

超级电容器用石墨烯基电极材料的制备及性能研究

阮殿波, 陈宽, 傅冠生, 于智强

(宁波南车新能源科技有限公司, 浙江宁波315112)

摘要: 同传统二次电池相比, 超级电容器具有功率密度高、充放电速度快、循环寿命长等优点, 是一种新型高效的储能装置, 提升其能量密度是目前主要的研究方向。石墨烯作为一种新型二维碳材料, 具有电导率高、比表面积大、化学稳定性强等优异特点, 是超级电容器的理想电极材料。综述了近几年石墨烯基电极材料的制备方法及其性能特点, 对于其存在的问题和未来的发展趋势作了简单的阐述。

1.引言

石墨烯, 一种单原子层厚度的二维sp²杂化碳材料, 是碳的其它维数的同素异形体的基本构造单元。受其特殊结构的影响, 石墨烯拥有一

系列优异的物化特性: 高断裂强度(125GPa);

高速载流子迁移率($2 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)和热导率($5000 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$); 超大比表面积($2630 \text{m}^2/\text{g}$)^[1]

。这些突出的、吸引人的特征使得这种多功能的碳材料可以适用多种实际应用场合, 其中, 利用石墨烯作为超级电容器^[2-4]电极已成为清洁能源领域的研究焦点。

基于现代社会的需求和能源危机的考虑, 寻找新型、廉价、环保、高效的储能系统的呼声与日俱增。在这种大环境下, 超级电容器^[5]

因为其额定容量高、可作为脉冲功率电源、循环寿命长、工作原理简单、维护费用低而成为一种备选储能装置。超级电容器循环寿命长, 可以在高功率密度下实现快速充放电, 弥补了蓄电池在这方面的缺陷。

大量的研究表明, 为了实现高性能EDLC, 必须解决碳材料的几个关键因素: 材料的比表面积、电导率、微孔直径和分布。

[6]

[7-9]

。此外, 碳纳米管的纯度和价格也是制约因素。幸运的是, 石墨烯的出现为超级电容器电极材料提供了新的选择余地。

2.石墨烯基电极材料的制备方法

2.1化学还原氧化石墨烯法

为了获得石墨烯基材料, 人们发明了一种简单通用的办法, 即向氧化石墨烯悬浮液中添加还原剂(如水合肼)来还原氧化石墨烯。Ruoff^[10]

等人将这种化学修饰的石墨烯(CMG)作为电极材料应用到了EDLC上, 首次开发出了石墨烯基双电层电容器。虽然在还原过程中, 单片层石墨烯部分团聚成直径约为15-25 μm 的球形颗粒, 但这种石墨烯基材料相对较高的比表面积(750m^2

/g)仍然使得CMG电极拥有较高的电化学性能。以CMG作为电极, 在水相和有机相电解质中获得的比容量值分别高达135F/g和99F/g, 当增大扫描电压速率时, 比容量值变动范围并不大, 这和CMG的高电导率(200S/m)有关。CMG的比表面积和电导率仍然有较大的优化空间, 因此, 这种材料应用在EDLC超级电容上非常有前景。

虽然氧化石墨烯能

在水溶液中稳定分散成单片层, 但如果直接还原, 会导致不可逆的沉降团聚^[11]

, 最终
的还原产物和
颗粒状石墨片晶没有多大区
别, 比表面积都很低。为了避免石墨烯的不可逆堆叠, Chen^[12]

等人开发了一种气固还原法来制备石墨烯基材料(GBM), 并且用其作为电极组装成超级电容器。虽然这种石墨烯看上去仍然存在团聚现象, 但团聚程度要比水溶液中还原得到的石墨烯低的多^[10]

。这些褶皱片层紧密的互相连接, 形成一个连续的导电网络。因此, 从形态学结构上来看, 电解液离子和电极之间会有更好的接触性。和电容器中使用的传统的碳材料不同的是, 在这种结构中, 电解液不仅可以渗透到固体的外部空间, 同时也可以进入内部空间。这样, 石墨烯的宽阔的两面都可以暴露在电解液中, 提高了电容值。

正因为如此, GBM电极制作的超级电容器才能在水相电解液中获得205F/g的最大比容量, 10kW/kg的功率密度以及28.5Wh/kg的能量密度。除此以外, 在1200次循环之后, 比容量仍能保持初始值的90%。

除了水合肼之外, 氢溴酸也是一种广泛
用来还原氧化石墨烯的试剂。Ma^[13]

等人就报导过这种还原方式, 他们向氧化石墨烯溶液中添加氢溴酸, 还原氧化石墨烯获得了石墨烯基材料(GBM)。由于氢溴酸是一种弱还原剂, 氧化石墨烯表面的一些相对稳定的含氧基团就留在了还原氧化石墨烯的表面。这些基团不仅改善了还原氧化石墨烯的润湿性, 有利于水相电解液对电极的浸润, 而且改善了赝电容特性。电流密度为0.2A/g时, 在1M的硫酸溶液中, 这种材料的最大比容量达到了348F/g。令人惊讶的是, 还原氧化石墨烯的的电容在循环次数达到2000次之前不仅没有衰减反而增加。更特殊的是, 1800次循环之后, 电容达到初始容量的125%, 3000次循环之后仍保持初始值的120%。这些现象的根源来自残留的含氧基团, 在不断的循环测试过程中, 部分残留的含氧基团得到了还原, 改善了材料的电容特性, 直到1800次循环结束。

2.2热还原氧化石墨烯法

通过氧化石墨烯的热剥离可以获得还原性石
墨烯材料(RGM)。据报导^[14]

, 在常压下, 当温度高于550 °C时, 氧化石
墨烯可以发生热剥离。Rao^[15]等人研究了在1050 °C热剥离氧化石墨烯, 开发出EDLC电极材料。

这种样品能够提供的最大比表面积高达925m²/g, 在硫酸溶液中测试, 比容量能接近117F/g。

然而, 高温剥离过程能耗大, 难
于控制。因此, 人们发明了低温剥离技术。Yang^[16]

等人在真空环境中, 200 °C低温下成功实现了氧化石墨烯的热剥离。一般认为石墨烯在这些低温剥离样品中会趋向于部分覆盖在一起, 形成一种带有大孔的聚合架构, 电解液离子很容易通过这些大孔与石墨烯表面接触形成双电层。低温热剥离带来石墨烯的开放孔系统和独特的表面化学组成, 作为电极时, 在水相和有机相电解液中, 电流密度为100mA/g时, 循环

10次以后, 仍保留有264F/g和12

2F/g的比容量, 这些数据要高于那些高温热剥离的样品^[15]

。Du^[17]等人在一篇文章中提出在空气中低温热剥离氧化石墨烯制备RGM, 获得的样品在2M的KOH溶液中, 电流密度在1A/g时, 其比电容达到232F/g。根据BET测试所获得的石墨烯的比表面积值, 如此高的比电容被认为是来源于石墨烯片层的双电层电容和表面含氧基团所带来的赝电容。但是, 这些含氧基团对双电层电容的稳定性有负面影响。

利用温和的水热还原法可以还原氧化石墨烯以组装RGM超级电容器。这是一种温度相对较低的剥离和还原方法, 选择一种合适的溶剂, 甚至都不需要还原剂, 就可以将GO还原。Ruoff^[18]等人发现采用超声处理分散在碳酸丙烯酯(PC)中的GO可以实现剥离。

另外, 将GO悬浮液加热到150 °C, 可以除去表面大量的含氧基团, 还原后的样品分散在PC中仍然是黑色悬浮液, 主要由还原石墨烯片层堆叠而成, 一般由2至10层构成。虽然是在相对较低的温度下还原得到的, 但这些石墨烯片的电导率仍高达

5230S/m。商业超级电容器

通常使用四乙基四氟硼酸铵(TEABF₄)和PC的混合液作

为电解液^[19]

, 因此, TEABF₄可以很容易的添加到PC/RGM悬浮液中, 形成浆料用于EDLC电极。测得这种电极在PC系电解液中的比容量达到112F/g。Lin^[20]

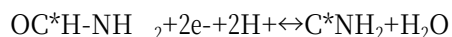
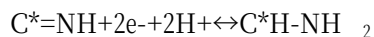
等人同样使用水热还原法, 在二甲基甲酰胺(DMF)中150 ° C加热GO悬浮液, 可以有效控制官能团的密度。CV测试发现, 当电位区间位于0至0.5V之间时, 电容量要比电位区间位于0.6至0.8V之间高。结合CV曲线分析这些结果, 在0.6至0.8V之间的是EDLC贡献的电容, 而电位较低时, 赝电容成为主要的电容来源。放电电流为0.1A/g时, 在1M的硫酸电解液中, 功能化石墨烯的比容量达到276F/g。比较奇怪的是, 虽然因为表面官能团的氧化还原反应产生了赝电容, 但石墨烯基材料仍然显示出了较好的还原稳定性, 原因是因赝电容主要来源于羰基和羟基, 而不是羧基, 羧基往往会导致碳材料的腐蚀^[21]。

羧基较容易除去, 但羰基和羟基的热稳定性较强, 所以就出现了赝电容较大而循环稳定性不减的现象。

Lai^[22]

等人通过改性氧化石墨获得含胺石墨烯(NH₂-Gr), 他们将氧化石墨分散在乙二醇中, 加入适量氨水, 将混合溶液转移至聚四氟乙烯高压釜, 于180 ° C水热反应10小时, 即获得了改性石墨烯。氮原子的掺杂改善了碳材料的赝电容特性, 受氨基的影响, NH₂-Gr电化学性能也得到了改善, 氨基的存在提高了石墨烯芳环结构的电子云密度, 增强了其导电性。根据CV测试的结果分析, 改性后的石墨烯在扫速分别为5-100mV之间时, 得到的比电容值分布在145.0F/g-87.1F/g范围内, 不管扫速是多大, 这些数值均要高于氧化石墨的测定值。在酸性环境下, 比电容的增大可以用下列法拉第

反应式解释:



(C*代表碳网络中可能包含的含氧基团)

当电流密度为0.4A/g和0.8A/g是, 根据恒流充放电曲线, 获得的比电容分别为217.8F/g和187.6F/g, 在相同条件下, 氧化石墨的比电容只有28F/g, 化学还原氧化石墨烯的为135F/g, 活性炭的为63F/g, 碳纳米管为50F/g, 这些数据表明, 通过水热还原法向碳纳米材料中引入氨基, 可以实现储能装置的快速充放电。在实际应用过程中, 超级电容器的循环稳定性是一项重要的指标。原始碳材料由于不含含氧基团, 其作为EDLC的稳定性得到了保证, 但性能并不理想。用混酸处理过的碳材料表面含氧基团较为丰富, 提高了材料的赝电容, 但含氧基团所带来的氧还原反应是准可逆反应, 长时间循环后, 材料的电容值会下降。实验所用的NH₂-Gr显示出优异的循环稳定性, 1000次循环后扫速为50mV/s时, 比电容仍能稳定在117F/g, 证明伯胺基团在酸性电解液中很稳定。

微波辐照热处理法是一个方便快捷的加热方法, 而石墨烯基材料具备微波吸收特性, 因此可以经由石墨插层化合物实现石墨的剥离^[23-25]。依据这个技术原理作基础, Ruoff^[23]

等人利用商品微波炉处理氧化石墨烯粉末, 轻而易举的制备出RGM。这种材料样品形貌褶皱, 外观呈蠕虫状, 且只由几层石墨片层组成, 导电性良好。比表面积达到463m²

/g, 适合作为EDLC的电极材料使用, 在KOH电解液中测试, 得到的比容量为191F/g。这种微波辐照热处理法是一种有前景的大规模低成本制备石墨烯基电极材料的方法。

2.3凝胶法

大多数情况下,

化学还原和热膨胀还原法仍不足以是

石墨烯基材料产生足够的大孔让电解液通过^[26, 27]

, 因此, 只有在小电流密度和低的电位扫速下才能获得高的比容量和能量密度, 通常电流密度需低于1A/g, 电位扫描速度

低于50mV/

s。目前, 对于低团聚

程度, 自支撑, 不加粘合剂的石墨烯基电

极的需求量仍然很大。最近, Shi^[28]

的课题组报导了一种利用维生素A在氧化石墨烯水溶液中实施还原的方法, 获得了一种新型的三维自组装石墨烯凝胶。从图1中可以看出, 石墨烯凝胶内部的三维孔结构轮廓分明, 纵横交错, 孔径在亚微米级到几微米范围内。电导率

约为1S/m, 机械强度高, 而且表现出良好的电化学特性。疏水基团和 π - π 电子云重叠引起的协同效应在化学还原后得到增强, 形成柔性石墨烯片层的三维集合体, 从而产生这种高性能的石墨烯基凝胶。该石墨烯凝胶做成的电极的比电容为240F/g(放电电流密度1.2A/g, 1MH₂SO₄电解液)。

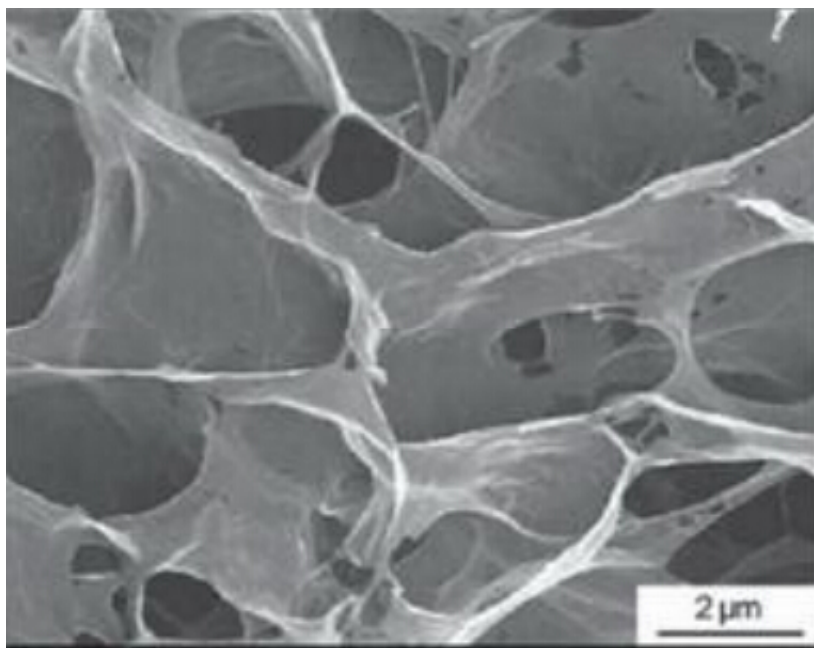


图 1 三维自组装石墨烯凝胶内部结构扫描电镜照片^[28]

Figure1 SEM image of graphene hydrogel with 3D porous structure^[28]

该课题组的另一份报告中声称^[29]

, 2-氨基蒽醌(AAQ)能和化学修饰石墨烯(CMG)实现共价接枝, 形成AAQ功能化CMG, 这是一种能够实现自组装的大孔径凝胶。虽然该凝胶的

电导率相对较低(0.3S/m), 但其比表面积却能达到1050±60m²

/g, 用其制成的电极比电容达到258F/g(放电电流密

度0.3A/g, 1MH₂

SO₄电解液)。这被认为是AAQ部分的共价接枝所额外提供的氧化还原电容, 不仅如此, 该电极的循环稳定性极佳, 在2000次循环之后电容值并未减少, 相反, 却有少许增加, 这可能是因为电极的润湿性和电化学活性得到了改善的缘故。

为了进一步改善石墨烯基凝胶的导电性, shi^[30]

等人使用了两步还原法制备石墨烯凝胶, 首先是水热还原氧化石墨烯, 接着使用水合肼或者氢碘酸进一步还原反应产物, 用这种方法制备出的石墨烯电导率大约在1.3~3.2S/m之间。他们用50wt%的水合肼在100 °C高温下反应8个小时, 获得了最佳的电极材料, 比电容达到了220F/g(电流密度1A/g), 当电流密度增大到100A/g时, 比容量仍能保持74%, 功率密度30kW/kg, 能量密度5.7Wh/kg。如果选择适中的电流密度, 比如4A/g, 2000次循环测试后容量保持率在92%左右, 这也是个比较长的循环寿命。

之所以会有如此优异的性能, 与这种材料的高电导率是分不开的, 另外, 其独特的三维大孔结构也功不可没。

2.4活化石墨烯法

活化是获得超级电容器电极作用多孔碳材料的普遍做法^[31]

。常用的活化方法之一是电化学活化^[32]

，据报道，原始的碳前驱体材料经过活化，原来较小的表面积和较低的比容量都得到了重大改善。因此，这项活化技术也被认为能改善石墨烯基超级电容器电极的性能。KotZ^[33]

等人对局部还原氧化石墨烯进行电化学活化，研究了其作为超级电容器电极的性能。他们所用的局部还原氧化石墨烯是通过热还原方式得到的，其BET比表面积只有 $5\text{m}^2/\text{g}$ ，几乎可以忽略不计。

然而，经过电化学活化后，活性石墨

烯基材料的比表面积陡然增大至 2687m^2

/g，接近了石墨烯的理论比表面积，理论比电容达到 220F/g (扫速 1mV/s ， 1M 的 Et_4NBF_4 乙腈电解液)。反应所需的活化电位取决于反应物的晶格间距，这说明电化学活化至少与离子或溶剂插层有关。

除了电化学活化方法外，Pan^[34]

等人提出了一种新的化学修饰法改善石墨烯，以提高石墨烯基超级电容器电极的容量。他们使用浓 KOH 溶液处理石墨烯后，该石墨烯基材料的比电容达到 136F/g (扫速 10mV/s ， $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 溶液)，要比未处理之前的高35%。

KOH 处理不仅改善了石墨烯与电解液离子的接触性，而且引入了更多的含氧基团，这些基团带有赝电容特性。他们认为边缘缺陷和含氧基团的引入，是电容值增大的主要原因。

值得注意的是，Ruoff^[35]

的研究团队也报导了 KOH 处理方式，他们分别针对微波剥离氧化石墨烯(MEGO)和热剥离氧化石墨烯(TEGO)，所获得的材料的比表面积达到了 $3100\text{m}^2/\text{g}$ ，研究过程中发现 KOH 活化会对MEGO进行刻蚀，产生三维的中孔分布。

这些孔的尺寸非常小，范围在 1 至 10nm 之间。虽然石墨烯片层高度弯曲，但面内结晶依然完好。活化后的MEGO比表面约为 2400m^2

/g，作为超级电容的电极，其比容量达到 166F/g (1 -丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐/乙腈电解液($\text{BMIMBF}_4/\text{AN}$))，电流密度 5.7A/g 。根据放电曲线，结合电压降和电子自旋共振分析，工作电压为 3.5V 时，能量密度达到 70Wh/kg ，功率密度高达 250kW/kg 。

并且，活化MEGO表现出非常优异的循环稳定性，在 10000 次恒流充放电循环后(电流密度 2.5A/g ，纯 $\text{BMIMBF}_4/\text{AN}$ 电解液)，容量保持在原来的97%。 KOH 活化法在商品化活性碳上的应用已经得到证明，再加上这些成功的测试结果，有理由相信，这种活化方式可以在短期内对高性能储能装置用活化石墨烯基材料的大规模量产起到促进作用。

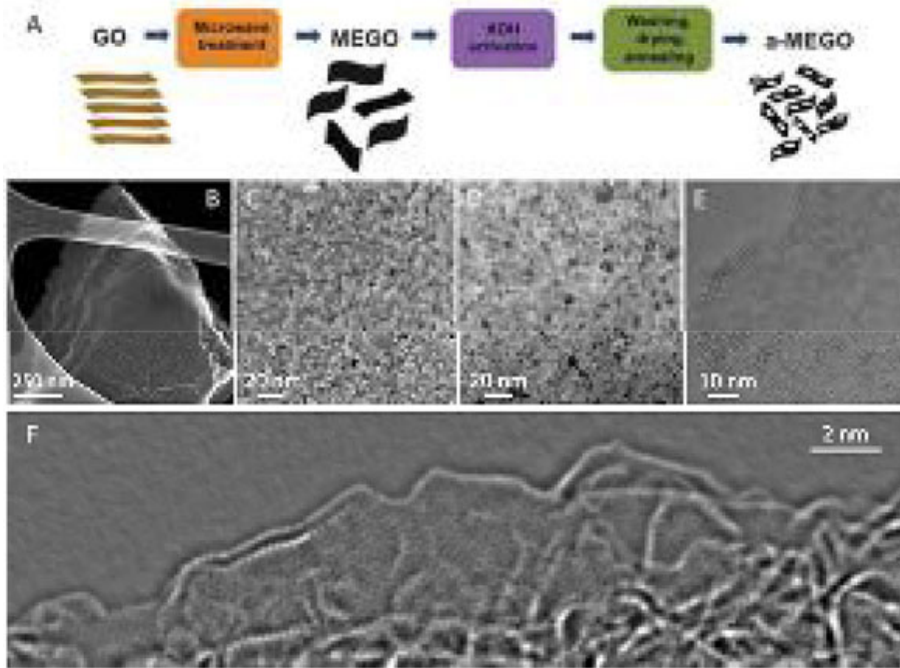


图 2 (a) 微波剥离/还原氧化石墨以及化学活化过程; (b) 三维 MEGO 局部区域的低倍扫描电镜照片; (c) 高分辨率扫描电镜下的孔状形貌照片; (d) 与 c 图区域相同的环场暗区扫描透射电镜照片; (e) a-MEGO 样品薄边的高分辨率的相位对比电子显微镜图; (f) a-MEGO 的高倍透射电镜照片^[35]。

Figure.2 (a)Graphene-based electrode materials prepared by activation of microwave-exfoliated GO;(b)Low magnification SEM image of 3D MEGO fragment;(c)High resolution SEM image of a different sample region;(d)Annular dark field scanning transmission electron microscopy image of the same area as in (c);(e)High resolution phase contrast electron microscopy image of the thin edge of a-MEGO fragment;(f)High resolution TEM image of a-MEGO fragment^[35].

3.结束语

石墨烯基材料有多种微组织结构, 应用于超级电容器电极材料的前景非常广阔。近几年来, 关于合成石墨烯和氧化石墨的文献数量呈雪崩式增长, 这些理论研究为石墨烯在储能领域的应用提供了理论基础和制备方法。当前, 如何有效控制生产成本、简化生产工艺、创造环境友好的生产方式、提高石墨烯的品质和生产效率, 仍需进一步完善。

为了充分发挥石墨烯作为电极材料的优异性能, 制备石墨烯的过程当中, 需要对其在不同的加工过程中的物理和化学性质深入了解, 才能控制纳米粒子在石墨烯表面的分布、结构、形貌及数量, 并保持石墨烯良好的本征性质。为了加快化学剥离法生产商品化石墨烯的工业化进程, 一些关键性问题, 例如石墨的彻底剥离, 单层或多层石墨烯在不同溶剂中的稳定分散, 保留二维石墨烯的本征特性等, 仍亟待处理。

通过对石墨烯基电极材料的深入研究, 人们会对这种新型二维纳米材料的本征结构和性质有更加深刻的理解和认识, 而后必将产生一系列石墨烯基新型电极材料, 从而为石墨烯的实际应用提供理论基础和技术支撑。

参考文献

- [1]Hee K.Chae, Diana Y.Siberio-Perez, Jaheon Kim, et al.A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J].Nature.2004, 427: 523-527.
- [2]Mishra A K, Ramaprabhu S.Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Supercapacitor Application[J].The Journal of Physical Chemistry C.2011, 115(29):14006-14013.
- [3]Biswas S, Drzal L T.Multilayered Nanoarchitecture of Graphene Nanosheets and Polypyrrole Nanowires for High Performance Supercapacitor Electrodes[J].Chemistry of Materials.2010, 22(20):5667-5671.
- [4]Zhao X, Hayner C M, Kung M C, et al.Flexible Holey Graphene Paper Electrodes with Enhanced Rate Capability for Energy Storage Applications[J].ACS Nano.2011, 5(11): 8739-8749.
- [5]ZHU Lei (朱磊), WU Bo-rong (吴伯荣), CHEN Hui (陈晖), et al.超级电容器研究及其应用[J].Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属).2003, 27(3): 385-390.
- [6]Manikoth M.Shaijumon, Fung Suong Ou, Lijie Ci, et al.Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes[J]. Chemical Communications.2008(20): 2373-2375.
- [7]Chunming Niu, Enid K.Sichel, Robert Hoch, et al.High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes[J].Applied Physics Letters.1997, 70(11):1480-1482.
- [8]L.Diederich, E.Barborini, P.Piseri, et al.Supercapacitors based on nanostructured carbon electrodes grown by cluster-beam deposition[J].Applied Physics Letters.1999, 75(17): 2662-2664.
- [9]C.G.Liu, M.Liu, F.Li, et al.Frequency response characteristic of single-walled carbon nanotubes as supercapacitor electrode material[J].Applied Physics Letters.2008, 92(14): 143108.
- [10]Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al.Graphene-Based Ultracapacitors[J].Nano Letters.2008, 8(10): 3498-3502.
- [11]Sasha Stankovich, Dmitriy A.Dikin, Richard D.Piner, et al.Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J].Carbon.2007, 45: 1558-1565.
- [12]Wang Y, Shi Z, Huang Y, et al.Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials[J]. The Journal of Physical Chemistry C.2009, 113(30): 13103-13107.
- [13]Chen Y, Zhang X, Zhang D, et al.High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes[J].Carbon.2011, 49(2):573-580.
- [14]Schniepp H C, Li J, Mcallister M J, et al.Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite

Oxide[J].Journal of Physical Chemistry B.2006, 110(17): 8535-8539.

[15]Vivekchand S R C, Rout C S, Subrahmanyam K S, et al.Graphene-based electrochemical supercapacitors[J].Journal of Chemical Sciences.2008, 120(1): 9-13.

[16]Lv W, Tang D, He Y, et al.Low-Temperature Exfoliated Graphenes:Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage[J].ACS Nano.2009, 3(11): 3730-3736.

[17]Du Q, Zheng M, Zhang L, et al.Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors[J].Electrochimica Acta.2010, 55(12): 3897-3903.

[18]Zhu Y, Stoller M D, Cai W, et al.Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets[J].ACS Nano.2010, 4(2): 1227-1233.

[19]Burke A.R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors[J].Electrochimica Acta.2007, 53(3):1083-1091.

[20]Lin Z, Liu Y, Yao Y, et al.Superior Capacitance of Functionalized Graphene[J].The Journal of Physical Chemistry C.2011, 115(14): 7120-7125.

[21]Bagri A, Grantab R, Medhekar N V, et al.Stability and Formation Mechanisms of Carbonyl- and Hydroxyl-Decorated Holes in Graphene Oxide[J].Journal of Physical Chemistry C.2010, 114(28): 12053-12061.

[22]Lai L, Chen L, Zhan D, et al.One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties[J].Carbon.2011, 49(10): 3250-3257.

[23]Zhu Y, Murali S, Stoller M D, et al.Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors[J].Carbon.2010, 48(7):2118-2122.

[24]Tryba B, Morawski A W, Inagaki M.Preparation of exfoliated graphite by microwave irradiation[J].Carbon.2005, 43(11): 2417-2419.

[25]Falcao E H L, Blair R G, Mack J J, et al.Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound[J].Carbon.2007, 45(6): 1367-1369.

[26]Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al.Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene[J].Nano Letters.2008, 8(3): 902-907.

[27]Kötz R, Carlen M.Principles and applications of electrochemical capacitors[J].Electrochimica Acta.2000, 45(15-16):2483-2489.

[28]Xu Y, Sheng K, Li C, et al.Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process[J].ACS Nano.2010, 4(7): 4324-4330.

[29]Wu Q, Sun Y, Bai H, et al.High-performance supercapacitor electrodes based on graphene hydrogels modified with 2-aminoanthraquinone moieties [J].Physical Chemistry Chemical Physics.2011, 13(23):11193-11198.

[30]Zhang L, Shi G.Preparation of Highly Conductive Graphene Hydrogels for Fabricating Supercapacitors with High Rate Capability[J].The Journal of Physical Chemistry C.2011, 115(34): 17206-17212.

[31]Barranco V, Lillo-Rodenas M A, Linares-Solano A, et al.Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor Electrodes[J].The Journal of Physical Chemistry C.2010, 114(22): 10302-10307.

[32]Takeuchi M, Maruyama T, Koike K, et al.Non-porous Carbon for a High Energy Density Electric Double Layer Capacitor[J].Electrochemistry.2001, 69(6): 487-492.

[33]Hantel M M, Kaspar T, Nesper R, et al.Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance[J].Electrochemistry Communications.2011, 13(1): 90-92.

[34]Yueming Li, Marshall Van Zijll, Shirley Chiang, et al.KOH modified graphene nanosheets for supercapacitor electrodes[J].Journal of Power Sources.2011, 196(14):6003-6006.

[35]Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D.Stoller, et al.Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene[J].Science.2011, 332(24): 1537-1541.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98251.html>