

# 温度对还原氧化石墨烯电化学性能影响的研究

崔一凡, 郭乃理, 朱小红\*

四川大学材料科学与工程, 四川 成都  
Email: 390779761@qq.com, \*xhzhu@scu.edu.cn

收稿日期: 2021年3月22日; 录用日期: 2021年4月23日; 发布日期: 2021年4月30日

## 摘 要

通过改进的Hummers法制备氧化石墨, 以水合肼作为还原剂, 分别在60°C、80°C、95°C、110°C反应温度下, 采用水浴法制备了还原氧化石墨烯(RGO)。通过X射线衍射、扫描电子显微镜、拉曼光谱进行形貌与结构表征, 利用电化学工作站对4种还原温度条件下所制备的RGO样品的电化学性能进行测试。此外, 在10°C、30°C、50°C、70°C、90°C水浴条件下对所制备的RGO样品的电化学性能进行测试。结果表明: 反应温度对RGO表面形貌的影响很大, 110°C反应温度下制备RGO的效果最好, 还原较为充分, 片层较薄, 具有一定的多孔结构, 呈现良好的电化学性能, 比电容达到184.0 F/g。还原氧化石墨烯的比电容随测试温度升高而增大, 在90°C时达到207.3 F/g。

## 关键词

石墨烯, 不同温度, 水浴法, 电化学性能

# Effect of Temperature on Electrochemical Properties of Reduced Graphene Oxide

Yifan Cui, Naili Guo, Xiaohong Zhu\*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan  
Email: 390779761@qq.com, \*xhzhu@scu.edu.cn

Received: Mar. 22<sup>nd</sup>, 2021; accepted: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2021; published: Apr. 30<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Graphite oxide was prepared by an improved Hummers method, and reduced graphene oxide (RGO) was prepared by a water bath method with hydrazine hydrate as a reducing agent at different reaction temperatures of 60°C, 80°C, 95°C, and 110°C. Their morphology and structure were

\*通讯作者。

characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The electrochemical performance of the RGO prepared at four different reduction temperatures was tested using an electrochemical workstation. Besides, the electrochemical performance of the as-prepared RGO was tested at 10°C, 30°C, 50°C, 70°C, and 90°C in a water bath. The results show that the reaction temperature has a great influence on the surface morphology of RGO. The RGO prepared at 110°C is the best, which has a relatively sufficient reduction, a thin sheet, a certain porous structure, good electrochemical performance, and the specific capacitance reaches 184.0 F/g. It is interesting to note that the specific capacitance of RGO increases with the rise in test temperature and then reaches 207.3 F/g at 90°C.

## Keywords

Graphene, Different Temperatures, Water Bath Method, Electrochemical Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

人类社会的发展进步始终伴随着能源问题, 面对日益严重的环境与能源危机, 对可再生绿色能源与新型储能设备的需要愈发迫切。超级电容器作为一种绿色储能设备, 因其能量密度高、工作温限宽、倍率性能优良等优点, 在储能领域有着广泛的应用前景与巨大的应用潜力[1]。根据储能机理的区别, 超级电容器可分为两种类型: 法拉第赝电容和双电层电容。前者通过电极材料表面的快速氧化还原反应来存储能量, 后者的能量存储则是通过电极与电解质界面之间的吸附和解吸来实现的[2] [3]。双电层电容的电极材料通常使用活性炭、碳纳米管和石墨烯等大比表面积的碳材料[4]。其中, 作为一种二维材料, 石墨烯独特的结构赋予其极大的比表面积和良好的导电能力, 是一种理想的双电层电容电极材料[5]。石墨烯常用的制备方法主要有机械剥离法、液相剥离法、气相沉积法、氧化还原法等[6]。其中, 氧化还原法因其低成本、低耗时, 适于大规模生产[7]。氧化法中 Hummers 法制备氧化石墨的工艺较为成熟, 化学还原法中水浴法工艺简单、条件温和, 可以在较低的温度压强要求下将石墨烯氧化物(GO)还原成石墨烯, 常用的还原剂有硼氢化物、氢卤酸、含氮、含硫化合物等[8]。其中, 水合肼作为一种高效的还原剂, 能有效去除 GO 中的含氧官能团, 受到了广泛的关注与研究。

在本研究之前的工作中, 使用不同还原剂制备还原氧化石墨烯(RGO), 发现水合肼还原的 RGO 具有最高的比电容与良好的电化学性能。本研究在前期工作的基础上, 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨, 以水合肼作为还原剂, 利用水浴法在不同反应温度下对氧化石墨进行还原, 对制得的 RGO 进行形貌与结构表征分析, 主要研究并比较不同反应温度与不同测试温度对 RGO 电化学性能的影响。不同测试温度的影响鲜有报道, 本研究更加系统地探究了不同温度对 RGO 性能的影响, 对相关领域的空白提供了实验参考与数据补充。

## 2. 实验部分

### 2.1. 氧化石墨制备

通过改进的 Hummers 法制备了氧化石墨。称取 110 mL 浓硫酸加入 500 mL 烧杯中, 冰水浴条件下加入 16 g 高锰酸钾, 然后加入 4 g 鳞片石墨, 持续搅拌 2 h。随后升温至 40°C, 保温 30 min, 逐滴加入

一定量的去离子水。升温至 90℃并持续反应 40 min, 接着逐滴加入 30%过氧化氢直到溶液变为金黄色。先后用 5%稀盐酸和去离子水分别离心清洗, 直至洗液 pH 接近 7, 即得到氧化石墨。

## 2.2. 还原氧化石墨烯(RGO)的制备

将上述氧化石墨取 300 mg 溶于 300 mL 去离子水中, 超声分散 1 h, 配成 1 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)分散液。以 3 mL 水合肼为还原剂, 分别在油浴锅中以 60℃、80℃、95℃、110℃反应 3 h。特别的, 由于石墨烯与水合肼浓度很小, 认为反应体系沸点接近水的沸点, 考虑到体系的传热需要与实际反应温度, 将油浴的最高温度设置为 110℃。继续提高反应温度超出水浴还原体系的需要, 同时可能造成实验的危险与能源的浪费, 因此实际意义不大。将产物分别用去离子水和酒精反复抽滤, 在 60℃烘箱中干燥 12 h, 得到相同工艺流程下不同反应温度还原的 RGO。

## 2.3. 电极制备

按 8:1:1 的质量比分别称量上述步骤制得的 RGO (活性物质)、导电炭黑、聚四氟乙烯(PTFE 粘结剂)。将称量好的活性物质和导电炭黑充分研磨, 直至完全混合, 置入烘箱烘干。将称量好的 PTFE 粘结剂添加到研磨均匀并烘干的混合物中, 研磨搅拌至粘结剂均匀分散, 再将混合物置入烘箱烘干。称取特定质量烘干后的混合物, 将其平摊到集流体上, 利用压片机将集流体按压成一个电极薄片, 得到用于测试的单片电极。

## 2.4. 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 型, 丹东方圆仪器有限公司)对样品物相结构进行分析, 分析条件: CuK $\alpha$  靶(波长  $\lambda = 0.154$  nm), 扫描范围 10°~70°。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型, 日本电子公司)进行形貌表征。采用激光拉曼光谱仪(LabRAM HR, 法国 HORIBA 公司)进行结构分析, 扫描范围 10~3000  $\text{cm}^{-1}$ 。采用电化学工作站(CHI660E 型, 上海辰华公司), 利用三电极法进行电化学性能表征, 以 Hg/HgO 为参比电极, 铂电极为对电极, 分别测试循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)、电化学交流阻抗(EIS)性能。

# 3. 结果与讨论

## 3.1. 不同反应温度对 RGO 性能的影响

### 3.1.1. XRD 分析

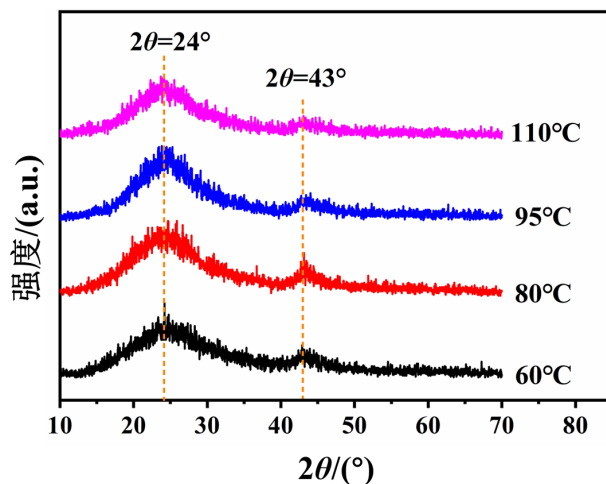
图 1 为不同反应温度制得 RGO 的 XRD 图。衍射图显示, 在  $2\theta = 24^\circ$  与  $2\theta = 43^\circ$  附近出现宽泛的衍射峰, 分别对应(002)峰与(100)峰[9]。这两个石墨烯特征峰的出现说明了 RGO 的成功制备。根据布拉格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

其中  $d$  为晶面间距,  $\theta$  为衍射半角,  $n$  为衍射级数,  $\lambda$  为 X 射线波长[10]。计算可得  $2\theta = 24^\circ$  对应的晶面间距  $d = 0.37$  nm, 相对石墨的  $2\theta = 26^\circ$  ( $d = 0.34$  nm)特征峰左移, 晶面间距增大, 这是由于含氧官能团的不完全去除以及层间水的存在导致的[11]。

### 3.1.2. SEM 分析

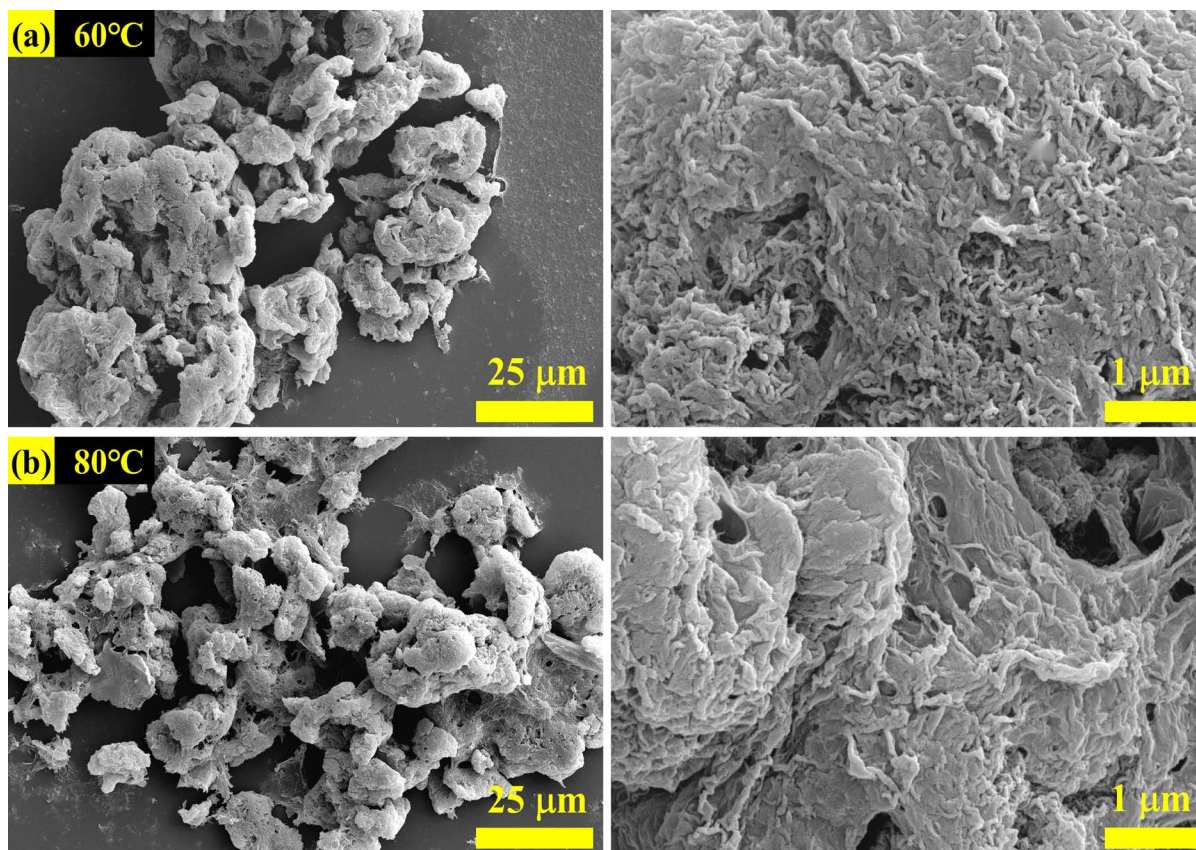
图 2 为不同反应温度制得 RGO 的 SEM 图。由图可见, 不同反应温度下还原得到的石墨烯呈现明显的形貌差异。60℃下还原的 RGO 出现严重的团聚, 在低倍下观察到紧实的块状团聚, 高倍下可以看到表面有一定的褶皱。80℃下还原的 RGO 依然具有明显的团聚现象, 但相比 60℃, 团聚的块体体积更小,



**Figure 1.** XRD patterns of RGO prepared at different reaction temperatures

**图 1.** 不同反应温度制备 RGO 的 XRD 图谱

在高倍下观察到表面出现一些微小的孔状结构。95°C下还原的 RGO 大多具备较薄的片层结构，兼有部分褶皱结构，高倍下能观察到更为明显的孔状结构。110°C下还原的 RGO 形貌与 95°C下的 RGO 相似，但孔状结构更为明显，数目更多。SEM 图像表明在高温下，水合肼作为还原剂可以使样品表面出现孔状结构，这种多孔结构有助于增大材料的比表面积，为电解质离子的扩散提供额外的空间，促进充放电过程中离子的扩散，从而提高材料的比电容[12]。





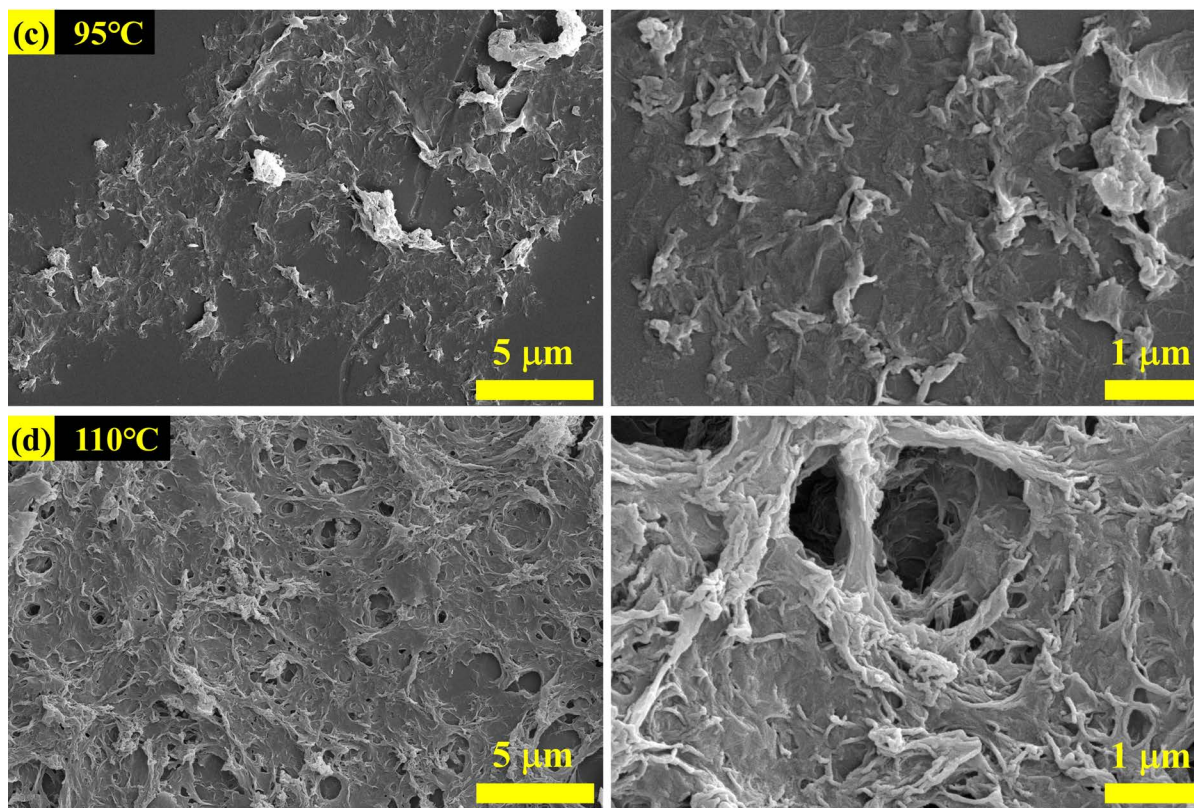


Figure 2. SEM images of RGO prepared at different reaction temperatures

图 2. 不同反应温度制备 RGO 的 SEM 图像

### 3.1.3. 拉曼分析

图 3 为不同反应温度制得 RGO 的拉曼图谱。如图可见材料的 D 峰与 G 峰特征峰。1350  $\text{cm}^{-1}$  附近的 D 峰与 1580  $\text{cm}^{-1}$  附近的 G 峰分别代表了材料的无序程度与石墨化完整程度[13] [14]。D 峰与 G 峰强度的比值  $I_D/I_G$  反映了材料的缺陷程度[15]。计算可知, 60°C 制得 RGO 的  $I_D/I_G$  比值为 1.16, 80°C 制得的  $I_D/I_G$  比值为 1.16, 95°C 制得的  $I_D/I_G$  比值为 1.26, 110°C 制得的  $I_D/I_G$  比值为 1.24。RGO 在 60°C 与 80°C 下还原时  $I_D/I_G$  的比值更小, 说明缺陷更少, GO 所含的含氧官能团去除程度较低。95°C 与 110°C 下还原时  $I_D/I_G$  比值更大, 说明得到的 RGO 缺陷更多, 含氧官能团去除更充分, 还原程度更高[16]。

### 3.1.4. 电化学性能分析

图 4 展示了典型的 RGO 循环伏安(CV)曲线。由图所示, 图 4(a)~(d)分别对应不同反应温度。60°C 还原的 RGO 曲线矩形度明显较低, 说明电化学性能较差。而 80°C、95°C、110°C 下还原的 RGO 循环伏安曲线呈现良好的对称性与矩形度, 说明样品电化学性能较好, 体现出良好的双电层特性[17] [18]。

图 5 为制得的 RGO 恒流充放电(GCD)曲线, 图 5(a)~(e)分别对应不同反应温度。由图可见, 4 种不同反应温度下制得的 RGO 恒流充放电曲线有相似形状, 呈现典型的等腰三角形, 说明材料具有双电层电容特性。质量比电容可由以下公式计算:

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

其中  $C_m$  为质量比电容(F/g),  $I$  为放电电流(A),  $\Delta t$  为放电时间(t),  $m$  为活性材料质量(g),  $\Delta V$  为电压窗口(V) [19]。经计算, 1 A/g 电流密度下的比电容值分别为: 162.3 F/g(60°C) < 176.1 F/g(80°C) < 183.4 F/g(95°C)

< 184.0 F/g(110°C)。结合 SEM 形貌测试与拉曼光谱图分析, 60°C与 80°C下 RGO 较低的比电容来自于其严重的团聚, 材料的比表面积很低, 这可能归因于低温下还原的不充分。而 95°C与 110°C下还原的 RGO 比电容差距极小, 这一结果与这两组样品相似的表面形貌与接近的  $I_D/I_G$  比值相匹配。两组样品的表面都能观察到明显的孔状结构, 这种结构增加了材料的比表面积, 提供了更多的离子通道与活性位点, 从而使得材料的比电容提高[20]。

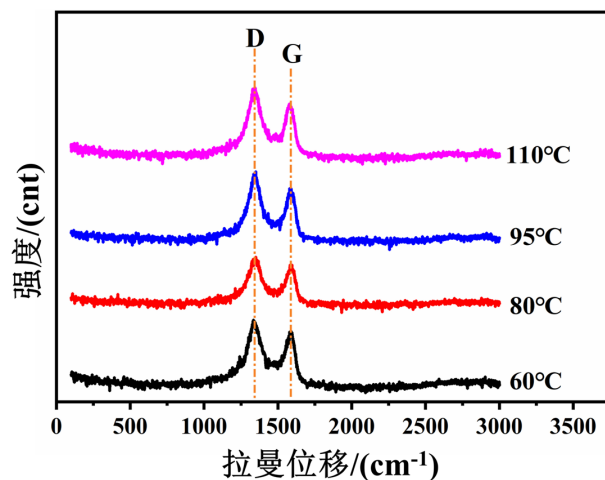


Figure 3. Raman spectra of RGO prepared at different reaction temperatures

图 3. 不同反应温度制备 RGO 的拉曼光谱图

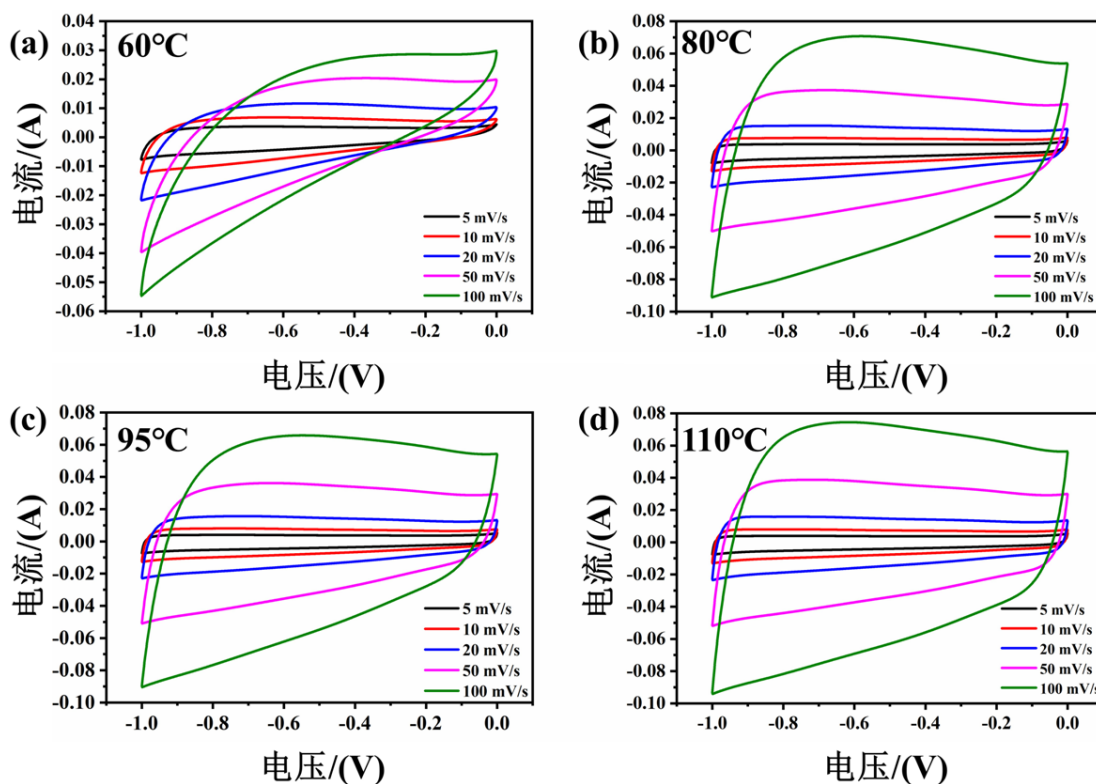
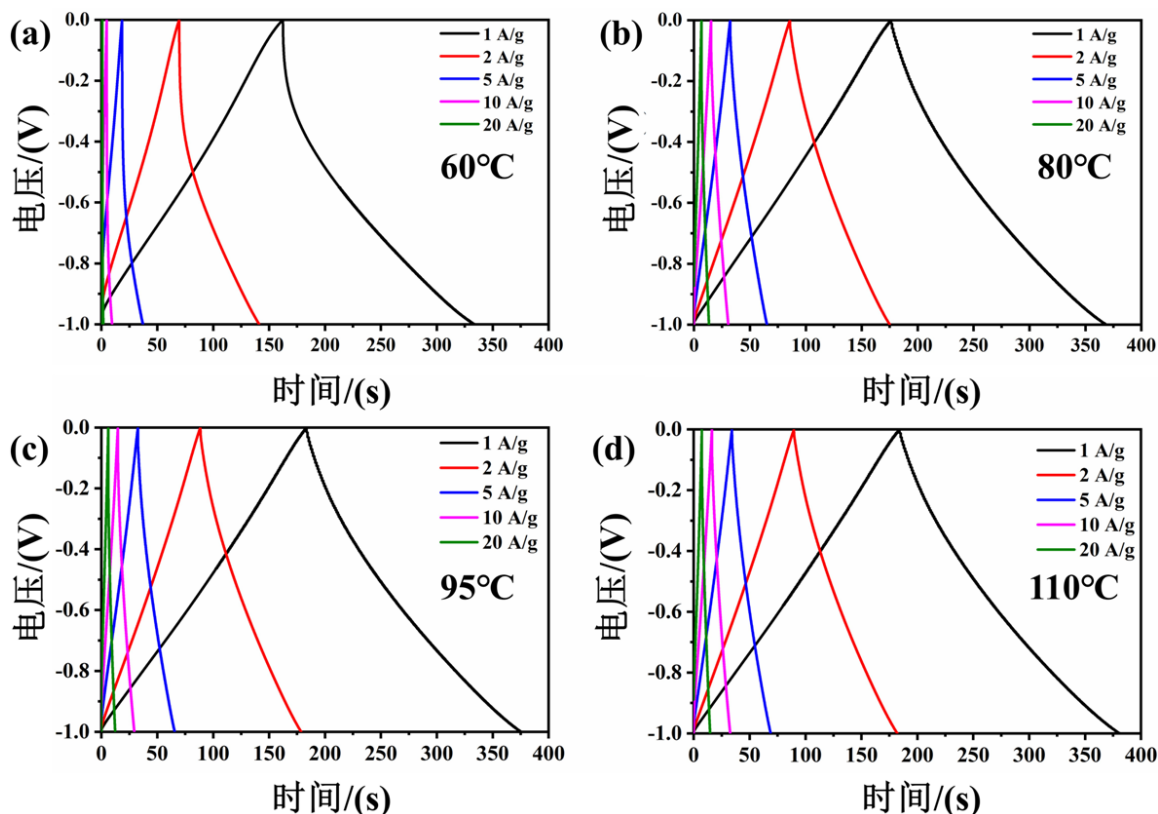


Figure 4. Cyclic voltammety curves of RGO prepared at different reaction temperatures

图 4. 不同反应温度制备 RGO 的循环伏安曲线图



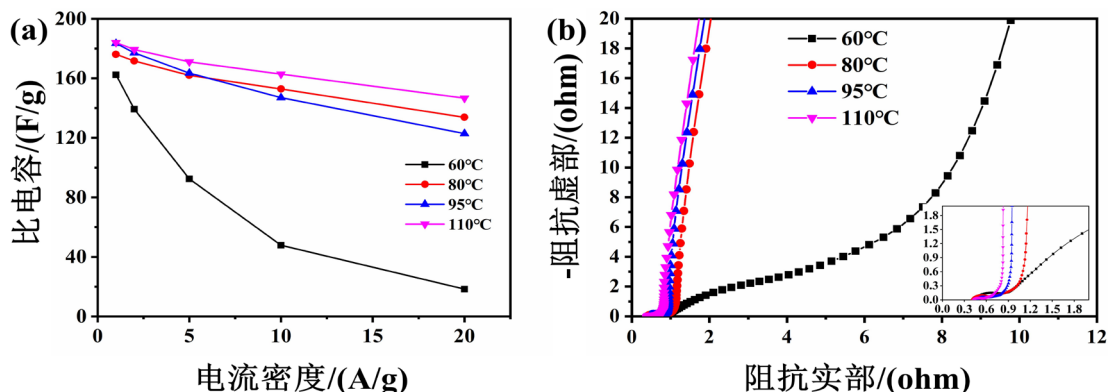
**Figure 5.** Galvanostatic charge-discharge curves of RGO prepared at different reaction temperatures

**图 5.** 不同反应温度制备 RGO 的恒流充放电曲线图

图 6(a)为不同反应温度制得 RGO 的倍率性能变化曲线。其中, 80°C、95°C、110°C 下还原的样品在高电流密度下(20 A/g 时), 仍分别保持了初始比电容(1 A/g 时)的 76.0%、67.0%、80.0%, 体现了样品良好的倍率性能。而 60°C 的样品倍率性能随着电流密度的提高迅速衰减, 在 20 A/g 下仅能保持初始比电容的 11%, 说明 60°C 下还原的样品倍率性能差, 这可能是由于低温下还原不充分造成的 RGO 严重团聚所致, 难以生成孔状结构供离子/电荷移动[21]。图 6(b)为不同反应温度制得 RGO 的交流阻抗谱(EIS)。阻抗谱高频区的半圆表示平行的双电容反应电阻, 主要受电荷传递阻抗的影响; 低频区的直线主要受 Gerischer 阻抗的影响[22]。从图中可以看出, 60°C 样品在低频区的斜率较小, 阻抗性能差, 而 80°C、95°C、110°C 样品的交流阻抗曲线则较为相似, 在低频区较为接近 90°, 说明材料具有理想的双电层特性和更高的电荷转移效率[21]。由局部放大图可以观察到, 在中频区, 这 4 种材料倾斜角为 45° 的曲线长度: 110°C < 95°C < 80°C < 60°C, 60°C 样品 45° 倾斜角的曲线较长, 说明离子在电解液与电极表面的扩散电阻较大, 对其电化学性能带来不利影响。高频区横轴与阻抗曲线的交点通常称为等效串联电阻( $R_s$ ), 大小分别为: 0.405  $\Omega$  (80°C) < 0.426  $\Omega$  (110°C) < 0.451  $\Omega$  (60°C) < 0.468  $\Omega$  (95°C), 4 种样品的  $R_s$  值均小于 0.5  $\Omega$ 。通常情况下,  $R_s$  越小, 说明电阻越小, 导电性越好[23]。

综上所述, 可以得到不同反应温度下还原的 RGO 电极材料比电容值: 162.3 F/g (60°C) < 176.1 F/g (80°C) < 183.4 F/g (95°C) < 184.0 F/g (110°C), 95°C 与 110°C 比电容差距极小, 但综合倍率性能与交流阻抗测试结果考虑, 110°C 下还原的 RGO 材料电化学性能略优于 95°C 下还原的材料。因此可以认为, 在本次实验的反应条件与实验操作下, 利用水浴法化学还原氧化石墨, 使用 3 mL 水合肼作为还原剂, 在 110°C 反应温度下还原得到的 RGO 材料有着最好的电化学性能。





**Figure 6.** (a) Rate capacity curves of RGO prepared at different reaction temperatures; (b) Electrochemical impedance spectroscopy curves of RGO prepared at different reaction temperatures

**图 6.** (a) 不同反应温度制备 RGO 的倍率性能变化曲线图; (b) 不同反应温度制备 RGO 的交流阻抗曲线图

### 3.2. 不同测试温度对 RGO 电化学性能的影响

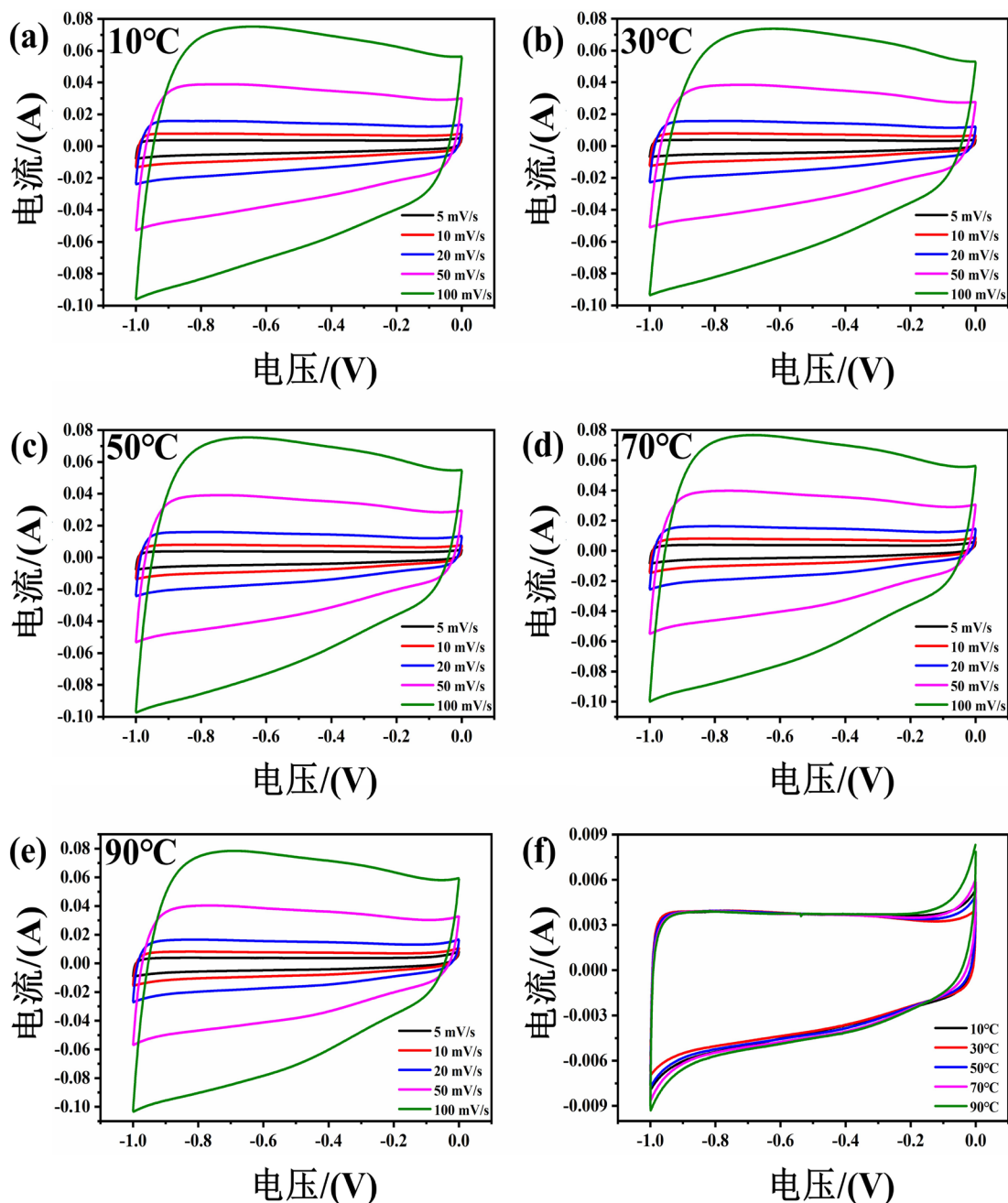
为探究不同测试温度对 RGO 电化学性能的影响, 选用 110°C 反应温度条件下还原的 RGO 制备电极片, 将电解槽分别放置在 10°C、30°C、50°C、70°C、90°C 水浴环境中进行电化学测试。不同温度测试时选用同一片电极, 以一定程度上减小同一组分不同电极片之间性能误差带来的影响。

RGO 的循环伏安(CV)曲线由图 7 所示, 图 7(a)~(e)分别对应不同测试温度。由图可见, 不同测试温度下, RGO 的循环伏安曲线对称性与矩形度较好, 说明电化学性能较好, 体现良好的双电层特性。图 7(f)为各个测试温度在 5 mV/s 扫描速率下的曲线对比图, 可以观察到不同测试温度下 RGO 的循环伏安曲线有着相似的形状, 都呈现良好的对称性与矩形度。循环伏安曲线围成的面积随着温度的升高逐渐增大, 意味着材料的比电容逐渐提高。

RGO 的恒流充放电(GCD)曲线由图 8 所示, 图 8(a)~(e)分别对应不同测试温度。由图可以看出, 5 种不同测试温度下 RGO 的恒流充放电曲线形状相似, 呈现典型的等腰三角形, 说明材料具有双电层电容特性。可由公式(2)计算得 1 A/g 电流密度下比电容值分别为: 183.9 F/g (10°C) < 184.9 F/g (30°C) < 188.3 F/g (50°C) < 203.9 F/g (70°C) < 207.4 F/g (90°C)。比电容随着测试温度的升高逐渐增加, 速率呈现先增大后减小的特点。值得注意的是, 如图 8(f)不同测试温度的恒流充放电曲线, 当测试温度达到 70°C 及以上时, 低电流密度下(1 A/g 时)恒流充放电曲线的放电部分(上升部分)由接近直线到出现一定弧度, 这可能是由于电极材料在高温测试下体现出一定的赝电容行为, 这种行为归因于电解质离子在 RGO 表面的物理吸附 [17] [24]。文献中报道的超级电容器工作区间在-40°C~70°C, 同时温度的提高会导致其性能劣化, 因此这种电容特性的变化可能与材料达到工作温限有关[1] [25]。

图 9(a)为 RGO 的倍率性能在不同测试温度下的变化曲线。样品在高电流密度下(20 A/g 时), 都分别保持了初始比电容(1 A/g 时)的 76.6%、78.1%、79.8%、75.8%、78.1%, 说明样品在不同测试温度下都具有良好的倍率性能。图 9(b)为不同测试温度下 RGO 的交流阻抗谱。从图中可以看出, 5 个测试温度下样品的交流阻抗曲线较为接近。在高频区, 等效串联电阻  $R_s$  大小分别为: 0.362  $\Omega$  (70°C) < 0.368  $\Omega$  (90°C) < 0.371  $\Omega$  (50°C) < 0.391  $\Omega$  (30°C) < 0.407  $\Omega$  (10°C),  $R_s$  都小于 0.5  $\Omega$ , 随着测试温度的提高, 导电性呈现增加的趋势。在中频区, 倾斜角为 45° 的曲线长度: 90°C < 70°C < 50°C < 30°C < 10°C, 说明随着测试温度的上升, 离子在电解液与电极表面的扩散电阻逐渐减小, 有利于其电化学性能提高。在低频区, 阻抗曲线一开始都接近平行于虚轴, 说明材料具有良好的双电层特性与高效的转移速率。而当频率进一步降低, 随着测试温度上升, 斜率有一定的减小, 这可能与材料的电容行为发生变化有关[24]。

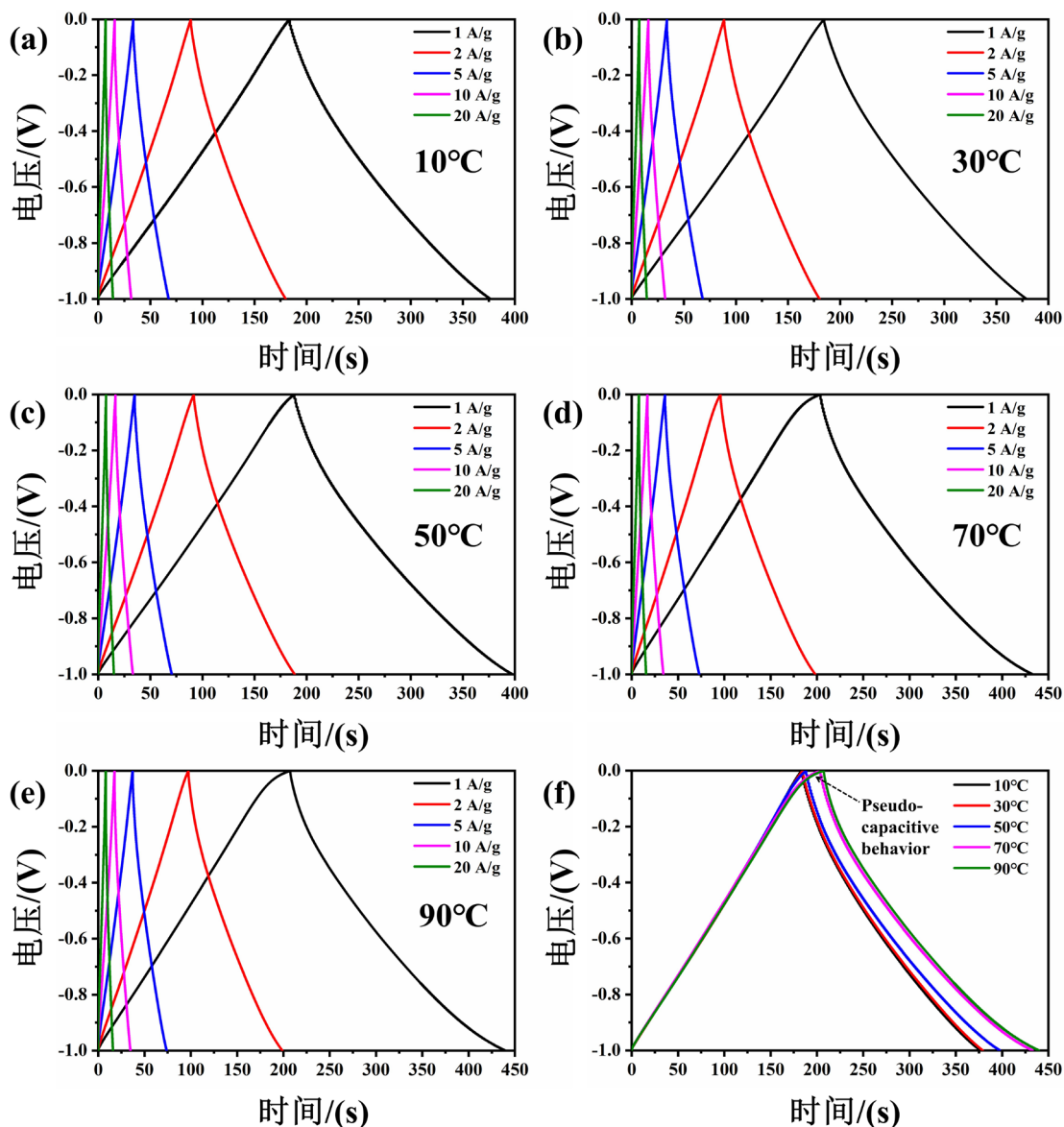




**Figure 7.** (a)~(e) Cyclic voltammograms of RGO prepared at different test temperatures; (f) Cyclic voltammograms of RGO at 5 mV/s scanning rate at different test temperatures

**图 7.** (a)~(e)不同测试温度下 RGO 的循环伏安曲线图; (f)不同测试温度下 RGO 在 5 mV/s 扫描速率时的循环伏安曲线图

综上所述,可以得到不同测试温度下 RGO 电极材料的比电容:  $183.9 \text{ F/g}$  ( $10^\circ\text{C}$ )  $<$   $184.9 \text{ F/g}$  ( $30^\circ\text{C}$ )  $<$   $188.3 \text{ F/g}$  ( $50^\circ\text{C}$ )  $<$   $203.9 \text{ F/g}$  ( $70^\circ\text{C}$ )  $<$   $207.4 \text{ F/g}$  ( $90^\circ\text{C}$ ), 其比电容值符合随测试温度上升而增大的趋势。这可能是由于随着溶液温度的提高,离子运动速率加快,电荷转移效率提高,从而表现为比电容的提高。但当温度较高时,可以观察到一定的赝电容行为,说明温度的升高可能也会对材料的部分电化学性能产生不利影响[25]。

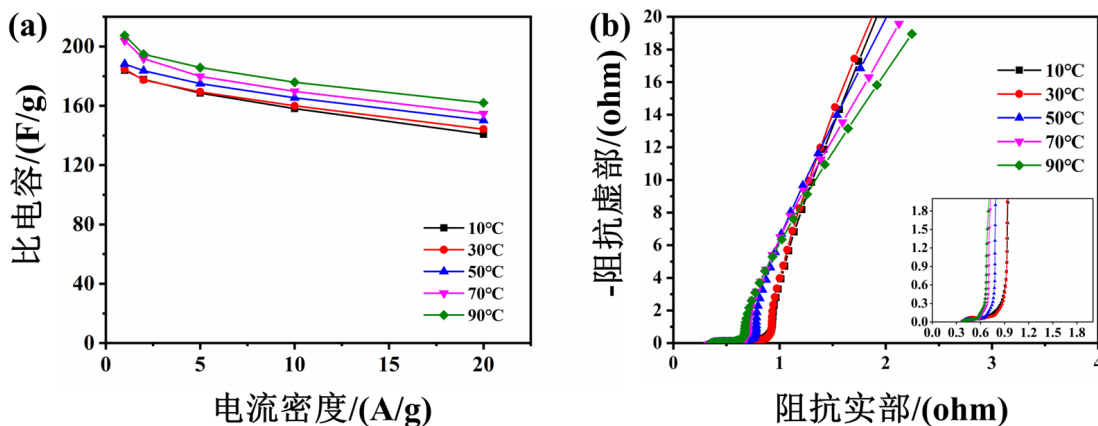


**Figure 8.** (a)~(e) Galvanostatic charge-discharge curves of RGO prepared at different test temperatures; (f) Galvanostatic charge-discharge curves of RGO at 1 A/g current density at different test temperatures

**图 8.** (a)~(e)不同测试温度下 RGO 的恒流充放电曲线图; (f)不同测试温度下 RGO 在 1 A/g 电流密度时的恒流充放电曲线图

#### 4. 结论

对比了 4 种反应温度下制得的 RGO 的形貌、结构与电化学性能, 95°C 与 110°C 下还原的 RGO 具有更薄的片层结构, 孔状结构提供了更大的比表面积。电化学性能测试结果表明, 95°C 与 110°C 下还原的 RGO 有更高且接近的比电容值, 在 1 A/g 下分别为 183.4 F/g 与 184.0 F/g, 但 110°C 反应温度下还原的 RGO 倍率性能更高、交流阻抗曲线更好。因此, 在本研究的实验条件下, 110°C 还原的 RGO 有着最好的电化学性能。对比了 5 种测试温度下 RGO 的电化学性能, 发现随着测试温度的上升, RGO 在 1 A/g 下的比电容值上升, 由 10°C 下的 183.9 F/g 提高到 90°C 下的 207.4 F/g。在本研究的实验条件下, 90°C 下测试的 RGO 有着最高的比电容值。



**Figure 9.** (a) Rate capacity curves of RGO prepared at different test temperatures; (b) Electrochemical impedance spectroscopy curves of RGO prepared at different test temperatures

**图 9.** (a) 不同测试温度下 RGO 的倍率性能变化曲线图; (b) 不同测试温度下 RGO 的交流阻抗曲线图

本研究较为完整地测试对比了反应温度对水浴法制备、水合肼还原的 RGO 形貌、结构与电化学性能的影响，找到了一种较为理想的水合肼水浴还原温度。同时通过调整测试温度，模拟超级电容器在不同环境温度下的工作状态，对比了超级电容器在不同工作温度下的电化学性能。以上结果为石墨烯的相关制备研究与实际应用，尤其是高工作温度下的应用提供了实验参考与数据补充。下一步的工作将在本研究的基础上，结合实际应用需要，合理选择石墨烯工作温度，改进制备工艺与方法，制得该温度下具有更好性能的石墨烯基材料及器件，让材料获得更大的实际应用价值。

## 致 谢

感谢四川省重点研发项目(2017GZ0396)资助。

## 参考文献

- [1] Devi, N. and Ray, S.S. (2020) Performance of Bismuth-Based Materials for Supercapacitor Applications: A Review. *Materials Today Communications*, **25**, Article ID: 101691. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101691>
- [2] Xue, T., Liao, S.J., Yang, Y., *et al.* (2019) Nickel Induced *in Situ* Growth of Nickel Hydroxide Nanoflakes on Reduced Graphite Oxide with High Energy and Power Density. *Journal of Colloid and Interface Science*, **537**, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.002>
- [3] Lai, L., Li, R., Su, S., *et al.* (2020) Controllable Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Nickel Hydroxide Composites with Different Morphologies for High Performance Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **820**, Article ID: 153120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153120>
- [4] Zhang, L.L., Gu, Y. and Zhao, X.S. (2013) Advanced Porous Carbon Electrodes for Electrochemical Capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 9395-9408. <https://doi.org/10.1039/c3ta11114h>
- [5] 皮晓强, 王升高, 刘星星, 等. 氢等离子体与水合肼还原氧化石墨烯电容性能的比较[J]. 真空与低温, 2016, 22(6): 359-364.
- [6] Novoselov, K.S., Fal'Ko, V.I., Colombo, L., *et al.* (2012) A Roadmap for Graphene. *Nature*, **490**, 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
- [7] De Silva, K.K.H., Huang, H.H., Joshi, R.K., *et al.* (2017) Chemical Reduction of Graphene Oxide Using Green Reductants. *Carbon*, **119**, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>
- [8] Ahmed, N.S., Azizi, O., El-Boher, A., *et al.* (2018) Facile Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Produced with Green and Conventional Reductants. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **7**, M173-M179. <https://doi.org/10.1149/2.0181811jss>
- [9] Chakrabarti, A., Lu, J., Skrabutenas, J.C., *et al.* (2011) Conversion of Carbon Dioxide to Few-Layer Graphene. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 9491-9493. <https://doi.org/10.1039/c1jm11227a>
- [10] Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., *et al.* (2007) Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper.



- Nature*, **448**, 457-460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>
- [11] Shang, Y.U., Zhang, D., Liu, Y., *et al.* (2015) Preliminary Comparison of Different Reduction Methods of Graphene Oxide. *Bulletin of Materials Science*, **38**, 7-12. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0794-7>
- [12] Singh, A., Ojha, S.K. and Ojha, A.K. (2020) Facile Synthesis of Porous Nanostructures of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Grown on rGO Sheet for High Performance Supercapacitors. *Synthetic Metals*, **259**, Article ID: 116215. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116215>
- [13] Shen, K., Huang, Z.H., Gan, L., *et al.* (2009) Graphitic Porous Carbons Prepared by a Modified Template Method. *Chemistry Letters*, **38**, 90-91. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.90>
- [14] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., *et al.* (2014) Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the XRD, TEM and Electron Spectroscopy Methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **195**, 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- [15] Wang, K., Xu, M., Gu, Y., *et al.* (2017) Low-Temperature Plasma Exfoliated n-Doped Graphene for Symmetrical Electrode Supercapacitors. *Nano Energy*, **31**, 486-494. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.007>
- [16] Bian, S., Scott, A.M., Cao, Y., *et al.* (2013) Covalently Patterned Graphene Surfaces by a Force-Accelerated Diels-Alder Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 9240-9243. <https://doi.org/10.1021/ja4042077>
- [17] Gogotsi, Y. and Penner, R.M. (2018) Energy Storage in Nanomaterials—Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-Like? *ACS Nano*, **12**, 2081-2083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>
- [18] Huang, R., Huang, M., Li, X., *et al.* (2018) Porous Graphene Films with Unprecedented Elastomeric Scaffold-Like Folding Behavior for Foldable Energy Storage Devices. *Advanced Materials*, **30**, 1-22. <https://doi.org/10.1002/adma.201707025>
- [19] Dong, J., Wang, Z. and Kang, X. (2016) The Synthesis of Graphene/PVDF Composite Binder and Its Application in High Performance MnO<sub>2</sub> Supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **489**, 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.060>
- [20] Su, S., Lai, L., Wang, R., *et al.* (2020) One-Step Green and Scalable Dry Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene-Encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as High-Performance Supercapacitor Electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, **834**, Article ID: 154477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154477>
- [21] Li, R., Lai, L., Su, S., *et al.* (2020) One-Step Facile Hydrothermal Synthesis of Heteroatom-Doped Porous Graphene Reduced Comparatively by Different Reductants for High Performance Supercapacitors. *Materials Today Communications*, **23**, Article ID: 101128. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101128>
- [22] 李永刚, 冯攀, 俞小花, 等. 不同还原剂还原的石墨烯电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 92-95.
- [23] Li, X., Tang, Y., Song, J., *et al.* (2018) Self-Supporting Activated Carbon/Carbon Nanotube/Reduced Graphene Oxide Flexible Electrode for High Performance Supercapacitor. *Carbon*, **129**, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.099>
- [24] Masarapu, C., Zeng, H.F., Hung, K.H., *et al.* (2009) Effect of Temperature on the Capacitance of Carbon Nanotube Supercapacitors. *ACS Nano*, **3**, 2199-2206. <https://doi.org/10.1021/nn900500n>
- [25] Al Sakka, M., Gualous, H., Van Mierlo, J., *et al.* (2009) Thermal Modeling and Heat Management of Supercapacitor Modules for Vehicle Applications. *Journal of Power Sources*, **194**, 581-587. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.038>