

# 石墨烯基超级电容器的发展现状与战略研究

陈静<sup>1,2</sup>, 郭红霞<sup>3</sup>, 毛卫国<sup>2</sup>, 刘剑洪<sup>4</sup>, 付永胜<sup>5</sup>, 欧阳晓平<sup>1,2</sup>

(1. 湖南大学工商管理学院, 长沙 410012; 2. 湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南湘潭 411105; 3. 西北核技术研究所, 西安 710024; 4. 深圳大学化学与环境工程学院, 广东深圳 518061; 5. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**摘要:** 超级电容器兼具普通电容器和化学电池的优点, 具有功率密度高、可快速充放电、循环寿命长等显著优势。电极材料是发展具有优异性能超级电容器的关键材料。石墨烯凭借其优异的力学、电学、热学等性能成为超级电容器理想的电极材料。本文首先基于对石墨烯基超级电容器相关学术论文、专利的统计分析, 讨论了石墨烯基超级电容器的发展现状与方向; 其次, 简要阐述了石墨烯基超级电容器在国内的产业发展现状, 讨论了石墨烯基超级电容器未来发展所面临的难点与挑战, 并在此基础上提出了未来发展的方向与建议。

**关键词:** 石墨烯; 超级电容器; 电极材料; 功率密度; 能量密度

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

## Development Status and Strategic Research of Graphene-Base Supercapacitors

Chen Jing<sup>1,2</sup>, Guo Hongxia<sup>3</sup>, Mao Weiguo<sup>2</sup>, Liu Jianhong<sup>4</sup>, Fu Yongsheng<sup>5</sup>, Ouyang Xiaoping<sup>1,2</sup>

(1. Business School of Hunan University, Changsha 410012, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China; 3. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China; 4. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518061, Guangdong, China; 5. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Supercapacitors integrate advantages of both common capacitors and chemical batteries, and have significant advantages such as high power density, fast charging & discharging speed, and long cycle life. The key to developing supercapacitors is electrode materials, among which the most ideal one is graphene due to its excellent properties in mechanical, electrical, thermal and other aspects. Based on statistical analysis of academic papers and patents related to graphene-based supercapacitors, this paper discusses the development status and direction of graphene-based supercapacitors and briefly describes its domestic industrial development. The difficulties and challenges faced by the future development of graphene-based supercapacitors are discussed and the future development direction and suggestions are proposed.

**Keywords:** graphene; supercapacitor; electrode material; power density; energy density

收稿日期: 2018-10-25; 修回日期: 2018-11-12

通讯作者: 欧阳晓平, 湘潭大学材料科学与工程学院, 教授, 中国工程院, 院士, 主要研究方向为核物理、材料、能源;

E-mail: oyxp2003@aliyun.com

资助项目: 中国工程院咨询项目“工程科技颠覆性技术战略研究”(2017-ZD-10)

本刊网址: www.enginsci.cn

## 一、前言

随着世界经济高速发展而伴生的传统能源枯竭、生态环境恶化已成为人类社会可持续发展所面临的共同难题。新能源产业的发展已成为解决能源危机，保护、治理环境的重要举措。开发高效的新型能源存储器件是发展新能源产业的关键环节之一，已成为当今社会亟待解决的重要任务。作为一种新型储能装置，超级电容器兼具了普通电容器和电化学电池的优点，在电动汽车、电网储能、移动通信、消费电子、医疗器械，以及国防、军事装备等领域具有广泛的应用。目前，超级电容器的研究重点是提高其能量密度和功率密度，发展具有高比表面积、电导率和结构稳定性的电极材料。

石墨烯得益于其独特的化学结构而拥有大的比表面积、优异的电子导电性和导热性、高的载流子迁移率和力学强度。石墨烯优异的综合性能使其被认为是发展高能量密度和高功率密度超级电容器的理想电极材料。石墨烯以其高比表面积、晶体化结构和高电导率等独特的特点在提高超级电容器比能量、延长使用寿命和提高功率密度方面发挥不可替代的作用。石墨烯在超级电容器领域表现出色，能够有效解决超级电容器面临的难题。但是，石墨烯的理论容量较低，在电极制备的过程中易发生堆叠现象，导致材料比表面积和离子电导率下降。石墨烯堆叠、离子迁移电阻高、孔隙率低、有效比表面积小是发展石墨烯基超级电容器急需解决的技术难题。优化制备方法，对石墨烯进行修饰或与其他材料复合制备特定复合材料是发展超级电容器石墨烯基电极材料的有效途径。

实现高效制备比电容、功率性能高、循环稳定、长寿命的石墨烯基超级电容器是学术界和产业界广大工作者们亟需解决的关键问题，也是电容器领域未来发展的重点。本文以石墨烯在超级电容器中的应用为切入点，简要阐述了超级电容器产业发展面临的问题，石墨烯以其自身优异的材料属性在解决上述问题中所发挥的关键作用。扼要分析了石墨烯基超级电容器的发展方向与研究现状。讨论了石墨烯基超级电容器未来发展与应用的关键问题与挑战。

## 二、石墨烯基超级电容器的发展现状

### (一) 超级电容器

超级电容器，也被称为电化学电容器，是一种介于传统电容器与电池之间的新型储能装置。根据储能机理可将超级电容器分为化学双电层电容器和法拉第赝电容器。化学双电层电容器通过电极/电解液中离子吸附实现能量的存储；法拉第赝电容器除了通过离子吸附，还会通过电极/电解液中离子氧化还原反应存储能量 [1]。基于其储能原理，超级电容器具有优异的功率和循环性能，通常能在 100 C (C 代表充放电倍率) 以上的充放电电流密度下反复使用数十万次。此外，与传统电容器通过静电吸附电子储能不同，超级电容器的比容量远高于传统电容器。超级电容器和电池、传统电容器的电化学性能对比，如表 1 所示，作为一种新兴的储能器件，它在功率密度、倍率充放电、循环能力上比电池具有显著的优势，且在能量密度上也比电容器具有显著的优势。从小容量的特殊储能到大规模的电力储能，从单独储能到与蓄电池、锂电池或燃料电池组成的混合储能系统，超级电容器都展示出了独特的优越性。超级电容器的出现，填补了传统电容器和电池间的空白，随着技术的不断成熟，超级电容器在工业（新能源发电系统、分布式电网系统、节能建筑、工业节能减排、智能仪表、电动工具）、消费电子（运动控制领域、玩具）、通信（数码产品）、医疗器械、国防军事装备（高功率武器）、交通（电动汽车、混合动力汽车）等领域呈现越来越广泛的应用前景。但是，超级电容器在电能存储方面与电池相比还有一定的差距。因此，提高单位体积内的能量（能量密度）是目前超级电容器领域的研究重点与难点。其中，发展具有高比表面积、

表 1 三种能量存储器件电化学性能对比 [1, 2]

性能指标	超级电容器	电容器	电池
比能量 / (Wh·kg <sup>-1</sup> )	1~10	< 0.1	10~200
比功率 / (W·kg <sup>-1</sup> )	500~10 000	远大于 10 000	< 1 000
充电时间	s ~ min	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-3</sup> s	0.3~3 h
放电时间	s ~ min	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-3</sup> s	1~5 h
库伦效率 / %	85~98	~100	70~99
循环寿命 / 次	> 500 000	无限	~1 000

注：s ~ min 代表时间量级可以从秒到分钟。

高电导率和结构稳定性的电极材料是解决超级电容器能量密度低的关键 [3~5]。

## (二) 石墨烯基超级电容器

石墨烯具有优异的力学、热学、电学等性能,符合高能量密度和高功率密度超级电容器对电极材料的要求,在超级电容器领域具有巨大的应用潜力,被认为是理想的超级电容器电极材料 [6]。中国石墨烯产业技术创新战略联盟预测:到 2020 年,石墨烯基超级电容器的市场规模将达到近 6 亿元,占据超级电容器市场份额的 10%,如图 1 所示。

目前,石墨烯基超级电容器的研究方向主要是针对石墨烯微片本身进行化学改性来增大其比表面积,从而有利于电解液的进入,进一步提高超级电容器的电化学性能。根据 Elsevier 出版集团旗下学术论文检索系统 ScienceDirect 的检索结果显示,近十年来关于石墨烯基超级电容器的国际论文数量从 2009 年的 55 篇到 2017 年的 2 201 篇,呈现出爆发式的增长趋势,如图 2 所示。同时,在国际学术论文中基础研究论文数量的比例超过 80%,表明全球范围内对于石墨烯基超级电容器的研究仍处于基础阶段,仍偏重于探索对石墨烯电极材料的改性优化。

从中国知网获得的国内石墨烯基超级电容器论文发表数量上看,近几年石墨烯超级电容器论文数量与国际相关论文保持类似的增长趋势,如图 3 所示。自 2010 年英国的两位物理学家因对石墨烯研究的贡献而获诺贝尔物理学奖之后,石墨烯进入大

众视野,并凭借其优异的性能迅速成为科学研究界的宠儿。同时,石墨烯在超级电容器中的实际应用得到了高度关注和热烈追捧,中国学者紧跟研究潮流,大批研究人员投入到对石墨烯的实际应用研究中,促使相关研究论文数量快速增长。但是,论文产出机构主要来源于国内实力雄厚的高校及科研院所,如清华大学、中国科学院大学、天津大学等。这说明目前我国对石墨烯基超级电容器的研究主要以科研院校为主导。石墨烯基超级电容器研究主题主要分布在超级电容器、石墨烯、复合材料、比容量、电极材料、电化学性能等方面。这表明目前对石墨烯基超级电容器的研究热点主要集中在合理利用石墨烯的优异性能解决超级电容器的相关技术瓶

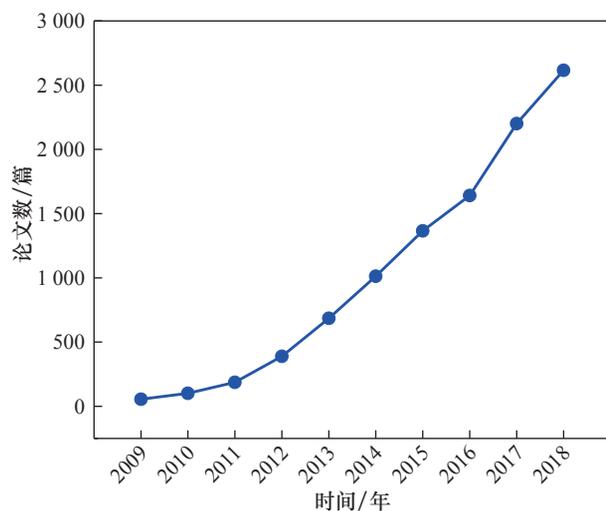


图 2 石墨烯基超级电容器相关国际论文发表数量年度分布

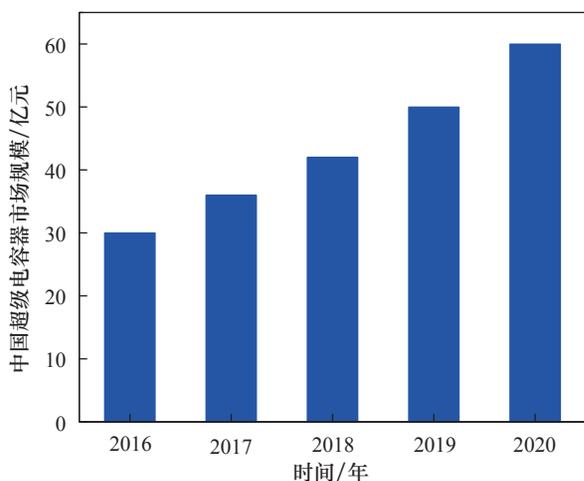


图 1 2016—2020 年我国超级电容器市场规模预测

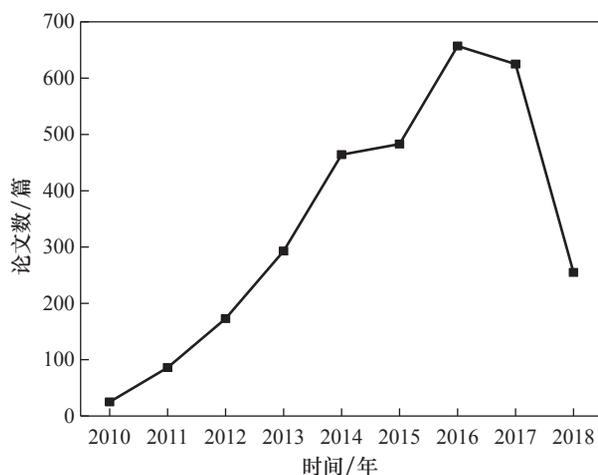


图 3 石墨烯基超级电容器相关国内论文发表数量年度分布

颈，发展、制备性能优异的超级电容器电极材料，提高超级电容器的综合电化学性能，促进其产业发展进程。通过对石墨烯超级电容器总体研究层次进行统计分析得出：我国对石墨烯超级电容器的研究主要集中在工程技术、基础与应用基础研究、行业技术指导、行业指导等方面（见图4）。这进一步说明当前我国在石墨烯基超级电容器方面的研究仍处于基础研究阶段。

随着石墨烯基超级电容器产业化的不断推进，国家针对该产业的政策不断深化，石墨烯进入了国家宏观战略布局，其在超级电容器领域内的实际应用也得到了大力的支持，国家自然科学基金委员会也启动了多项重大研究项目，以促进石墨烯的商业化应用进程和石墨烯基超级电容器的产业化步伐。国家自然科学基金共享服务网数据显示，目前已有338项与石墨烯超级电容器直接相关的国家级项目获得支持，该数量占据了石墨烯类相关国家级项目总量783项中的43.17%，这说明国家层面高度重视、支持石墨烯在超级电容器中应用的基础研究。

通过超凡网全球专利检索查询系统检索分析，基于石墨烯超级电容器的全球专利共有2200余件，相关专利起始于2009年，经过两年的发展后，全球专利申请量从2012年开始呈现爆发式的增长，到2016年达到峰值（472件）。虽然近两年全球专利申请量有一定的下滑，但仍保持在一个较高的数量，如图5所示。这表明从2009年石墨烯在超级

电容器中的应用开始得到广泛的关注，并在全球范围内得到快速发展，经过近十年的基础研究，石墨烯基超级电容器相关技术已发展相对成熟。分析石墨烯基超级电容器全球专利所属国家/地区可以发现（见图6），其中专利申请量排前三名的国家/地区为美国（875件，占比38.26%）、中国（518件，占比22.65%）和世界知识产权组织（491件，占比21.47%）。韩国（120件，占比5.25%）、欧洲专利局（104件，占比4.55%）紧随其后分列第四位和第五位（数据来源：超凡网世界专利数据库；检索日期2018年10月3日）。全球石墨烯超级电容器相关专利申请量的提升和这些国家/地区对石墨烯超级电容器的项目投入和战略部署息息相关，从侧面表明了当地政府对于石墨烯基超级电容器产业发展的信心。而从石墨烯基超级电容器全球专利申请人所在国家/地区分布来看，美国、中国、韩国名列前三。说明这些国家/地区对石墨烯超级

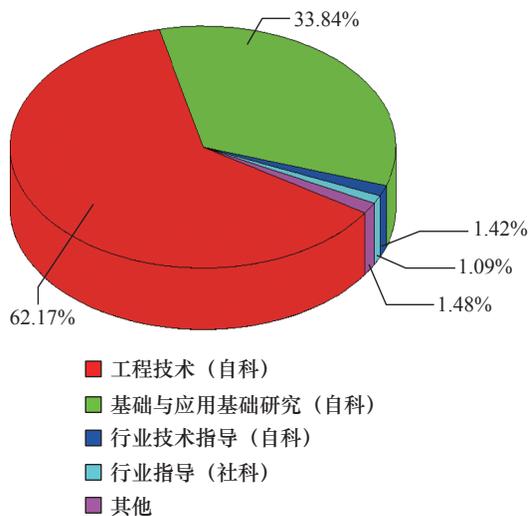


图4 石墨烯基超级电容器相关国内论文研究层次分布

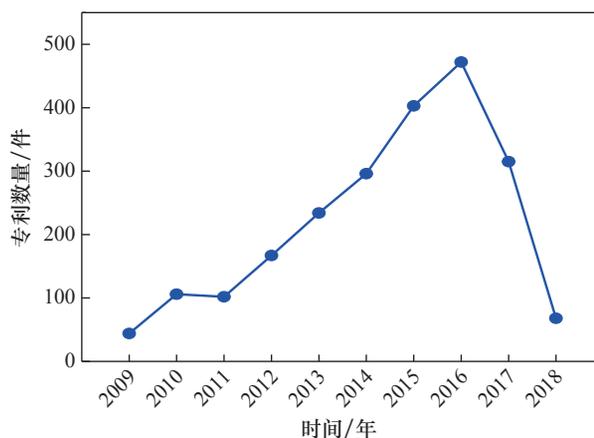


图5 全球石墨烯超级电容器专利量年度分布

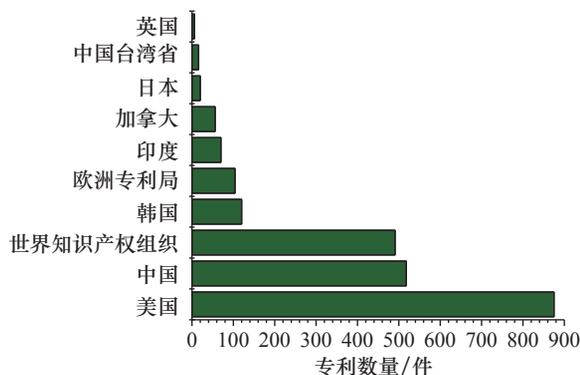


图6 全球石墨烯基超级电容器专利量 Top10 国家/地区

电容器进行过广泛的布局，加强了人力投入，相应的专利申请量也就占据了较大比例。石墨烯超级电容器的快速发展与政府的政策扶持和战略前瞻布局具有密切的关系。

通过佰腾科技有限公司的权威专利数据库 Pat-Explorer 进行检索分析，国内石墨烯基超级电容器相关专利的申请人研发团队规模排名前 4 位的是：深圳市海洋王照明技术有限公司（119 人），浙江大学（117 人），东华大学（84 人），哈尔滨工业大学（82 人）（数据来源：www.patexplorer.com；检索日期：2018 年 10 月 1 日）。海洋王照明技术有限公司从 2012 年开始在石墨烯制备、掺杂技术及在复合材料、超级电容器领域应用展开布局，目前已在石墨烯超级电容器专利方面占领高地 [7]。国内石墨烯超级电容器专利申请量前 8 名中有 5 名为高校和科研院所，说明中国大部分核心专利掌握在高校和科研院所。这也从侧面说明我国的石墨烯超级电容器研究还处于初始发展阶段，多来自于科研单位的基础研究，在商业化市场方面有待进一步发展。但是，从国内石墨烯基超级电容器相关专利申请量 TOP10 单位法律状态分析中可以发现，相较于其他成熟的行业而言，与石墨烯基超级电容器相关的无权专利占比较大，如图 7 所示。这表明我国虽然为专利申请量大国，但专利有效率并不高，重量轻质现象严重。此外，石墨烯基超级电容器相关专利失效率较高，主要是因为石墨烯超级电容器产业化过程中，

市场发展方向并不明确，随着新技术的产生和发展，导致某些专利缺乏市场价值，从而促使相关专利持有人选择撤回专利，不再缴纳专利费对专利进行保护。

随着国家政策及企业对石墨烯研发及应用的大力支持，石墨烯超级电容器的研发得到了突飞猛进的发展，逐步走向市场化。《2016—2017 中国石墨烯发展年度报告》指出，石墨烯在超级电容器方面的开发应用项目预计在 3~5 年内可实现商业化。2016 年 10 月，常州立方能源技术有限公司通过对涂布工艺的改良及涂布机的非标准件设计，解决了石墨烯浆料难涂布成型的问题，打破了整个产品量产的瓶颈。依靠该技术生产的石墨烯基超级电容器具备环保，百万次充放电和不燃、不爆、抗低温等功能。2017 年 7 月，英国 ZapGo 有限公司与株洲立方新能源科技有限责任公司合作开发“Carbon-Ion”石墨烯基超级电容器。相比普通电池需要几个小时的充电时间，“Carbon-Ion”超级电容器在 3~5 min 即可完成充电。2017 年 11 月，宁波中车新能源科技有限公司和中国科学院宁波材料技术与工程研究所联合研发力量，采用石墨烯改性正极复合材料和石墨烯改性复合导电剂，解决了锂离子电容器结构不稳定、电极密度低的关键技术难题，成功开发出高能量密度锂离子超级电容器，预示我国在锂离子石墨烯基超级电容器方面的技术水平已达到国际领先水平。2018 年 5 月，清华大学和江苏

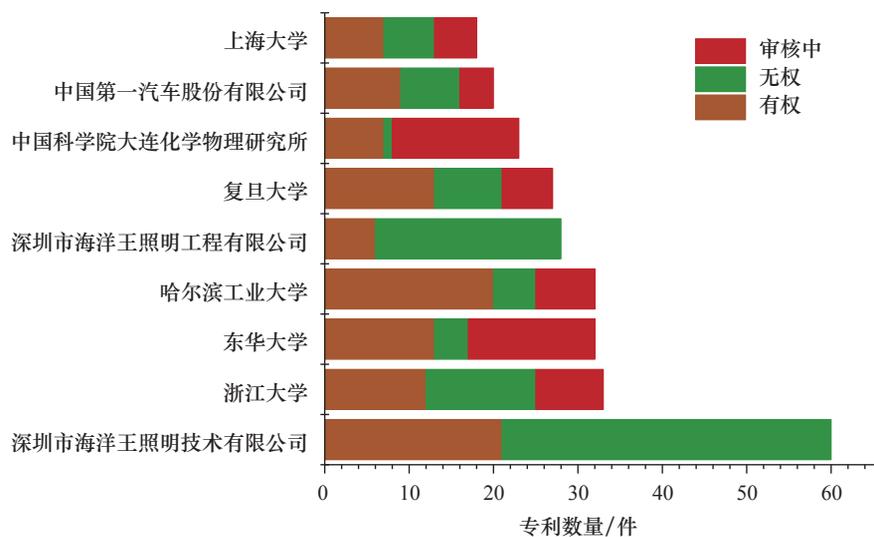


图 7 国内石墨烯超级电容器专利申请量 Top10 单位法律状态

中天科技股份有限公司等联合攻关“基于石墨烯-离子液体-铝基泡沫集流体的高电压超级电容技术”取得阶段性成果，在国内首次掌握了全铝泡沫集流体的制备技术，解决了石墨烯这一高性能纳米材料用于超级电容器的诸多加工难题。表明我国高电压超级电容技术同样达到世界领先水平。

### 三、石墨烯基超级电容器发展存在的挑战与发展建议

尽管目前国内整体发展态势不错，已取得了一系列突破性的进展，但石墨烯行业还存在一些亟待解决的问题制约着其实际推广应用。石墨烯基超级电容器的市场化过程依然面临种种困难与挑战，如何将科研人员丰硕的研究成果，有效转化为经济、性能稳定的产品是其市场化的主要瓶颈。石墨烯基超级电容器未来发展所面临的主要挑战可总结为：①在材料制备上，缺乏经济、可控的方法大批量制备质量、面积、层数可控的石墨烯材料；②在生产过程中，电极、电容器结构优化与控制以及后期的超级电容器实际安装过程中的安全性问题；③在实际服役过程中，石墨烯片层的团聚问题严重制约石墨烯基电极材料性能的发挥。

综合考虑石墨烯基超级电容器的发展现状、存在的关键问题以及市场发展的需求，笔者认为未来一段时期内石墨烯基超级电容器的发展将把以下几个方面作为主要的攻关方向。

(1) 鉴于不同结构的石墨烯基电极材料呈现出物理、力学和化学性能存在极大的差异，进而影响超级电容器的能量存储性能。通过研究石墨烯基电极材料结构与电化学性能之间的关系，发展制备结构稳定、电化学性能优异的电极结构的技术仍是优化石墨烯基超级电容器性能的主要方向。

(2) 对于法拉第赝电容超级电容器，石墨烯纳米复合电极在电化学过程中，材料结构和材料界面相互作用对法拉第过程具有重要的影响，澄清界面相互作用的反应机理对于加速优化石墨烯在法拉第赝电容器中的实际应用至关重要，是一项亟待解决的难题。

(3) 近年来，随着科技的进步，柔性电子器件得到快速发展，亟需可变形的柔性储能器件为其

提供动力支撑。得益于石墨烯优异的性能，石墨烯基超级电容器在柔性电子器件领域呈现出特有的优势。优化石墨烯基超级电容器及其电极结构是今后的重点发展方向。

此外，政府部门在串联科研院所、产业应用专家、企业与消费市场，加速石墨烯基超级电容器的市场化步伐的过程中应起到桥梁与纽带作用。同时，政府部门政策调控在规范石墨烯基超级电容器市场发展起着无可替代的作用，对于未来石墨烯基超级电容器技术的推进影响深远。政策调控与支持是促使石墨烯基超级电容器从实验室走向市场产品应用、实现量产的市场化过程的加速器。

### 四、结语

在全球能源危机、环境恶化不断加剧的背景下，新型能源存储器件的研究意义重大，研究石墨烯基超级电容器是实现高能量密度、高功率密度、长寿命超级电容器的主要方向之一，具有广阔的市场发展前景和远大的战略意义。目前，中国已成为石墨烯研究和应用开发最为活跃的国家之一。各级政府也对石墨烯表现出极大的兴趣，初步形成了政府、科研机构、研发和应用企业协同创新的“政产学研用”合作对接机制。但是，从产业化角度来看，目前石墨烯基超级电容器相关技术更多地集中在高校和科研院所，离产业化还有一段路要走，国家应推动高校和企业的衔接，大力推动石墨烯基超级电容器的产业化发展。

#### 参考文献

- [1] González A, Goikolea E, Barrena J A, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206.
- [2] Pandolfo A G, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 11-27.
- [3] Vangari M, Pryor T, Jiang L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods [J]. *Journal of Energy Engineering*, 2012, 139(2): 72-79.
- [4] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [5] Zhong C, Deng Y, Hu W, et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7484-7539.

- [6] El-Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors [J]. *Science*, 2012, 335(6074): 1326–1330.
- [7] 中国石墨烯产业技术创新战略联盟. 2017全球石墨烯产业研究

报告 [R]. 北京: 中国石墨烯产业技术创新战略联盟, 2018.

China Innovation Alliance of the Graphene Industry. The industry research report of global graphene (2017) [R]. Beijing: China Innovation Alliance of the Graphene Industry, 2018.