



# 石墨烯与多孔炭的批量制备与超级电容应用

陈成猛

中国科学院山西煤炭化学研究所  
中国科学院炭材料重点实验室  
山西省石墨烯技术工程研究中心



# 汇报提纲

1

石墨烯表面化学与宏观组装

2

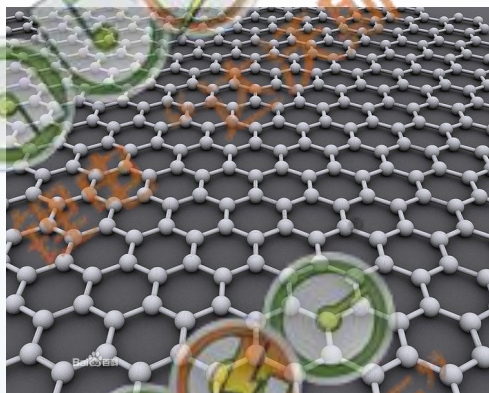
石墨烯在超级电容中的应用

3

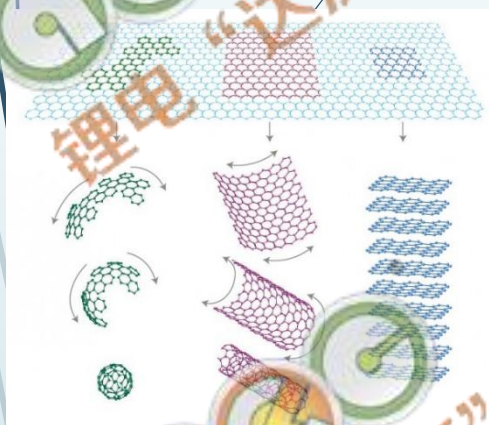
超级电容多孔炭材料的研究



# 石墨烯简介



二维结构纳米炭材料



炭材料的基本结构单元

(a) “最强性能”有许多

最薄最轻

厚0.34 nm, 比表面积为2630m<sup>2</sup>/g

载流子迁移率最高

室温下为20万cm<sup>2</sup>/Vs(硅的100倍), 理论值为100万cm<sup>2</sup>/Vs以上

电流密度耐性最大

有望达到2亿A/cm<sup>2</sup>(Cu的100倍)

强度最大最坚硬

破坏强度: 42N/m, 杨氏模量与金刚石相当

导热率最高

3000~5000W/mK(与CNT相当)

(b) 众多的“独特性质”

高性能传感器功能

可检测出单个有机分子

类似“催化剂”的功能

添加少量至树脂材料等, 可强化电子输送功能

吸氢功能

已在低温下确认具有一定效果

双极半导体

无需添加剂即可实现CMOS构造的半导体元件

常温下可实现无散射传输

英特尔等公司正在积极研究

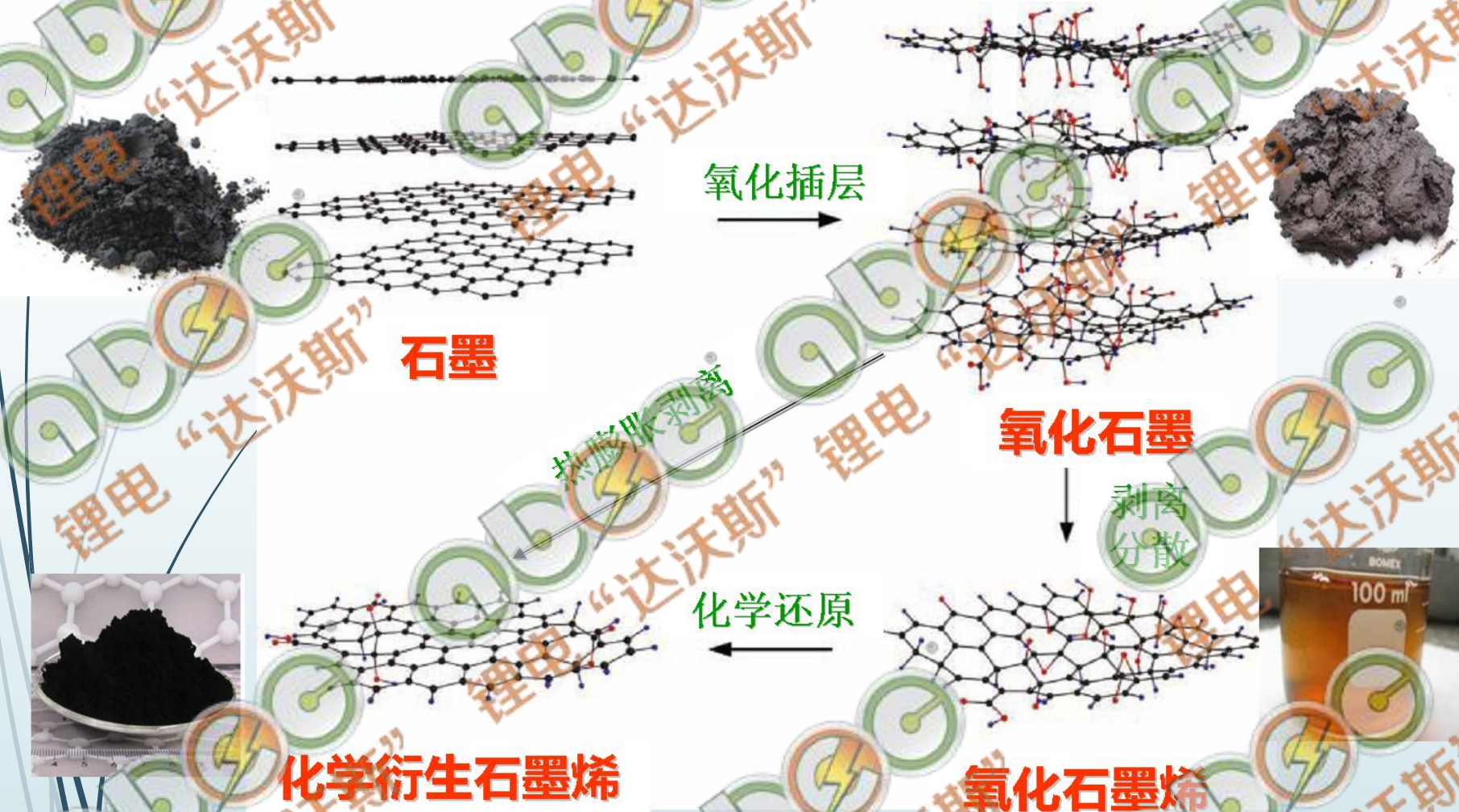
只需变形即可获得施加强磁场的电子能量效果

能否应用于应变传感器

石墨烯翻开了二维材料的新篇章, 有望带来能源存储与转化、电子、航空航天等领域的技术革命。



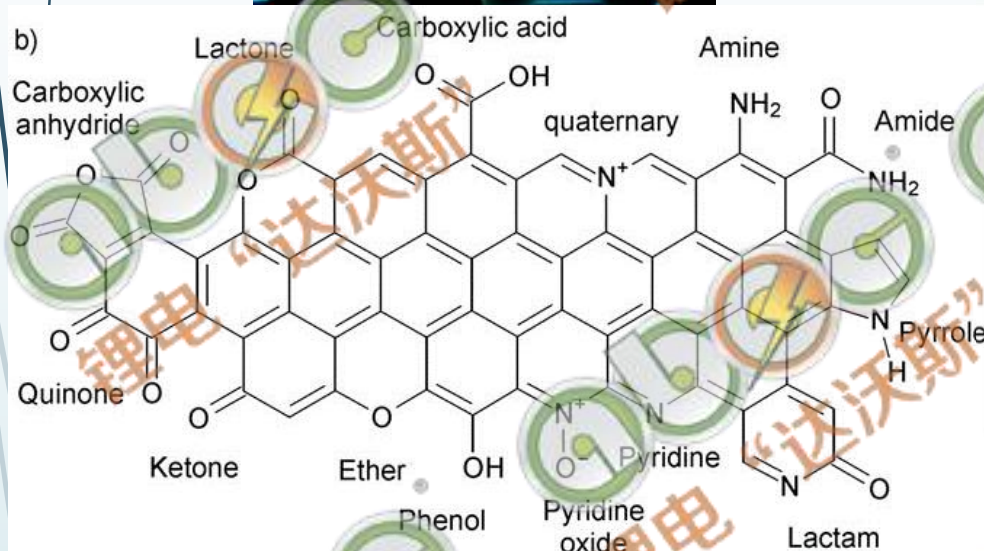
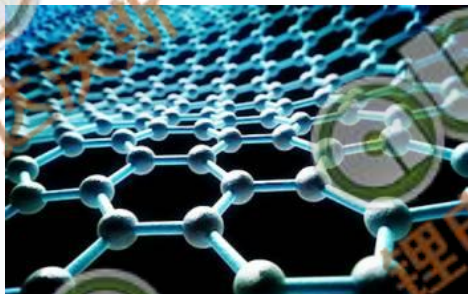
# 从石墨原料到石墨烯材料



氧化还原法是规模化制备石墨烯粉体的经典路线。  
剥离效率高、易放大；引入含氧官能团和晶格空位。



# 创新工作1：石墨烯表面化学调控



先进能源存储与  
转化、高效催化、  
力学增强增韧、  
导电导热填料等

石墨烯的片径、层数、官能团、缺陷和杂质等直接影响其电子结构、导电、导热、润湿性和酸碱性等性能。



汽车



高铁



飞机



光伏



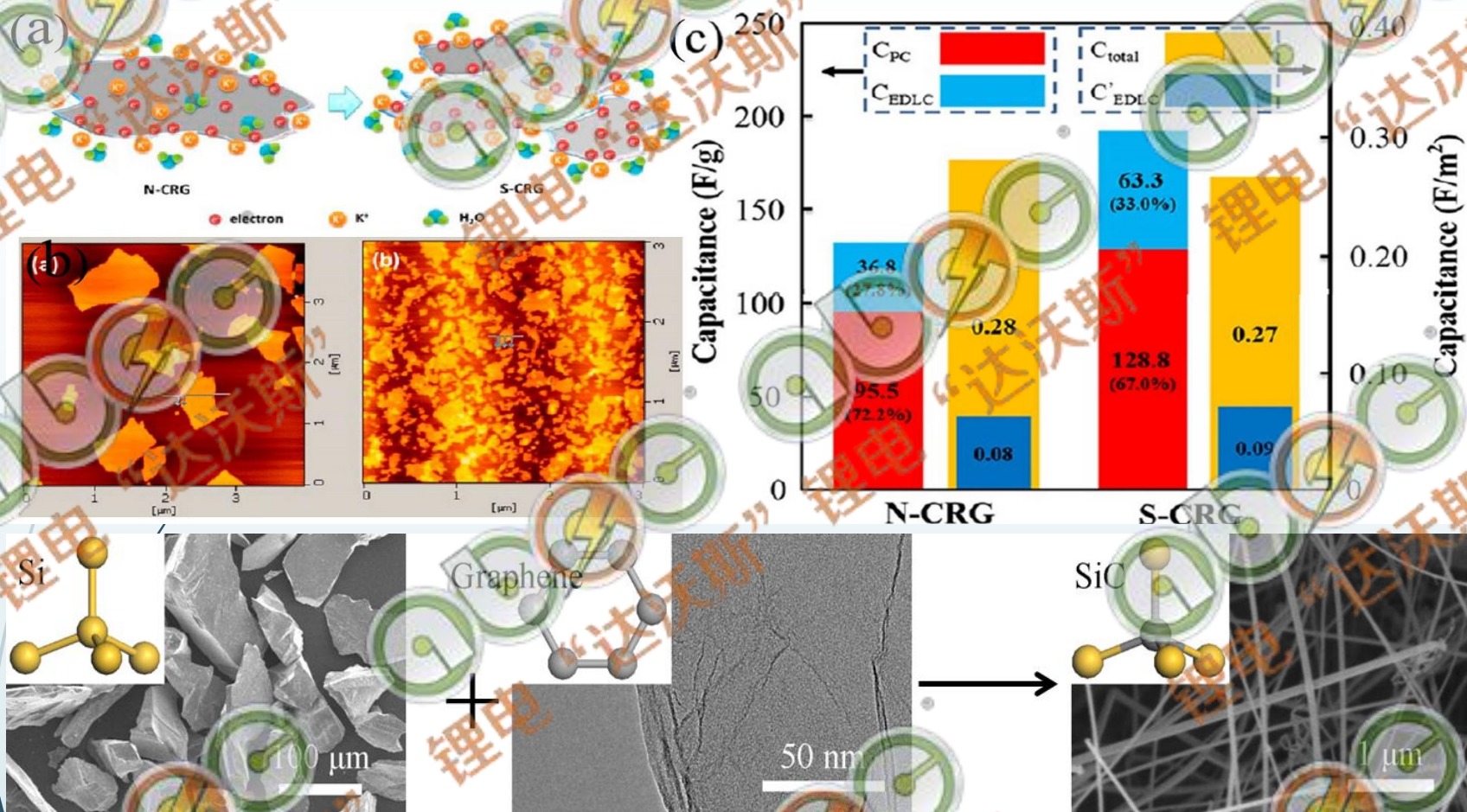
风电



电子



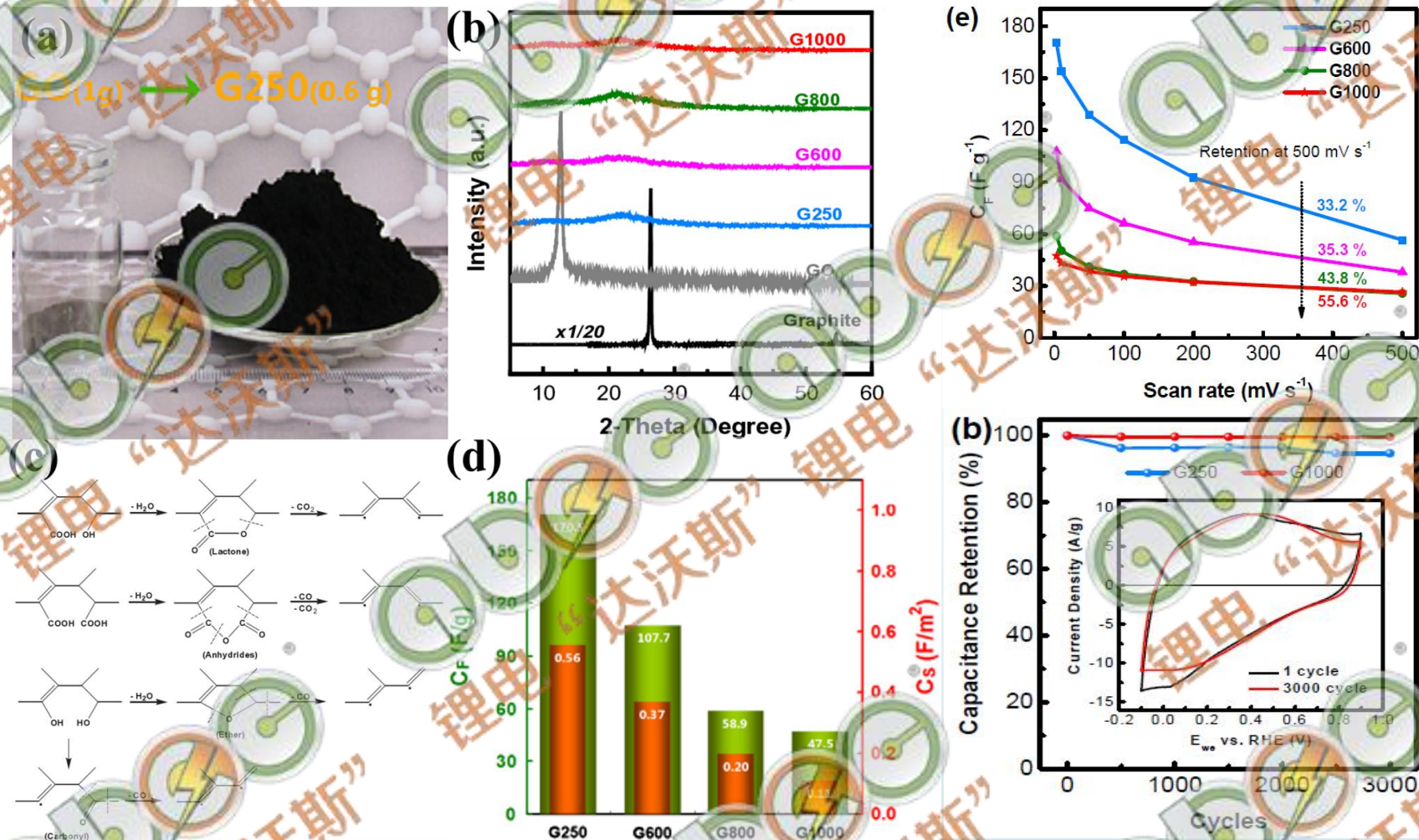
# 表面化学：片径调控与边缘效应



通过大、小片径石墨烯对比，发现了石墨烯的边缘效应，并进一步利用该效应，首次合成高品质SiC晶须。



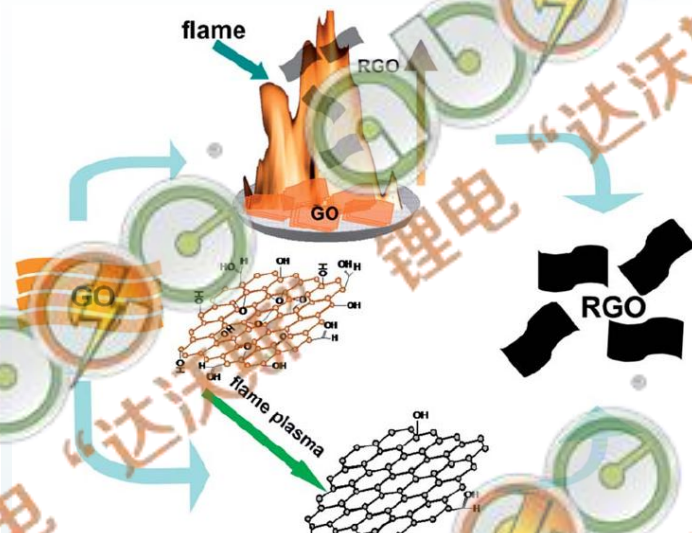
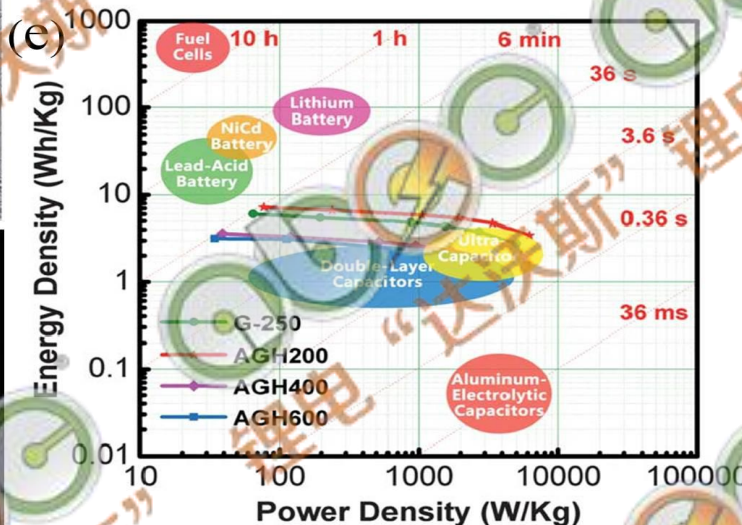
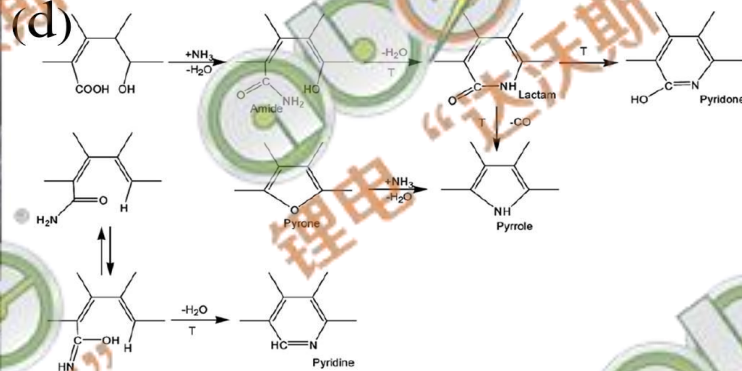
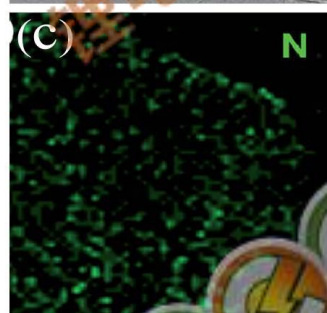
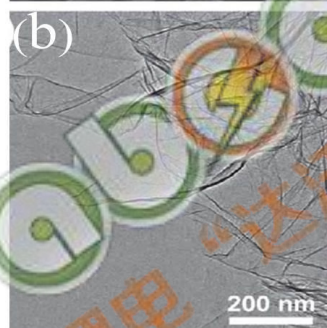
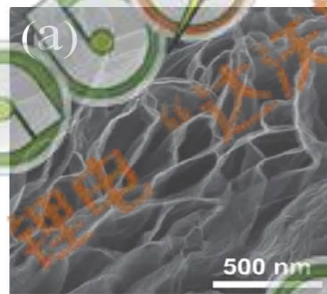
# 表面化学：含氧官能团热化学结构演变



通过对氧化石墨烯梯度热还原，研究了含氧官能团的化学演变机制，建立了其与电化学性能的构效关系。



# 表面化学：氮掺杂石墨烯的构效关系



火焰等离子体同步实现热剥离、还原和氮掺杂

- 增加载流子数量；
- 提高电子态密度；
- 贡献更多赝电容；
- 改善电极材料润湿性。

氨气热处理获氮杂石墨烯，研究氮原子嵌入机制。开发火焰等离子体掺氮新方法。分析了氮原子对电化学性能的影响机制。



# 创新工作2：石墨烯纳米复合与宏观组装



颗粒 → 粉体

功能填料



液相



固相

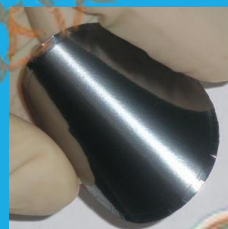


高分子

- 分散
- 界面
- 成型
- 结构
- 功能



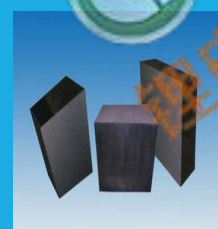
组装单元



薄膜



泡沫



块体



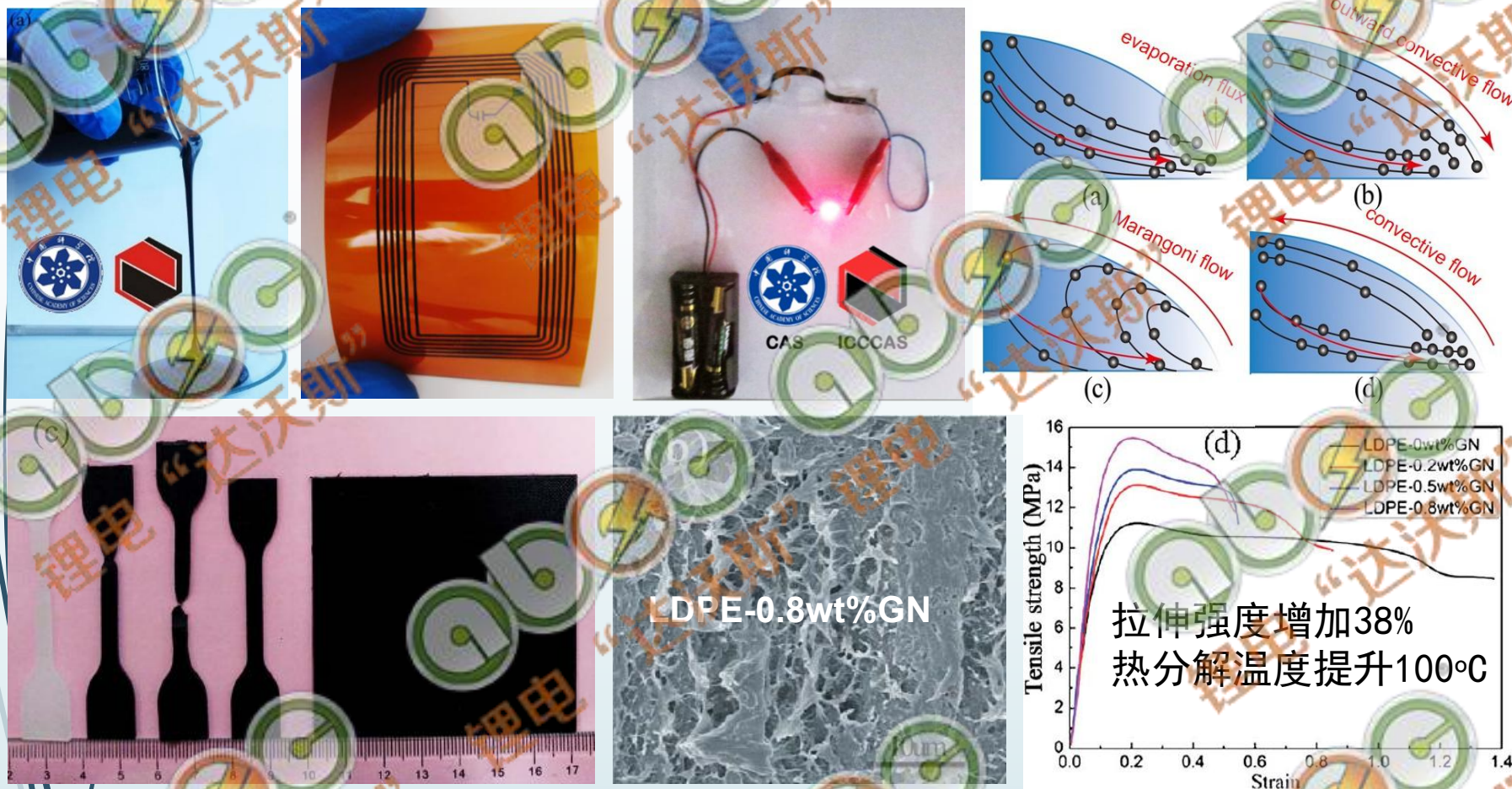
纤维

纳米粉体：低密度、易团聚、难利用

组装宏观体：结构/功能一体化、更易用、接地气



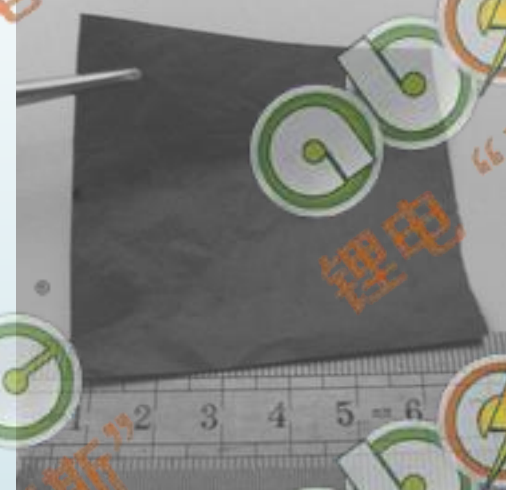
# 纳米复合：石墨烯改性油墨与高分子



突破石墨烯纳米分散技术，制成石墨烯基导电油墨与高分子材料，力学、导电和导热等性能显著提升，形成器件应用示范，成为石墨烯复合应用的典型案例。



# 宏观组装：氧化石墨烯气液界面自组装成膜



国际上首创气液界面方法，实现氧化石墨烯的层层有序组装，获得大面积无支撑薄膜材料，展现出高效率和高性能。



# 宏观组装：薄膜热还原过程结构演变

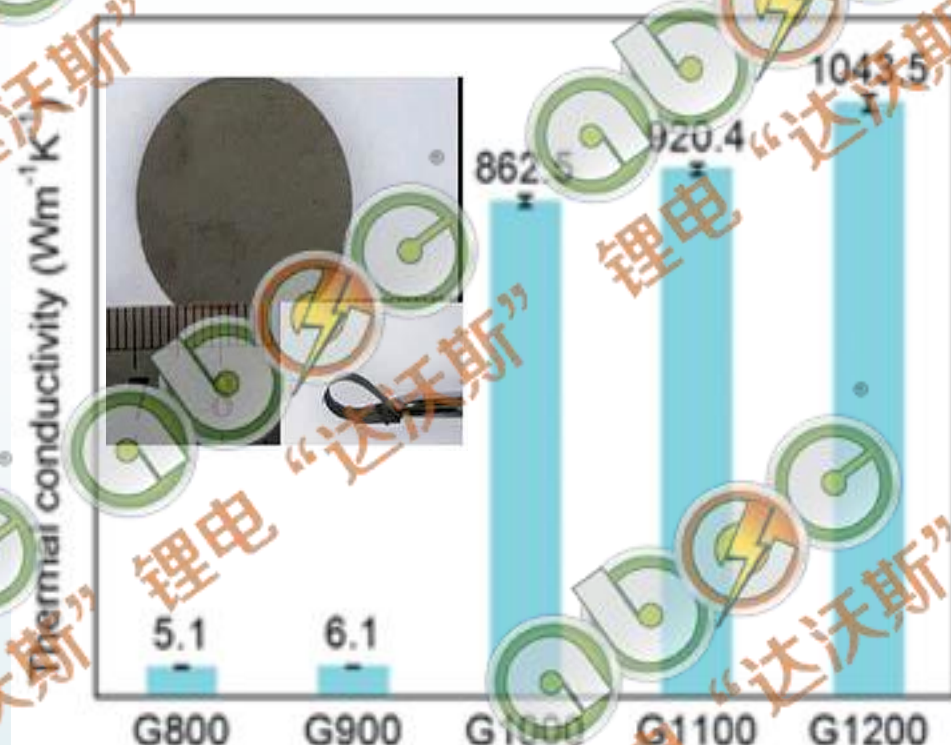
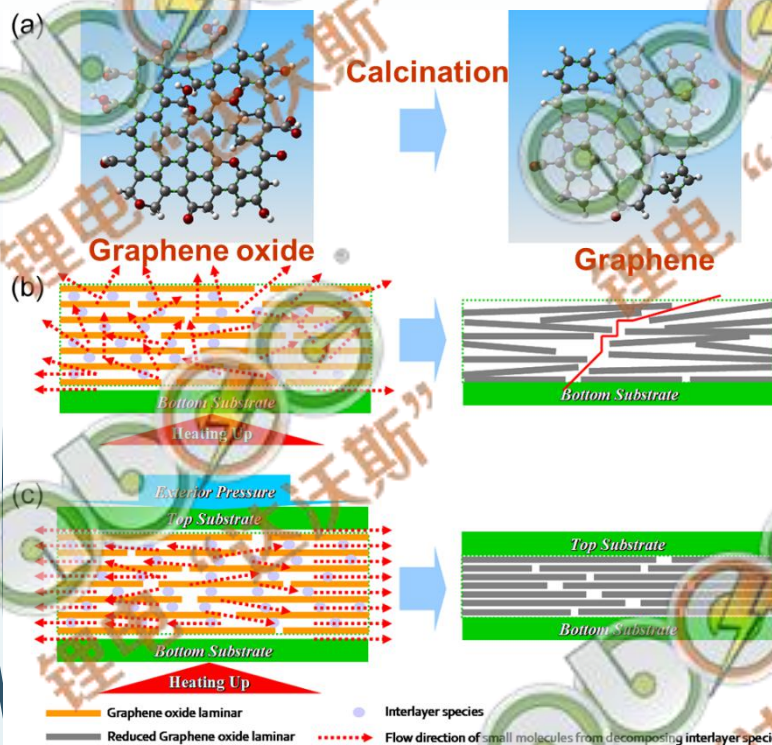


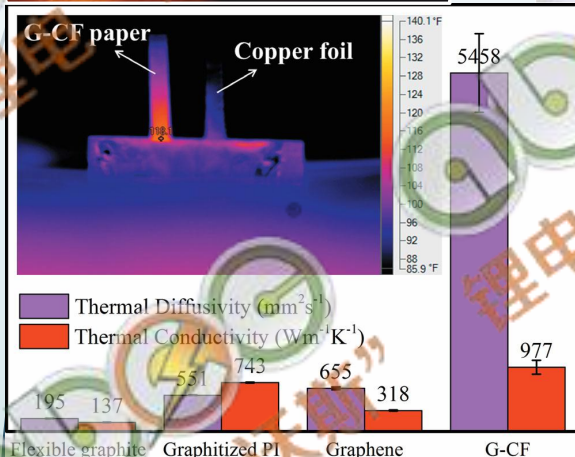
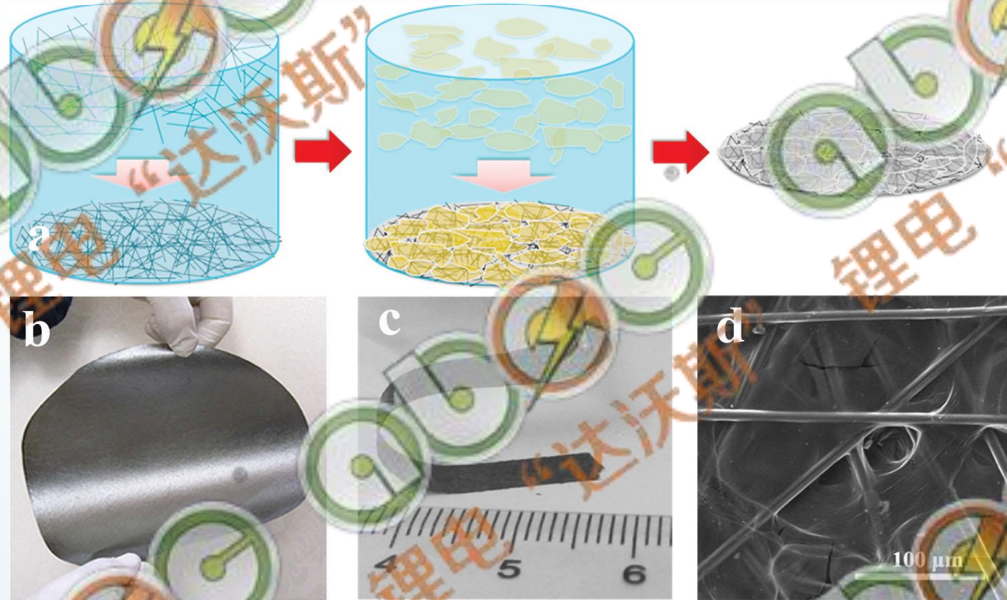
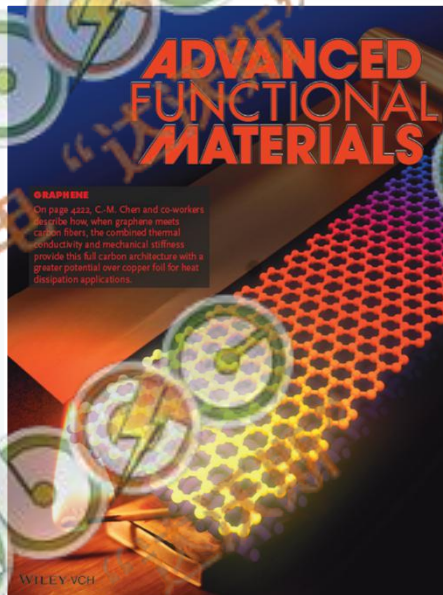
Table 1 – Summary of the structure and property of GOF and RGF.

Sample	C (wt.%) <sup>a</sup>	O (wt.%) <sup>a</sup>	C/O atom ratio <sup>a</sup>	$I_D/I_G$ <sup>b</sup>	Residue Carbon (wt.%) <sup>c</sup>	Conductivity ( $\text{S/cm}$ ) <sup>d</sup>
GOF	51.6	46.2	1.49	1.02	44.2	$1.26 \times 10^{-5}$
RGF	52.4	7.1	17.3	1.38	84.5	27.7

热压炭化保持薄膜形貌实现高效还原，电导率和热导率大幅提升。认知热还原过程微观结构演变机制，确认关键影响因素，建立构效关系。



# 宏观组装：当石墨烯遇见碳纤维

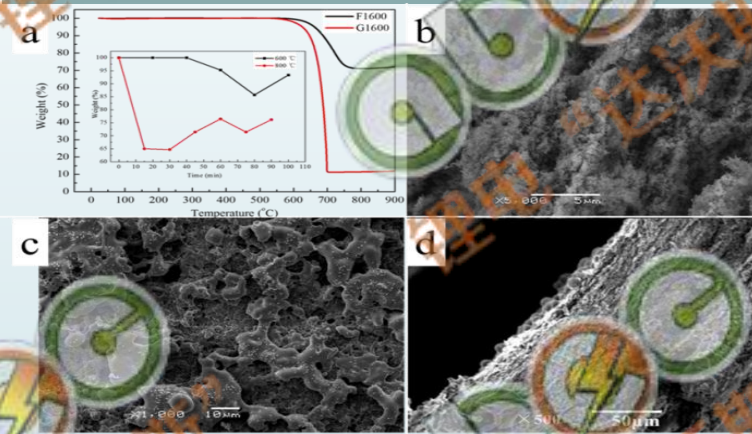
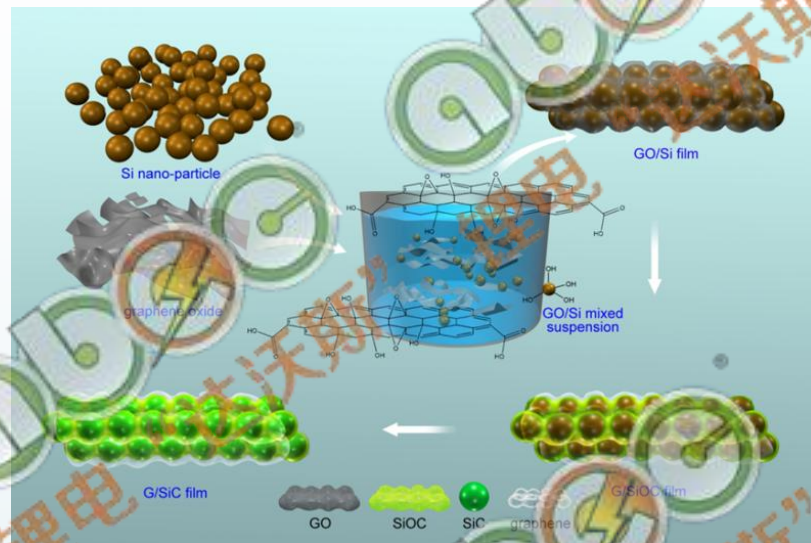
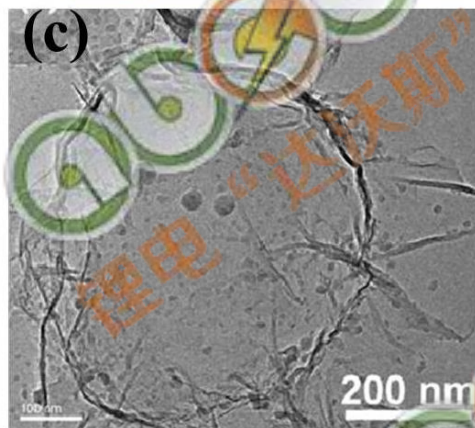
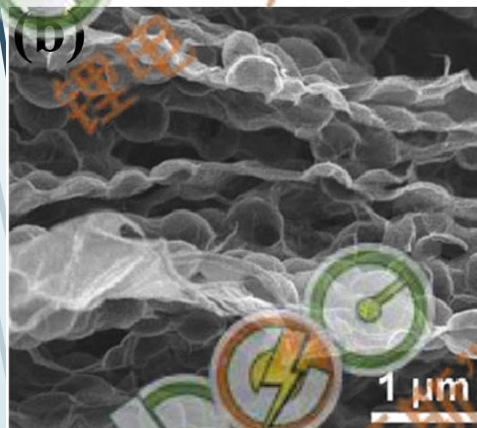
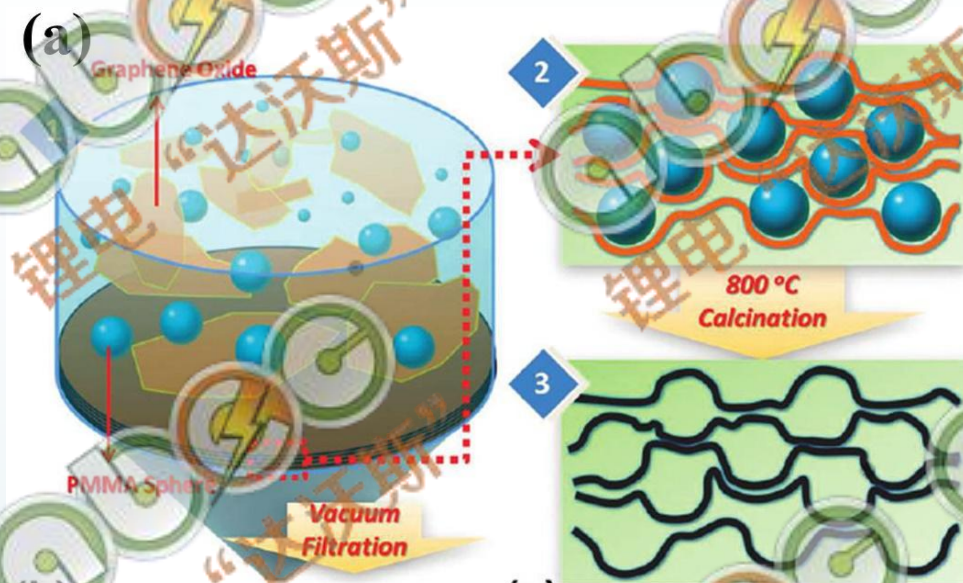


- 面内热导率1000-1300 W/m.K
- 厚度30~200 μm可调控
- 拉伸强度15 MPa
- 90°弯折3000次未发生断裂

引入短切碳纤维，形成“钢筋混凝土”结构C/C复合薄膜，大幅改善石墨烯薄膜力学性能，热导率超过1000 W/m.K。



# 宏观组装：硬模板法组装有序功能膜



面向超级电容，首次采用模板法设计组装多孔结构石墨烯薄膜；  
面向热防护，设计并构筑了石墨烯/SiC碳陶复合薄膜材料。



# 项目科学意义

探明内在科学**原理**，开发先进技术**方法**。  
实现“料要成材、材要成器、器要成用”。

目标牵引

石墨烯批量化制备与应用

共性问题

微观结构

表面化学

纳米复合

宏观组装

学科基础

化学、化工、材料、物理

立足材料化工学科基础，解决石墨烯制备与应用中的**关键共性科学问题**，支撑石墨烯产业化进程。



# 推动石墨烯产业化进程

- 2007年9月 在国内**率先**开展石墨烯研究，实验室克级制备；
- 2012年初 完成百克级小试；
- 2013年3月 百公斤级中试开工，10月底建成，年底贯通！
- 2014年底升级改造为吨级示范线
- 2015年初开发**十吨级工艺包**

2014.9



2012.8



中试: 3-5 千克/天

2012年小试调试



2007.8



实验室: 20 克/天

小试: 200 克/天



氧化石墨/石墨烯粉体



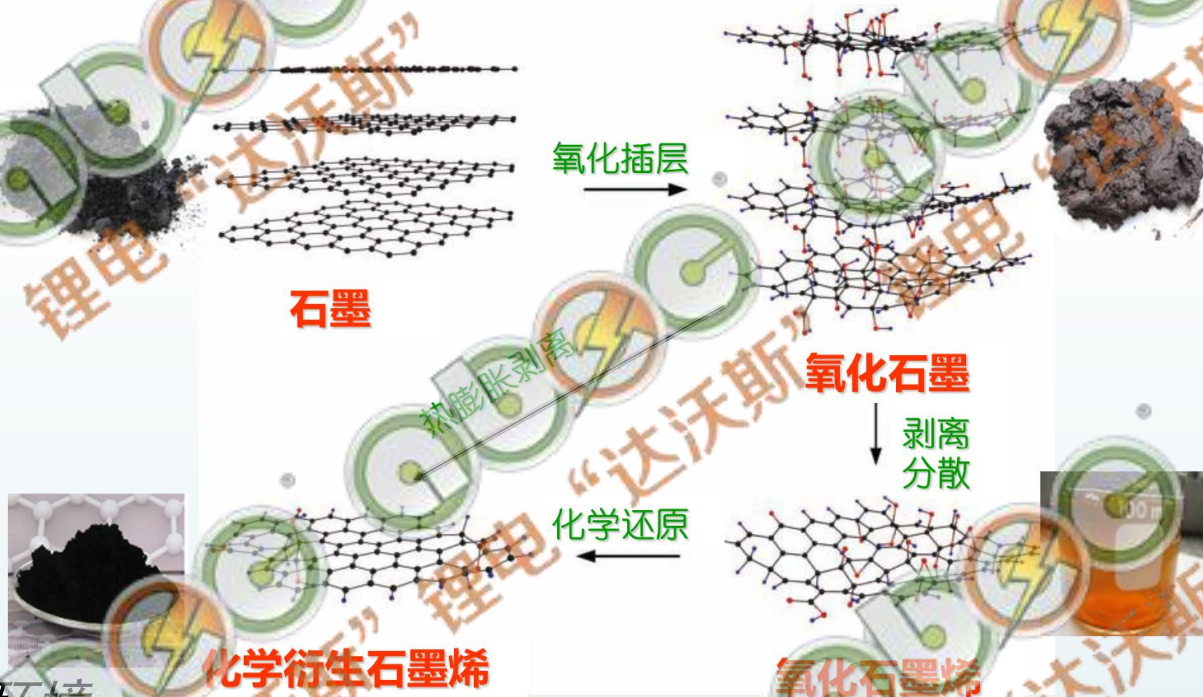
高纯氧化石墨水溶胶



# 氧化还原石墨烯生产工艺



杂质来源：原料、装备、环境



脱酸、脱盐脱灰、脱水



分离纯化是全流程关键环节，保障后续工艺实施。



# 炭美® 石墨烯产品

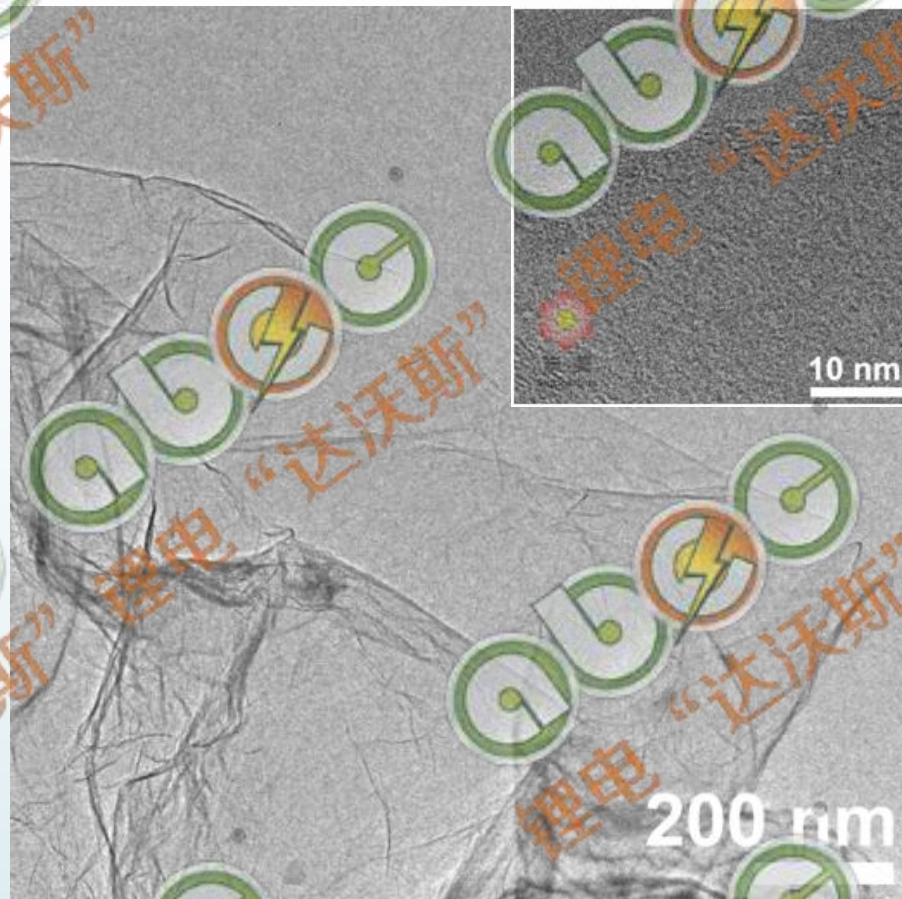
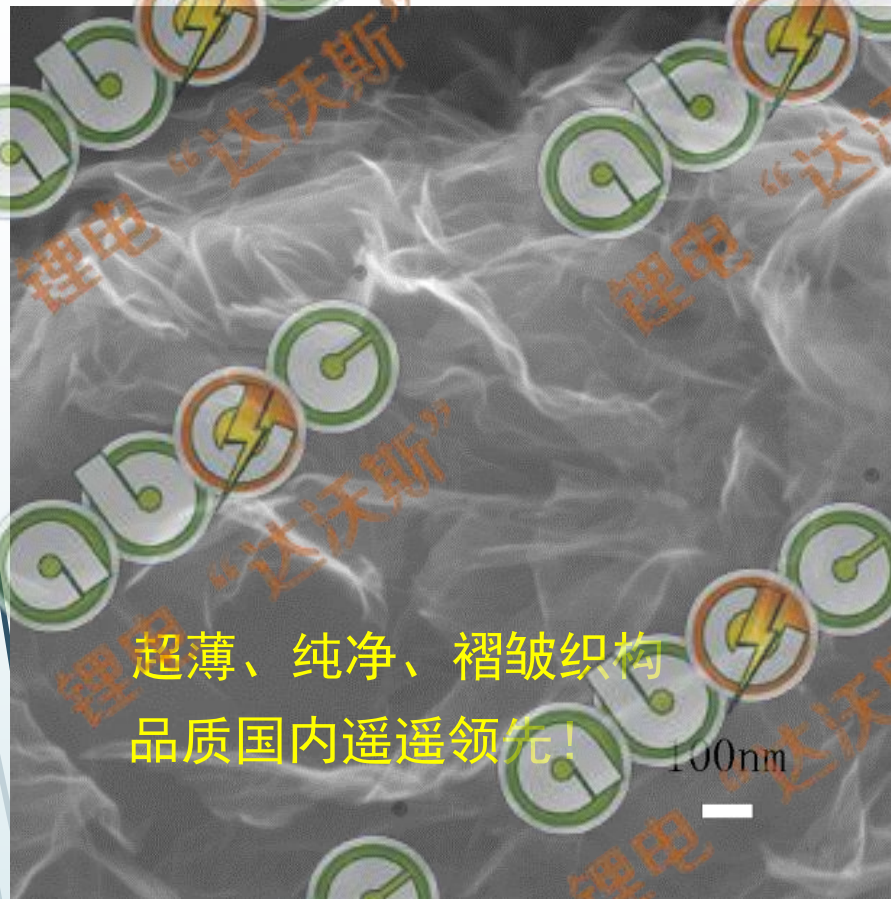
中国科学院山西煤炭化学研究所  
炭美™石墨烯产品网络销售中心



科院技术，品质保障。 [www.carmery.com.cn](http://www.carmery.com.cn)  
批量化的石墨烯原料为应用开发奠定基础



# 微观结构和性能参数

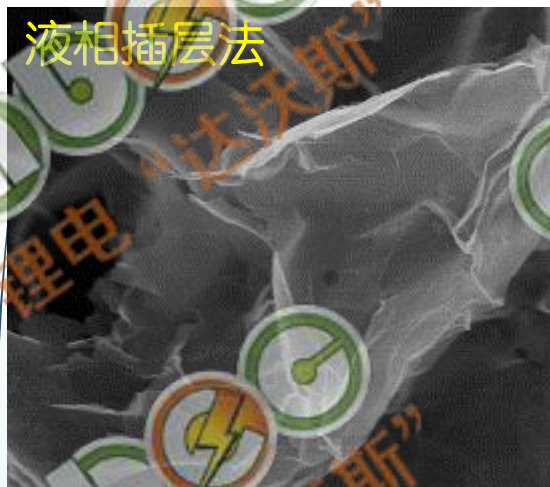


检测项目	参数
平均纯度 (wt%)	> 99.9
比表面积 (BET法, m <sup>2</sup> /g)	600~1000
堆积密度 (g/L)	3~5
C/O原子比 (燃烧法)	~12



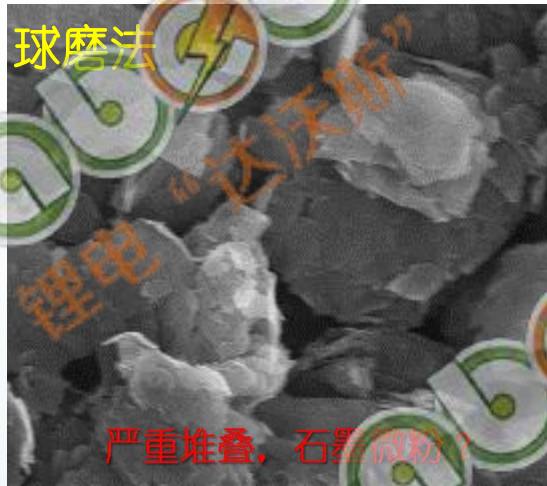
# 国内外主流产品对比

液相插层法



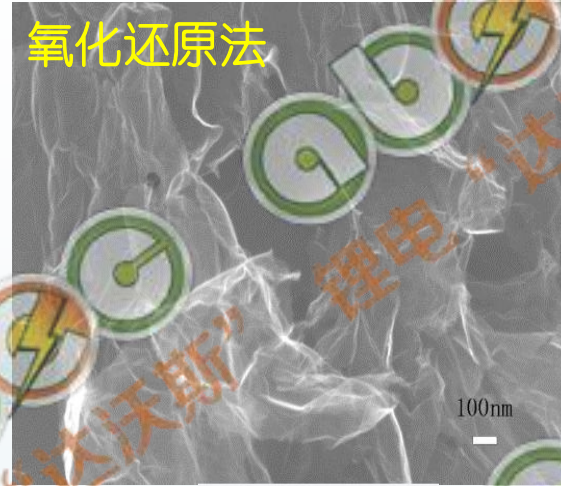
A,  $51 \text{ m}^2/\text{g}$

球磨法



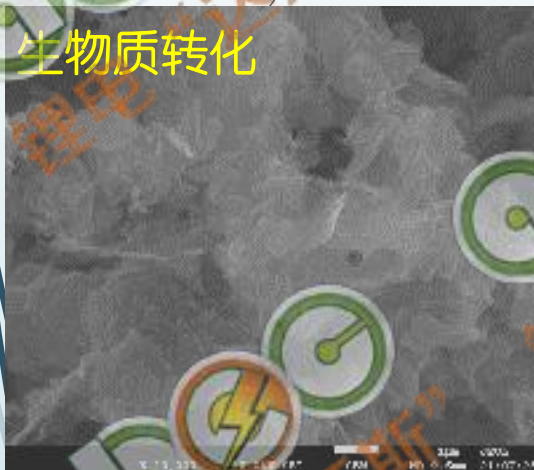
B,  $34 \text{ m}^2/\text{g}$

氧化还原法



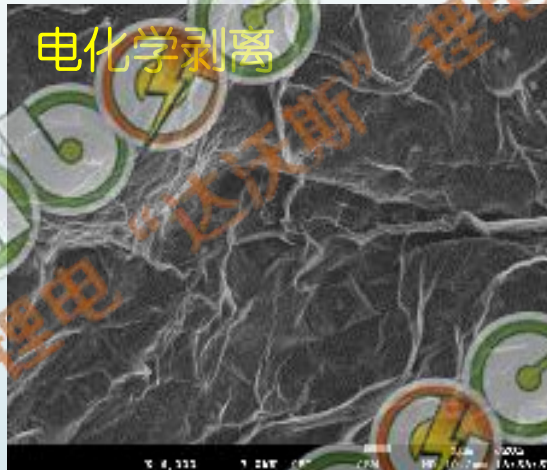
C,  $677 \text{ m}^2/\text{g}$

生物质转化



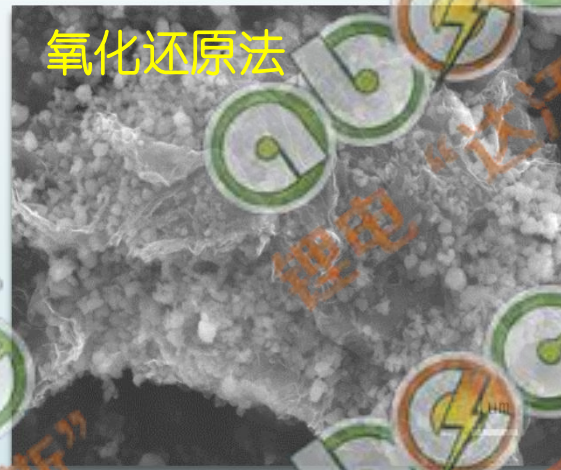
D,  $281 \text{ m}^2/\text{g}$

电化学剥离



E,  $65 \text{ m}^2/\text{g}$

氧化还原法



F,  $482 \text{ m}^2/\text{g}$

产品质量层次不齐，存在部分炒作现象，损害行业发展。





# 标准化工作



中国石墨烯产业技术创新战略联盟标准

石墨烯材料的名词术语和定义

中华人民共和国国家标准

石墨烯材料的名词、定义及代号

**GB 20160467-T-491**  
**GB 20140893-T-491**  
**EC/TS 62607-6-13**

中国石墨烯产业技术创新战略联盟标准

化学滴定法定量分析石墨烯表面含氧官能团的含量

标准名称	石墨烯材料名词术语和定义
标准性质	推荐性标准
标准状态	现行
ICS分类号	27.020
发布日期	2016-04-14
公示日期	2016-04-14
截止日期	2016-04-14
主管部门	中国科学院
起草单位	中国科学院山西煤炭化学研究所、清华大学、山西鑫能集团等
归口单位	山西省质量技术监督局
归口单位	全国纳米技术标准化技术委员会

主持与参与制订各类标准9项，其中国标立项3项，发布行标3项。

石墨烯标准化  
推进工作组

秘书处

通用基础  
专业组 (TG1)

表征与测量  
专业组 (TG2)

环境安全健康  
专业组 (TG3)

产品规范  
专业组 (TG4)

通用基础专业组 (TG1): 对口石墨烯相关通用基础标准领域, 如术语、指南、代号、一般交货规则等。TG1 组长为江南石墨烯研究院董国材, 副组长为泰州巨纳新能源有限公司梁涛、冶金工业信息标准研究院王丽敏, 成员来自石墨烯标准化推进工作组。

表征与测量专业组 (TG2): 对口石墨烯特征、性能、功能的检测标准领域。TG2 组长为国家石墨烯产品质量监督检验中心孙小伟, 副组长为中国科学院山西煤炭化学研究所陈威猛、冶金工业

国标委石墨烯标准化推进工作组  
表征与测量专业组TG2 副组长

聘书

LETTER OF APPOINTMENT

兹聘请陈威猛同志为全国纳米技术标准化技术委员会纳米储能技术标准化工作组 (SAC/TC279/WG7) 委员。

全国纳米技术标准化技术委员会

二〇一六年四月

全国纳标委纳米储能组  
(SAC/TC279/WG7) 委员



中国石墨烯联盟第  
二届标委会委员

积极推动中国石墨烯标准化工作,  
促进行业健康、可持续发展。



# 石墨烯中试技术鉴定



成果登记	登记号	161097
	批准日期	2016年5月19日

## 科学技术成果鉴定证书

鉴定日期：  
2016年5月15日

晋科鉴字[2016]第097号

成果名称：低成本高品质石墨烯吨级

完成单位：中国科学院山西煤炭化学研究所  
山西煤炭运销集团有限公司

主要研制人员：陈成猛 孔庆强 王大力 蔡  
谢莉婧 张兴华 李晓明 王

鉴定形式：会议鉴定

组织鉴定单位：山西省科学技术厅（盖章）

鉴定日期：二〇一六年五月十五日

鉴定批准日期：二〇一六年五月十九日

山西省科学技术厅  
二〇一六年五月

鉴 定 意 见	
<p>2016年5月15日，山西省科技厅组织有关专家对中国科学院山西煤炭化学研究所和山西煤炭运销集团有限公司（现晋能集团有限公司）共同完成的《低成本高品质石墨烯吨级中试技术》进行了科技成果鉴定。鉴定专家组听取了项目负责人的汇报，审阅了相关资料，经质询讨论及现场考察，形成如下鉴定意见：</p> <p>一、提交的相关技术资料齐全，符合鉴定要求。</p> <p>二、对 Hummers 法进行改进，以低成本为出发点，通过氧化剂制备氧化石墨，有效控制氧化石墨的组成和结构，实现氧化石墨的连续生产。</p> <p>加入添加剂，抑制氧化石墨的团聚，通过离心分离进行连续固液分离，解决了氧化石墨的深度纯化问题，在保证纯度的前提下，降低了纯化剂的用量，同时将废水回收，循环利用，有效降低了生产成本。</p> <p>开发了石墨烯连续氧化还原技术，有效控制了石墨烯的层数和还原程度，解决了氧化石墨瞬间大量析出造成粉体的输送难题，大大提高了石墨烯氧化还原效率，降低了生产成本，同时保证了工艺和产品质量的稳定性。</p> <p>完成低成本高品质石墨烯的吨级工程化放大，形成10吨级成套工艺技术基础；产品具有纯度高（&gt;99.9%）、比表面积大（600-1000 m<sup>2</sup>/g）、质量稳定等优点。</p> <p>三、形成了6项石墨烯产品分析方法，得到行业一致认可，为促进石墨烯的标准化做出贡献。</p> <p>综上所述，改进的氧化还原法制备石墨烯技术在国内外处于领先水平，整体上达到国际先进水平，具有广阔的应用前景和推广价值。</p> <p>建议针对不同市场需求，开发系列高性价比产品，加大推广应用力度。</p>	
鉴定委员会主任：[Signature]	副主任：[Signature]
[Signatures]	
2016年5月15日	

煤化所石墨烯中试技术达到**国际先进水平**



# 石墨烯储能应用思路



实验室-中试-产业化全链条设计，TRL1-9逐步推进，构建原料-材料-器件新材料应用创新链。



合作伙伴



山西三维集团  
SHANXI SANWEI GROUP CO., LTD.

# 先进储能器件研发平台

2015年建成运行

原料



材料



器件



应用



Clean Room (ISO Class 7)  
Capacity: 1,000,000 F/year

实现扣式、卷绕和叠片式储能器件的组装、检测与示范。

料要成材，材要成器，器要成用。



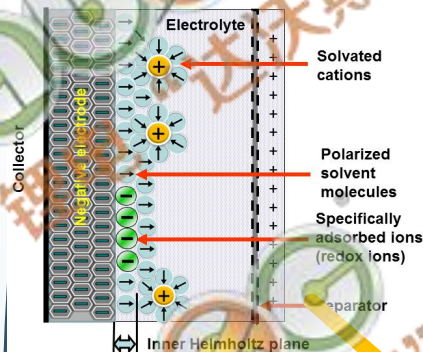
# 电化学储能器件制程



储能器件组装属精密加工与制造行业，工艺路线长，控制点多，新材料的引入带来新的科学技术与工程问题。



# 模拟仿真辅助器件设计



双电层界面

- 1.量子电容
- 2.电解液溶剂
- 3.电化学反应

.....



材料颗粒

- 1.孔结构
- 2.力学行为

.....



电极片

- 1.离子扩散（极化）
- 2.热效应

.....



器件

$$1/C_{total} = 1/C_{EM} + 1/C_{dl}$$

$$C_{dl} = \left( \frac{\partial q_M}{\partial \varphi_0} \right)_\mu = |z|F \left[ \frac{\varepsilon}{2\pi RT} C^0 \right]^{\frac{1}{2}} \cosh \left[ \frac{|z|F\varphi_0}{2RT} \right]$$

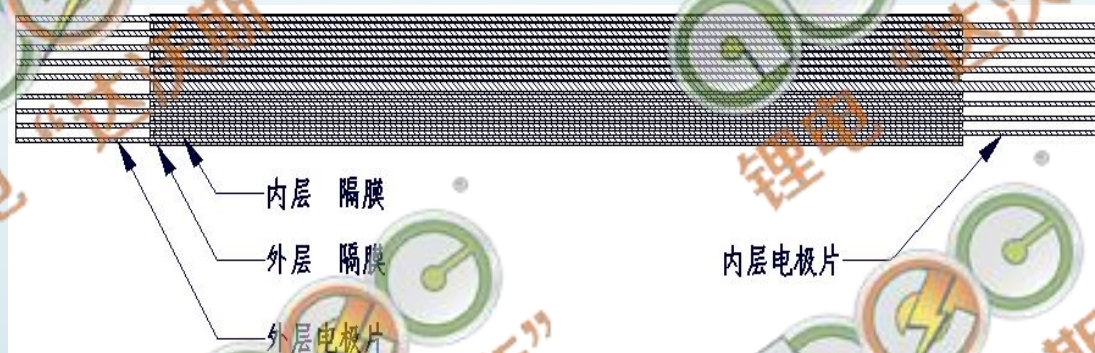
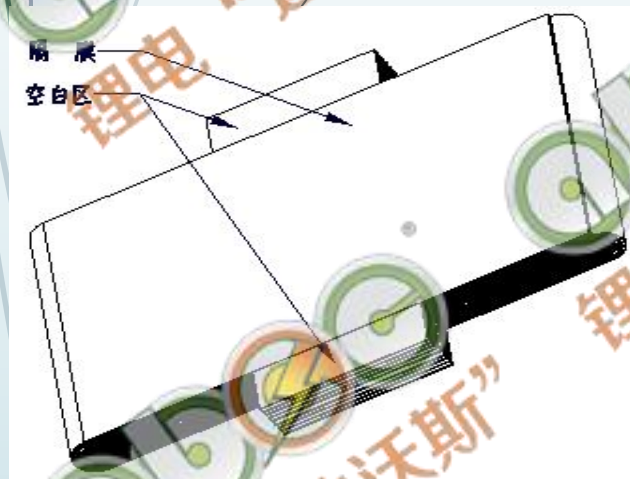
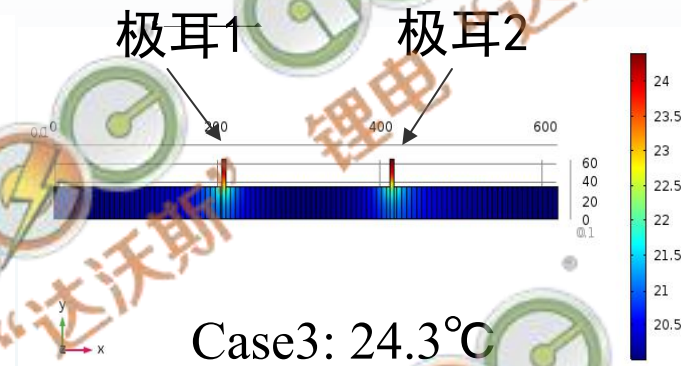
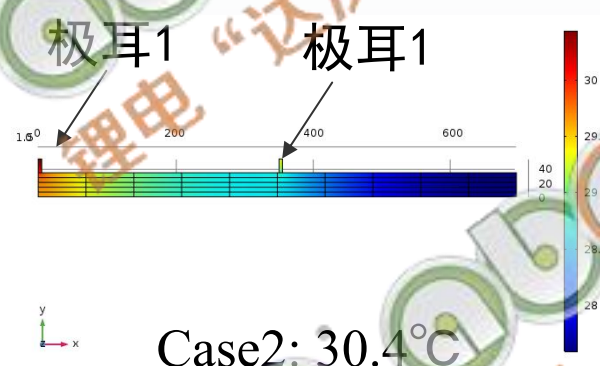
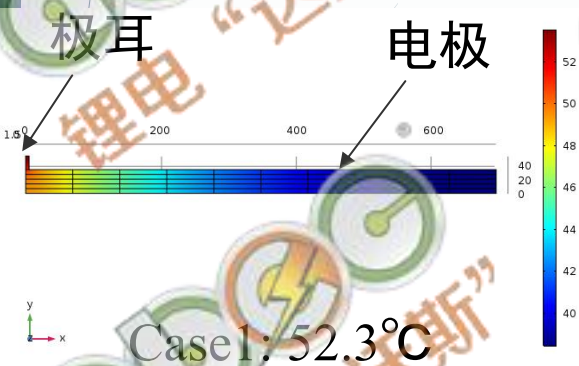
Gouy-Chapman model

从分子到器件的跨尺度集成



# 器件结构仿真设计

100 F 单体 室温下100C 放电



卷绕式叠片工艺

极耳数量和位置优化可调节器件热管理。



# 电极片成型工艺



浆料制备

涂布成型

电极片轧制

掌握水性浆料分散复配技术和电极片成型工艺，为高性能器件组装奠定基础。



# 圆柱卷绕式超级电容

裁切的电极片

裁切的隔离膜

注液封口前的电容



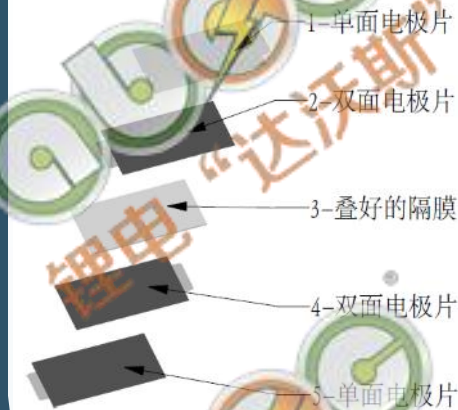
器件示范

封装后的电容

将所开发圆柱电容器用于玩具小汽车，**25秒充满电，可连续运行25-30分钟。**



# 叠片式超级电容器



2.7V / 560 F

110mm × 84mm × 6mm

极耳宽49mm，厚0.2mm，支持大电流放电，且互不干扰。



# 石墨烯超级电容应用示范



玩具汽车示范

36s充满电，可连续运行>20min



超级电容器模组

(6串5并)



太阳能路灯

光伏发电+超级电容+LED照明



电动游览示范车

光伏+铅碳电池+超级电容



# 超级电容器上下游产业关系

## 炭素产业

石墨烯

活性炭

## 电解铝产业

电子铝箔

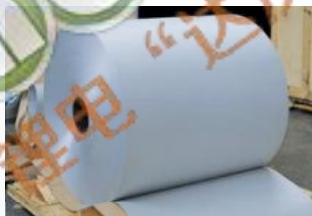
## 精细化工产业

粘结剂

隔膜

电解液

上游



中游

系统集成与示范  
整合上下游资源



## 机械工业



下游



电动汽车

高铁

飞机

光伏

风电

电子产品

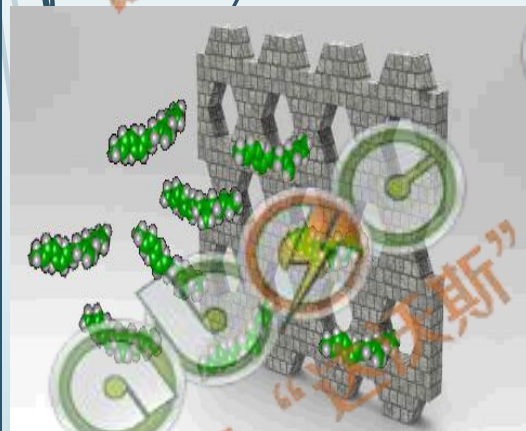
交通工具

新能源产业

电子工业



# 电容炭技术要求与难点



关键指标	参数要求	对储能性能影响	工艺技术要求
纯度	灰分<0.5% Fe离子<20ppm	循环稳定性	原料选择、全流程控制、深度纯化
比表面积	>1600 m <sup>2</sup> /g	电容量	深度活化
孔结构	富含中孔; 孔容>0.8 cm <sup>3</sup> /g	倍率性能、电容量	活化剂和工艺条件
粒径	<10 μm	涂布精度、体积比容量	细粒化与整形
堆密度	>0.3 g/cm <sup>3</sup>	体积 比容量	原料、活化和细粒化工艺
氧含量	<1wt%	润湿性、循环稳定性	钝化技术
电导率	>1.5 S/cm(@786 N)	器件内阻	炭化程度、粒度
稳定性	离散指数<5%	器件一致性	人、机、料、法、环





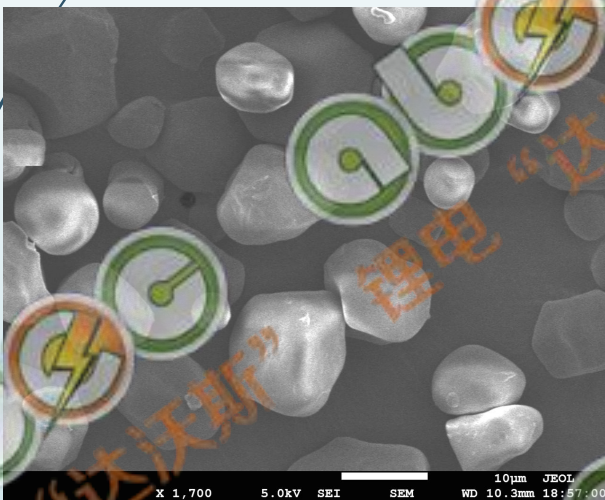
# 从生物质到电容炭



生物质



多孔炭



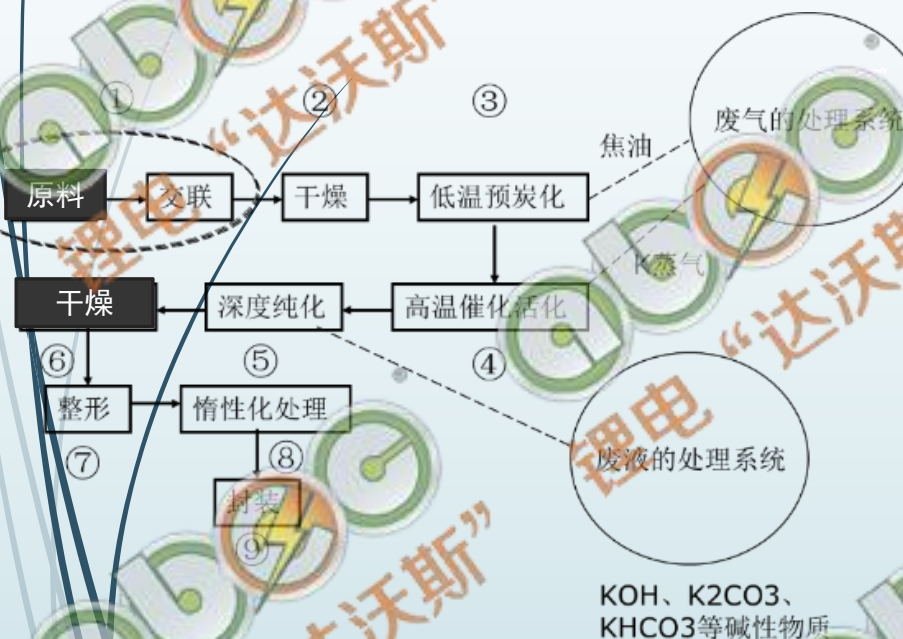
保持生物质球形颗粒形貌，实现有机生物质向无机多孔炭的化学转化。



# 电容炭中试

电容炭牌号	灰分(%)	堆密度(g/cm <sup>3</sup> )	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	比电容(F/g)
可乐丽YP50F	0.28	0.3324	1564	110
可乐丽YP80F	0.34	0.2618	2071	120
ICC电容炭	0.30	0.2620	2800	160

灰分/游离金属/比表面积/孔结构/孔容/含氧量/电导率/振实密度/粒度/形貌



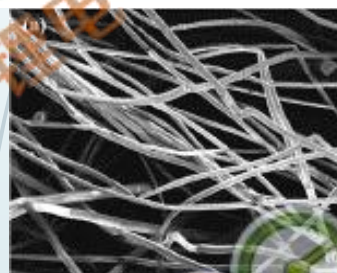
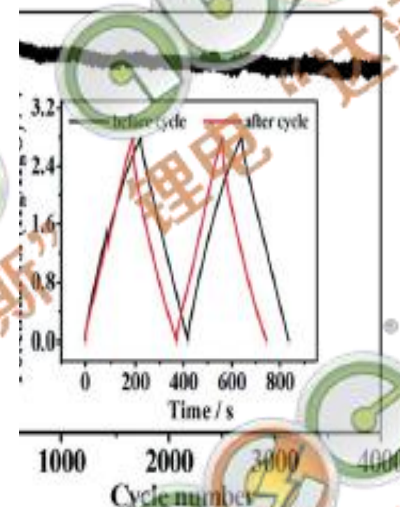
煤化所中试基地



技术指标多，相互关联，工艺路线长，设备要求高。



# 生物质纤维基多孔炭



Showing the study on the electrochemical performance of biomass carbon by Prof. Chang-Ming Chen and Dr. Li-Jing Liu at the Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences.

Title: Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications

Carbon microtubes derived from willow catkins not only inherit the natural helical microtubular morphology of willow catkins, but also show a hierarchical porous structure by activation. This naturally selected tube structure with artificially created pore structure provides a fast diffusion channel for electrolyte ions. The enhanced electrochemical performance demonstrates the potential of willow catkin based carbon towards supercapacitive energy storage.

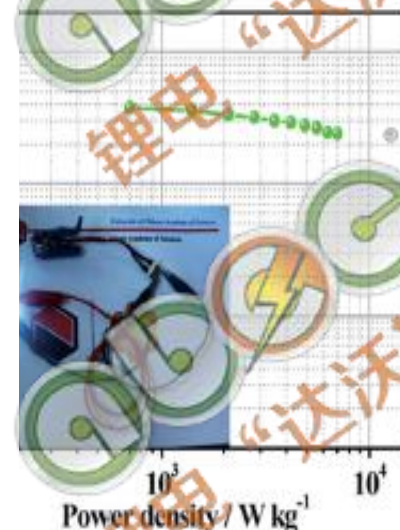
As featured in:



See Chang-Ming Chen et al., *Materials Chemistry A*, 2016, 4, 1637.

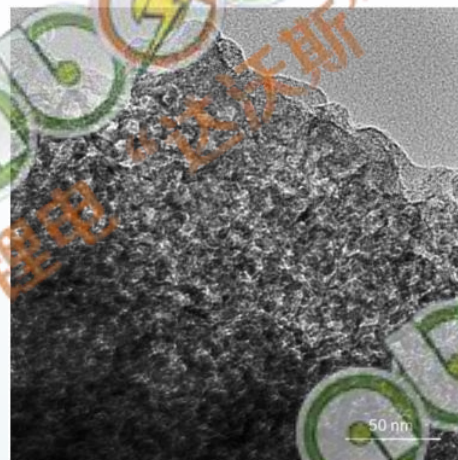
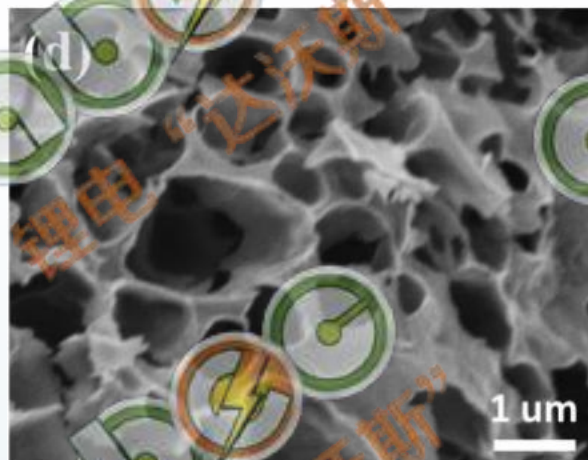
[www.rsc.org/MaterialsA](http://www.rsc.org/MaterialsA)

Registered charity number: 207090

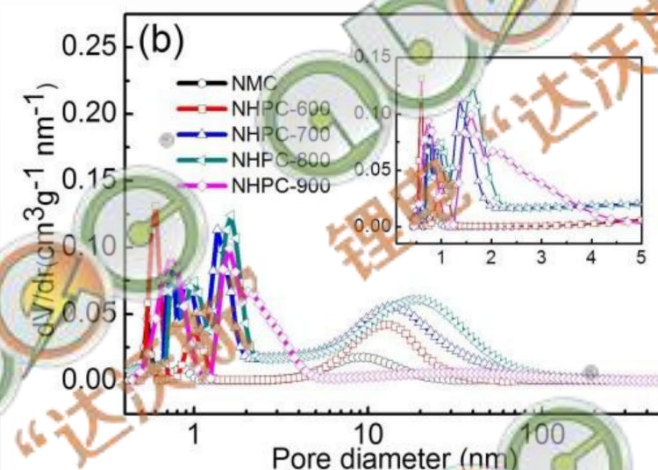




# 嵌段共聚物基多孔炭



大、中、微孔—多级孔道结构

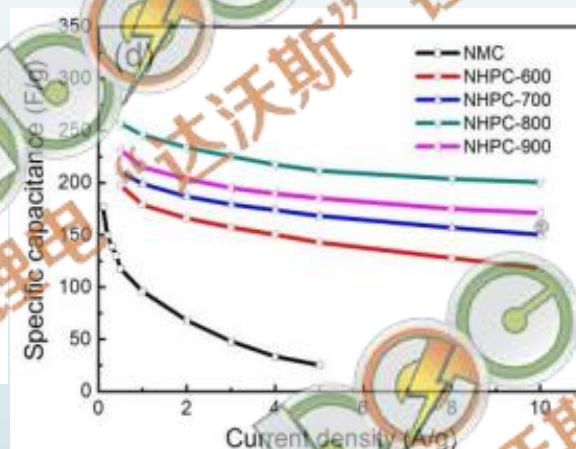


BET比表面积=2104.5 m<sup>2</sup>/g

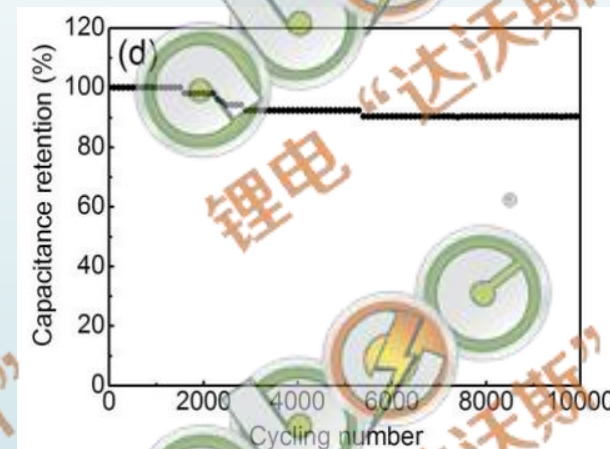


原位掺氮—丰富表面化学

N含量=5.79 at%



257 F/g @ 0.5 A/g in 6M KOH

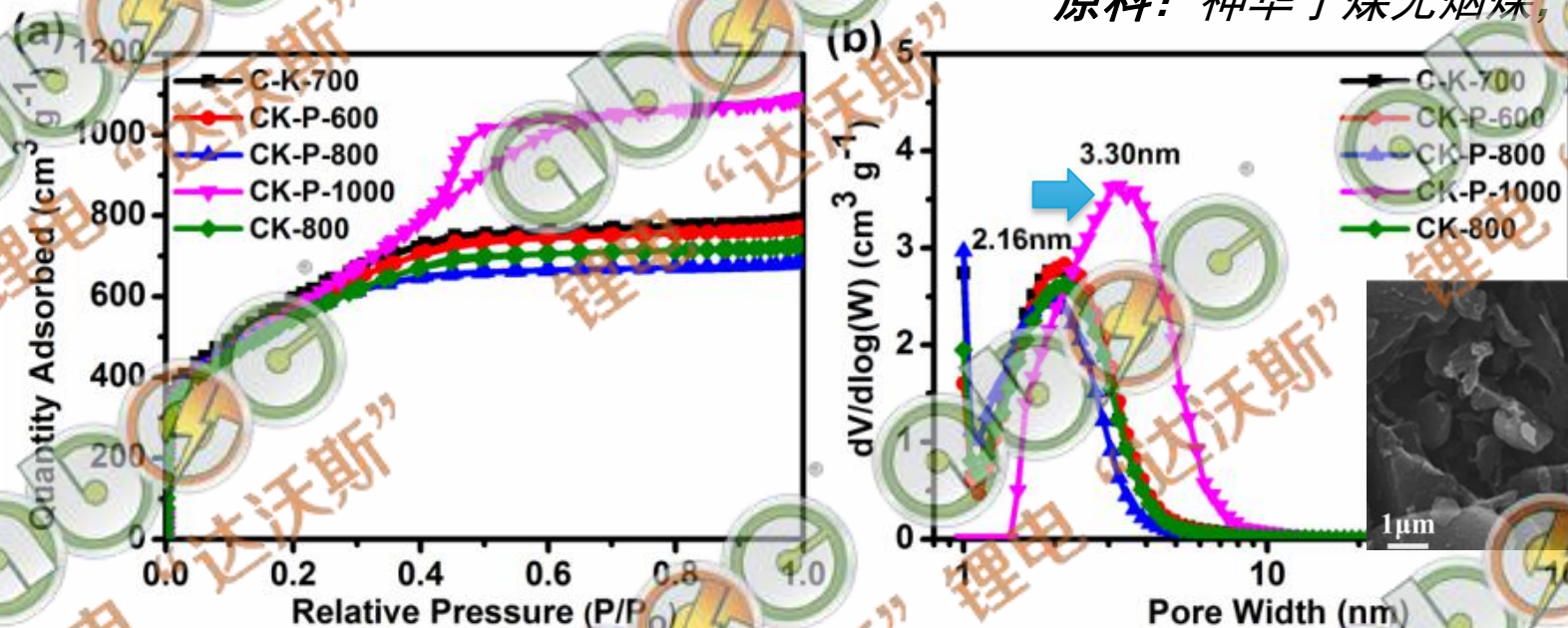


万次循环保留率90.38%



# 煤基多孔炭

原料：神华宁煤无烟煤，灰分<2%



sample	wt. / %					
	N <sup>a)</sup>	C <sup>a)</sup>	H <sup>a)</sup>	S <sup>a)</sup>	O <sup>a)</sup>	P <sup>b)</sup>
C-K-700	0.67	92.90	0.87	0.17	5.40	-
CK-P-600	1.06	93.07	0.80	0.20	4.75	0.13
CK-P-800	1.09	94.46	0.79	0.17	3.01	0.49
CK-P-1000	0.98	94.94	0.71	0.20	2.74	0.44
CK-800	1.16	96.33	0.83	0.19	1.49	-

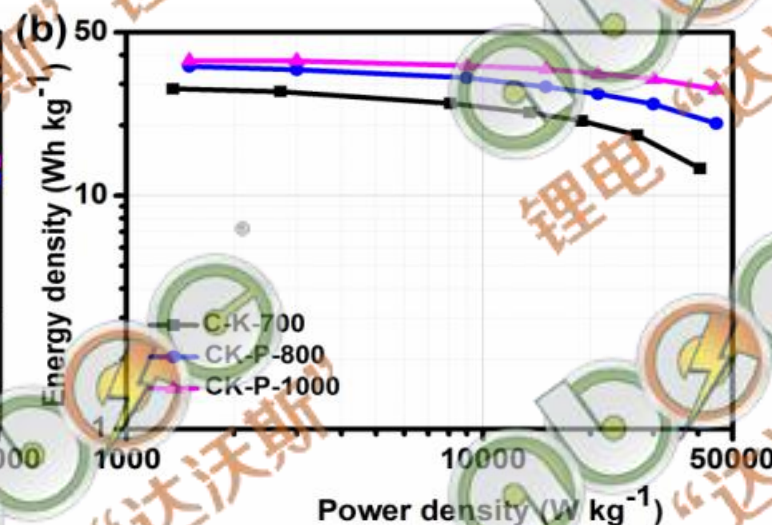
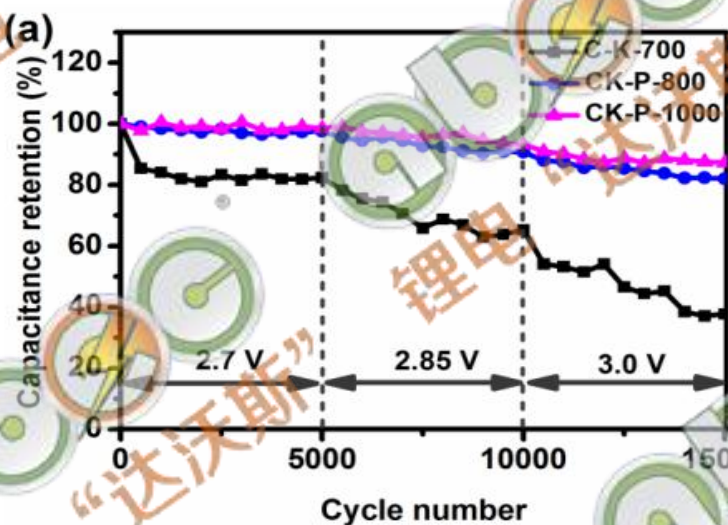
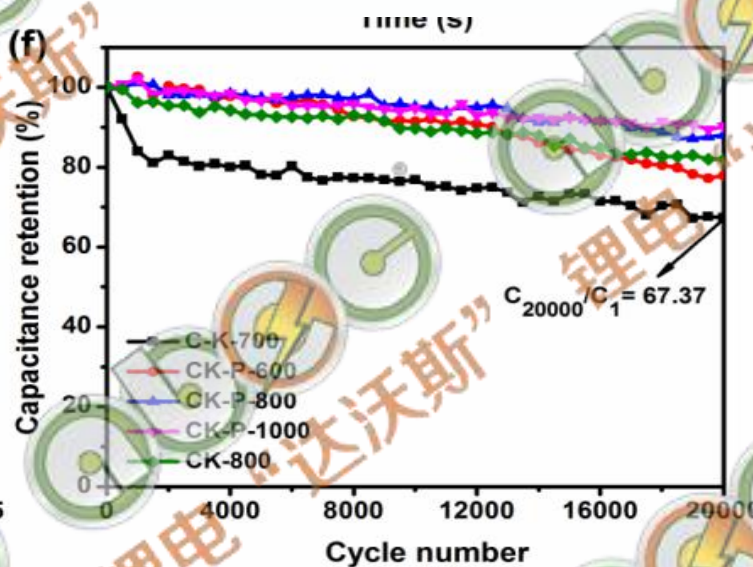
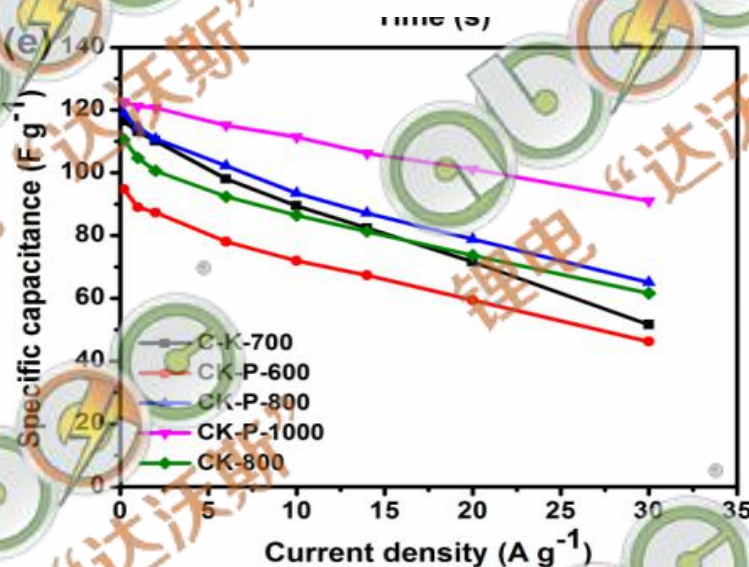
<sup>a)</sup> The elemental analysis was conducted with a Vario EL cube elemental analyzer;

<sup>b)</sup> P content was measured by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES).

Unpublished result, 2017



# 煤基多孔炭





## 小 结

- 基于二维石墨烯平台，研究并理解炭材料的表面化学与宏观组装等共性问题，并建立其与应用的构效关系，为石墨烯的批量化制备与应用奠定理论基础。
- 面向超级电容应用需求，开发石墨烯和电容炭规模化可控生产技术，形成器件组装与应用示范。实现关键电极材料自主化，从源头促进性能提升和行业进步。



# 合作单位

## 产学研合作



## 研究院所



## 政府扶持



国家自然科学基金委员会  
National Natural Science Foundation of China

山西省科学技术厅  
The Shanxi Science and Technology Department

山西省发展和改革委员会  
SHANXI DEVELOPMENT AND REFORM COMMISSION







中国科学院  
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



中科院山西煤化所  
Institute of Coal Chemistry, CAS

感谢各位专家学者。  
敬请提出宝贵建议!



[graphene.sxicc.ac.cn](http://graphene.sxicc.ac.cn)