

# 官能团调控对石墨烯正极电化学性能的影响

宗军<sup>1,2\*</sup>, 栗煜<sup>1</sup>, 董菲菲<sup>1</sup>, 李冬<sup>1</sup>, 郭湘立<sup>1</sup>, 刘景良<sup>1</sup>, 汪天洋<sup>2\*</sup>

(1.天津职业大学生物与环境工程学院,天津300410;

2.天津市分子光电科学重点实验室,天津大学理学院,天津300072)

**摘要:**为了系统分析石墨烯正极材料中含氧官能团的量对材料电化学性能的影响,通过氧化石墨的低温膨胀法及后处理手段制备出3种不同官能团含量的石墨烯粉体材料,并进行了系统的理化表征和电化学性能表征。结果表明,当石墨烯材料用作锂离子电容器正极时,在其比表面积略微降低的前提下,若氧原子摩尔分数提高约14.5%,可逆比容量提升约13.4%;若氧原子摩尔分数降低约79%,可逆比容量降低约80.1%。说明含氧官能团的量是影响材料可逆比容量的关键因素。将此类石墨烯正极材料应用于软包型锂离子电容器器件中,器件表现出较好的电化学特性(在60 C充放电倍率下,器件容量保持率仍有47%)。

**关键词:**石墨烯;正极材料;含氧官能团;锂离子电容器

**中图分类号:**TM912.9;O646.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)08-0185-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.035

## Effects of functional group regulation on electrochemical performance of graphene cathode

ZONG Jun<sup>1,2\*</sup>, LI Yu<sup>1</sup>, DONG Fei-fei<sup>1</sup>, LI Dong<sup>1</sup>, GUO Xiang-li<sup>1</sup>,  
LIU Jing-liang<sup>1</sup>, WANG Tian-yang<sup>2\*</sup>

(1.School of Biological and Environmental Engineering, Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China;

2.Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:**In order to systematically analyze the influence of the content of oxygen-containing functional groups in graphene cathode material on the electrochemical performance of the material, three graphene samples with different functional group contents are prepared via the low-temperature expansion method of graphite-oxide and post-processing methods, and physicochemical and electrochemical characterizations are carried out. The results show that the reversible specific capacity is increased by around 13.4% if the mole fraction of oxygen atom is increased by about 14.5% when the specific surface area of the graphene cathode material for lithium ion capacitors is slightly reduced. The reversible specific capacity drops by around 80.1% if the mole fraction of oxygen atom is reduced by about 79%. It demonstrates that the content of oxygen-containing functional groups is the key factor affecting the reversible specific capacity of the material. The graphene cathode material is also applied to the soft-packed lithium-ion capacitor that can provide satisfactory electrochemical properties, for example, the capacity retention is still 47% at 60 C charge/discharge rate.

**Key words:** graphene; cathode material; oxygen-containing functional groups; lithium-ion capacitor

为了主动应对全球气候变化等问题,我国提出了“双碳”重大战略目标,即“2030年前实现碳达峰,2060年前实现碳中和”。此战略目标的提出进一步提升了能源领域研究的热度,其中一个重要研究方向是利用可再生能源代替传统化石能源。而由于能量的存储方式影响着能源使用效率及使用方式,故能量的存储是其研究的重点和热点之一,开发新型高性能存储体系成为迫切的任务<sup>[1-4]</sup>,其中最具有代表性包括锂离子电池和电化学电容器(又称超级电容器)。对于锂离子电池体系,已发展成熟且完成了其产品的商业化,因能量密度高而著称,但功率密

度低的缺点限制了其应用<sup>[5-7]</sup>;而超级电容器则因其优良的循环性能以及超高的功率密度而备受青睐,但其能量密度低( $\leq 10$  Wh/kg)的缺点也很突出<sup>[8-10]</sup>。为了弥补二者的缺憾,人们开发了锂离子超级电容器体系。锂离子超级电容器一般是由插层反应电极和电容特性电极组成,兼顾锂离子电池和普通电化学电容的优点,成为两者的中间体,也是新型化学电源领域发展的一个重要分支<sup>[11-14]</sup>。

对于锂离子电容器,正极材料性能直接影响着器件的电化学性能,常见的正极材料主要包括碳材料:活性炭、多壁碳纳米管和石墨烯材料等<sup>[3,11-14]</sup>。

收稿日期:2022-10-08;修回日期:2023-05-29

基金项目:天津市教委科研项目(2021KJ090)

作者简介:宗军(1987-),男,博士,高级工程师,研究方向为储能材料及相关储能体系研究,zongjun2007@126.com;汪天洋(1988-),男,博士,副教授,研究方向为有机功能材料及储能材料研究,通讯联系人,tianyangwang@tju.edu.cn。

这些材料同时具有较高能量、功率性能和良好的循环稳定性。由于石墨烯的良好化学与物理特性<sup>[14-17]</sup>,锂离子电容器用石墨烯正极材料成为研究的一个热点。对于大多数电化学电容器材料来说,决定其比容量大小的最主要因素则是比表面积。但是对于锂离子电容器,石墨烯正极材料中的含氧官能团可以提供一部分可逆容量<sup>[12,14,17]</sup>。虽然这些研究中提及了含氧官能团的作用,但是没有具体研究和分析含氧官能团对石墨烯材料电化学性能的重要性。

笔者通过氧化石墨的低温膨胀法及后处理手段,制备出 3 种不同官能团含量的寡层石墨烯粉体材料,并进行了系统的理化表征和电化学性能表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

鳞片石墨粉、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )、硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、浓盐酸( $\text{HCl}$ )、浓硝酸( $\text{HNO}_3$ )、丙酮等,均为分析纯,天津光复科技发展有限公司生产;导电炭黑、聚四氟乙烯等,阿拉丁试剂有限公司生产;硬碳,吴羽化工生产;上述试剂为电池级。

X 射线衍射分析仪器(XRD),D/max 2400 V, Riaku, 日本生产;拉曼光谱分析仪器, Renishaw in Via Reflex Raman spectroscope; PHI 1600 XPS X 射线光电分析仪;氮气吸/脱附测试仪, QUADRASORB SI 型;扫描电子显微镜(SEM), S480 型, 日本 Hitachi 生产;透射电子显微镜(TEM), HRTEM, tec-nai G2 F20 型;电化学工作站: PARSTAT2273 (Princeton Applied Research Inc.);充放电测试仪器, LAND-CT2001A 型。

### 1.2 石墨烯粉体的制备

3 种不同石墨烯粉体的总体制备方案如图 1 所示。其中氧化石墨的制备采用 Hummers 法<sup>[18]</sup>,粉体石墨烯的制备方法延续先前工作的低温膨胀法<sup>[19]</sup>。

直接低温( $350^\circ\text{C}$ )膨胀所得石墨烯粉体材料标记为  $G_{\text{原始}}$ ;为了制备出含氧官能团较少的石墨烯粉体材料,将获得的  $G_{\text{原始}}$  材料在 Ar 气氛中进行高温( $800^\circ\text{C}$ )煅烧 6 h, 所得材料标记为  $G_{\text{高温}}$ ;为了提高石墨烯粉体材料中含氧官能团含量,将获得的  $G_{\text{原始}}$  材料在  $40^\circ\text{C}$ 、1 mol/L 硝酸溶液中搅拌 4 h 进行轻氧化,抽滤得到固体后用去离子水反复洗涤,直至清液的  $\text{pH} \approx 7$  为止,而后用丙酮浸泡后过滤、烘干得到石墨烯粉体,标记为  $G_{\text{氧化}}$ 。

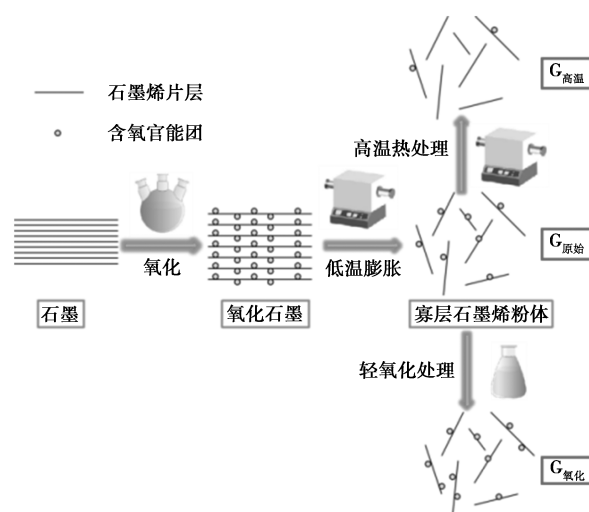


图 1 3 种石墨烯粉体材料制备流程

### 1.3 电化学性能测试

利用 2430 扣式电池对石墨烯正极材料的电化学性能进行表征。将不同碳材料、导电炭黑与聚四氟乙烯(PTFE)以质量比 8:1:1 的比例搅拌成均匀浆料,用撕膜工艺制备正极电极片,电极活性物质载量约为  $3 \text{ mg/cm}^2$ 。负极则采用金属锂片,电解液是  $\text{LiPF}_6$  溶解于体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯(浓度为 1 mol/L)。充放电测试电压范围为  $1.5 \sim 4.5 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 。循环伏安测试条件为:电压扫描范围为  $1.5 \sim 4.5 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ ;扫描速度为  $5 \text{ mV/s}$ ;测试温度为  $25^\circ\text{C}$ 。

对于石墨烯//硬碳锂离子电容器,采用双边出极耳的软包装方式,其中正极集流体为铝箔、正极材料为  $G_{\text{氧化}}$ ;负极集流体为铜箔、负极材料为硬碳材料(组装前对负极进行预锂化处理)。正极电极尺寸为  $5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ,负极电极尺寸为  $5.2 \text{ cm} \times 4.2 \text{ cm}$ 。软包电容器设计容量为  $150 \text{ mA} \cdot \text{h}$ ,充放电测试电压范围为  $1.3 \sim 4.2 \text{ V}$ 。

## 2 结果与讨论

通过氧化石墨的低温膨胀法及后处理手段制备出含氧官能团量有明显差异的 3 种寡层石墨烯粉体材料,分别为  $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$ 。3 种石墨烯粉体材料的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,氧化石墨经过直接低温膨胀处理后,氧化石墨在  $2\theta = 11^\circ$  左右的衍射峰已消失,取而代之的则是  $2\theta = 25^\circ$  左右强度极弱的宽峰,这主要是由于经过低温热处理,一些含氧官能团进行了分解,为石墨烯片层完全剥离提供膨胀力,石墨烯片层互相剥离后基本是石

石墨烯片层无序堆积的状态,失去了石墨规则的层状结构<sup>[19]</sup>。 $G_{\text{原始}}$ 经过轻氧化和高温热处理后,材料的结构没有明显变化,均处于无序的非晶状态,且未发现杂质峰。其中,经过800℃的高温热处理后,衍射宽峰向高角度略微偏移(由 $2\theta = 24.5^\circ$  偏移到 $2\theta = 25.4^\circ$ ),表示经过高温处理后石墨烯层间距略微减小<sup>[20]</sup>。

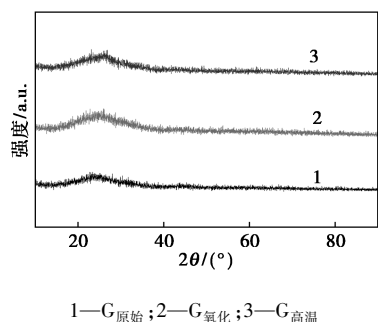


图2  $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$ 的XRD谱图

$G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$  3种石墨烯粉体样品的拉曼谱图如图3所示。从图3中可以看出,谱图中的特征峰主要包括D带和G带,其所对应的位置大概为 $1359\text{ cm}^{-1}$ 和 $1580\text{ cm}^{-1}$ 。从机理上看,D峰与一阶区界声子相关,代表着碳材料中无序量的多少<sup>[20-22]</sup>;而G峰则与双重简并带中心 $E_{2g}$ 模相关,其对应着 $Csp^2-Csp^2$ 的伸缩振动<sup>[20-22]</sup>;故可以通过 $I_G/I_D$ 来表征碳材料的无序程度大小。3种石墨烯的谱图中的 $I_G/I_D$ 值大小依次是 $G_{\text{高温}} > G_{\text{原始}} > G_{\text{氧化}}$ ,主要原因是 $G_{\text{原始}}$ 经过轻氧化处理后得到 $G_{\text{氧化}}$ ,破坏了一部分碳原子的 $sp^2$ 杂化轨道; $G_{\text{原始}}$ 经过高温热处理后得到 $G_{\text{高温}}$ ,大部分含氧官能团被分解去除,与此同时消除了石墨烯片层的部分缺陷。后续的XPS结果会进一步说明三者官能团含量的差别。

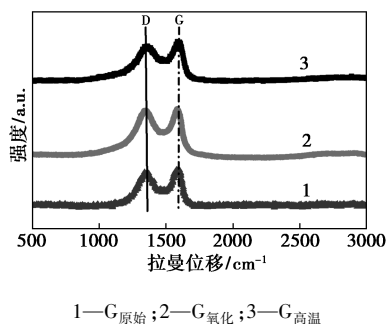


图3  $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$ 的拉曼谱图

对于电容器材料来说,碳材料的比表面积是影响材料电化学性能非常重要的参数<sup>[23]</sup>,同样也是影响锂离子电容器正极材料电容性能发挥的一个关键因素。3种石墨烯粉体材料的氮气吸/脱附等温线

如图4所示。通过利用 $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$ 各自曲线的线性区域和BET方程,可以确定 $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$  3种石墨烯BET比表面积值分别为420、338、 $356\text{ m}^2/\text{g}$ ,即经过对 $G_{\text{原始}}$ 的2种后处理都无法避免降低了材料比表面积,但是比表面积变化值变化不大(不高于19.5%)。这是分析石墨烯正极材料中含氧官能团对其电化学性能影响的一个重要参数,只有在比表面积变化不大的情况下(可忽略比表面积变化造成电化学性能的影响),才能有效地说明含氧官能团这一单一因素对电化学性能的影响。

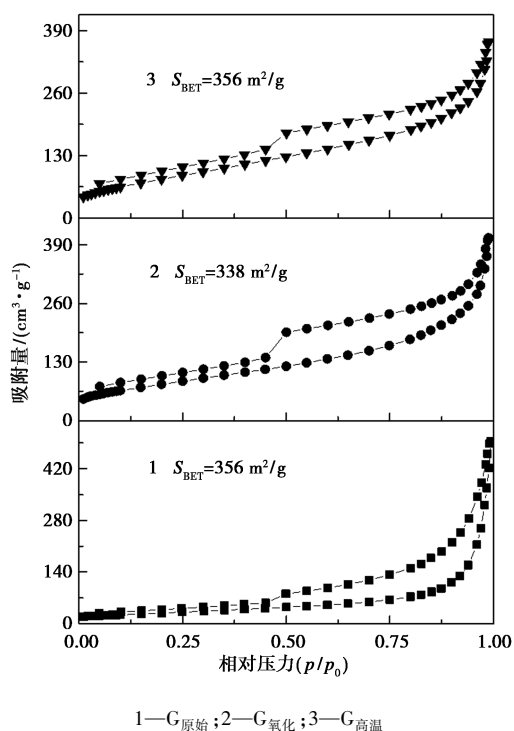
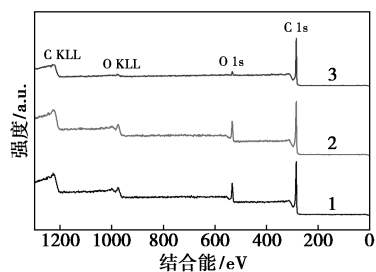


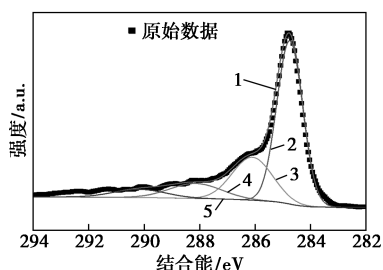
图4  $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$ 的氮气吸/脱附等温线

XPS光谱是分析石墨烯片层中含氧官能团多少和化学键状况的重要手段。 $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$ 的XPS光谱图如图5所示。由图5(a)中可以看出,3种材料XPS的总谱数据可以得到三者的C、O原子摩尔分数,结果如表1所示。从表1中可以看出, $G_{\text{原始}}$ 经过轻氧化处理后O原子摩尔分数略微升高,而其经过高温处理后含O原子摩尔分数骤减(含氧官能团几乎全部去除),达到了制备3种不同材料的目的,是分析影响石墨烯正极材料电化学性能最主要因素的数据基础。为了进一步了解 $G_{\text{原始}}$ 和 $G_{\text{氧化}}$ 有关官能团类别和碳与氧的化学键合的信息,对相应样品的C1s光谱进行了拟合与分峰处理。从图5(b)和图5(c)中可以看出,除了284.8 eV附近的C—C峰外,光谱中还存在291.2 eV附近的 $\pi-\pi^*$ 震荡跃迁和苯环结构的特征

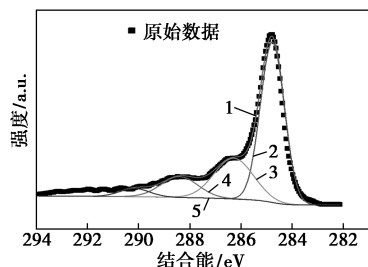
相关<sup>[12,16-17,19,23]</sup>。此外,在 C1s 光谱中还观察到 286.2 eV 和 288.1 eV 附近的峰,分别对应于羟基(和环氧基)与羰基<sup>[12,16-17,19,23]</sup>。从  $G_{原始}$ 、 $G_{氧化}$  的 C1s 光谱中峰的强度可以发现,经过轻氧化处理后,所得的  $G_{氧化}$  石墨烯材料中羰基数量有明显的提高。



1— $G_{原始}$ ; 2— $G_{氧化}$ ; 3— $G_{高温}$   
(a) 3 种石墨烯材料总谱图



1—拟合的总峰; 2—C—C; 3—C—OH & C—O—C;  
4—C=O; 5— $\pi$ -等离激元  
(b)  $G_{原始}$  的 C1s 谱图



1—拟合的总峰; 2—C—C; 3—C—OH & C—O—C;  
4—C=O; 5— $\pi$ -等离激元  
(c)  $G_{氧化}$  的 C1s 谱图

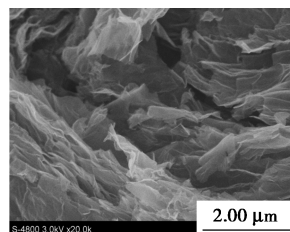
图 5  $G_{原始}$ 、 $G_{氧化}$ 、 $G_{高温}$  的 XPS 光谱图

表 1  $G_{原始}$ 、 $G_{氧化}$ 、 $G_{高温}$  3 种材料 C、O 原子摩尔分数

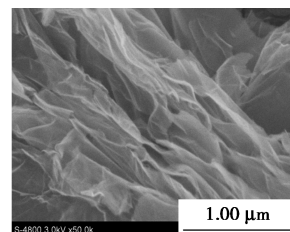
石墨烯材料	C 原子相对摩尔分数/%	O 原子相对摩尔分数/%
$G_{原始}$	87.6	12.4
$G_{氧化}$	85.8	14.2
$G_{高温}$	97.4	2.6

3 种石墨烯粉体材料的微观形貌表征结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,3 种石墨烯样品  $G_{原始}$ 、 $G_{氧化}$ 、 $G_{高温}$  的微观形貌差别不大,这在一定程度上与氮气吸/脱附数据相互印证。从图 6(a)~图 6(f)中可以看出,石墨烯片层得到了充分剥离,超薄的石墨

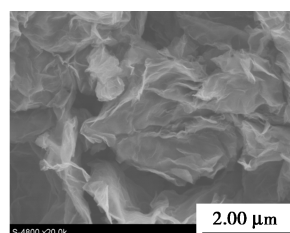
薄片层清晰可见。另外,图 6(g)~图 6(h)中可以看出, $G_{氧化}$  的透射电镜图中石墨烯层间出现叠加与明显的褶皱现象,而透明度较高的片层说明石墨烯片层很薄<sup>[21-22]</sup>。进一步放大可以看到,没有类似于石墨材料的规则层状结构。图 6(h)插图给出了材料指定区域的电子衍射(SAED),可以观察到极其微弱的点阵,说明所制备的石墨烯是短程有序而长程无序的结构<sup>[21-22]</sup>,这与前边的 XRD 表征结果一致。



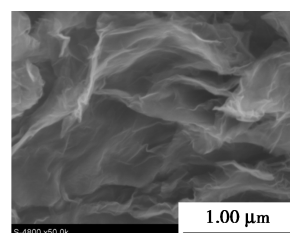
(a) 2 万倍下  $G_{原始}$  的扫描电镜图



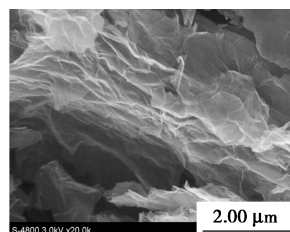
(b) 5 万倍下  $G_{原始}$  扫描电镜



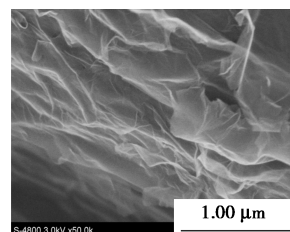
(c) 2 万倍下  $G_{氧化}$  扫描电镜图



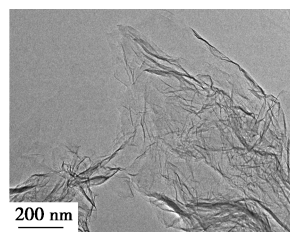
(d) 5 万倍下  $G_{氧化}$  扫描电镜图



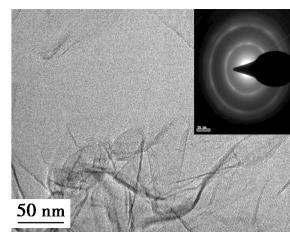
(e) 2 万倍下  $G_{高温}$  扫描电镜图



(f) 5 万倍下  $G_{高温}$  扫描电镜图



(g)  $G_{氧化}$  透射电镜图  
(标尺 200 nm)

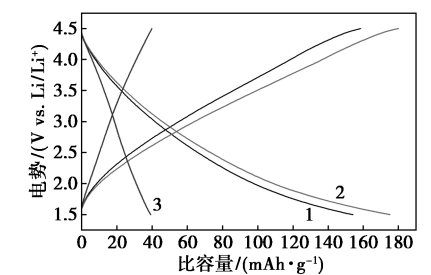


(h)  $G_{氧化}$  透射电镜图及  
电子衍射图(标尺 50 nm)

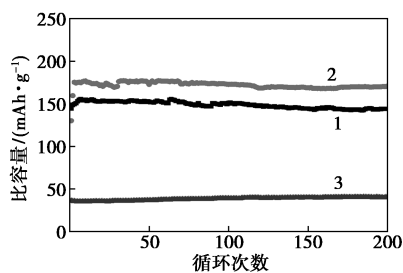
图 6  $G_{原始}$ 、 $G_{氧化}$ 、 $G_{高温}$  的电镜照片

经过前边的相关表征发现, $G_{原始}$  经过轻氧化处理后,比表面积有所降低但变化不大,而含氧官能团的量略微提高;经过高温热处理后,比表面积亦略降低,而官能团量骤降,基本保留了极少的官能团。对  $G_{原始}$ 、 $G_{氧化}$ 、 $G_{高温}$  进行恒流充/放电测试(充/放电

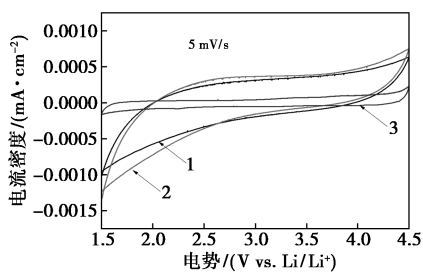
电流为 100 mA/g),结果如图 7 所示。从图 7(a)和图 7(b)中可以看出, $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$  放电比容量分别为 157、178、40 mAh/g,并表现出很好的循环稳定性。与原始物料相比, $G_{\text{氧化}}$  在比表面积略微降低、官能团数量略微升高的情况下,可逆比容量提高了约 21 mAh/g,说明含氧官能团较比表面积对材料电性能影响更大一些。与原始物料相比, $G_{\text{高温}}$  在比表面积略微降低、官能团基本全去除的情况下,可逆容量降低了约 127 mAh/g,进一步说明官能团对材料容量贡献远高于比表面积。另外,3 种材料的充/放电



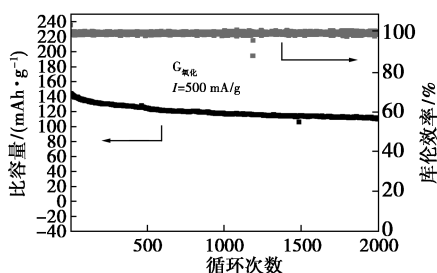
1— $G_{\text{原始}}$ ;2— $G_{\text{氧化}}$ ;3— $G_{\text{高温}}$   
(a) 3 种样品的恒流充/放电曲线



1— $G_{\text{原始}}$ ;2— $G_{\text{氧化}}$ ;3— $G_{\text{高温}}$   
(b) 3 种样品的循环性能曲线



1— $G_{\text{原始}}$ ;2— $G_{\text{氧化}}$ ;3— $G_{\text{高温}}$   
(c) 3 种样品的循环伏安特性曲线

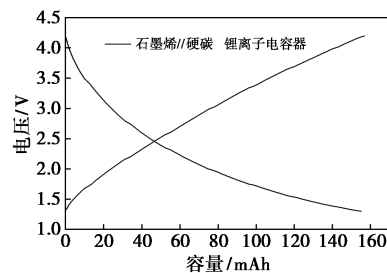


(d)  $G_{\text{氧化}}$  的长循环性能曲线

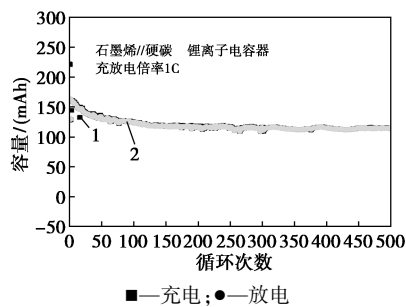
图 7  $G_{\text{原始}}$ 、 $G_{\text{氧化}}$ 、 $G_{\text{高温}}$  的电化学性能测试结果

曲线均未出现明显的平台,即表现出的是电容特性<sup>[12,17,24]</sup>。 $G_{\text{高温}}$  与其他二者的充/放电曲线在形状上有着明显不同,主要由于经过高温处理后官能团所剩无几, $G_{\text{高温}}$  表现出来的主要为双电层电容特性。而其他样品则表现出赝电容特性,此特性的机理为锂离子与含氧官能团(尤其是羰基)的快速反应<sup>[12,17,24]</sup>。另外,将 3 种石墨烯粉体进行了循环伏安测试,扫描电压范围为 1.5~4.5 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>),扫描速度为 5 mV/s。所得结果(从容量大小到电容特性)均与充放电曲线相互印证<sup>[12,17,24]</sup>。另外,对  $G_{\text{氧化}}$  正极材料进行循环性能测试,在 500 mA/g 的充放电电流条件下,循环 2000 圈的容量保持率约为 71%,表现出较好的充放电循环稳定性,有望在优化电解液等方面得到进一步提高。

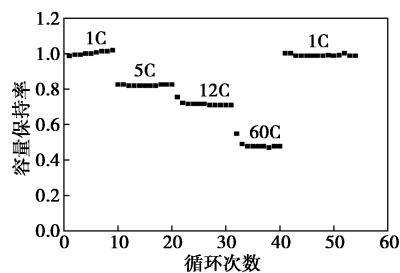
随后,将  $G_{\text{氧化}}$  正极材料与硬碳材料组装成全碳锂离子电容器,其中硬碳负极进行了预锂化处理。石墨烯//硬碳软包锂离子电池的电化学特性如图 8 所示。



(a) 充放电曲线



(b) 循环性能曲线



(c) 倍率特性曲线

图 8 石墨烯//硬碳软包锂离子电池的电化学特性

石墨烯//硬碳软包锂离子电容器能够点亮功率为 3 W 的灯泡。从图 8(a)中可以看出,锂离子电容器的充放电曲线的工作电压为 1.3~4.2 V,充放电倍率为 1 C,表明其理想的电容特性。从图 8(b)中可以看出,软包电容器在 1 C 充放电倍率下,循环 500 次后具有约 76% 的容量保持率和接近 100% 的库仑效率,虽然循环性能相比双电层电容器稍显逊色,但充分说明其在器件中可用性。从图 8(c)中可以看出,为了表征器件的倍率性能,以 5 C、12 C、60 C 的不同倍率对软包电容器进行了充/放电测试,60 C 容量保持率仍有 47%。全碳锂离子电容器的制备与测试充分说明了石墨烯正极材料在器件中可以实际应用,而性能方面可以通过后期优化而提高。

### 3 结论

通过氧化石墨的低温膨胀法及 2 种后处理手段制备出 3 种含氧官能团量有明显差异石墨烯粉体材料,并进行了系统的理化表征和电化学性能表征。结果表明,对于锂离子电容器用石墨烯正极材料来说,在比表面积略微降低的条件下,若 O 原子摩尔分数提高约 14.5%,可逆比容量提升 13.4%;若 O 原子摩尔分数降低约 79%,则可逆比容量降低约 80.1%。充分说明了此类材料中含氧官能团对于比容量的贡献远高于比表面的贡献。其机理主要为锂离子与含氧官能团(尤其是羰基)的快速反应。另外,将此类石墨烯正极材料应用于软包型全碳锂离子电容器中,器件表现出可接受的电化学特性。因此,为人们研究锂离子电容器用正极材料并推进其应用提供数据与理论基础。

### 参考文献

- [1] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4245-4270.
- [2] Miller J R, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management [J]. *Science*, 2008, 321(5889): 651-652.
- [3] Beard K W. Linden's handbook of batteries [M]. New York: McGraw-Hill Education, 2019.
- [4] Martin C. Driving change in the battery industry [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 327-328.
- [5] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [6] Nitta N, Wu F, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: Present and future [J]. *Materials Today*, 2015, 18(5): 252-264.
- [7] Wang Y, Liu B, Li Q, et al. Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 330-345.
- [8] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [9] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 797-828.
- [10] Fic K, Platek A, Piwek J, et al. Sustainable materials for electrochemical capacitors [J]. *Materials Today*, 2018, 21(4): 437-454.
- [11] Stoller M D, Murali S, Quarles N, et al. Activated graphene as a cathode material for Li-ion hybrid supercapacitors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(10): 3388-3391.
- [12] Kim H, Park K Y, Hong J, et al. All-graphene-battery: Bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-8.
- [13] Ye L, Liang Q, Lei Y, et al. A high performance Li-ion capacitor constructed with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C hybrid and porous graphene macroform [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 174-178.
- [14] Zhang T, Zhang F, Zhang L, et al. High energy density Li-ion capacitor assembled with all graphene-based electrodes [J]. *Carbon*, 2015, 92: 106-118.
- [15] Peng X, Cao H, Qin Z, et al. A simple and scalable strategy for preparation of high density graphene for high volumetric performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305: 56-63.
- [16] Wang D W, Sun C, Zhou G, et al. The examination of graphene oxide for rechargeable lithium storage as a novel cathode material [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3607-3612.
- [17] Jang B Z, Liu C, Neff D, et al. Graphene surface-enabled lithium ion-exchanging cells: Next-generation high-power energy storage devices [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(9): 3785-3791.
- [18] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [19] Zong J, Diao Y, Ding F, et al. Simple method for synthesizing few-layer graphene as cathodes in surface-enabled lithium ion-exchanging cells [J]. *Ionics*, 2016, 22(9): 1575-1584.
- [20] Dong Y, Lin X, Wang D, et al. Modulating the defects of graphene blocks by ball-milling for ultrahigh gravimetric and volumetric performance and fast sodium storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 287-295.
- [21] Lv W, Tang D M, He Y B, et al. Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(11): 3730-3736.
- [22] Kaniyoor A, Baby T T, Ramaprabhu S. Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(39): 8467-8469.
- [23] Zong J, Ni W, Xu H, et al. High tap-density graphene cathode material for lithium-ion capacitors via a mass-scalable synthesis method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1233-1240.
- [24] Tao Y, Xie X, Lv W, et al. Towards ultrahigh volumetric capacitance: Graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1-8. ■