

# 石墨烯量子点: 兼具高效和环保的新型超级电容器电极材料

裴贺兵<sup>1</sup>, 莫尊理<sup>1,2</sup>, 郭瑞斌<sup>1,2</sup>, 刘妮娟<sup>1</sup>, 贾倩倩<sup>1</sup>, 高琴琴<sup>1</sup>

1 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

2 甘肃省军民融合先进结构材料研究中心, 兰州 730070

石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)自2008年首次被科学家发现以来,其制备方法和应用研究一直广受关注。随着科学技术的快速发展,人们对碳材料的研究从一开始的三维石墨、二维石墨烯,到一维碳纳米管,再到现在的准零维石墨烯量子点,经历了一个相对漫长的过程。石墨烯量子点具有特殊的物理和化学性质,比如量子限域效应、边缘效应、生物相容性、光致发光和电致发光等,使其在能量转换和存储、光电催化、荧光传感器、载药、生物成像和治疗诊断中的应用受到越来越多的关注。

超级电容器是一种常见的储能装置,以充放电时间快、功率密度大和使用温度范围宽著称。基于碳材料的双电层电容和基于过渡金属氧化物、导电聚合物的法拉第赝电容材料是目前研究的热点问题,而石墨烯量子点作为碳材料家族的新秀,已经被应用在超级电容器电极材料中,或为单体材料,或与其他纳米材料复合,都表现出优异的性能。

石墨烯量子点的主要制备方法有“自上而下”和“自下而上”两种。其中,“自上而下”法是将大尺寸的石墨烯及其他碳材料切割成小尺寸的量子点,而“自下而上”是以分子为前体,在一定条件下合成量子点。为了发挥石墨烯量子点和其他碳材料、过渡金属氧化物、导电聚合物等之间的协同作用,通过一步或者两步反应合成了石墨烯量子点与三维石墨烯、碳纳米管、活性炭、二氧化锰、二氧化铈、钴酸镍、聚苯胺等物质的纳米复合材料,其电化学性能优于单体材料,在很大程度上提高了超级电容器的整体性能。

本文归纳了石墨烯量子点在超级电容器电极材料中的应用研究进展,分别对石墨烯量子点的制备方法、石墨烯量子点及其纳米复合材料作为超级电容器电极材料进行了介绍,为制备比电容高、能量密度高、循环稳定性优异和环境友好的新型超级电容器提供参考。

关键词 石墨烯量子点 超级电容器 电极材料 纳米复合材料

中图分类号: TM53 文献标识码: A

## Graphene Quantum Dots: a Novel Supercapacitor Electrode Material that Combines High Efficiency and Environmental Protection

PEI Heping<sup>1</sup>, MO Zunli<sup>1,2</sup>, GUO Ruibin<sup>1,2</sup>, LIU Nijuan<sup>1</sup>, JIA Qianqian<sup>1</sup>, GAO Qinqin<sup>1</sup>

1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

2 Research Center of Gansu Military and Civilian Integration Advanced Structural Materials, Lanzhou 730070, China

Since the first discovery of graphene quantum dots (GQDs) by scientists in 2008, the preparation methods and application research have been widely concerned. With the rapid development of science and technology, researcher's investigation on carbon materials has started from three-dimensional graphite, two-dimensional graphene, to one-dimensional carbon nanotubes, and now to quasi-zero-dimensional graphene quantum dots. It has gone through a relatively long process. Graphene quantum dots have special physical and chemical properties, such as quantum confinement effect, edge effect, biocompatibility, photoluminescence and electroluminescence. Their applications in energy conversion and storage, photocatalysis, fluorescence sensor, drug delivery, bioimaging and therapeutic diagnosis have attracted more and more attention.

Supercapacitor is a common energy storage device, which is known for its fast charge and discharge time, high power density and wide temperature range. Carbon-based electric double layer capacitors and Faraday tantalum capacitor materials based on transition metal oxides and conductive polymers are hot issues, and graphene quantum dots, as a newcomer to the carbon material family, have been applied to supercapacitor electrode materials. Medium, either as a monomer material or in combination with other nanomaterials, exhibits excellent performance.

The main preparation methods of graphene quantum dots are “top-down” and “bottom-up”. The “top-down” method is to cut large-sized graphene and other carbon materials into small-sized quantum dots, while the “bottom-up” method is to synthesize quantum dots using molecules as precursors under certain conditions. In order to exert synergy between graphene quantum dots and other carbon materials, transition metal oxides, conductive polymers, etc., graphene quantum dots and three-dimensional graphene, carbon nanotubes, activated carbon, and their composites are synthesized through one-step or two-step reactions. Nanocomposites of manganese oxide, cerium oxide, nickel cobalt oxide, polyaniline and the like have better electrochemical performance than monomer materials, and greatly improve the overall performance of the supercapacitor.

In this paper, the application progress of graphene quantum dots in supercapacitor electrode materials is summarized. The preparation methods of graphene quantum dots, graphene quantum dots and their nanocomposites are introduced as supercapacitor electrode materials respectively. A new type of supercapacitor with high energy density, excellent cycle stability and environmental friendliness is available for reference.

Key words graphene quantum dots, supercapacitor, electrode materials, nanocomposites

### 0 引言

2004年, Geim和Novoselov在曼彻斯特大学进行了一项著名的实验,用胶带剥离的技术制备了单层石墨,也就是石墨烯<sup>[1]</sup>。这是人们首次通过实验的方法合成石墨烯。四年后, Ponomarenko和Schedin在先前研究石墨烯工作的基础上,成

功制备了石墨烯量子点<sup>[2]</sup>,拓宽了石墨烯材料的研究领域。石墨烯量子点是一种准零维的纳米材料,图1a为石墨烯量子点的结构示意图,它没有石墨烯层与层之间因较强分子间作用力而出现的堆积和聚集现象,而是具有优异的量子限域效应和边缘效应,因此石墨烯量子点的光致发光特点显著。同时石墨烯量子点还具有优异的生物相容性、水溶性和低毒性

基金项目: 国家自然科学基金(51262027); 甘肃省科技计划项目(17YF1GA017; 17JR5RA082); 甘肃省高等教育研究项目(2017A-002)

This work was funded by the National Natural Science Foundation of China (51262027), the Science and Technology Project Gansu Province (17YF1GA017; 17JR5RA082), the Research Project of Higher Education in Gansu Province (2017A-002).

✉ mozinwnu@126.com

21093

DOI: 10.11896/cldb.19070169

等 这使其在能源存储与转换、催化、传感、生物工程和医药领域得到广泛应用 比如超级电容器、太阳能电池、燃料电池、光电催化、光电传感器、荧光检测、生物成像、载药等<sup>[3-5]</sup>。

超级电容器(Supercapacitance, SC) 因为其充放电时间快、能量密度大、循环稳定性好, 是近年来广受关注的一种储能装置 主要由载流体、电极材料、电解质和隔膜四部分组成

成<sup>[6]</sup> 其结构示意图如图 1b 所示。超级电容器主要分为双电层电容器(EDLCs)、法拉第赝电容器(PSCs)和混合型电容器, 双电层电容器的电极材料主要是石墨烯、活性炭、多孔碳、炭黑、生物质碳等; 赝电容器的电极材料有导电聚合物和金属氧化物; 混合型电容器有双电层和赝电容混合类型与电池-电容混合类型<sup>[7]</sup>。

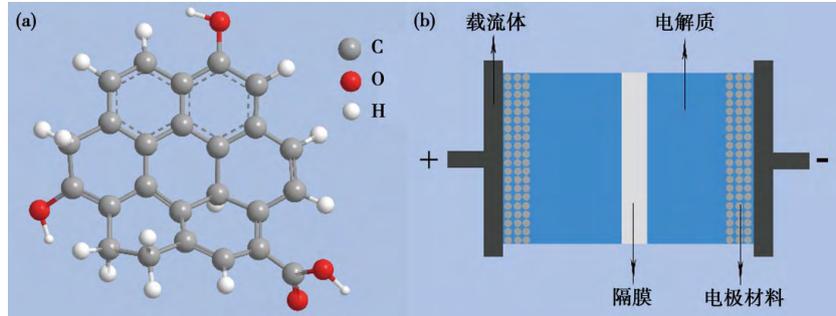


图 1 (a) 石墨烯量子点的结构示意图; (b) 超级电容器的结构示意图

Fig.1 (a) Schematic diagram of the structure of graphene quantum dots; (b) schematic diagram of the structure of supercapacitors

石墨烯量子点作为一种新型的零维纳米材料, 不同于其他传统的半导体量子点, 因其不含高毒性的金属元素如铅、镉等, 属于环保型量子点材料。同时, 科学家已经研究出多种绿色无污染的方法合成石墨烯量子点。当石墨烯量子点应用到超级电容器电极材料中时, 不仅在使用和回收过程中不会对环境产生危害, 而且其比电容高于目前商用的活性炭基超级电容器, 还高于还原氧化石墨烯基超级电容器。

## 1 石墨烯量子点的制备

石墨烯量子点可以定义为粒径小于 100 nm 的石墨烯纳米粒子。GQDs 的结构主要由  $sp^2$  和  $sp^3$  碳原子组成, 结构中包含羟基、羧基等含氧基团, 这些基团使得 GQDs 具有优异的溶解性和丰富的活性位点。石墨烯量子点的尺寸和形貌主要由其制备过程决定, 其制备分为两大类, 即“自上而下”

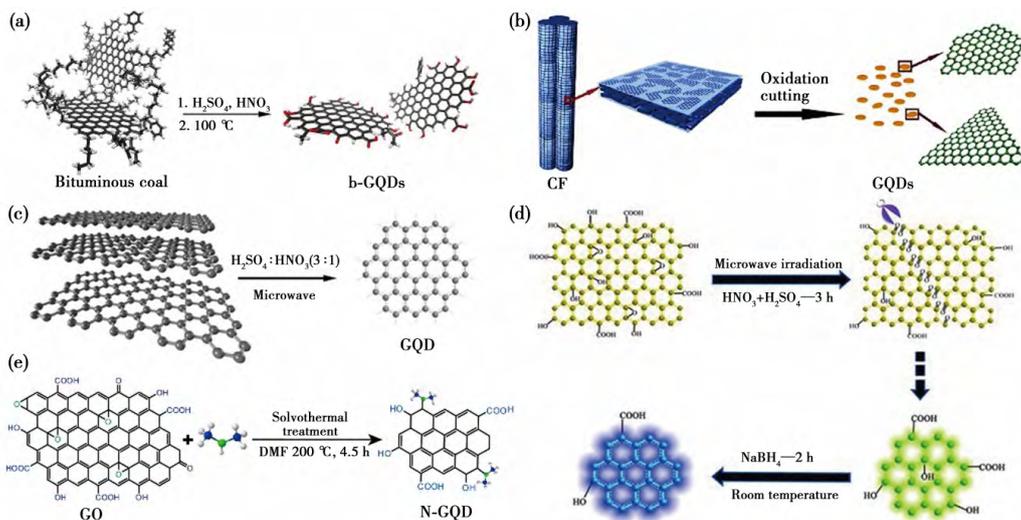


图 2 自上而下法合成 GQDs。(a) 煤为原料强酸氧化制备 GQDs<sup>[8]</sup>; (b) 碳纤维氧化切割制备 GQDs<sup>[13]</sup>; (c) 石墨为原料在强酸溶液中微波辅助氧化合成 GQDs<sup>[14]</sup>; (d) 氧化石墨烯在强酸溶液中利用微波辅助氧化法合成 GQDs<sup>[15]</sup>; (e) 以氧化石墨烯为前体溶剂热法制备 GQDs<sup>[18]</sup>

Fig.2 GQDs were synthesized using top-down methods. (a) Preparation of GQDs by strong acid oxidation of coal as raw material<sup>[8]</sup>; (b) preparation of GQDs by carbon fiber oxidation cutting<sup>[13]</sup>; (c) synthesis of GQDs by microwave assisted oxidation of graphite in a strong acid solution<sup>[14]</sup>; (d) graphite oxide synthesis of GQDs by microwave-assisted oxidation of olefins in a strong acid solution<sup>[15]</sup>; (e) preparation of GQDs by phenolic heat treatment with graphene oxide as precursor<sup>[18]</sup>

法(Top-down methods)和“自下而上”法(Bottom-top methods)。

自上而下的方法如图 2 所示, 是指通过强酸氧化切割法<sup>[8-13]</sup>、微波辅助氧化法<sup>[14-15]</sup>、溶剂热法<sup>[16-18]</sup>、电化学刻蚀法<sup>[19]</sup>、液相剥离法<sup>[20]</sup>和电子束光刻技术<sup>[2]</sup>将大块的碳材料直接切割成纳米级大小的 GQDs。这种方法具有丰富的原料, 比如煤<sup>[8]</sup>、石墨<sup>[14]</sup>、石墨烯<sup>[9, 18]</sup>、氧化石墨烯<sup>[11, 15-17]</sup>、炭

黑<sup>[10]</sup>、碳纤维<sup>[12-13, 19]</sup>等, 通常会产生产含氧官能团边缘, 从而促进其溶解性和功能化。这种方法也存在一些缺点, 例如产率低、缺陷密度大、尺寸和形状不可控等。图 2a 中为 Ye 等<sup>[8]</sup>使用湿化学法, 以无烟煤、烟煤和焦炭为原料一步氧化制备的 GQDs, 可以看出, 三种不同煤制备的 GQDs 形态各不相同。如图 2b 所示, Peng 等<sup>[13]</sup>报道了一种将碳纤维经过酸处理和化学剥离制备 GQDs 的方法, 该方法成本较低且可实现商业

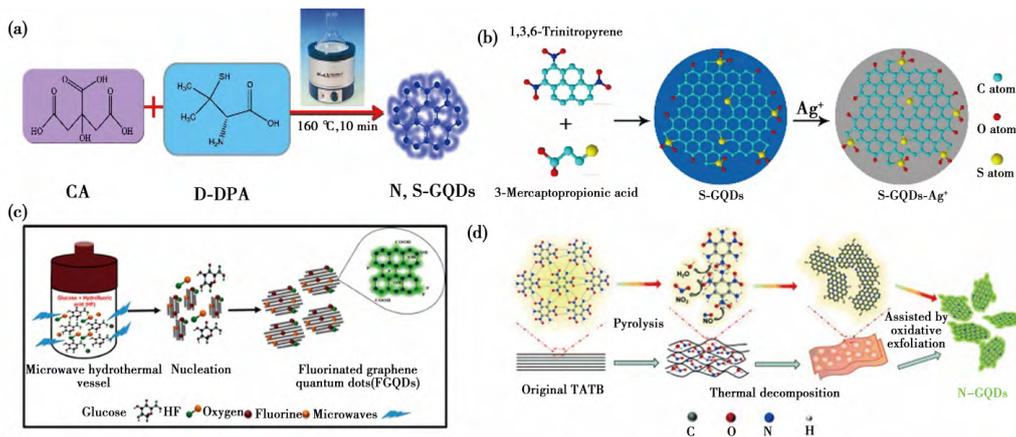


图3 自下而上法合成 GQDs。(a) 柠檬酸和 D-青霉胺热解得到 N,S-GQDs<sup>[21]</sup>; (b) 1,3,6-三硝基丙烯和 3-巯基丙酸通过水热法合成 S-GQDs<sup>[23]</sup>; (c) 葡萄糖和氢氟酸为原料微波辅助水热合成 F-GQDs<sup>[26]</sup>; (d) 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯软模板法制备 GQDs 流程<sup>[28]</sup> (电子版为彩图)  
 Fig.3 Synthesis of GQDs from bottom to top. (a) Pyrolysis of citric acid and D-penicillamine to obtain N,S-GQDs<sup>[21]</sup>; (b) synthesis of S-GQDs by hydrothermal method using 1,3,6-trinitropropene and 3-mercaptopropionic acid<sup>[23]</sup>; (c) microwave-assisted hydrothermal synthesis of F-GQDs using glucose and hydrofluoric acid as raw materials<sup>[26]</sup>; (d) preparation process of GQDs by 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene soft template method<sup>[28]</sup>

化应用 制备的 GQDs 尺寸为 1~4 nm,大多数呈现锯齿形边缘结构。如图 2c 所示,Wang 等<sup>[14]</sup>以石墨为前驱体,采用微波辅助水热法合成了具有白色荧光的石墨烯量子点。图 2d 中 Zhu 等<sup>[15]</sup>以氧化石墨烯(GO)为碳源,在微波辐射下加入硝酸和硫酸氧化合成了黄绿色荧光的 GQDs,再加入 NaBH<sub>4</sub>制得了蓝色荧光的 GQDs。Gong 等<sup>[18]</sup>以氧化石墨烯(GO)为碳源、二甲基甲酰胺为溶剂和氮源,采用溶剂热法合成了 N-GQD,制备过程如图 2e 所示。

“自下而上”的方法如图 3 所示,是基于适当的分子前体生长,通过热解法<sup>[20-21]</sup>、溶剂热法<sup>[22-25]</sup>、微波辅助水热法<sup>[26-27]</sup>、软模板法<sup>[28-29]</sup>和金属催化方法<sup>[30]</sup>等制备尺寸在 100 nm 以下的 GQDs,这些分子前体是小分子和聚合物,主要有柠檬酸<sup>[20-22, 25]</sup>、葡糖糖<sup>[26-27]</sup>、1,3,6-三硝基丙烯<sup>[23-24]</sup>等。与“自上而下”的方法相反,这种“自下而上”的方法具有缺陷少、尺寸和形态可控等优点。然而,采用“自下而上”方法制备的 GQDs 溶解性差,更容易发生聚集。图 3a 中 Qu 等<sup>[21]</sup>以柠檬酸为碳源、D-青霉胺为掺杂分子,采用简单的绿色热解方法合成了一种新型氮硫共掺杂石墨烯量子点(N,S-GQDs)。图 3b 中 Dong 等<sup>[23]</sup>采用一锅水热处理工艺,选择具有与石墨烯相似结构的 1,3,6-三硝基甲苯为碳源、3-巯基丙酸(MPA)为硫源制备了硫掺杂的亮蓝色荧光石墨烯量子点。图 3c 中 Yousaf 等<sup>[26]</sup>采用微波辅助水热法合成了粒径小于 3 nm 的高荧光和水分散性良好的 F-GQDs。图 3d 中 Li 等<sup>[28]</sup>以 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)为唯一前驱体,采用单层间分子碳电离方法合成单层氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs),该方法有助于加速 TATB 的热解过程,使其有利于单层 N-GQDs 的形成。

## 2 石墨烯量子点在超级电容器电极材料中的应用

### 2.1 单体电极材料

与石墨烯相比,石墨烯量子点具有大量的边缘活性位

点,并展现出优异的离子电荷吸附性能,因此比电容更大,且其无毒、无污染,在超级电容器电极材料方面存在潜在应用价值。使用单一 GQDs 组装的超级电容器与其他碳材料类似,都属于典型的双电层电容器,其原理都是当向电极充电时,电极表面电荷吸附周围电解质溶液中的异性离子,使这些离子附于电极表面上形成双电荷层,构成双电层电容。

Dong 等<sup>[31]</sup>以氧化石墨烯为原料、硝酸作为强氧化剂,通过超声和水热处理合成了尺寸均一且小于 5 nm 的石墨烯量子点。单一的 GQDs 作为电极材料显示出理想的双电层电容特性,在 1 A · g<sup>-1</sup> 时具有 296.7 F · g<sup>-1</sup> 的高比电容和 41.2 Wh · kg<sup>-1</sup> 的高能量密度,内阻低,循环稳定性极佳。Yan 等<sup>[32]</sup>在交叉指状电极上构建了全固态不对称微型超级电容器(MSC),使用 GQDs 作为负电极,MnO<sub>2</sub> 纳米片作为正电极,不同的离子凝胶作为固体电解质。这种 MSC 的扫描速率可达 2 000 V · s<sup>-1</sup>,具有优异的倍率性能、超快频率响应( $\tau_0 = 206.9 \mu\text{s}$ )和高能量密度。

### 2.2 二元复合电极材料

因为超级电容器中石墨烯材料比电容低于一些赝电容材料,石墨烯量子点往往可与其他具有双电层或赝电容特性的电极材料复合以发挥协同作用,提高其他电极材料的比表面积、导电性、浸润性等,进一步改善电极材料的电化学性能。将石墨烯量子点与其他材料(如活性炭、碳纳米管、三维石墨烯、二氧化锰、钴酸镍等)结合,不管是在三电极体系还是组装的超级电容器器件中,结果都是复合材料的比电容、倍率性能、循环稳定性、能量密度和功率密度等高于单体材料。

Shi 等<sup>[33]</sup>使用 GQDs 作为一种新型导电剂代替普通炭黑(CB)测试了含有不同 GQDs 量的活性炭(AC)基复合电极的电化学性能,发现当电极材料含有 1% 的 GQDs 时,其比电容和速率性能显著增强,相应的 0.1 A · g<sup>-1</sup> 电流密度下的比电容达 110 F · g<sup>-1</sup>,比含 10% CB 的电极的比电容提高了 10%。此外,经过加热处理的复合电极显示出更好的电子传

导性和循环稳定性。这项工作证明 GQDs 可以替代传统导电剂,改善超级电容器的电化学性能。

Zhang 和 Qu 等<sup>[34]</sup>通过电化学方法将 GQDs 沉积到三维石墨烯(3DG)上(在 GQDs 均匀沉积之后,3DG 结构仍保持完整有序),并将其用于组装对称的超级电容器中以评估复合材料的电容特性。结果表明:由 GQDs 复合材料制成的超级电容器具有高度稳定性,并且具有  $268 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比电容,比纯 3DG 电极制成的超级电容器( $136 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ )提高了 90% 以上。Luo 等<sup>[35]</sup>使用 GQDs 和氧化石墨烯(GO)为原料,通过一步水热处理合成了 3DG/GQDs 复合材料。按质量调整 GQDs 与 GO 的进料比,发现当最大进料比为 80% 时,制备的复合材料在 3DG 骨架上负载 GQDs 的量达到饱和,而 GQDs 与 GO 进料比为 40% 的复合材料作为电极材料时具有最佳的比电容( $242 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),与纯 3DG 电极相比增加了 22%。此外,3DG/GQDs 复合材料还显示出高的电化学稳定性,在 10 000 次充放电循环后,电容保持初始值的 93%。Lee 等<sup>[36]</sup>通过简单的电泳沉积(EPD)方法,使用石墨烯和 GQDs 制备了透明柔性微型超级电容器。该器件具有高透明度(550 nm 时透光率为 92.97%)、高比电容( $9.09 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )、短弛豫时间(8.55 ms)、稳定的容量保持率(弯曲角度  $45^\circ$ , 10 000 次循环时约为初始值的 100%)。Doong 等<sup>[37]</sup>在(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)的存在下合成了环境友好的石墨烯量子点-埃洛石纳米管(GQD-HNTs)纳米复合材料。相比于埃洛石纳米管,这种新型的层状纳米复合材料的电活性位点增加且电阻降低,组装成超级电容器后,在体系中能加快电子和电解质离子的传输速率,从而产生优异的比电容和能量密度。在电流密度为  $0.5 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时获得了  $363 \sim 216 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的比电容,具有  $30 \sim 50 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的优异能量密度。

Mondal 等<sup>[38]</sup>通过苯胺的化学氧化制备了 GQDs 掺杂的聚苯胺(PANI)复合材料(GQDP)。合成的纤维复合材料在电流密度为  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时具有优异的比电容( $\sim 1044 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),在 3 000 次循环后保持 80.1% 的比电容。Wang 和 Mu 等<sup>[39]</sup>制备了 GQDs 修饰的银耳状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  复合材料,GQDs 具有丰富的  $\pi$  共轭体系,修饰  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  后能加快电子的传输,更有利于存储电能。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @GQDs 复合材料在  $2.0 \text{ mol/L}$  KOH 电解质、 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下表现出优异的比电容( $1242 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),远高于纯  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,4 000 次循环后电容保持率为 99%。此外,组装成不对称超级电容器( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @GQDs//AC)后,当其功率密度为  $800 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,比能量密度高达  $38 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Qi 和 Fei 等<sup>[40]</sup>开发了一种简单可扩展的方法来制备 GQDs/ $\text{MnO}_2$  异质结构电极,将电位窗口扩展到  $0 \sim 1.3 \text{ V}$ ,可用于高性能水性超级电容器。在  $0 \sim 1.3 \text{ V}$  之间、扫描速率为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,发现水性超级电容器比电容高达  $1170 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过 10 000 个循环周期后电容保持率为 92.7%。组装成 GQDs/ $\text{MnO}_2$  水溶液//氮掺杂石墨烯不对称超级电容器后,其在功率密度为  $923 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时具有  $118 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的高能量密度。

## 2.3 多元复合电极材料

Lakouraj 和 Mahyari<sup>[41]</sup>通过原位水热法在  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒上生长了 N、S 共掺杂的石墨烯量子点(N,S-GQDs),再通过化学氧化聚合方法制备了 PANI-N,S-GQDs@ $\text{CeO}_2$  纳米复合材料。在 GQDs 中同时掺入 S 和 N 原子增加了 GQDs 的活性面积,并且增加了其与聚合物纳米复合材料中  $\text{CeO}_2$  的接触面积。研究发现,PANI/5%N,S-GQDs@ $\text{CeO}_2$  纳米复合材料在电流密度为  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时的最大比容量为  $189 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ,经过 1 000 次循环后,其比容量值保持在 75%。Pan 和 Wu 等<sup>[42]</sup>将 N 掺杂的石墨烯量子点(N-GQDs)组装在与碳纳米管(CNT)交织的碳化 MOF 材料(*c*ZIF-8)上,制备了分级三维全碳电极材料,并将其用于柔性全固态超级电容器。在这种三元复合电极中,*c*ZIF-8 提供了大的可接触表面积,CNT 充当导电网络,N-GQDs 用作赝电容活性材料。由于这些组分的协同效应和分层组装,N-GQDs@*c*ZIF-8/CNT 电极在  $1 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  电解液、 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下具有  $540 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比电容,并在 8 000 次循环后保持 90.9% 的容量。组装的超级电容器在功率密度为  $108.7 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  时具有  $18.75 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的能量密度,且三个串联的超级电容器可以为发光二极管供电 20 min。

Sulaiman 等<sup>[43]</sup>通过静电纺丝和电聚合技术制备了由聚乙烯醇(PVA)、GQDs 和聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)组成的纳米纤维复合材料。与 PVA/PEDOT 和 PEDOT 相比,PVA-GQD/PEDOT 纳米复合材料的比电容最高,为  $291.86 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ;在  $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下其表现出  $16.95 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $984.48 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  的高能量密度及功率密度;在 1 000 次循环后该材料的电容保留率为 98%,显示出优异的稳定性。Wang 等<sup>[44]</sup>采用喷涂技术在碳纤维布上层自组装了石墨烯量子点/还原氧化石墨烯/聚苯胺(PANI/GQD-rGO/CFC)水溶液,制造了柔性固态对称超级电容器。研究发现:PANI/GQD-rGO/CFC 在  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下显示出最大比电容,为  $82.9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $1036 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),且经 10 000 次充放电循环后仍具有 97.7% 的高稳定性,弯曲时电容保持不变,能广泛用于可折叠和可穿戴光电器件的制造。Wang 等<sup>[45]</sup>还利用 GQDs 辅助制备了还原氧化石墨烯(rGO)水溶液,然后将其与聚苯胺(PANI)水溶液混合,形成水性 GQDs-rGO/PANI 复合粉末。GQDs 单分散使得还原氧化石墨烯片和聚苯胺颗粒之间紧密接触,显著抑制了石墨烯的聚集。GQDs 还能提高复合材料的导电性,GQDs-rGO/PANI 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的比电容高达  $648 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经 5 000 次充放电循环后,其电容仅显示 3.7% 的衰变,而 PANI 的电容衰变达到 68%。

石墨烯量子点及其复合材料作为超级电容器电极材料时的性能总结在表 1 中,可以看出,相比于三维石墨烯或其他单体材料,石墨烯量子点都在很大程度上提高了超级电容器的比电容、循环稳定性以及能量密度等。同时,受到 GQDs 制备方法的影响,合成的 GQDs 尺寸大小不一,量子产率不同,表面所含羧基和羟基的数目也不同,使得组装的超级电容器性能出现一定差异,故石墨烯量子点单体和二元、多元复合电极材料之间是一种可自由处理的依赖关系。

表 1 GQDs 及其复合材料作为超级电容器电极材料的性能

Table 1 Performance of GQDs and their composites as electrode materials for supercapacitors

Electrode material	Specific capacitance ( $F \cdot g^{-1}$ ) / Current density ( $A \cdot g^{-1}$ )	Capacity retention rate(%) /Cycles	Energy density $Wh \cdot kg^{-1}$	Power density $W \cdot kg^{-1}$	Reference
GQDs	296.7/1	97.6/5 000	41.2	500	[31]
GQDs-AC	110/0.1	85/10 000	14.7	11 600	[33]
GQDs-3DG	268/1.25	90/5 000	—	—	[34]
GQDs/3DG	242/1.05	93/10 000	—	—	[35]
GQD-HNT	363/0.5	88/5 000	50.03	2 300	[37]
GQDP	1 044/1	80.1/3 000	117.45	448.8	[38]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @GQDs	1 242/30	99/4 000	38	800	[39]
GQD/MnO <sub>2</sub>	1 170/5 ( $mV \cdot s^{-1}$ )	92.7/10 000	118	923	[40]
N-GQD@ZIF-8/CNT	540/0.5	90.9/8 000	18.75	108.7	[41]
PANI-N, S-GQDs@CeO <sub>2</sub>	175 ( $C \cdot g^{-1}$ ) /1	75/1 000	—	—	[42]
PVA-GQD/PEDOT	291.86/0.1 ( $V \cdot s^{-1}$ )	98/1 000	17.51	2 413.71	[43]
PANI/GQD+GO/CFC	1 036/0.1 ( $mA \cdot cm^{-2}$ )	97.7/10 000	30.6	2 118.5	[44]
GQD+GO/PANI	648/1	96.3/5 000	—	—	[45]

### 3 结语与展望

作为目前科学研究的热点之一,石墨烯量子点的制备方法已经趋于成熟,通过“自上而下”和“自下而上”两种方法基本上可以绿色无污染合成各类 GQDs,包括单原子或多原子掺杂的 GQDs、有机官能团杂化的 GQDs 和与其他材料复合的纳米复合材料。但是这些制备方法仍存在一些缺点,主要有合成产率低、无法实现大规模生产和量子产率较低等,因此未来的研究重点在于开发绿色环保且产率高的 GQDs 合成工艺。本文综述了石墨烯量子点在超级电容器电极材料中的应用,不管是单一的 GQDs,还是将 GQDs 与其他材料复合形成的新型纳米材料,都表现出优异的性能,比电容、循环稳定性、能量密度和功率密度均高于任一单体材料,这是因为 GQDs 在提高电极的导电性、浸润性、比表面积等方面做出了较大的贡献。尤其是石墨烯量子点从制备到使用再到回收的过程中无毒、无危害且环境友好,是一种绿色的新型环保材料。石墨烯量子点在能量的存储和转移上具有非常大的应用价值,不仅是超级电容器,还有太阳能电池和燃料电池等,但这些都需进一步的探索,以期实现商业化并应用于日常生活中。

#### 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, 2004, 306, 666.
- Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, et al. *Science*, 2008, 320, 356.
- Tian P, Tang L, Teng K S, et al. *Materials Today Chemistry*, 2018, 10, 221.
- Haque E, Kim J, Malgras V, et al. *Small Methods*, 2018, 2(10), 1800050.
- Yan Y, Gong J, Chen J, et al. *Advanced Materials*, 2019, 31(21), 1808283.
- Muzaffara A, Ahamed M B, Deshmukha K, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101, 123.
- Pandolfo T, Ruiz V, Sivakkumar S, et al. *General properties of electrochemical capacitors, supercapacitors: materials, systems, and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, France, 2013.
- Ye R Q, Xiang C S, Lin J, et al. *Nature Communications*, 2013, 4, 2943.
- Zhou S, Shao M, Lee S T. *ACS Nano*, 2012, 6(2), 1059.
- Dong Y Q, Chen C Q, Zheng X T, et al. *Journal of Materials Chemistry*,

- 2012, 22, 8764.
- Zhao M. *Applied Sciences*, 2018, 8(8), 1303.
- Guo B, Yu K, Li H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4), 3653.
- Peng J, Gao W, Gupta B K, et al. *Nano Letter*, 2012, 12(2), 844.
- Luo Z, Qi G, Chen K, et al. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(16), 2739.
- Li L L, Ji J, Fei R, et al. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14), 2971.
- Pan D, Zhang J, Li Z, et al. *Advanced Materials*, 2010, 22(6), 734.
- Zhu X H, Xiao X, Zuo X X, et al. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, 31(7), 801.
- Liu Q, Guo B, Rao Z, et al. *Nano Letter*, 2013, 13(6), 2436.
- Li Y, Hu Y, Zhao Y, et al. *Advanced Materials*, 2011, 23, 776.
- Zuo W, Tang L, Xiang J, et al. *Applied Physics Letters*, 2017, 1110(22), 221901.
- Qu C, Zhang D, Yang R, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 206, 588.
- Gong Y, Shao J, Chen C, et al. *Carbon*, 2012, 50(12), 4738.
- Bian S, Shen C, Qian Y, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242, 231.
- Shen C, Ge S, Pang Y, et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5, 6593.
- Gu J, Zhang X, Pang A, et al. *Nanotechnology*, 2016, 27(16), 165704.
- Yousaf M, Huang H, Li P, et al. *ACS Chemical Neuroscience*, 2017, 8(6), 1368.
- Hou X, Li Y, Zhao C. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 69(3), 357.
- Li R, Liu Y, Li Z, et al. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(1), 272.
- Do S, Kwon W, Rhee S W. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2, 4221.
- Lu J, Yeo P S E, Gan C K, et al. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(4), 247.
- Zhang S, Sui L, Dong H, et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(15), 12983.
- Shen B, Lang J, Guo R, et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(45), 25378.
- Niu Y, Wang J, Zhang J, et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 828, 1.
- Chen Q, Hu Y, Hu C, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 19307.
- Luo P, Guan X, Yu Y, et al. *Nanomaterials*, 2019, 9, 201.
- Lee K, Lee H, Shin Y, et al. *Nano Energy*, 2016, 26, 46.
- Ganganboina A B, Chowdhury A D, Doong R. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6), 4930.
- Mondal S, Rana U, Malik S. *Chemical Communications*, 2015, 51, 12365.

- 39 Luo J, Wang J, Liu S, et al. *Carbon*, 2019, 146, 1.  
 40 Jia H, Cai Y, Lin J, et al. *Advanced Science*, 2018, 5, 1700887.  
 41 Li Z, Liu X, Wang L, et al. *Small*, 2018, 14, 1801498.  
 42 Oskueyan G, Lakouraj M M, Mahyari M. *Electrochimica Acta*, 2019, 299, 125.  
 43 Jannah S Z A S N, Mamat S, Abdul R S, et al. *Journal of Polymer Science*

- Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56, 50.  
 44 Wang S, Shen J, Wang Q, et al. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(2), 1077.  
 45 Wang S, Zhang K, Wang Q, et al. *Electrochimica Acta*, 2019, 295, 29.  
 (责任编辑 荆秋叶)



**Hebing Pei** received his B.S. degree in applied chemistry from College of Science, Beijing University of Chemical Technology in 2016. He is currently a graduate student in the College of Chemistry and Chemical Engineering of Northwest Normal University, under the guidance of Professor Mo Zunli. His research has focused on nano functional composite.

裴贺兵 2018年6月毕业于北京化工大学理学院应用化学专业, 获得理学学士学位。现为西北师范大学化学化工学院硕士研究生, 在莫尊理教授的指导下进行研究。目前主要研究领域为纳米功能复合材料。



**Zunli Mo**, professor, doctoral tutor, undergraduate and master's degree graduated from the College of Chemistry and Chemical Engineering of Northwest Normal University. He studied at the School of Materials Science of Northwestern Polytechnical University and received the first Ph.D. Thesis Innovation Fund from Northwestern Polytechnical University. He has been a senior visiting scholar in the College of Chemistry, Peking University and the College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University. Deputy Director of the Chemistry Education Committee of the Chinese Chemical Society, Deputy Chairman and Secretary General of the Gansu Society for Popularization of Science and Technology, National Outstanding Teacher, National Science Popularization Work Advanced

ring, Lanzhou University. Deputy Director of the Chemistry Education Committee of the Chinese Chemical Society, Deputy Chairman and Secretary General of the Gansu Society for Popularization of Science and Technology, National Outstanding Teacher, National Science Popularization Work Advanced

Worker, Mingde Teacher Award from the Ministry of Education, Famous Teaching Teacher in Gansu Province, Famous Teaching Teacher in Innovation and Entrepreneurship Education in Gansu Province, Excellent Technologist in Gansu Province, Host of the National Science Creation and Product Development Demonstration Team, Northwest Normal University "Student's Favorite Teacher", Northwest Normal University Science Construction Committee Deputy Director, Deputy Director of the Academic Committee, Director of the State Key Laboratory of Northwest Normal University. Mainly engaged in the research of functional composite materials, including carbon-based conductive composite materials, organic/inorganic nanocomposite materials, research and design of biomedical functional materials, assembly of functional nanomaterials and macromolecular materials; presided over and researched national and provincial scientific research 25 items.

莫尊理 教授 博士研究生导师, 本科、硕士毕业于西北师范大学化学化工学院, 博士就读于西北工业大学材料科学学院, 获得西北工业大学首届博士论文创新基金资助, 并获工学博士学位。先后在北京大学化学学院和兰州大学化学化工学院作为高级访问学者。中国化学会化学教育委员会副主任, 甘肃省科学技术普及学会副理事长兼秘书长, 全国优秀教师, 全国科普工作先进工作者, 教育部明德教师奖, 甘肃省教学名师, 甘肃省创新创业教育教学名师, 甘肃省优秀科技工作者, 全国科普创作与产品研发示范团队主持人, 西北师范大学“学生最喜爱的老师”, 西北师大理学科建设委员会副主任、学术委员会副主任, 西北师大国家重点实验室主任。主要从事功能复合材料研究, 包括碳基导电复合材料、有机/无机纳米复合材料、生物医学功能材料的研究与设计、功能纳米材料与大分子材料的组装; 主持和主研国家及省部级科研项目 25 项。

(上接第 21080 页)



**Zhuang Liu** received his B.S. degree from Changsha University of Science and Technology in 2018. He is currently pursuing his master's degree in the School of Energy & Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, under the supervision of Associate Professor Jianlin Chen. His research is currently focusing on flexible perovskite solar cells.

刘壮 2018年6月毕业于长沙理工大学, 获得工学学士学位。现为长沙理工大学能源与动力工程学院研究生, 在陈建林副教授的指导下进行研究。目前主要研究领域为柔性钙钛矿太阳能电池。



**Jianlin Chen** is an associate professor and postgraduate supervisor in the School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, and vice president of Renewable Energy Society of Hunan Province. In June 1999, he graduated from Guilin Institute of Technology with a bachelor's degree. In September 2009, he received his Ph.D. degree in materials science and engineering from Hunan University. From December 2017 to December 2018, he was appointed as a visiting scholar by the China Scholarship Council to Minnesota University. He has mainly been engaged in the field of solar energy conversion and utilization, and new energy materials research. He has been responsible for one project by China National Natural Science Foundation and published more than 40 papers, which including 25 SCI and 6 EI indexed, in peer-reviewed journals.

陈建林, 长沙理工大学能源与动力工程学院副教授、硕士研究生导师、湖南省可再生能源学会副会长。1999年6月本科毕业于桂林工学院, 2009年9月博士毕业于湖南大学材料科学与工程专业, 2017年12月—2018年12月国家公派美国明尼苏达大学作访问学者。主要从事太阳能转换与利用、新能源材料方面的研究, 主持国家自然科学基金项目 1 项, 发表学术论文 40 余篇, 其中 SCI 收录 25 篇, EI 收录 6 篇。