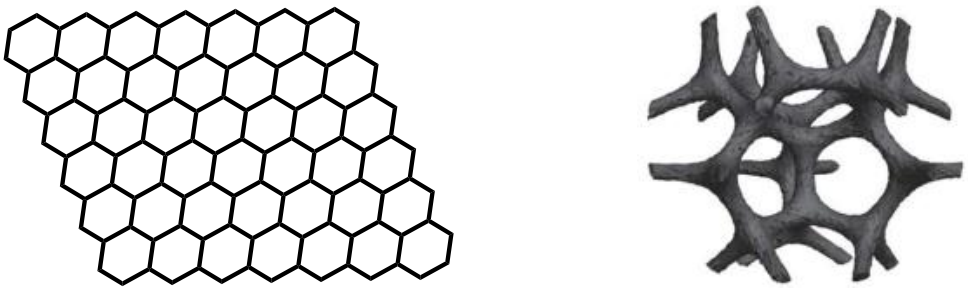
引言

最近，由于传统能源资源的枯竭以及温室效应的加剧，开发新型能源成为各国关注的焦点[1]。超级电容器是一种新型的电能储存器件，它可以进行表面电荷的快速存储，拥有传统电容器超高功率特性，此外，它的能量密度比普通电容器高出几个数量级，能够像电池那样长时间稳定地提供电能[2-3]。超级电容器主要分为双电层电容器和赝电容器。双电层电容器的电极主要由碳材料组成，由于碳材料化学性质比较稳定，因此双电层电容器的使用寿命比较长。赝电容器的电极材料主要包括过渡金属氧化物以及导电聚合物，这

*基金资助：受国家自然科学基金（51164026）和内蒙古自然科学基金（2014BS0202）支持资助。

类物质的比电容较高，能够储存更多的电能[4-5]。但是赝电容材料在大功率条件下的储能效果较差，并且寿命比较短。

目前，改善超级电容器电极材料性能主要依靠设计合成具有特殊形貌的纳米材料，这些材料的结构单元包括纳米管[6-8]，纳米线[9-10]，纳米片层等[11-12]。这些形貌能够大大增加电极材料与电解质之间电荷交换的界面面积，加速电解质离子的传质过程、实现快速充放电。在众多的纳米材料中，石墨烯受到材料领域专家的广泛关注。它的比表面积大(理论上能达到 2630m^2/g)、化学性质稳定、导电性好。石墨烯结构如图 1(a)所示。然而石墨烯非常容易团聚，其比表面积高的优势受到了限制，导致石墨烯复合材料比电容的下降[13-14]。针对石墨烯的团聚问题，材料学家们开发了一种具有一定形状、厚度的石墨烯，这种石墨烯内部充满了层状石墨烯片层编织的孔洞，具有三维网状骨架结构，通常称为三维石墨烯(3DGN)，其结构如图 1(b)所示。这种泡沫材料不同于传统的粉末电极材料，即使没有粘结剂的参与，也能够与超级电容器其他部件进行组装[15]，避免了粘结剂对器件整体性能的不良影响。更为重要的是，由于 3DGN 具有多孔框架结构，这种三维形貌能为电子传输提供多维通道，使电解质更加容易到达电极材料反应界面[16-17]，加速充电过程。单纯的 3DGN 同石墨烯一样，也是以双电层电容机理来储存电荷，这就意味着 3DGN 也存在着双电层电容储能容量不高的问题。目前，增强碳材料储电能力的通用方法就是将其与赝电容材料进行复合。过渡金属氧化物(MO_x)是一类常见的赝电容材料，这类材料的能量密度比较高，其中包括 RuO_2、Fe_2O_3、MnO_2、CoO_x、NiO_x 等。许多过渡金属氧化物的价格低廉、对环境的污染小，能够实现工业化生产，例如 Fe_2O_3、MnO_2。与石墨烯等碳材料相比，这类材料在大功率条件下使用的储能效果不佳，且寿命低。将其与 3DGN 复合恰好能够弥补两者的缺点。



(a) 石墨烯的结构图　　(b) 三维石墨烯的结构图

图 1 石墨烯的结构图及三维石墨烯的结构图

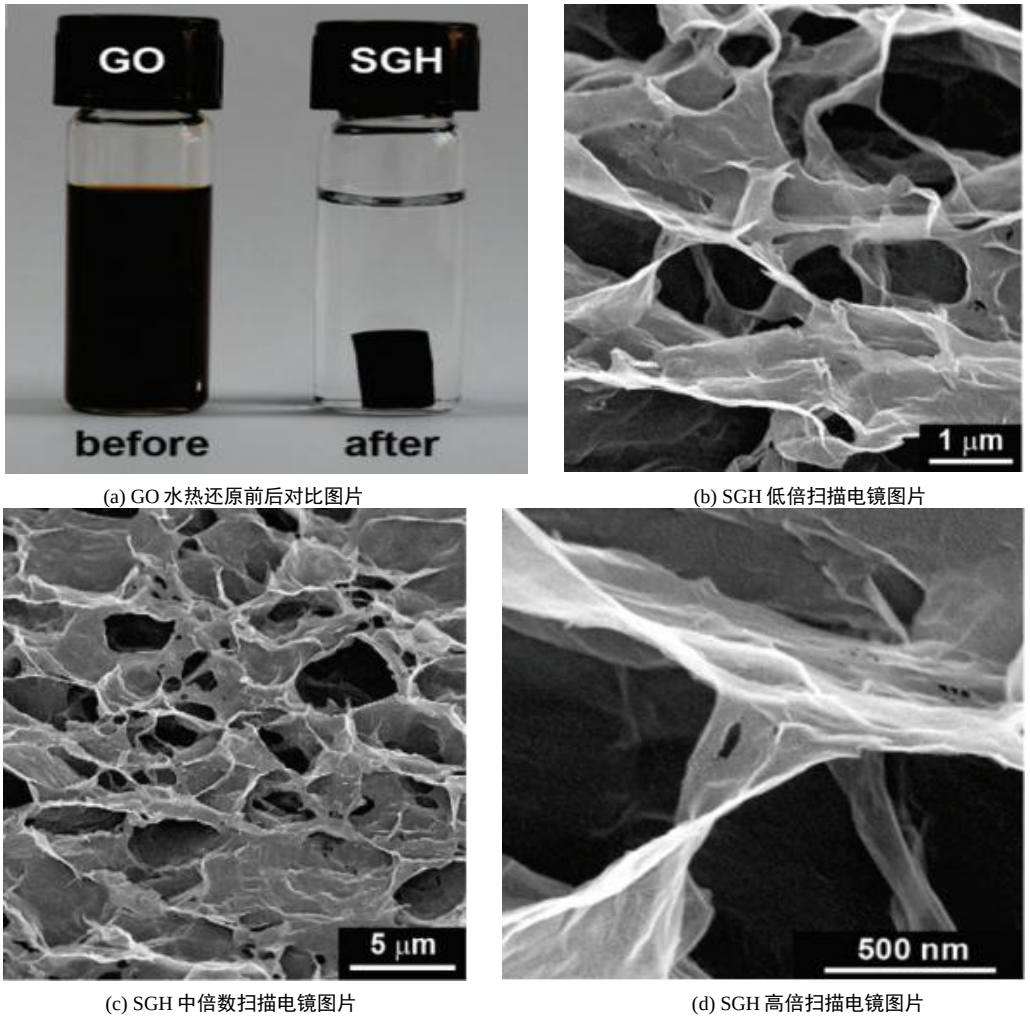
近几年，出现了大量关于 3DGN 的报道，与此同时，3DGN/MO_x 复合材料在超级电容器领域也逐渐引起了众多研究学者的关注，这类新型复合材料进一步提高了石墨烯的双电层电容，极大地改善了 MO_x 在复合材料中的分散效果，使赝电容性能得到充分地发挥。本文对 3DGN 的制备，以及 3DGN/MO_x 复合材料的研究动态进行了介绍。

1　三维石墨烯的制备方法

1.1　氧化石墨烯水热自组装法

该方法是利用二维氧化石墨烯(GO)片层的分子组装过程来引导合成三维石墨烯(3DGN)。在氧化石墨烯溶液中，溶质分子之间存在着一对平衡的引力与斥力，其中引力为不同片层碳原子六元环之间的范德华力，而斥力为氧化石墨烯分子含氧官能团之间的静电力。将 GO 溶液进行还原，GO 分子表面上的含氧官能团会减少，片层之间的斥力减弱，被还原的 GO 分子片层间距会减小，直至引力与斥力之间达到新的平衡。在还原的过程中，亲水的氧化石墨烯会向疏水的石墨烯转化，这样原本均一的 GO 溶液会形成与液相分离的具有一定形状和体积的疏水相，即石墨烯水凝胶(GH)。基于这种原理，许多学者尝试了不同的还原方法来制备石墨烯水凝胶，最简单的方法是将浓度较高(>2 mg/mL)的氧化石墨烯，直接在 180℃水热条件下进行自还原。

Shi 等人[18]将浓度为 2mg/mL 的氧化石墨烯溶液进行水热处理，获得了自组装石墨烯水凝胶(SGH)。图 2 为 SGH 的三维结构图片。他们发现，随着反应时间的延长，反应产物 C/O 的原子比例越高，石墨烯水凝胶的分子片层排列越密集。虽然自还原方法比较简单，但是单纯的水热还原对温度和压力的要求比较高，为了降低石墨烯自组装的临界条件，Fernanadez-Merino 等人[19]利用抗坏血酸(AA)还原氧化石墨烯，合成的水凝胶 C/O 的原子比例能够达到 12.5。在还原过程中，AA 的氢原子会缓慢地与氧化石墨烯上的含氧官能团进行反应，降低氧化石墨烯亲水性，使石墨烯逐渐与水相分离。除了 AA，其他还原剂如 $NaHSO_4$、Na_2S、以及 HI 等也可以增强氧化石墨烯的还原效果。



(a) GO 水热还原前后对比图片　(b) SGH 低倍扫描电镜图片

(c) SGH 中倍数扫描电镜图片　(d) SGH 高倍扫描电镜图片

图 2 SGH 合成前后照片对比及 SGH 的扫描电镜图片[18]

此外，在还原的同时进行化学交联也能合成三维石墨烯水凝胶。Chen 等人[20]将 2mg/mL 的氧化石墨烯溶液与乙二胺等胺类物质混合，在 180℃的条件下水热反应 12 小时，获得了氮掺杂石墨烯水凝胶(GN-GH)，然后利用冷冻干燥法除去水凝胶中的水，得到石墨烯气凝胶。Zhao 等人[21]利用硫脲作为交联剂辅助制备三维石墨烯。在水热过程中，反应体系的压力最高可以达到 140KPa，硫脲可以分解成氨气和硫化氢气体，在水凝胶内部制造更大的孔隙。此外，在还原过程中，石墨烯片层上会产生-NH2，-SO3H，这些官能团会与片层原本的含氧官能团发生交联，扩大分子片层间距。此外，DNA、金属离子，聚合物也可以作为交联剂来制备三维石墨烯。

1.2 化学气相沉积法

还原自组装法制备出的三维石墨烯残留的含氧官能团较多、电阻较大，为了获得导电性更高的三维石

墨烯需要舍弃氧化石墨烯的使用环节。Cheng 等人[22]首先报道以泡沫镍作为模板利用化学气相沉积法(CVD)合成三维石墨烯。他们将 CH_4 加热到 1000℃，在一个大气压的条件下将 CH_4 裂解，在泡沫镍上发生催化，合成了具有三维贯通多孔结构的寡层石墨烯，然后将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)沉积在石墨烯内外表面进行石墨烯骨架结构的预保护，接着利用 HCl 刻蚀掉泡沫镍骨架，最后利用预先加热好的丙酮洗掉聚甲基丙烯酸甲酯。该方法获得的三维石墨烯泡沫结构连续，继承了泡沫镍模板的形貌，其比表面积取决于石墨烯的层数。在此基础上，他们将聚二甲基硅氧烷(PDMS)浸润到三维石墨烯中，使三维石墨烯能够任意地弯曲，伸展，图 3 表示化学气相沉积法制备三维石墨烯的流程。根据报道，该石墨烯构成的三维石墨烯泡沫的比表面积为 $850m^2/g$。更重要的是，三维石墨烯仍然能够保持与石墨烯相当的导电性、热传导性以及机械强度。然而这类方法需要用到丙酮来溶解去除 PMMA，在此过程中，三维石墨烯容易受到丙酮蒸汽产生的液体毛细作用力而导致骨架结构的坍塌。在此基础上，Ruoff 等人[23]发现，利用 $Fe(NO_3)_3$ 和 $(NH_4)_2S_2O_8$ 刻蚀 Ni 的过程更加温和，这样有利于控制石墨烯片层的厚度。另外，利用不同的碳源也可以制备三维石墨烯，Zhang 等人[24]利用乙醇作为碳源，合成了三维石墨烯。

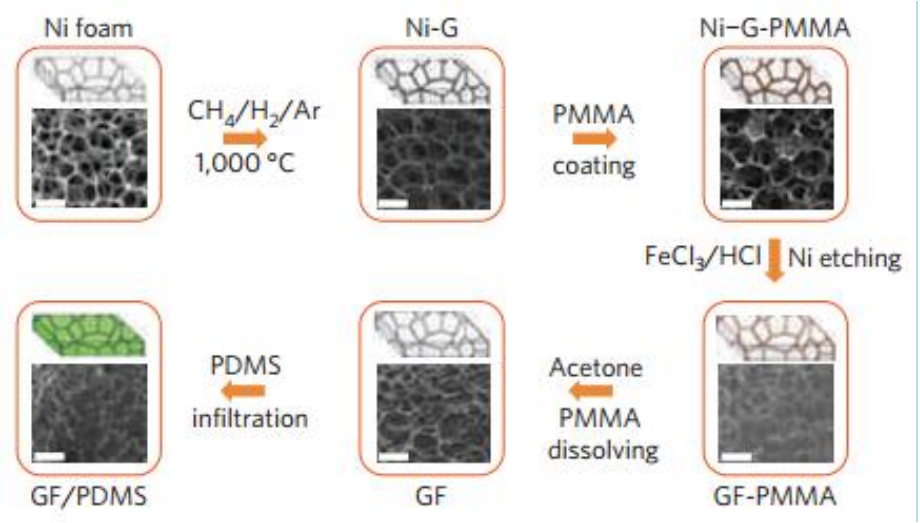


图 3 以泡沫镍为模板利用化学气相沉积法制备三维石墨烯的流程图[22]

泡沫镍模板辅助化学气相沉积法虽然能够控制三维石墨烯的骨架结构，但是其孔洞直径达到了几百微米，为了进一步增加三维石墨烯的比表面积，需要开发其他材料作为模板进行三维石墨烯的生长。Zhou 等人[25]报道了以 Al_2O_3 陶瓷为模板来制备三维石墨烯。阳极氧化铝(AAO)模板拥有整齐的一维孔道阵列，空隙的平均尺寸为 95nm，孔洞圆心间距大约为 125 nm。他们将 AAO 加热到 1200℃后，通入 Ar，H_2 和 CH_4 保温 30 分钟，这时，在阳极氧化铝的表面会生长双层的石墨烯。Wei 等人[26]以多孔 MgO 为模板制备出了单层石墨烯网，这种材料的比表面积达到了 1654 m^2/g，孔径达到了 10nm。此外 ZnO[27]，甚至金属盐[28-29]也可以作为化学气相沉积的模板。

1.3 牺牲模板法

通过电化学沉积、浸涂等方法可以将氧化石墨烯沉积到一些具有规则形状的颗粒表面，以这些颗粒为模板，可以控制石墨烯的微观形貌。除去这些颗粒之后，原本颗粒模板占据的位置会形成石墨烯包覆的孔洞。这些颗粒模板包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)乳胶球[30]、聚苯乙烯(Ps)球[31]、纳米硅球[32]、全氟磺酸[33]以及纺织纤维[34]等。Chen 等人[30]将 GO 水凝胶与 PMMA 乳胶球混合，进行抽滤之后形成了氧化石墨烯夹心结构的滤饼，然后将滤饼干燥，接着在 800℃条件下进行高温分解，除去 PMMA，剩余的 GO 会在高温加热的过程中进行自还原形成三维大孔石墨烯薄膜(MGF)，图 4 为牺牲模板法制备 MGF 的流程。Ghoi 等人[31]对石墨烯进行预先修饰，使其表面聚集负电荷获得了化学改性石墨烯(CMG)，然后在 pH=2 的条件下将

其与 Ps 微球进行混合，使两种物质具有相同的表面电荷。当 pH 达到 6 时，CMG 和 Ps 球在静电作用和疏水特性的共同作用下会发生分子组装。将混合物进行抽滤之后，得到了 Ps/CMG 复合薄膜，随后利用甲苯除去 Ps 颗粒，剩下的就是具有开孔结构的三维石墨烯薄膜。甲苯处理后的三维石墨烯空间立体结构能够保持很好的强度，这是因为多层 CMG 共同组成了具有一定强度的三维骨架内壁。具有这种结构的 CMG 薄膜的电导率也比较高，能够达到(1204S/m)。

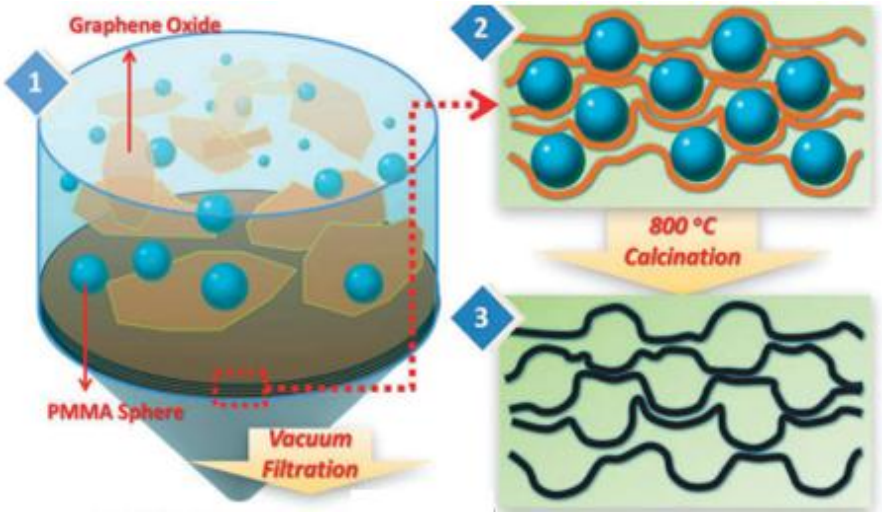


图 4 牺牲模板法制备 MGF 流程[30]

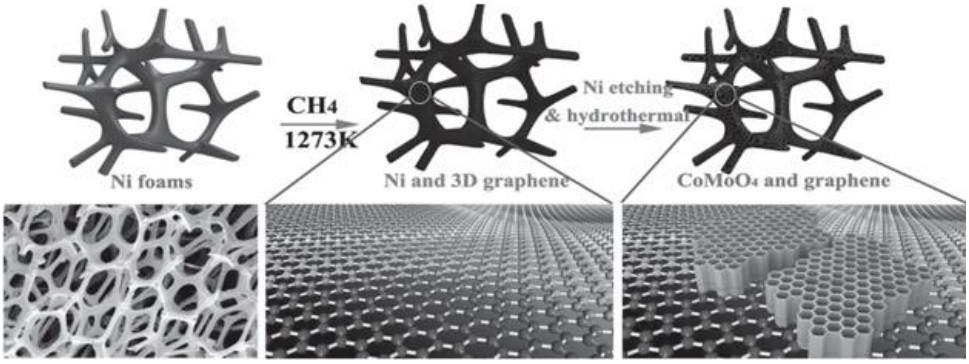
上述三维石墨烯的制备方法比较成熟，各自有不同的特点，能够满足各种要求。氧化石墨烯水热自组装法制备三维石墨烯简单快捷，成本比较低，可以大批量合成。但是在制备过程中不易控制孔洞的尺寸。此外，这种方法制备出的三维石墨烯会残留一部分含氧官能团，电阻较高，会影响其电化学性能。与水热自组装法相比，化学气相沉积法在制备三维石墨烯的过程中不需要氧化石墨烯的参与，不会存在含氧官能团，其导电性能良好。此外，由于这种方法合成的石墨烯片层生长在泡沫镍表面上，大量石墨烯片层组成的三维石墨烯继承了泡沫镍均一的大孔形貌，能够保证孔洞之间物质传输的畅通，非常适合应用在电化学等领域，但是该法的工艺复杂、成本很高、不易实现大规模生产。牺牲模板法制备的三维石墨烯具有均一的孔洞，其尺寸取决于模板颗粒的大小，制备工艺比电化学沉积法更为简单，但是制备出的三维石墨烯的电阻比较大，不利于电化学性能的发挥。

2 三维石墨烯/过渡金属氧化物复合材料的制备方法

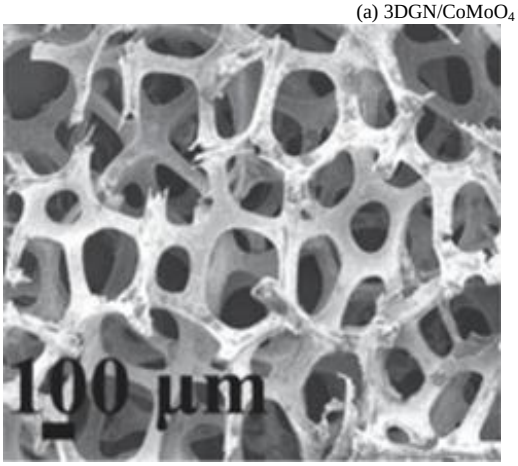
2.1 模板辅助生长法

这种复合方法分为三步，首先利用 CVD、牺牲模板、氧化石墨烯自组装等方法制备出三维石墨烯，然后将固态的三维石墨烯泡沫与过渡金属盐溶液在适当温度下进行反应，生成的过渡金属氧化物会沿着三维石墨烯骨架均匀地生长在石墨烯片层表面，最后在一定条件下进行高温处理。三维石墨烯的缺陷少、导电性非常好，能够保证电子的快速传递，并且具有连续的空间骨架结构，能够改善过渡金属氧化物电阻过高带来的不利影响。复合之后过渡金属氧化物晶体均匀地沿着三维石墨烯骨架形貌生长，避免了团聚生长，这样的微观结构使更多的氧化物有效地参与到超级电容器电能存储的过程中。此外，材料内部拥有丰富的离子可渗透电化学反应活性位点，进一步增强了器件的储能效率。Dong 等人[35]用酒精作为碳源，在 H_2/Ar 气氛条件下将反应体系温度升高至 1000℃，利用化学气相沉积法在泡沫镍表面生长石墨烯。然后利用 HCl 刻蚀掉泡沫镍，获得三维石墨烯(3DGN)，该三维石墨烯的比表面积能够达到 850m^2/g。在成功制备三维石墨烯的基础上，他们将 $CoCl_2$ $6H_2O$ 与三维石墨烯在 120℃条件下进行水热复合，干燥后再加热到 450℃保温 2h，最终获得 3DGN/Co_3O_4 纳米线复合材料。经过 SEM 检测，发现 Co_3O_4 纳米线原位生长在三维石墨烯

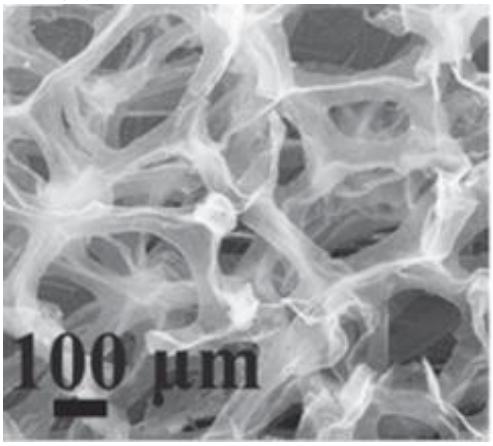
泡沫表面，在 10A/g 条件进行测试，其比电容能够达到 1100F/g 。Yu 等人[36]将 $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$ 和 $NaMoO_4$ $7H_2O$ 的混合溶液与 CVD 法制备的三维石墨烯在水热条件下进行复合，获得了蜂窝状 3DGN/$CoMoO_4$ 复合材料，图 5 表示该材料的制备流程及形貌变化。在 2.43A/g 的条件下进行测试，其比电容能够达到 2329F/g，即使将工作电流密度提高到 400A/g，其比电容也能保持在 440F/g。循环 100000 次，其比电容仍然能够保持 96.36%，在此之前从未有过循环性能这样好的报道。



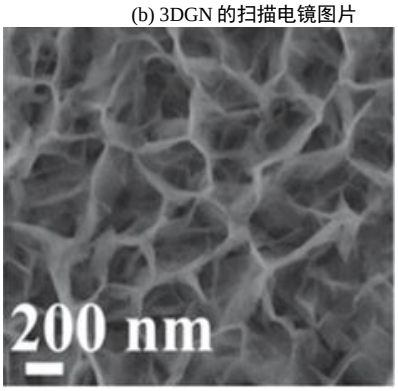
(a) 3DGN/$CoMoO_4$ 合成过程示意图



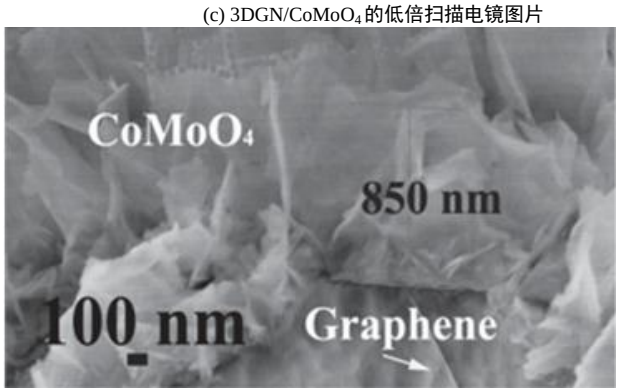
(b) 3DGN 的扫描电镜图片



(c) 3DGN/$CoMoO_4$ 的低倍扫描电镜图片



(d) 3DGN/$CoMoO_4$ 的高倍扫描电镜图片

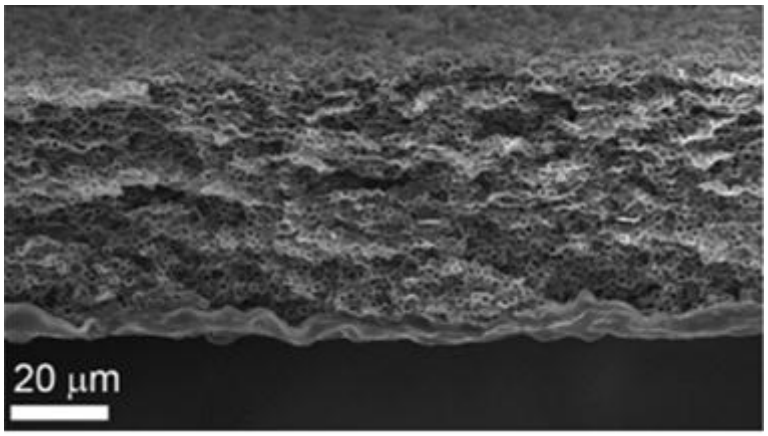


(e) 3DGN/$CoMoO_4$ 的断面扫描电镜图片

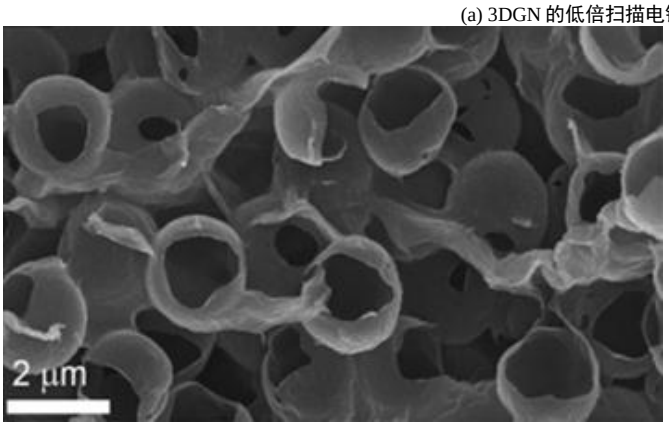
图 5 3DGN/$CoMoO_4$ 合成过程示意图及 3DGN/$CoMoO_4$ 复合前后 SEM 图片[36]

Choi 等人[31]在还原氧化石墨烯的过程中与 Ps 胶体粒子进行复合，利用甲苯溶解去除聚苯乙烯，获得了一种新型多孔三维石墨烯，如图 6。他们将这种三维石墨烯与 $NaMnO_4$ 和 Na_2SO_4 在室温下进行复合，得到了 3DGN/MnO_2 复合材料。这种材料内部布满了球壳形貌，各个壳体之间贯穿着连续的石墨烯骨架，这样既能保证电解质离子在壳体之间顺畅地传输，又实现了 MnO_2 晶体在材料体系中的均匀分布，同时满足了三维电极材料所需要的使用强度，能够承受一定的外力而不至材料断裂。将这种材料在 1A/g 的条件下进行测试，其比电容可以达到 389F/g，电流密度升高到 35A/g 时，比电容仅衰减 3.3%。Patil 等人[37]通过 CVD 法获得

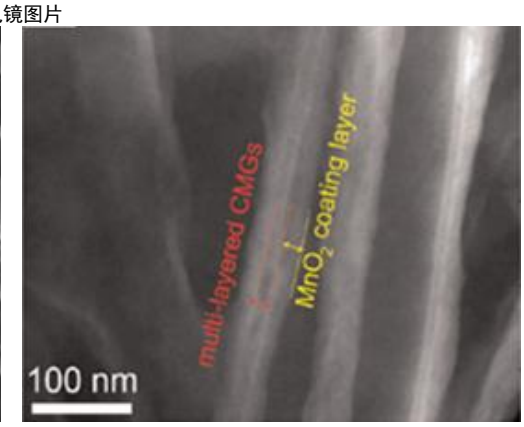
了三维石墨烯泡沫(GF)，利用水热法将三维石墨烯与 $Co(NO_3)_2\ 6H_2O$ 在 90℃条件下进行复合，获得了 $Co(OH)_2$/GF，这种材料的比电容最高能够达到 1139F/g，图 6 表示三维石墨烯泡沫(GF)和 $Co(OH)_2$/GF 的扫描电镜图片。此外，该团队将 $Ni(NO_3)_2\ 6H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2\ 6H_2O$ 以及三维石墨烯在水热条件下复合，制备出了 3DGN/$Co_{0.66}Ni_{0.33}(OH)_2$ 复合材料[38]。经过电化学测试，该材料的比电容能够达到 1847F/g。Chen 等人[39]将石墨烯进行抽滤制成三维石墨烯薄膜，然后将此薄膜放入 $Ni\ (NO_3)_2\ 6H_2O$ 溶液中进行水热反应，干燥之后获得三维复合薄膜，其比电容能够达到 533F/g 。Lin 等人[40]利用聚苯乙烯造孔获得三维石墨烯，他们将 $Ni(NO_3)_2\ 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3\ 9H_2O$ 与制备的三维石墨烯进行水热复合得到了三维还原氧化石墨烯/镍铝层状双氢氧化物(3D-ARGON/Ni-Al LDHs)复合材料，在 1A/g 的条件下测试，其比电容达到了 2713F/g 。Wu 等人[41]利用 GO 水热自组装法制备出石墨烯气凝胶(GA)，在此基础上将其浸入到十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中，CTA^+离子会吸附在三维石墨烯的孔洞表面，然后再加入正硅酸乙酯(TEOS)，在这一阶段，TEOS 会缓慢水解为硅。利用预先加热过的酒精洗掉 CTAB 之后，在 N_2 的保护下将 TEOS 处理过的 GA 加热到 800℃保温 3 小时，获得了 GA-SiO_2。接着将乙酰丙酮合钴与 GA-SiO_2 进行复合，制备出了 GA-Co_3O_4。Zhu 等人[42]利用乙二胺制备了三维石墨烯，在 80℃条件下与 $KMnO_4$ 进行反应，实现了 MnO_2 与三维石墨烯的复合。



(a) 3DGN 的低倍扫描电镜图片



(b) 3DGN 的高倍扫描电镜图片



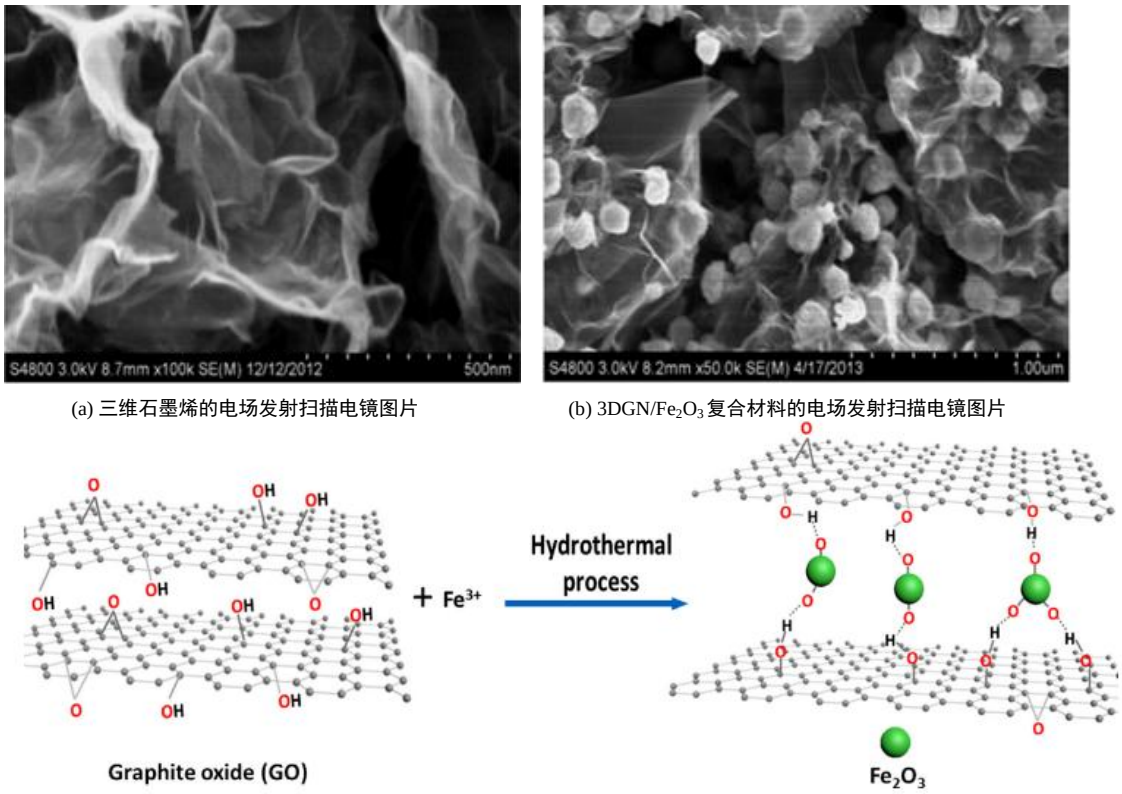
(c) 3DGN/MnO2 的高角度环形暗场扫描投射图片

图 6 3DGN 的扫描电镜图片以及 3DGN/MnO_2 的高角度环形暗场扫描投射图片[31]

2.2 GO 还原诱导自组装法

将二维石墨烯片层进行自组装可以制备三维石墨烯水凝胶，三维石墨烯水凝胶具有较高的机械强度，多维的空间结构能够减少电解质离子与电极材料之间的传输距离，加快充放电速度。单纯的石墨烯水凝胶倍率性能很好，使用寿命也很长，但是由于其仅仅依靠双电层电容进行电能的转换，这种材料的比电容不高(128~226F/g)。为了增强电极材料的能量密度，有人在制备石墨烯水凝胶的过程中加入金属盐，合成三维石墨烯与金属氢氧化物相复合的新型三维材料，经过冷冻干燥、高温煅烧等后续处理，最终合成三维石墨

烯/过渡金属氧化物复合材料。Wang 等人[43]利用水热法合成 3DGN/Fe_2O_3 水凝胶。他们将氧化石墨烯溶液与 $FeCl_3$ $6H_2O$ 进行混合，在 180℃的条件下进行水热反应后将得到的水凝胶进行冷冻干燥，再将干燥后的气凝胶在 60℃条件下进一步真空干燥。形成水凝胶的过程中 Fe_2O_3 能够生长在石墨烯片层之间。由于这种材料内部含有丰富的石墨烯网络结构，能够提供大量的电解质离子传输的通道，图 7 为 3DGN/Fe_2O_3 的形成过程以及复合前后的电场发射扫描图片。在 2A/g 的电流密度下，其比电容能够达到 908F/g，将电流密度增加到 50 A/g，其比电容仍然能够保持在 622F/g 左右，进行 200 次循环后，比电容能够保持原先的 75%，这个寿命要远远高于单纯的 Fe_2O_3。Luan 等人[44]以氧化石墨烯和 $Ni(CH_3COO)_2$ $4H_2O$ 为原料，利用一步水热法直接合成复合水凝胶，将其进行冷冻干燥之后在 300℃条件下保温 4 小时，获得了 3DrGO/NiO 泡沫，这种材料的比电容最高可以达到 323F/g。Xu 等人[45]将 $Ni(NO_3)_2$、氨水、水合肼以及氧化石墨烯的混合溶液进行水热反应，得到了 3DGN/$Ni(OH)_2$ 水凝胶，其比电容能够达到 1247F/g。进行 2000 次循环测试之后，其性能保持率为 95%。Liu 等人[46]将 $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ 与 GO 进行混合，真空抽滤成膜，干燥后在在 Ar 保护下 550℃高温处理，获得了三维 GS/Fe_3O_4 复合薄膜，这种材料的比电容能够达到 368F/g。



(a) 三维石墨烯的电场发射扫描电镜图片　(b) 3DGN/Fe_2O_3 复合材料的电场发射扫描电镜图片

(c) 3DGN/Fe_2O_3 的形成过程

图 7 三维石墨烯、3DGN/Fe_2O_3 复合材料的电场发射扫描电镜图片及 3DGN/Fe_2O_3 的形成过程示意图[43]

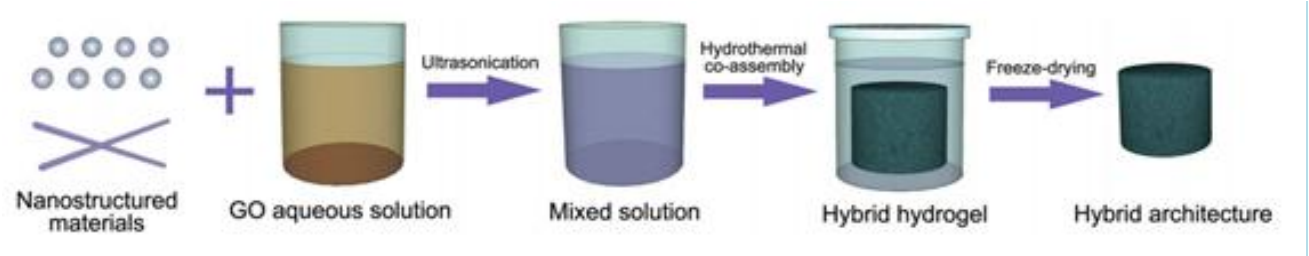


图 8 一步复合诱导自组装操作流程[47]

除了过渡金属盐，在 GO 的水热还原过程中也可以加入过渡金属氧化物，该法不需进行后续的高温处理，能够实现一步复合。Niu 等人[47]将 MnO2 等不同的赝电容活性材料与 GO 混合，在水热条件下进行复合，

获得了三维多孔结构石墨烯复合材料，并对一步诱导自组装进行了综合探究，图 8 为一步复合诱导自组装的操作流程。Lee 等人[48]将 V_2O_5 直接加入到 GO 溶液中进行水热反应，合成了石墨烯修饰的 V_2O_5 纳米带，其比电容能够达到 129F/g。

2.3 电化学沉积法

电化学沉积法是将三维石墨烯浸入到过渡金属盐溶液中，将三维石墨烯和另一种稳定的导电材料作为两极，向溶液施加适当的电压将金属盐离子与三维石墨烯复合在一起，然后在惰性气氛保护下进行高温处理。这种方法制备的复合材料继承了三维石墨烯优良的导电特性，在电流的作用下，三维石墨烯的电位会发生改变，电化学活性增强，促进金属离子在三维石墨烯骨架表面的复合。经过电化学沉积，过渡金属氧化物能够均匀地生长在三维石墨烯复合界面上，为赝电容反应提供了大量的活性位点。且两者能够牢固地结合在一起，接触电阻较小。He 等人[49]以 CH_4 为碳源，在 Ar 气的保护下，将温度升高到 1000℃，在经过预先压片厚度为 0.2mm 的泡沫镍上催化合成了石墨烯，然后将 PMMA 滴涂到生长了石墨烯的泡沫镍上，接着利用盐酸将泡沫镍刻蚀干净，最后使用 40℃的酒精将 PMMA 溶解除去，最终获得一种新型三维石墨烯材料。在此基础上，他们利用电化学沉积法，在 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Na(NO_3)_2$ 的混合电解质溶液中对三维石墨烯进行复合，利用去离子水清洗掉电解质之后，再将复合材料在 Ar 的保护下加热到 300℃，获得了含有 MnO_2 晶体的三维石墨烯柔性复合材料。这种电极材料具有非常好的机械强度和韧性，能够满足柔性超级电容器的使用要求。经过电化学沉积复合之后，大量的 MnO_2 能够均匀的复合在三维石墨烯骨架上，这种二元电极活性材料的比电容高，能够表现出良好的倍率性能和循环性能。

对不同的三维石墨烯/过渡金属氧化物制备方法进行分析、评价，可以根据不同的需要获得超级电容器多孔电极材料。目前，模板辅助法比较常见，这种方法在进行复合之前就已经获得能够独立支撑的三维石墨烯骨架，将构筑石墨烯的三维骨架与过渡金属氧化物的复合过程分离开，避免上述两个过程相互干扰。与模板辅助法相比，GO 还原诱导自组装法的工艺流程更短，由于没有化学气相沉积过程的参与，其成本更低，有大规模生产的应用潜力。但是利用该法在合成复合材料的过程中，需要同时进行石墨烯三维骨架组装和过渡金属氧化物的复合，过渡金属盐溶液浓度过低会减少过渡金属氧化物的负载率，进而影响其比电容，而浓度过高则阻碍氧化石墨烯的自组装，甚至导致三维石墨烯的破碎，难以发挥其三维多孔结构的优点。电化学沉积法制备三维石墨烯复合材料对温度的要求比较低，反应速度快，同时能够实现过渡金属氧化物与三维石墨烯的界面紧密结合，增强材料的稳定性，但是这种方法需要外电源的参与，无法实现大规模生产。

3 结语

本文介绍了近年来三维石墨烯/过渡金属氧化物的研究进展，这类材料非常适合作为超级电容器的电极材料使用。与其它超级电容器复合材料相比，三维石墨烯与过渡金属氧化物复合具有许多独特的优势。首先，过渡金属氧化物具有很高的赝电容，能够明显地提高复合材料的比电容。此外，三维石墨烯能够有效的抑制石墨烯分子片层的堆叠，连续生长的石墨烯骨架有助于电子的快速传输，丰富的孔洞以及广阔的比表面积能够为电解质离子的扩散创造良好的动力学条件。更为重要的是，三维石墨烯/过渡金属氧化物复合材料中三维石墨烯可以作为过渡金属氧化物的生长骨架，其独特的三维空间结构诱导氧化物晶粒连续均匀地沿着石墨烯片层表面生长，抑制了晶体颗粒的团聚，保证了过渡金属氧化物的性能得到更好的发挥，其连续的导电通路能够帮助过渡金属氧化物降低电阻。

虽然关于三维石墨烯/过渡金属氧化物的研究已经取得一定进展，但是依然有问题需要解决。首先，石墨烯片层在形成三维结构的过程中依然会存在一定程度的堆叠、团聚，与赝电容材料之间的协同效应并未完全发挥出来[50]。其次，大多数三维石墨烯的微孔是通过二维石墨烯片层在组装过程中随机产生，孔径分布较宽，范围低至几十纳米，高至几微米[51]，目前还不能实现孔径的精确控制，这样就增加了与过渡金属

氧化物进行复合的难度。再次，三维石墨烯孔洞的尺寸和数量对复合材料电化学性能(例如接受电解质进行传输的能力，电子的传导效率等)的影响还需进行量化研究[52]。最后，三维石墨烯材料的结构疏松，降低了材料本身的机械性能，与过渡金属氧化物复合后不能保证其强度，增加了可穿戴设备超级电容器的开发难度。

近年来，随着超级电容器研究的发展，其性能已经获得巨大的提高。目前，超级电容器已经满足大功率辅助电源的要求，甚至能够替代电池进行独立供能。超级电容器的核心为电极活性材料，这一领域的研究趋势是将石墨烯与赝电容材料进行复合，制备出单层或少层分子形貌的电极材料 [53]。而最新出现的三维石墨烯具有其他材料无法比拟的单层薄壁结构，与赝电容材料进行复合能够发挥出优异的性能。过渡金属氧化物的价格低廉、绿色环保，是一类比电容很高的赝电容材料，非常适合用于超级电容器中，将这类材料与三维石墨烯复合已经成为了超级电容器材料的研究热点。近几年出现了大量关于三维石墨烯/过渡金属氧化物电极材料的报道，随着超级电容器材料理论研究的进一步发展，关于三维石墨烯/过渡金属氧化物的开发也会逐步成熟，实现超级电容器性能的进一步优化。

REFERENCES

[1] Lee Jeong-woo, Hall Anthony S. Hall, Kim Jong-duk, et al. A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability[J]. Chemistry of Materials, 2012, 43(24): 1158-1164.

[2] Yu Gui-hua, Hu Lang-bing, Liu Nian, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping[J]. Nano Letters, 2011, 11(10): 4438-4442.

[3] Yang Lei, Cheng Suang, Ding Yomg, et al. Hierarchical network architectures of carbon fiber paper supported cobalt oxide nanonet for high-capacity pseudocapacitors[J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 321-325.

[4] Yuan Chang-zhou, Yang Long, Hou Lin-rui. Growth of ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7883-7887.

[5] Huang Liang, Chen Dong-chang , DingYong , et al. Nickel-cobalt hydroxide nanosheets coated on $NiCo_2O_4$ nanowires grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors[J]. Nano Letters, 2013, 13(7): 3135-3139.

[6] Hu Chi-Chang, Chang Kuo-Hsin, Lin Ming-champ, et al. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors[J]. Nano Letters, 2006, 6(12): 2690-2695.

[7] Martti Kaempgen, Chandace K. Chan, J. Ma, et al. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2009, 9(5):1872-1876.

[8] Xiao Wei, Xia Hui, Jerry Y. H. Fuh, et al. Growth of single-crystal α-MnO2 nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties[J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2): 935-938.

[9] Lu Xi-hong, Zheng De-Zhu, Zhai-Teng, et al. Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(8): 2915-2921.

[10] Zhang G Q. Single-crystalline $NiCo_2O_4$ nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(11): 9453-9456.

[11] Zhang Gen-qiang, Lou Xiong-wen. General solution growth of mesoporous NiCo2O4 nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2013, 25(7): 976-979.

[12] Zhao Xin, Tian Hui, Zhu Ming-yao, et al. Carbon nanosheets as the electrode material in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(2): 1208-1212.

[13] Fan Zhuang-jun, Yan Jun, Zhi Lin-jie, et al. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2010, 22(33): 3723-3728.

[14] Wu Zhong-Shuai, Wang Da-Wei, Ren Wen-cai, et al. Anchoring hydrous RuO_2 on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(20): 3595-3602.

[15] Zhang Wen-hui, Sun Youyi, Liu Tantan, et al. Preparation of graphene foam with high performance by modified self-assembly

method[J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 1-9.

[16] Wang Huan-wen, Yi Huan, Chen xiao. One-step strategy to three-dimensional graphene/VO_2 nanobelt composite hydrogels for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 2:1165-1173.

[17] Wu Zhong-shuai, Andreas Winter, Chen Long, et al. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2012, 24(37): 5130-5135.

[18] Xu Yuxi , Sheng Kaixuan , Li Chun, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. Acs Nano, 2010, 4(7): 4324-4330.

[19] M. J. Fernández-merino, L. Guardia, J. I. Paredes, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(14): 6426-6432.

[20] Chen Ping, Yang Jing-jing, Li Shuang-shuang, et al. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 249-256.

[21] Zhao Jin-ping, Ren Wen-cai, Cheng Hui-ming. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(38): 20197-20202.

[22] Chen Zong-ping , Ren Wen-cai, Gao Li-bo, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424-428.

[23] Michael Thompson Pettes, Ji Heng-xiong, Rodney S. Ruoff, et al. Thermal transport in three-dimensional foam architectures of few-layer graphene and ultrathin graphite[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 2959-2964.

[24] Cao Xie-hong, Shi Yu-meng, Shi Wen-hui, et al. Preparation of novel 3D graphene networks for supercapacitor applications[J]. Small, 2011, 7(22): 3163-3168.

[25] Zhou Mi, Lin Tian-quan, Huang Fu-qiang, et al. Highly conductive porous graphene/ceramic composites for heat transfer and thermal energy storage[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(18): 2263–2269.

[26] Ning Guo-qing, Fan Zhuang-jun, Wang Gang, et al. Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes[J]. Chemical Communications, 2011, 47(21): 5976-5978.

[27] Matthias Mecklenburg, Arnim Schuchardt, Yogendra KumarMishra, et al. Aerographite: ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance[J]. Advanced Materials, 2012, 24(26): 3486-3490.

[28] Lee Jung-soo, Ahn Hvo-jin, Yoon Jong-chul. Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(22): 7938-7943.

[29] Li Wei-wei, Gao Song, Wu Li-qiong, et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions[J]. Scientific Reports, 2013, 3(7): 120-120.

[30] Chen Ceng-meng, Zhang Qiang, Huang Chun-Hsien, et al. Macroporous 'bubble' graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors[J]. Chemical Communications, 2012, 48(57):7149-51.

[31] Choi Bong-gill, Yang Minho, Hong Won-hi, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. Acs Nano, 2012, 6(5): 4020-4028.

[32] Huang Xiao-dan, Qian Kun, Yang Jie, et al. Functional nanoporous graphene foams with controlled pore sizes[J]. Advanced Materials, 2012, 24(32): 4419-4423.

[33] Luis Estevez, Antonios Kelarakis, Qian-ming Gong, et al. Multifunctional graphene/platinum/nafion hybrids via ice templating[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (16): 6122-6125.

[34] Yu Gui-hua, Hu Liang-bing, Michael Vosgueritchian, et al. Solution-processed graphene/MnO_2 nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2905-2911.

[35] Dong Xiao-chen, Xu Hang, Wang Xue-wan W, et al. 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. Acs Nano, 2012, 6(4): 3206-3213.

[36] Yu Xin-zhi, Lu Bing-an, XuZhi. Super long-life supercapacitors based on the construction of nanohoneycomb-like strongly coupled $CoMoO_4$-3D graphene hybrid electrodes[J]. Advanced Materials, 2014, 26(7): 1044-1051.

[37] Umakant Patil, Lee Su-chan, J. S. Sohn , et al. Enhanced symmetric supercapacitive performance of $Co(OH)_2$ nanorods decorated conducting porous graphene foam electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 129(16): 334-342.

[38] Jun Seong-chan, Umakant Patil, Sohn Ji-soo, et al. Enhanced supercapacitive performance of chemically grown cobalt-nickel hydroxides on three-dimensional graphene foam electrodes[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2450-2458.

[39] Chen Sheng, Zhun Jun-wu, Qiu Ling, et al. Facile fabrication of nanoparticles confined in graphene films and their electrochemical properties[J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2013, 19(23): 7631–7636.

[40] Yan Lin, Li Rui-yi, Li Zai-jun, et al. Three-dimensional activated reduced graphene oxide nanocup/nickel aluminum layered double hydroxides composite with super high electrochemical and capacitance performances[J]. Electrochimica Acta, 2013, 95(11): 146–154.

[41] Wu Zhong-Shuai, Sun Yi, Yan Zhi-yuan, et al. Three-dimensional graphene-based macro- and mesoporous frameworks for high-performance electrochemical capacitive energy storage [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(48): 19532-19535.

[42] Zhu Xiao-li, Zhang Peng, Xu Shuan, et al. Free-standing three-dimensional graphene/manganese oxide hybrids as binder-free electrode materials for energy storage applications[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(14): 11665-11674.

[43] Wang Huan-wen, Xu Zi-jie, Yi Huan, et al. One-step preparation of single-crystalline Fe_2O_3 particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors[J]. Nano Energy, 2014, 7(7): 86-96.

[44] Luan Van-Hoang, Chung Jin-suk, Hur Seung-hyun. Preparation of a reduced graphene oxide hydrogel by Ni ions and its use in a supercapacitor electrode[J]. Rsc Advances, 2015, 5: 22753-22758.

[45] Xu Yu-xi, Huang Xiao-qing, Lin Zhao-yang , et al. One-step strategy to graphene/$Ni(OH)_2$ composite hy-drogels as advanced three-dimensional supercapacitor electrode materials[J]. Nano Research, 2012, 6(1): 65-76.

[46] Liu Miao-miao, Sun Jing. In situ growth of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles on graphene as flexible paper for supercapacitor[J]. J.mater.chem.a, 2014, 2(30): 12068-12074.

[47] Niu Zhi-qiang, Liu Li-li, Zhang Li, et al. A universal strategy to prepare functional porous graphene hybrid architectures[J]. Advanced Materials, 2014, 26(22): 3681-3687.

[48] Lee Minoh, Suresh Kannan Balasingam, Jeong Hu-yong, et al. One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V_2O_5 nanobelts for enhanced electrochemical energy storage[J]. Scientific Reports, 2015, 5.

[49] He Yong-min, Chen Wan-jun, Li Xiao-dong, et al. Freestanding three-dimensional graphene/MnO_2 composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J]. Acs Nano, 2012, 7(1):174-182.

[50] Li Chen, Zhang Xiong, Wang Kai, et al. Three dimensional graphene networks for supercapacitor electrode materials[J]. Xinxing Tan Cailiao/new Carbon Materials, 2015, 93(3):193-206.

[51] 周国珺, 叶志凯, 石微微, 等. 三维(3D)石墨烯及其复合材料的应用[J]. 化学进展, 2014(6): 950-960.

[52] 张丽芳, 魏伟, 吕伟, 等. 石墨烯基宏观体:制备、性质及潜在应用[J]. 新型炭材料, 2013, 28(3):161-171.

[53] Jiang Hao, Lee Pooi See, Li Chun chun-zhong. 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 6(1): 41-53.

【作者简介】



1 吕鉴名（1990-），男，汉，硕士研究生，冶金工程，现就读于内蒙古科技大学材料与冶金学院。Email：JanM_L@163.com

2 邢瑞光（1982-），男，汉，博士，内蒙古科技大学材料与冶金学院副教授，功能复合材料，毕业于兰州大学。Email：xingrg06@imust.cn

3 张邦文（1973-），男，汉，博士，内蒙古科技大学材料与冶金学院教授，功能复合材料，毕业于上海大学材料与冶金学院。Email：bangwenz@126.com