激光直写石墨烯基微型超级电容器

白聪聪¹, 张峻豪¹, 高畅¹, 赵扬^{1*}, 曲良体^{1,2}

1. 原子分子簇科学教育部重点实验室, 光电转换材料北京市重点实验室, 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

2. 教育部先进材料加工技术重点实验室, 摩擦学国家重点实验室, 清华大学机械工程系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: yzhao@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-12; 接受日期: 2020-05-29; 网络版发表日期: 2020-07-16

国家重点研发计划(编号: 2017YFB1104300)和国家自然科学基金(编号: 21604003, 51673026, 51433005)资助项目

摘要 微型电子设备的快速发展对多功能化、小型化的储能器件提出了新的要求。其中, 微型超级电容器(MSCs)因循环寿命长、充/放电速度快等优点受到了广泛关注。石墨烯作为优异的电子导体, 具有高的比表面积和良好的延展性, 在微型超级电容器中表现出广阔的应用前景。在多种构建石墨烯基微型超级电容器的方法中, 激光直写技术价格低廉、灵活快捷、无需牺牲模板和复杂的后续处理, 是一种高效、可快速集成化的加工手段。鉴于此, 本文综述了激光直写石墨烯基微型超级电容器的研究进展, 包括激光构建微型储能器件的优势、典型的激光直写石墨烯基微型超级电容器及其电极材料、微型器件的构型组装(对称和非对称结构)。同时, 对激光直写的石墨烯基微型超级电容器未来的发展趋势和面临的挑战进行了展望。

关键词 石墨烯, 二维材料, 激光直写, 平面, 微型超级电容器

1 引言

微型电子设备, 如微型机器人、便携式电子设备和植入式医疗设备的快速发展极大地促进了市场对微型化储能器件的需求^[1~5]。当前, 微型储能器件主要分为两类: 微型电池和微型超级电容器。微型电池虽然具有较高的能量密度, 但其循环寿命较短、充放电速率较慢, 很大程度上限制了其在高功率密度器件中的应用^[6]。相比微型电池, 微型超级电容器(micro-supercapacitors, MSCs)是一类高功率型的电化学储能器件, 具有功率密度高、充电时间短、使用寿命长等特点^[7]。按照储能机制来说, 微型超级电容器分为电化学双电层电容器和赝电容电容器。前者是通过电极表面离子

的吸附/脱附来实现电荷的储存和释放, 要求活性材料具有较高的比表面积, 如活性碳和石墨烯(graphene)^[8~10]。后者则是通过赝电容电极材料发生可逆的法拉第反应来完成能量的转换, 如 MnO_2 ^[11]和 VS_2 ^[12]。由储能机制可以看出, 使用赝电容电极可以得到更高的能量密度^[13,14], 但同时, 赝电容材料有限的充放电循环稳定性会损害其超长寿命。这是因为充放电过程会破坏赝电容材料的结构完整性、电子性能和电化学行为^[15], 从而影响赝电容超级电容器的使用寿命。解决这个问题最常用的方法是将赝电容材料与机械性能优异的碳基材料进行复合。因此, 可以将双电层电容和赝电容两种机制结合起来进行能量存储^[16,17], 有望同时实现器件高能量密度和高功率密度的表达。

引用格式: Bai C, Zhang J, Gao C, Zhao Y, Qu L. Graphene-based micro-supercapacitors manufactured by laser direct writing. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1093–1106, doi: 10.1360/SSC-2020-0070

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格结构的二维纳米材料, 比表面积高达 $2620\text{ m}^2/\text{g}$. 由于结构内大 π 键的存在, 石墨烯具备优良的导电、导热、光学性能^[18], 以及良好的韧性, 并且其化学性能稳定, 同时是强度最高的材料之一. 这些优异的物理化学性质使得石墨烯材料的应用十分广泛^[19,20]. 为此, 我们前期围绕石墨烯纳米材料开展了相关研究工作, 实现了系列功能化石墨烯材料的构筑, 如超轻的氮掺杂三维石墨烯^[21]、石墨烯纳米筛^[22]、高导电石墨烯薄膜^[23]和大片耐火耐热的石墨烯纸^[24]. 同时, 开展了石墨烯在产电能量转换与存储方面的相关应用研究^[25,26], 制备了系列石墨烯基储能器件, 如金属/氧化石墨烯电池^[27]、锂硫电池^[28]、高度耐压的超级电容器^[29]、纤维状超级电容器^[30]和全固态柔性超级电容器^[31].

微型超级电容器的器件结构主要有两种: 一种是由两个薄膜电极、固体电解质构成的三明治结构; 另一种是两电极处于同一平面并且具有一定物理空间距离的结构. 传统三明治结构的超级电容器存在以下局限性: (1) 隔膜上下两侧电极的紧密接触不可控; (2) 该结构不能有效地平衡能量和功率性能^[32]. 随着活性电极材料负载量的增加, 器件的能量密度会有所提升, 然而离子扩散路径的延长将影响器件的功率密度. 而微型超级电容器中平面电极的设计, 保证了离子传输路径不因电极厚度增加而发生变化, 并且不需要隔膜类材料, 很大程度上降低了界面接触电阻^[33,34]. 因此, 平面电极的设计为微型储能器件同时获得高能量和功率密度提供了机会^[3,35], 而且能够与商用电子器件集成^[36-38], 在瞬间提供有效的功率峰值, 引起了学术界广泛的研究. 为此, 人们发展了多种合成技术和手段来制备石墨烯基平面微型超级电容器. 例如, 2011年, Gao等^[39]利用激光直写技术制备了不同构型的石墨烯平面微型超级电容器. 该微型电容器在没有外加电解质的情况下, 仍然表现出相当的电荷存储能力. 2013年, Niu等^[40]采用光刻技术和选择性电泳相结合的方法制备了全固态石墨烯柔性超薄平面微型超级电容器, 性能远超过传统微型超级电容器. 同年, Wu等^[10]利用氧化刻蚀技术获得了高性能的石墨烯微型超级电容器. 此外, 研究人员还通过喷墨打印、挤出打印等多种方法制备了微型超级电容器^[34,41]. 尽管上述方法能够实现石墨烯基平面微型超级电容器的构建, 但存在一

些缺点. 例如, 采用氧化刻蚀技术^[10,42]进行微器件制备时, 首先需要模板协助才能完成金属集流体材料的沉积; 其次需要把多余的活性材料洗掉, 不仅操作烦琐, 而且造成材料的浪费; 喷墨打印方法^[34,43,44]能够简单的以非接触的方式实现集流体材料的构建, 在一定程度上节约了成本. 但是, 可印刷油墨制备过程复杂; 此外, 光刻技术虽然可用于制造微型超级电容器的平面电极阵列^[40,45-47], 但该方法后期处理程序烦琐, 限制了其在微器件集成化制造方面的应用. 相比之下, 激光直写是一种非接触式制造技术, 不需要任何模板, 以及苛刻的环境, 可以灵活地设计产品的图案^[7], 甚至可以在一定程度上对材料的结构进行调控, 而且容易与商用电子产品进行电路集成, 具有很大的实际应用前景.

鉴于此, 本文综述了激光直写石墨烯基微型超级电容器的研究进展, 包括激光构建储能器件的优势、微型超级电容器的电极材料(石墨烯、掺杂石墨烯、石墨烯/碳纳米管、石墨烯/金属氧化物)及微型电极构型组装(对称、非对称)等, 并且展望了激光直写石墨烯基微型超级电容器未来的发展趋势和面临的挑战.

2 激光构建微型电子储能器件的优势

2.1 可选区加工

激光直写技术可以在计算机控制下根据构图信息对电极材料进行选区处理. 首先, 可实现石墨烯基超级电容器的直接构建. 为此, 我们利用激光与氧化石墨烯(GO)之间的光热转化作用^[48], 直接对GO纤维进行特定区域还原, 制备出了柔性的单纤维超级电容器. 该纤维器件集合了电极部分(被还原的GO层)和隔膜部分(GO层), 具有优异的机械柔韧性, 可以编织到纺织品中用于可穿戴电子产品. 其次, 其能够实现以无掩模板和无化学药品的方式在任何位置刻画所需的图案^[49-51], 制备各种形状的微型储能器件^[39], 并且还支持还原氧化石墨烯(RGO)的3D图案化加工. 作为一个典型的例子, Lu等^[52]采用激光成型和自然收缩相结合的方法, 成功制备了各种形状的高性能全石墨烯微型超级电容器, 实现了3D叉指电容器的紧密组装. 此外, 可以实现石墨烯原位多功能化修饰. 例如, Lee等^[53]通过激光直写技术实现了石墨烯的定位氟化. 激光诱导覆盖在石墨烯膜上的氟化聚合物薄层分解, 产生的氟

自由基与石墨烯反应,在不破坏石墨烯二维结构的前提下,得到了高质量的区域氟化石墨烯,其在纳米电子器件、光电子器件方面有重大应用。

2.2 快速高效可集成化

集成电路可以将大面积的分立元件整合在一块芯片中,减小电路的复杂程度,增强抗干扰能力,降低维护成本。一方面,激光直写技术可实现相同器件电路间的快速集成,并通过串并联阵列结构来达到理想的功率输出。Gao等^[37]在柔性基底上采用激光直写和电沉积相结合的方法,成功集成了非对称微型超级电容器阵列。将30个单器件进行串并联,输出电压可达9.6 V,与商业的太阳能电池板阵列连接到一起,短时间即可利用太阳能在微型超级电容器中存储电荷并且可以长时间供能。另一方面,激光直写技术也可以将不同功能的电路高效集成在同一基底上,快速实现器件之间的能量转化。Cai等^[54]利用激光直写技术快捷、经济、高效地将用于收集电磁波的矩形碳/镍复合线圈和用于能量存储的微型超级电容器集成在聚酰亚胺膜上,展示了一种无线充电和存储共存的装置(图1),利用商用无线充电器可实现微型超级电容器的快速充电。Luo等^[55]将摩擦电纳米发电机和微型超级电容器阵列集成到单个设备中,制造了柔性自充电微型超级电容器功率单元(SCMPU)。SCMPU可以通过环境机械运动直接为微型超级电容器充电。以上研究的电路集成能将不稳定不连续的太阳能、电磁能以及摩擦产生的能量自发地储存在微型超级电容器中,并为其他电子设备供电。因此,由激光完成的电路集成,一方面会促进可持续自供电系统的发展,另一方面为微型超级电容器提供有希望的研究应用。

2.3 实现石墨烯的结构和性质的可控调节

激光直写技术可以通过控制激光能量、功率对石墨烯的结构和性能进行可控调节。例如,氧化石墨烯经过激光处理可得到多孔的结构^[56-58],原因是当GO膜暴露于激光束时,剧烈的脱氧反应会伴随着许多气态产物(水分子、二氧化碳等)的生成,在排放这些气态物质时,会得到由剥落的RGO片组成的多孔纳米结构,这种结构的材料应用于微型超级电容器^[39],不仅有利于电解质离子的快速传输,还可以增加形成双电层的有效利用面积,使得激光直写的石墨烯成为微型超级

图1 无线充电和存储设备集成过程示意图^[54] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of the integration process of wireless charging and storage devices ^[54] (color online).

电容器的典型电极材料。值得注意的是,不同的微纳米结构可以通过调整激光辐射的能量实现^[59]。据报道,当激光辐射通量增加时,聚酰亚胺(PI)膜中气体快速排出,经历了流体破碎过程,激光诱导的石墨烯(LIG)的物理形成遵循流体动力学过程,其形态从薄片逐渐变为纤维,最后变为液滴(图2)。将得到的电极材料分别组装成微型超级电容器,可以发现利用激光诱导石墨烯纤维制备的微型超级电容器的电容性能较纯LIG得到了两倍提升。

激光直写技术不仅可以调控GO的缺陷结构,还可以通过光热化学还原反应不同程度地去除一些含氧官能团(OGG)^[18],实现RGO电导率的可控调节。在不同气氛(Ar/H_2 、 O_2 、空气、 SF_6)下,对PI膜进行激光直写可以调节GO的亲疏水性能,有助于构建亲疏水性质不同的微型超级电容器^[60]。不仅如此,激光直写技术还可以实现石墨烯的杂原子掺杂,进而提高石墨烯基微型超级电容器的性能。目前,激光诱导实现的杂原子掺杂有两种情况。一种是通过含有杂原子的物质进行激光处理,得到含杂原子的电极材料^[53,61,62]。例如,Tour课题组^[63]在室温条件下对含硼酸的PI薄板进行激光处理制备了掺硼石墨烯。根据元素分析结构结果来看,所得石墨烯样品中C、B和O三种元素均匀分布,LIG片中的硼以BN、 BCO_2 或 BC_2 的形式存在。另一种方法是将石墨烯或其衍生物置于具有目标原子的特殊气体、液体或固体环境中进行激光加工即可实现杂原子掺杂^[64-66]。Guo等在 NH_3 气体存在的状态下对GO膜进行激光直写,实现了以吡啶、吡咯和石墨形式存在的总氮含量高达10.3%的氮掺杂石墨烯的构建。随着激光功率的增加,N原子将以石墨N的形式掺杂到石墨烯晶格中。激光直写技术可以巧妙地实现石墨烯电极结构和性能的调控,更加突出了激光构建微型超级电容器的优势。

图2 不同激光辐射通量密度下PI样品的扫描电子显微镜(SEM)图像^[59] (网络版彩图)

Figure 2 Scanning electron microscopy (SEM) images of PI samples in different laser fluence ^[59] (color online).

3 激光直写对称石墨烯基微型超级电容器

3.1 石墨烯电极

3.1.1 石墨烯

目前微型储能器件的制备技术,如等离子刻蚀、印刷术和光刻技术,都需要掩模板协助在基底上构造想要的图案,再进行后期清除,存在操作复杂、成本高、效率低等问题。为了实现石墨烯基微型超级电容器的低成本和大规模合成, Kaner课题组^[67]利用内置激光器的LightScribe DVD刻录机在GO膜上轻松实现了30 min内标刻100个微型器件的目标。如图3所示,首先将涂有GO的光盘放进刻录机,激光器按照设计好的图形进行直写,激光扫描的区域被成功诱导为石墨烯,未经处理的间隙仍为GO,近似绝缘,是良好的离子导体,可作为隔膜使用。在石墨烯电极两端粘上铜作为集流体,最后覆盖上离子凝胶电解质就得到了完整的全固态柔性微型超级电容器。此方法过程简单,无需模板和后续处理,有望实现批量生产,器件在不同弯曲程度下都能表现出卓越的电化学性能。另外,通过改变叉指微电极的尺寸和数量,可以控制能量、功率的输出。这些电容器可以提供 200 W/cm^3 的超高功率密度,并且拥有出色的频率相应时间,仅为19 ms,这篇工作作为柔性微型超级电容器做出了巨大的贡献。

激光直写技术虽然可以直接还原氧化石墨烯,有效地制造面内微型超级电容器,但是功率密度和充电/放电速率仍然受到电极电导率相对较低的限制。为了进一步提高石墨烯基微型超级电容器的电化学性能, Li等^[68]直接用飞秒激光原位还原GO和氯金酸(HAuCl_4)的复合材料。首先,将含有GO和 HAuCl_4 的混合液转移到相纸上,在飞秒激光的作用下,GO和 Au^{3+}

图3 (a~c) 微型超级电容器的制备过程原理示意图; (d~e) 在一张氧化石墨烯膜上制备100个微型器件^[67] (网络版彩图)

Figure 3 (a-c) Schematic diagram of the preparation process of micro supercapacitor; (d-e) preparation of 100 micro devices on a graphene oxide film ^[67] (color online).

被大量还原,一步合成石墨烯和金集流体并存的电极,可显著降低电极材料和集流体之间的界面接触电阻,然后用蒸馏水清洗未参与反应的 HAuCl_4 ,干燥后覆盖上凝胶电解质,得到了柔性的微型超级电容器(图4)。所得电极的电导率增加了100倍,可达到 $1.1 \times 10^6 \text{ S/m}$,大大提高了电化学性能,得到的微型电容器倍率性能优异,扫描速度从0.1 V/s增加到100 V/s时,容量仍可保持50%,拥有高的频率响应时间2.76 ms,同时可提供高比容量(在1 V/s扫描速度下,面积和体积比容量分别可达到 0.77 mF/cm^2 和 17.2 mF/cm^3)。另外,还介绍了激光构建3D微电容的概念可行性,在扫描速度为1 V/s的情况下,面容量可达 4.92 mF/cm^2 ,并且保持优异的倍率性能。飞秒激光一步得到的高电导率的微型超级电容器拥有与其他电路集成的绝对优势。

解决上述问题另一个经典的思路是直接从改善电极材料本身的导电性出发。Wu等^[69]在聚苯二甲酸乙二醇酯(PEN)基底上通过激光直写的方法制备了不需要集流体的高性能柔性微型超级电容器。首先用Hummers法合成的GO与聚合物互混形成水凝胶,于聚苯乙烯培养皿中浇铸成膜,干燥后经化学还原可获得高导电性的rGO膜,在rGO薄膜上进行激光直写得到叉指状电极,最后进行电化学活化过程,就得到了柔性石墨烯基微型超级电容器(图5)。所得的无金属集流体的柔性微型超级电容器表现出高的面积比电容(0.1 mA/cm^2 时,为 15.38 mF/cm^2)、优异的倍率能力、出色的循环稳定性以及柔韧性。这些得益于电化学活化过程将高度堆叠的RGO微电极有效地剥落为多孔

图4 纸质基材上制备的微型超级电容器的示意图及其光学图像^[68] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic diagram of the micro supercapacitor prepared on the paper substrate and its optical image ^[68] (color online).

图5 柔性石墨烯基微型超级电容器的制备过程示意图, 以及它们各自的电子照片或局部SEM放大图^[69] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagram of the preparation process of flexible graphene-based micro supercapacitors, and their respective photos or enlarged views of partial SEM images ^[69] (color online).

的三维互连多孔微结构, 从而极大地增加了可形成双电层的有效表面积, 进而改善了器件的性能。这篇工作不仅将为制备高性能的平面微型超级电容器提供便利的方法, 而且将促进高导电性RGO膜在储能装置中的应用探索。

起初激光直写制备石墨烯基微型超级电容器时, 原料都是从GO开始, 然而GO的制备过程比较复杂并且耗时, 随后Tour等^[70]开发了一种简单的方法, 直接

在聚酰亚胺胶带上进行激光直写获得石墨烯材料, 随后在各种各样的基底上, 实验验证了激光诱导形成石墨烯的过程^[49,71]。Zhang等^[72]介绍了一种新型的激光直写方法——木质素激光光刻技术(LLI)。该方法采用造纸工业中提取的副产物污染物——碱式木质素作为碳源, 将木质素/聚乙烯醇(PVA)的水凝胶刮涂在任意洁净的基板上, 经过激光刻蚀可获得具备高电导率和比表面积的激光划刻石墨烯(LSG)电极结构(图6)。值得注意的是, 未烧蚀的木质素可用蒸馏水轻易溶解。因此, 通过将激光刻蚀和水溶性木质素结合起来, 可以轻松构建任何形状的微器件。组装的微型超级电容器可提供高达 25.1 mF/cm^2 的面容量以及较高的能量密度($\approx 1 \text{ mWh/cm}^3$)和功率密度($\approx 2 \text{ W/cm}^3$)。木质素激光光刻的多功能性和环境友好性可以促进石墨烯基微型超级电容器的发展及木质素的可持续利用。这种新型的激光直写方式可以拓展到多层电极的设计上, 为制备微器件提供了新思路。

尽管在微型超级电容器中使用高比表面的二维材料是有前途的, 但是由于我们不能充分利用电极材料的表面, 很难实现高的电容和能量密度。与传统电容器不同, 平面型电容器形成双电层的位置主要是电极的边缘, 经研究发现, 石墨的边缘平面储存电荷的能力是基础平面的十多倍^[73]。鉴于此, Yoo等^[74]通过对RGO边缘效应进行理论计算, 证实了在KOH电解液里, 电子可在边缘平面进行重新排列, 从而改善电容性能。于是该课题组采用高精度的掺钕钇铝石榴石激光器(Nd:YAG)精确控制微型超级电容器的几何构型, 在保持器件几何面积不变的情况下, 减小电极的宽度, 增加微电极的数量和间隙的长度, 这就增加了石墨烯边缘平面的面积, 使得电极材料的边缘利用最大化, 最终得到了叉指尺寸为 2 mm 、宽为 $80 \mu\text{m}$ 、间隙仅为 $26 \mu\text{m}$ 的微型超级电容器(图7), 实现了最短离子传输的路径。从而在 10 mV/s 的扫速下, 面积比电容可达 40 mF/cm^2 ; 在 100 mV/s 的高扫描速度下也可达到 30 mF/cm^2 。能量密度为 13.7 mWh/cm^3 , 超过了锂薄膜电池。该方法适用于任何电极材料构建叉指形状的微型超级电容器, 从实际的角度来看, 这些器件可以被嵌入并用作超小型电子设备的能量存储设备, 为此类应用提供所需的面积和体积能量密度。

当前的微型超级电容器虽然引入了微米级电极图案和简便的激光直写技术, 在器件性能和制造方面都

图6 木质素激光光刻技术制备微型超级电容器的原理示意图^[72] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram of the preparation of micro-supercapacitors by lignin laser lithography [72] (color online).

图7 边缘效应增强的微型超级电容器的制备过程示意图^[74] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagram of the preparation process of the micro-supercapacitor with enhanced edge effect [74] (color online).

取得了很大的进步,但是突出短板是能量密度较小. 基于此, Kwon等^[75]充分发挥了激光可自由控制这一优势, 通过控制物镜聚焦激光束形成焦点的位置(图8), 在GO膜的上下两个表面分别制备微型超级电容器, 最后连接形成面外串联的器件结构, 通过成倍地增加面电容的形式进而提高器件的能量密度. 值得注意的是, 此过程并没有增加器件的面积和体积, 并且得到的器件具有良好的循环稳定性(2000圈后容量保持率97%). 这项工作发展了聚焦激光束和受控自由的激光辅助光刻技术, 可以通过垂直堆叠多个平面外串联叉指电极进一步应用于提高微型超级电容器的能量密度.

高电压、高能量密度和超长循环寿命的储能设备是当今技术发展的基本要求^[38], 高压微型电子设备(微机器人、微传感器)的快速发展迫切需要开发高电压的微型功率源. Li等^[76]在聚酰亚胺薄膜上利用激光直

图8 基于物镜聚焦激光束的激光辅助选择性光刻系统. (a) 实验装置图; (b) 原理示意图^[75] (网络版彩图)

Figure 8 Laser-assisted selective lithography system based on the focused laser beam of the objective lens. (a) Picture of the experimental device; (b) schematic mechanism diagram [75] (color online).

写技术得到了大量石墨烯微电极, 在平面内串联成微型超级电容器阵列(图9), 可提供小到几伏, 大到几千伏的电压, 并且具有优异的循环性能, 6 V的微型超级电容器在充放电5000圈之后仍然可保持原容量的97.8%, 可以成功使计步器中的压缩电阻传感器正常工作. 此外, 该课题组首次实现了单个器件高达209 V的电压, 10个器件进行串联后可成功驱动微型机器人11 s, 进一步展示了柔性高压微型超级电容器的强大功能. 激光制造柔性高压微型超级电容器是一种简单快捷、经济高效的制造方法, 这项作为高压储能设备的制备奠定了基础.

3.1.2 掺杂石墨烯

杂原子掺杂已被证明是提高石墨烯基微型超级电容器电化学性能的有效方法^[6]. 半导体发光二极管泵浦掺铈铝石榴石激光的波长仅仅是常用的CO₂激光器波长的十分之一(1.06 μm), 更加接近PI的固有吸收边缘, 有望在激光诱导石墨烯过程中实现吡咯N的掺杂. Liu等^[77]用半导体激光直写技术合成了杂原子掺杂的少层石墨烯多面体材料(图10), 得到的电极经过元素分析证实了碳、氮、氧三种元素的存在. 将其应用于微型超级电容器的电极材料, PVA/LiCl用作凝胶电解质, 由于机理中包含非法拉第反应的吸脱附和法拉第反应的插层过程, 在协同作用下, 可同时实现高的面积比容量、持久的循环寿命、较高的能量密度和功率密度等. 考虑到柔性功率源的定制设计和具有成本效益的制造方法, 这种半导体的激光直写技术显示出独特的优势.

为了实现微型超级电容器的柔性及其实际应用, Song等^[57]利用激光直写等技术成功制备了柔性可拉

图9 (a) 激光直写制备的高电压平面微型超级电容器示意图; (b, c) 温度模拟以及薄层电阻随激光功率输出变化的模拟; (d~g) 电极材料的表征^[76] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Schematic diagram of a high-voltage planar miniature supercapacitor prepared by laser direct writing; (b, c) temperature simulation and simulation of the change of sheet resistance with laser power output; (d~g) characterization of electrode materials^[76] (color online).

图10 半导体激光构建微型超级电容器和传统电容器的示意图^[77] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic diagram of the construction of micro super capacitors and traditional capacitors by semiconductor lasers^[77] (color online).

伸且透明的氮掺杂微型超级电容器。如图11所示, 用 CO_2 激光器在聚酰亚胺片上诱导生成叉指形状的3D多孔石墨烯, 浸泡在10 M HNO_3 中2 min完成氮掺杂过程, 在电极上涂敷PEDOT:PSS导电聚合物用于增强电极的导电性, 接着将液体的硅酮橡胶沿着聚酰亚胺片均匀涂敷, 待干燥固化后即可成功将叉指电极转移到硅酮橡胶上, 覆盖上凝胶电解质, 获得了柔性透明可拉伸的氮掺杂石墨烯微型超级电容器。该微型超级电容器拥有400%的相对于原始长度的极高弹性, 而且具有长期拉伸稳定性。通过N元素掺杂并涂敷导电聚合物,

图11 可拉伸高弹性微型超级电容器的设计和结构示意图^[57] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic diagram of the design and structure of a stretchable high-elasticity micro-supercapacitor^[57] (color online).

在 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 性能可提高到 $790 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。由于具有高度可伸缩性, 全固态微型超级电容器可以轻松集成到可穿戴设备中, 以满足实际应用中的能源和功率需求。此外, 成功将激光直写的石墨烯从PI膜转移到其他衬底上, 为制造高度可拉伸的电子设备提供了一种高效可行的方法。

另一个杂原子掺杂的经典例子, 硼原子掺杂可以贡献空间电荷层电容, 从而提高电容值, 但是制备方法都是经过多步化学合成得到的, 制备过程比较烦琐。为了能够简单地合成高质量的硼掺杂石墨烯, Peng等^[63]通过激光直写技术得到了硼掺杂的石墨烯基微型超级电容器。首先, 该课题组把 H_3BO_3 溶解到一种聚酰胺酸(PAA)的溶液中作为含硼前驱体, 干燥后高温高压脱水聚合得到PI/ H_3BO_3 的片材, 最后经过激光直写就得到了含硼的石墨烯基微型超级电容器(图12), 电容值提高到了 $16.5 \text{ mF}/\text{cm}^2$, 比激光诱导未掺杂的石墨烯基微型超级电容器增加了3倍, 能量密度增加了5~10倍, 并且很好地保持了电容器特有的超长的循环寿命。激光直写技术为掺硼石墨烯材料的简便合成及其在不同领域的应用开辟了新的途径。

3.2 石墨烯复合材料电极

尽管石墨烯材料用于微型超级电容器, 表现出优

图12 硼掺杂石墨烯基微型超级电容器的制备示意图及电子图像^[63] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic diagram and electronic images of the preparation of boron-doped graphene-based micro supercapacitors ^[63] (color online).

异的功率密度、倍率性能以及超长的循环稳定性等电化学性能,但是其电容值和能量密度一直受到限制,这个情况可能是石墨烯片层之间存在较强的范德华力引起的.解决此问题的有效方法是在石墨烯片层之间加入插层剂(如碳纳米管、金属氧化物以及导电性聚合物等)阻止石墨烯片层之间的团聚和堆叠,为电荷存储增加了可接触的有效表面积,而且有望利用石墨烯和引入的插层材料之间的协同作用,共同提高器件的整体性能.

3.2.1 石墨烯/碳纳米管

为了寻求一种具有优异电导率、多孔性且比表面积更大的电极材料以增加微型超级电容器的能量密度, Mao等^[78]报道了一种用激光处理过的还原氧化石墨烯/多壁碳纳米管(RGO/MWCNT)纳米复合材料用于全固态柔性微型超级电容器,如图13所示,将经过氧化的多壁碳纳米管加入到氧化石墨烯溶液中,在超声作用下形成均匀的溶液,喷涂到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上,干燥后用红外激光处理成任何形状的RGO/MWCNT纳米复合电极,可以看到氧化石墨烯和氧化的多壁碳纳米管之间存在键连作用.一方面,其可降低氧化石墨烯的团聚,提高表面利用率;另一方面,为离子或者电子在石墨烯片层之间传输提供了桥梁的作用,并且可提供高于单纯还原氧化石墨烯的电导率.由此制备的微型超级电容器在水系电解液中体积比容

图13 还原氧化石墨烯/多壁碳纳米管复合电极的制备过程示意图^[78] (网络版彩图)

Figure 13 Schematic diagram of the preparation process of reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube composite electrode ^[78] (color online).

量可达 49.35 F/cm^3 ,当功率密度为 10 mW/cm^3 时,体积能量密度高达 6.47 mWh/cm^3 ,同时可保持优异的柔性和较长的循环寿命.该工作可轻松定制所需的串联/并联集成阵列,以满足各种应用中对能量、功率和工作电压的需求.

Wen等^[79]发现,石墨烯/碳纳米管微型超级电容器的电化学性能对碳纳米管直径具有很强的依赖性,针对此问题,他们做了以下研究.利用尖端超声处理诱导CNT插入到GO片层之间,将得到的均匀溶液浇铸到附于DVD光盘的PET基底上,随后采用激光直写技术成功地制造了柔性石墨烯/碳纳米管微型超级电容器(图14).此文采用直径尺寸不同的碳纳米管进行实验,结果表明,具有小尺寸的单壁碳纳米管效果最佳,在 1000 mA/cm^3 的电流密度下,体积电容为 3.10 F/cm^3 .经历5000次充/放电测试后,仍可保留88.6%的初始电容值,证明了其出色的长期循环稳定性.这些优异的电化学性能可归因于直径的减小能够增强碳纳米管抑制LIG层的重新堆积和团聚的能力.该工作从插层剂的尺寸大小出发,展示了一种提高石墨烯基微型超级电容器电化学性能的处理思路,为之后储能器件电极材料的复合、掺杂及修饰等提供了借鉴意义.

3.2.2 石墨烯/金属氧化物

为了实现在变形场景中的储能供能应用,开发具有稳定机械柔韧性的高性能微型超级电容器具有重大意义. Wang等^[80]在生物可降解的水性聚氨酯(WPU)基底上成功制备了拉伸率达400%的微型超级电容器.制备方法如图15所示,首先在PI膜上涂敷含Co和Ni离子

图 14 柔性微型超级电容器的制造过程示意图以及激光直写的微型设备的数码照片^[79](网络版彩图)

Figure 14 Schematic diagram of the manufacturing process of flexible micro supercapacitors and digital photos of laser direct writing micro devices ^[79] (color online).

的明胶水凝胶烘干, 用激光直写技术对明胶和PI膜进行共碳化, 同时在碳层上原位生成NiO和Co₃O₄纳米粒子. 有趣的是, 明胶的存在会使激光直写得到的石墨烯由亲水态转变为疏水态, 这也为下一步的转移奠定了基础, 随后将乳液型水性聚氨酯涂在电极上, 烘干后与电极紧密结合即可实现完美转移. 得到的透明微型超级电容器具有高度可拉伸性能, 能够提供2.4 mF/cm²的面积比电容. 在10000圈循环后容量保持率可达98.4%, 即使在拉伸50%的状态下, 1000圈循环后仍能保持77.1%的容量. 该微器件能够为可穿戴压力传感器进行供电, 并与纳米摩擦发电机连接起来可以正常工作, 为可穿戴柔性器件的供能提供了一个很好的技术支持.

尽管金属氧化物纳米粒子修饰石墨烯的方法对于增加器件能量密度很有希望, 但是常用多为比较贵重的金属, 如钨、锰、钴、镍等. Bhattacharya等^[81]将赤泥修饰在石墨烯电极上, 得到了平面设计的微型储能器件. 赤泥是铝土矿加工过程中生成的副产品, 主要成分是Fe₂O₃, 还包括Al₂O₃、SiO₂和Na₂O. 将叉指形状防水材料压在PI膜上, 激光直写后将其去除, 暴露的LIG浸泡于赤泥纳米粒子的溶液中15 min, 取出后烘干, 连接上集流体, 覆盖上离子液体电解质, 就得到了高能量密度的柔性微型超级电容器(图16). 此器件在功率密度为0.016 mW/cm²的情况下可提供0.018 mWh/cm²的高能量, 循环充/放电4000次后可保留81%的初始电容值, 具有良好的抗弯曲性能. 石墨烯和赤泥纳米颗粒的组合实现了微型超级电容器高能量

图 15 激光诱导、铸造和剥离过程示意图^[80](网络版彩图)
Figure 15 Schematic diagram of laser induction, casting and peeling process ^[80] (color online).

图 16 微型超级电容器的制造示意图^[81](网络版彩图)
Figure 16 Schematic diagram of the manufacture of miniature supercapacitors ^[81] (color online).

密度的表达, 有望作为未来能量存储的材料.

4 激光直写非对称石墨烯基微型超级电容器

目前, 微型超级电容器最显著的短板是能量密度, 根据能量密度公式($E=CV^2/2$)可知, 可以通过提高器件的电容或者电压值改善能量密度. 目前, 已经有很多赝电容材料被用于提高微器件的电容值^[5,12,17,82], 而提高器件的电压窗口则可以通过构建非对称的微型超级电容器来实现^[83,84].

Li等^[85]采用激光直写技术和电沉积相结合的方法制备了一种基于石墨烯的非对称赝电容微型超级电容器, 并保持了超级电容器功率密度高、循环寿命长以及充/放电速度快等优势, 制备方法也简单便捷. 首先, 通过CO₂激光直写聚酰亚胺膜得到叉指状的石墨烯电极, 接下来用电沉积的方法分别获得了对称、非对称的柔性微型超级电容器LIG-MnO₂-MSC、LIG-PANI MSCs和LIG-FeOOH//LIG-MnO₂ (图17). 通过优化电沉积的时间和圈数获得了高性能的非对称微型超级电

容器. 该电容器不仅拥有超高的比电容值、优异的倍率性能以及超长的寿命, 最重要的是, 同时提高了器件的能量密度和功率密度. 该工作不仅简化了电极的制造过程, 还可以灵活地控制器件的尺寸和可扩展性. 因此, 此设计策略为构建高性能、全固态柔性非对称微型超级电容器开辟了一条新的途径.

5 总结与展望

本文综述了激光直写的石墨烯基微型超级电容器的研究进展, 重点介绍了激光直写技术在构建石墨烯基微型超级电容器中的优势, 有望使石墨烯基微型超级电容器向着高电压、高性能和规模化可集成的小型芯片储能的方向发展. 激光直写是一种非接触式的制造技术, 可以与当前的商业电子产品兼容. 它主要有

图 17 非对称微型超级电容器的制备过程示意图^[85] (网络版彩图)

Figure 17 Schematic diagram of the preparation process of asymmetric miniature supercapacitors ^[85] (color online).

以下优势: (1) 可选区加工; (2) 快速高效可集成化; (3) 实现石墨烯结构和性能的可控调节. 因此, 当激光直写技术应用于石墨烯基微型超级电容器时, 可以精确地调整电极之间的距离和电极本身的导电性, 从而

表 1 激光直写石墨烯基超级电容器电化学性能表

激光源	电极材料	电解液	电压	循环稳定性	能量密度	功率密度	参考文献
CO ₂ 激光	RGO	GO	0~1 V	10000圈, 容量保持率70%	0.43 mW h/cm ³	1.7 W/cm ³	[39]
光纤激光	RGO	GO	0~1 V	1000圈, 容量保持率100%	0.2~0.54 mWh/cm ²	$\sim 9 \times 10^{-2}$ W/cm ²	[48]
UV激光	RGO	PVA/LiCl	0~1 V	25000圈, 容量保持率98%	—	—	[52]
UV激光	MnO ₂ @Ppy@MWCNT//Ppy@MWCNT	LiCl/PVA	0~1.6 V	—	12.16 μ Wh/cm ²	136.8 μ W/cm ²	[37]
LightScribe DVD刻录机	RGO	离子凝胶电解质	0~2.5 V	10000圈, 容量保持率96%	—	200 W/cm ³	[67]
飞秒激光	RGO/Au	H ₂ SO ₄ /PVA	0~1 V	10000圈, 容量保持率99%	—	—	[68]
皮秒激光	RGO	PVA/H ₃ PO ₄	0~0.8 V	10000圈, 容量保持率94%	—	—	[69]
CO ₂ 激光	LSG	H ₂ SO ₄ /PVA	0~1 V	12000圈, 容量保持率98.47%	1 mWh/cm ³	2 W/cm ³	[72]
Nd:YAG激光	RGO	KOH	0~1 V	10000圈, 容量保持率83.5%	13.7 mWh/cm ³	7.4 W/cm ³	[74]
飞秒激光	RGO	H ₂ SO ₄ /PVA	0~1 V	2000圈, 容量保持率97%	—	—	[75]
CO ₂ 激光	RGO	H ₂ SO ₄ /PVA	0~1 V	—	—	—	[76]
Nd:YAG激光	N-LSG	LiCl/PVA	-1~0 V	3000圈, 容量保持率80%	1 mWh/cm ³	11 mW/cm ³	[77]
CO ₂ 激光	N-LSG	PAAK/KOH	0~0.8 V	10000圈, 容量保持率96%	—	—	[57]
CO ₂ 激光	B-LSG	H ₂ SO ₄ /PVA	0~1 V	12000圈, 容量保持率90%	0.56 mWh/cm ³	—	[63]
红外激光	RGO/MWCNT	PVA/H ₃ PO ₄	0~1 V	10000圈, 容量保持率88.6%	6.47 mWh/cm ³	10 mW/cm ³	[78]
DVD刻录机	LSG/MWCNTs	PVA/H ₃ PO ₄	0~1 V	5000圈, 容量保持率88.6%	0.84 mWh/cm ³	1.0 W/cm ³	[79]
LightScribe DVD刻录机	Co ₃ O ₄ /LIG	PVA/H ₃ PO ₄	0~1 V	10000圈, 容量保持率98.4%	—	—	[80]
CO ₂ 激光	LIG-RM	离子液体凝胶电解质	-1.2~1.5 V	4000圈, 容量保持率81%	0.018 mWh/cm ²	0.66 mW/cm ²	[81]
CO ₂ 激光	LIG-FeOOH//LIG-MnO ₂	PVA/H ₂ SO ₄	0~1.8 V	2000圈, 容量保持率84%	2.4 mWh/cm ³	2.891 W/cm ³	[85]

影响离子/电子的传输, 进而影响电极的电化学性能. 此外, 激光直写技术可以一步集成微型超级电容器及复合电路阵列, 满足在有高电压、高能量密度需求的电子器件中的应用, 也可以实现不同器件之间的能量快速转化. 激光对石墨烯结构和性能的可控调节使多种不同类型微型超级电容器的开发成为可能. 另外, 在激光诱导下合成的掺杂石墨烯和石墨烯的功能复合物均表现出优异的电化学性能(表1).

尽管激光直写石墨烯基微型超级电容器得到了很好的发展, 但是其仍然存在亟待解决的问题. 首先, 激光直写技术的效率问题. 与UV光刻所采用的并行处理技术不同, 激光直写技术是通过点对点曝光和逐行扫描的处理方法构建图案, 造成了时间成本和激光能量的浪费, 表现出比较低的制造效率, 限制了石墨烯基微型电容器的大量生产. 为此, 通过来自不同方向的多激光束共同作用可以提高石墨烯基微型超级电容器的生产效率. 激光并行加工技术, 可以利用基于液晶空间光调制器的反馈算法、并行加工传输光路系统还有动态光束切换系统, 实现可编程多光束并行加工, 有效

利用激光器输出的全部能量, 从根本上解决激光加工效率低的问题, 实现基于石墨烯电子设备的大规模激光制造. 其次, 电极材料的设计问题将会直接影响微型超级电容器的性能, 如电极材料的导电性、原位合成复合材料的稳定性、均匀性以及电极之间的距离. 原则上, 可以通过精确地设计激光诱导石墨烯的层数、厚度、杂原子掺杂量以及插层的其他纳米粒子的尺寸和数量来调节电极的导电性、电解液的浸润性以及离子传输路径的长短等, 以获得高电导率、稳定性强以及拥有超短传输通道的微型器件, 从而改善微型超级电容器的电化学性能.

综上所述, 通过合理优化活性电极材料的组成、微电极设计以及多光束激光直写的技术, 可进一步提高激光直写的石墨烯基微型超级电容器性能. 激光直写的石墨烯基微型超级电容器的快速发展, 有望满足市场对高电压、高功率密度和能量密度的微型储能器件的需求, 实现在较短的时间内为微型电子设备提供足够的能量和令人满意的输出功率, 满足未来新型电子设备的实际应用.

参考文献

- 1 Peng Z, Lin J, Ye R, Samuel ELG, Tour JM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3414–3419
- 2 Sun G, Yang H, Zhang G, Gao J, Jin X, Zhao Y, Jiang L, Qu L. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3367–3374
- 3 Wang K, Zou W, Quan B, Yu A, Wu H, Jiang P, Wei Z. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1068–1072
- 4 Zhang H, Cao Y, Chee MOL, Dong P, Ye M, Shen J. *Nanoscale*, 2019, 11: 5807–5821
- 5 Zhou Q, Zhou Y, Bao M, Ni X. *Appl Surf Sci*, 2019, 487: 236–243
- 6 Basu A, Roy K, Sharma N, Nandi S, Vaidhyanathan R, Rane S, Rode C, Ogale S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 31841–31848
- 7 Clerici F, Fontana M, Bianco S, Serrapede M, Perrucci F, Ferrero S, Tresso E, Lamberti A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 10459–10465
- 8 Yadav P, Basu A, Suryawanshi A, Game O, Ogale S. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1600057
- 9 Cai J, Lv C, Hu C, Luo J, Liu S, Song J, Shi Y, Chen C, Zhang Z, Ogawa S, Aoyagi E, Watanabe A. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 404–415
- 10 Wu ZS, Parvez K, Feng X, Müllen K. *Nat Commun*, 2013, 4: 2487
- 11 Li YQ, Shi XM, Lang XY, Wen Z, Li JC, Jiang Q. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1830–1839
- 12 Haider WA, Tahir M, He L, Yang W, Minhas-khan A, Owusu KA, Chen Y, Hong X, Mai L. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 151769
- 13 Tian Z, Tong X, Sheng G, Shao Y, Yu L, Tung V, Sun J, Kaner RB, Liu Z. *Nat Commun*, 2019, 10: 4913
- 14 Yu L, Fan Z, Shao Y, Tian Z, Sun J, Liu Z. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901839
- 15 Liu T, Li Y. *InfoMat*, 2020, doi: 10.1002/inf2.12105
- 16 Wu ZS, Zheng Y, Zheng S, Wang S, Sun C, Parvez K, Ikeda T, Bao X, Müllen K, Feng X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1602960
- 17 Gao C, Gao J, Shao C, Xiao Y, Zhao Y, Qu L. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 19750–19756
- 18 Cheng H, Ye M, Zhao F, Hu C, Zhao Y, Liang Y, Chen N, Chen S, Jiang L, Qu L. *Adv Mater*, 2016, 28: 3305–3312
- 19 Feng W, Li X, Lin S, Miao X, Wang W, Zhang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 48162–48171
- 20 Yu L, Yi Y, Yao T, Song Y, Chen Y, Li Q, Xia Z, Wei N, Tian Z, Nie B, Zhang L, Liu Z, Sun J. *Nano Res*, 2018, 12: 331–338
- 21 Zhao Y, Hu C, Hu Y, Cheng H, Shi G, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11371–11375

- 22 Zhao Y, Hu C, Song L, Wang L, Shi G, Dai L, Qu L. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1913
- 23 Cui LF, Wang XP, Chen N, Zhang GF, Qu LT. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 14508–14513
- 24 Dong L, Hu C, Song L, Huang X, Chen N, Qu L. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1470–1476
- 25 Liang Y, Zhao F, Cheng Z, Zhou Q, Shao H, Jiang L, Qu L. *Nano Energy*, 2017, 32: 329–335
- 26 Liang Y, Zhao F, Cheng Z, Deng Y, Xiao Y, Cheng H, Zhang P, Huang Y, Shao H, Qu L. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1730–1735
- 27 Ye M, Gao J, Xiao Y, Xu T, Zhao Y, Qu L. *Carbon*, 2017, 125: 299–307
- 28 Li C, Yu J, Xue SL, Cheng Z, Sun G, Zhang J, Huang R, Qu L. *Carbon*, 2018, 139: 522–530
- 29 Zhao Y, Liu J, Hu Y, Cheng H, Hu C, Jiang C, Jiang L, Cao A, Qu L. *Adv Mater*, 2013, 25: 591–595
- 30 Ding X, Zhao Y, Hu C, Hu Y, Dong Z, Chen N, Zhang Z, Qu L. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12355
- 31 Meng Y, Zhao Y, Hu C, Cheng H, Hu Y, Zhang Z, Shi G, Qu L. *Adv Mater*, 2013, 25: 2326–2331
- 32 Beidaghi M, Gogotsi Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 867–884
- 33 Shao Y, Li J, Li Y, Wang H, Zhang Q, Kaner RB. *Mater Horiz*, 2017, 4: 1145–1150
- 34 Sundriyal P, Bhattacharya S. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 1876–1890
- 35 Liu Y, Weng B, Xu Q, Hou Y, Zhao C, Beirne S, Shu K, Jalili R, Wallace GG, Razal JM, Chen J. *Adv Mater Technol*, 2016, 1: 1600166
- 36 Dai S, Guo H, Wang M, Liu J, Wang G, Hu C, Xi Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 19665–19669
- 37 Gao J, Shao C, Shao S, Wan F, Gao C, Zhao Y, Jiang L, Qu L. *Small*, 2018, 14: 1801809
- 38 Kamboj N, Purkait T, Das M, Sarkar S, Hazra KS, Dey RS. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 2507–2517
- 39 Gao W, Singh N, Song L, Liu Z, Reddy ALM, Ci L, Vajtai R, Zhang Q, Wei B, Ajayan PM. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 496–500
- 40 Niu Z, Zhang L, Liu L, Zhu B, Dong H, Chen X. *Adv Mater*, 2013, 25: 4035–4042
- 41 Liu Y, Zhang B, Xu Q, Hou Y, Seyedin S, Qin S, Wallace GG, Beirne S, Razal JM, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706592
- 42 Liu W, Lu C, Wang X, Tay RY, Tay BK. *ACS Nano*, 2015, 9: 1528–1542
- 43 Wu CW, Unnikrishnan B, Chen IWP, Harroun SG, Chang HT, Huang CC. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 563–571
- 44 Li L, Secor EB, Chen KS, Zhu J, Liu X, Gao TZ, Seo JWT, Zhao Y, Hersam MC. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600909
- 45 Laszczyk KU, Kobashi K, Sakurai S, Sekiguchi A, Futaba DN, Yamada T, Hata K. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500741
- 46 Lin J, Zhang C, Yan Z, Zhu Y, Peng Z, Hauge RH, Natelson D, Tour JM. *Nano Lett*, 2012, 13: 72–78
- 47 Wu ZS, Parvez K, Winter A, Vicker H, Liu X, Han S, Turchanin A, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2014, 26: 4552–4558
- 48 Hu Y, Cheng H, Zhao F, Chen N, Jiang L, Feng Z, Qu L. *Nanoscale*, 2014, 6: 6448–6451
- 49 Chyan Y, Ye R, Li Y, Singh SP, Arnusch CJ, Tour JM. *ACS Nano*, 2018, 12: 2176–2183
- 50 Jiang Y, Shao H, Li C, Xu T, Zhao Y, Shi G, Jiang L, Qu L. *Adv Mater*, 2016, 28: 10287–10292
- 51 Nayak P, Kurra N, Xia C, Alshareef HN. *Adv Electron Mater*, 2016, 2: 1600185
- 52 Lu B, Liu F, Sun G, Gao J, Xu T, Xiao Y, Shao C, Jin X, Yang H, Zhao Y, Zhang Z, Jiang L, Qu L. *Adv Mater*, 2019, 32: 1907005
- 53 Lee WH, Suk JW, Chou H, Lee J, Hao Y, Wu Y, Piner R, Akinwande D, Kim KS, Ruoff RS. *Nano Lett*, 2012, 12: 2374–2378
- 54 Cai J, Lv C, Watanabe A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 915–924
- 55 Luo J, Fan FR, Jiang T, Wang Z, Tang W, Zhang C, Liu M, Cao G, Wang ZL. *Nano Res*, 2015, 8: 3934–3943
- 56 Liu H, Xie Y, Liu J, Moon K, Lu L, Lin Z, Yuan W, Shen C, Zang X, Lin L, Tang Y, Wong CP. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124672
- 57 Song W, Zhu J, Gan B, Zhao S, Wang H, Li C, Wang J. *Small*, 2018, 14: 1702249
- 58 Wang W, Lu L, Xie Y, Mei X, Tang Y, Wu W, Liang R. *Appl Surf Sci*, 2020, 504: 144487
- 59 Duy LX, Peng Z, Li Y, Zhang J, Ji Y, Tour JM. *Carbon*, 2018, 126: 472–479
- 60 Li Y, Luong DX, Zhang J, Tarkunde YR, Kittrell C, Sargunraj F, Ji Y, Arnusch CJ, Tour JM. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700496
- 61 Fu XY, Chen DL, Liu Y, Jiang HB, Xia H, Ding H, Zhang YL. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 777–784
- 62 Mu X, Du J, Li Y, Bai H, Zhao H, Wei Z, Huang B, Sheng Y, Zhang Z, Xie E. *Carbon*, 2019, 144: 228–234
- 63 Peng Z, Ye R, Mann JA, Zakhidov D, Li Y, Smalley PR, Lin J, Tour JM. *ACS Nano*, 2015, 9: 5868–5875
- 64 Huang Y, Zeng L, Liu C, Zeng D, Liu Z, Liu X, Zhong X, Guo W, Li L. *Small*, 2018, 14: 1803143
- 65 Zheng W, Zhang Y, Niu K, Liu T, Bustillo K, Ercius P, Nordlund D, Wu J, Zheng H, Du X. *Chem Commun*, 2018, 54: 13726–13729
- 66 Guo L, Zhang YL, Han DD, Jiang HB, Wang D, Li XB, Xia H, Feng J, Chen QD, Sun HB. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 120–125
- 67 El-Kady MF, Kaner RB. *Nat Commun*, 2013, 4: 1475

- 68 Li RZ, Peng R, Kihm KD, Bai S, Bridges D, Tumuluri U, Wu Z, Zhang T, Compagnini G, Feng Z, Hu A. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1458–1467
- 69 Wu M, Li Y, Yao B, Chen J, Li C, Shi G. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 16213–16218
- 70 Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel ELG, Yacaman MJ, Yakobson BI, Tour JM. *Nat Commun*, 2014, 5: 5714
- 71 Ye R, Chyan Y, Zhang J, Li Y, Han X, Kittrell C, Tour JM. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702211
- 72 Zhang W, Lei Y, Ming F, Jiang Q, Costa PMFJ, Alshareef HN. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801840
- 73 Yuan W, Zhou Y, Li Y, Li C, Peng H, Zhang J, Liu Z, Dai L, Shi G. *Sci Rep*, 2013, 3: 2248
- 74 Yoo J, Byun S, Lee CW, Yoo CY, Yu J. *Chem Mater*, 2018, 30: 3979–3990
- 75 Kwon S, Jung D, Lim H, Kim G, Choi KB, Lee JJ. *Appl Phys Lett*, 2017, 111: 143903
- 76 Li X, Cai W, Teh KS, Qi M, Zang X, Ding X, Cui Y, Xie Y, Wu Y, Ma H, Zhou Z, Huang QA, Ye J, Lin L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 26357–26364
- 77 Liu C, Liang H, Wu D, Lu X, Wang Q. *Adv Electron Mater*, 2018, 4: 1800092
- 78 Mao X, Xu J, He X, Yang W, Yang Y, Xu L, Zhao Y, Zhou Y. *Appl Surf Sci*, 2018, 435: 1228–1236
- 79 Wen F, Hao C, Xiang J, Wang L, Hou H, Su Z, Hu W, Liu Z. *Carbon*, 2014, 75: 236–243
- 80 Wang W, Lu L, Xie Y, Yuan W, Wan Z, Tang Y, Teh KS. *Adv Mater Technol*, 2020, 5: 1900903
- 81 Bhattacharya G, Fishlock SJ, Pritam A, Sinha Roy S, McLaughlin JA. *Adv Sustain Syst*, 2020, 4: 1900133
- 82 Hong SY, Yoon J, Jin SW, Lim Y, Lee SJ, Zi G, Ha JS. *ACS Nano*, 2014, 8: 8844–8855
- 83 He L, Liu H, Luo W, Zhang W, Liao X, Guo Y, Hong T, Yuan H, Mai L. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 223903
- 84 Siddique AH, Bokhari SW, Butt R, Jiang S, Chen W, Zhou X, Liu Z. *J Mater Sci*, 2020, 55: 309–318
- 85 Li L, Zhang J, Peng Z, Li Y, Gao C, Ji Y, Ye R, Kim ND, Zhong Q, Yang Y, Fei H, Ruan G, Tour JM. *Adv Mater*, 2016, 28: 838–845

Graphene-based micro-supercapacitors manufactured by laser direct writing

Congcong Bai¹, Junhao Zhang¹, Chang Gao¹, Yang Zhao^{1*}, Liangti Qu^{1,2}

¹ Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education of China, Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

² Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, State Key Laboratory of Tribology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: yzhao@bit.edu.cn)

Abstract: The rapid development of micro-electronic equipment has put forward new requirements for multifunctional and miniaturized energy storage devices. Among them, micro-supercapacitors (MSCs) have received widespread attention because of the advantages of long cycle life and fast charge and discharge. As excellent electronic conductor, graphene has high specific surface area and good ductility, showing wide application prospects in micro-supercapacitors. Among the various preparation methods of graphene-based micro-supercapacitors, laser direct writing technology with the features of inexpensive, flexible and fast, sacrificing-free templates and complicated follow-up processing is an efficient and quickly integrated processing method. To this end, we review the research progress of laser direct write graphene-based micro supercapacitors, including the advantages of laser construction of miniature energy storage devices, typical laser direct writing graphene supercapacitors and their electrode materials, and micro-device configuration assembly (symmetrical and asymmetrical). Meanwhile, the future development trends and challenges of laser direct writing graphene-based micro-supercapacitors are also presented.

Keywords: graphene, two-dimensional material, laser direct writing, planar, micro-supercapacitor

doi: [10.1360/SSC-2020-0070](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0070)