

石墨烯量子点在储能器件中的应用*

龚乐¹ 杨蓉^{1**} 刘瑞¹ 陈丽萍² 燕映霖¹ 冯祖飞¹

(1. 西安理工大学理学院 西安 710054; 2. 西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048)

摘要 石墨烯量子点(GQDs)作为新型碳基材料,由于其纳米级小尺寸而具有比表面积大、导电性高、透明性好、荧光性能独特等优点,是一种极具潜力的储能器件电极材料。GQDs与金属化合物、碳材料等形成具有三维空间结构的复合材料,有利于电子扩散和离子传输,大幅度改善GQDs作为电极材料的实际应用性能。异原子掺杂型GQDs可提供较多活性位点,提高活性物质利用率。本文介绍了GQDs的合成策略,主要分为自上而下和自下而上法。不同制备方法对GQDs的粒径大小、表面缺陷位点和荧光特性等的影响也不尽相同。通过阐述近几年GQDs、掺杂型GQDs及其复合物在超级电容器、锂离子电池、太阳能电池等能源器件方面的应用实例,表明具有量子限域效应和边界效应的GQDs基材料在新型储能器件中有巨大的应用潜力;通过深层剖析GQDs复合物的空间结构对储能器件电化学性能的影响,为今后深入研究奠定基础。此外,指出未来GQDs的发展方向是寻找快速、绿色环保的大批量合成方法,均匀、有效的掺杂或复合以及构建独特空间结构的电极材料,进一步提高其应用于储能器件时的电化学性能。

关键词 石墨烯量子点 异原子掺杂 复合材料 储能器件

中图分类号: O646; TM911; TQ127.1⁺1; TQ031.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2019)07-1020-11

Application of Graphene Quantum Dots in Energy Storage Devices*

Le Gong¹, Rong Yang^{1**}, Rui Liu¹, Liping Chen², Yinglin Yan¹, Zufei Feng¹

(1. School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract In term of new carbon-based material, graphene quantum dots(GQDs) are a boundless promising electrode material for energy storage devices due to their excellent properties of large specific surface area, high conductivity, excellent transparency and unique fluorescence characteristics. GQDs form composites with metal compounds or carbon material to construct three-dimensional spatial structures, which is conducive to electron diffusion and ion transport, greatly improving the practical application performance of GQDs as electrode materials. Furthermore, heteroatoms-doped GQDs can provide more active sites and enhance the utilization of active substance. Herein, The synthesis strategies of GQDs, which are mainly classified into top-down and bottom-up methods, are briefly introduced. The effects of various preparation methods on the particle size, surface defect sites and fluorescence characteristics of GQDs are also distinct. The applications of GQDs, doped GQDs and their composites in energy storage devices such as supercapacitors, lithium ion batteries, solar cells

收稿: 2018年12月17日, 收修改稿: 2019年4月14日, 网络出版: 2019年4月26日

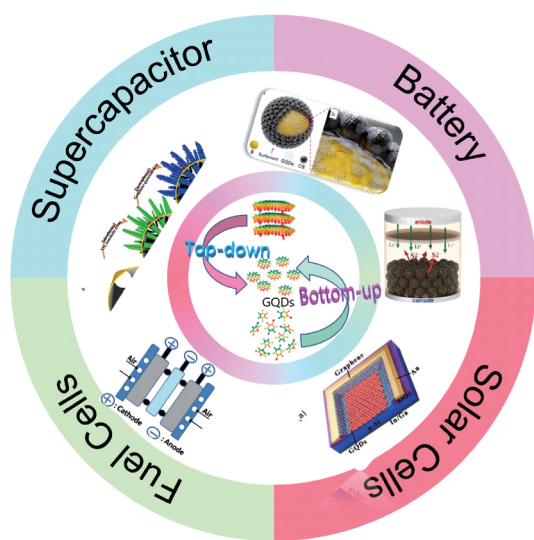
* 国家国际科技合作专项(No. 2015DFR50350)、国家自然科学基金青年基金项目(No. 51702256)、陕西省科技计划项目(No. 2017GY-160) 和陕西省科技厅“创新人才推进计划-科技创新团队”项目(No. 2019TD-019) 资助

The work was supported by the International Science and Technology Cooperation Program of China(No. 2015DFR50350), the National Natural Science Foundation of China(No. 51702256), the Key Research and Development Plan of Shaanxi Province(No. 2017GY-160) and the Innovation Capability Support Program of Shaanxi(No. 2019TD-019).

** Corresponding author e-mail: yangrong@xaut.edu.cn

and fuel cells in recent years , it is obvious that GQDs-based electrode materials with quantum confinement effect and boundary effect have great potential for new energy storage devices. The influence of distinctive space structure on electrochemical properties are analyzed. In addition , it is pointed out that the future development of GQDs is to find a rapid , green and environmentally-friendly method for mass synthesis of GQDs , uniform and effective doping or compounding and constructing a unique spatial structure of electrode materials , which can further improve the electrochemical performance in the applications of energy storage devices.

Key words graphene quantum dots(GQDs) ; heteroatoms-doped; composites; energy storage devices



Contents

- 1 Introduction
- 2 Synthesis of GQDs
- 3 Applications of GQDs and its composites in energy storage devices
 - 3.1 Supercapacitors
 - 3.2 Lithium ion batteries
 - 3.3 Solar cells
 - 3.4 Fuel cells
- 4 Conclusion and outlook

1 引言

在过去的几十年 , 纳米材料发展十分迅速 , 石墨烯的出现是推动纳米技术向前发展的主要力量之一^[1]。二维蜂巢状石墨烯是目前为止导电性最好、硬度最高的碳材料 , 其具有比表面积大、机械性能好、电导率高、载流子迁移率高等优点而被广泛应用于各个领域^[2,3]。量子点是一种尺寸小于 20 nm 的准零维纳米材料 , 由于内部电子运动受到限制 , 因此具有很强的量子限域效应。此外 , 由于纳米级尺寸而拥有显著的小尺寸效应、表面效应、量子隧道效应^[4]。随着粒径减小 , 量子点比表面积增大 , 表面

原子数量增多而具有较高反应活性;再者 , 粒径的减小会导致费米能级附近的电子能级从连续转变为离散 , 从而出现量子尺寸效应 , 使材料的光、热、电、超导等性能发生改变^[4,5]。

结合了石墨烯与量子点优异性能的石墨烯量子点(Graphene Quantum Dots , GQDs) 是一种尺寸小于 10 nm 的单层或少层石墨烯薄片。作为石墨烯家族新的一员 , GQDs 一经发现便引起了广泛关注^[6,7]。与二维石墨烯纳米薄片和一维碳纳米带相比 , GQDs 除了拥有石墨烯的优异性能外 , 还由于纳米级小尺寸而具有一系列新的物理化学性质 , 如尺寸依赖光致发光特性、生物低毒性、高度分散性、边缘位点丰富等^[8]。因此 , GQDs 作为新型材料被广泛应用于化学传感、生物成像、医学治疗、储能等多个研究领域^[9~11]。其中 , GQDs 在储能领域的应用一直是科研人员关注的热点 , 大比表面积、高导电率、高透光性以及丰富的边缘活性位点使其在新型储能器件中有巨大的应用潜力^[12~14]。在此 , 本文一方面简要概述制备 GQDs 的自上而下和自下而上两类方法 , 前者具有操作简单、产量高、易于功能化等优点 , 但也存在大小和形貌难以控制的缺点;后者可精确控制 GQDs 的大小和功能化基团。另一方面介绍了 GQDs、异原子掺杂型 GQDs 及其复合物在储能领域的研究进展 , 重点梳理了在超级电容器、锂离子电池、太阳能电池和燃料电池中的应用实例 , 并在结论部分对 GQDs 在储能器件中的应用提出合理性建议以及对其未来的发展趋势进行了展望。

2 GQDs 的合成

迄今为止 , 已经报道了众多关于 GQDs 的合成方法 , 大体可以分为自上而下法和自下而上法(图 1)^[11]。自上而下法是将石墨、氧化石墨烯、碳纳米管等大尺寸碳材料通过物理或化学方法氧化、剪切得到小尺寸的 GQDs , 主要有水热法^[13,15,16]、电化学法^[17,18]、溶剂热法^[19,20]、化学氧化法^[21]等。Park 等^[13]以碳纤维为原料 , H_2SO_4 和 HNO_3 为氧化剂 ,

水热法制备 GQDs,并将其与硫、炭黑(CB)复合后用作锂硫电池正极材料,提升了电池性能。虽然这种方法由碳纤维一步制得了 GQDs,但制备过程中使用了大量的强酸,不仅环境不友好而且后期纯化需要很长时间来除去酸。因此,发展一种条件温和的 GQDs 制备方法尤为重要。Shin 等^[20]以过硫酸氢钾代替强酸,利用溶剂热法分别从石墨、碳纳米管等 4 种碳基材料一步制得粒径为 2~8 nm、产率约 10% 的 GQDs。Kumar 等^[22]以氧化石墨烯粉末为起始原料,通过超声剥离、高压釜加热等操作得到黑色 GQDs 粉末。将其用作超级电容器电极材料,扫描速率 5 mV/s 时,比电容可达 481 F/g。电化学法操作简单且反应条件温和,是一种很有前景的 GQDs 制备方法。Huang 等^[18]基于氨水中电解石墨烯薄片,得到平均直径 4.7 nm、具有良好结晶度的 GQDs。弱电解质中的 $\cdot\text{OH}$ 自由基对阳极氧化-剥离过程起促进作用,使 GQDs 产率高达 28%,是在强电解质 NaOH 溶液中的 28 倍。此类方法合成步骤简单、产量高、产物水溶性好且易于功能化,但因功能化和缺陷位点难以控制,往往会导致 GQDs 尺寸不均、形貌难以控制等缺点。

自下而上法是指小分子前体通过一系列化学反应得到尺寸较大的 GQDs,主要有热解法^[14, 23]、溶液化学法^[24, 25]、超声法^[26, 27]、微波法^[28, 29]等。Kong 等^[14]在 180 °C 高压釜中热解柠檬酸、苯丙氨酸的混合物,得到平均粒径为 3.1 nm、具有六方晶体结构的苯丙氨酸功能化 GQDs,将其用于锂离子电池提高了比容量和倍率性能。Umrao 等^[28]将乙酰丙酮溶液置于微波功率 800 W 下反应 5 min,得到平均粒径为 5 nm 的 GQDs,再将该 GQDs 在 900 W 下反应相同时间得到粒径 2.3 nm 的 GQDs。有趣的是,

第一步制备的 GQDs 表面含有羰基和羧基官能团,而第二步的 GQDs 仅含有羟基官能团。由此可见,通过调整微波功率可控制 GQDs 的大小以及功能化基团。超声法和微波法步骤简短、无需添加额外的氧化剂,易于大量生产;高温热解操作简单、设备要求低,是制备 GQDs 常用方法。

溶液化学法也是合成 GQDs 的常用方法。Yan 等^[24]以 3-碘代-4-溴苯胺或取代苯衍生物为小分子前驱体,通过逐步偶联制得树突状聚亚苯基后被氧化,得到分布均匀的 GQDs。其中,通过事先对前驱体的选择和反应条件的设计,可分别得到含有 132、168 和 172 个共轭碳原子的石墨烯分子,以达到控制 GQDs 大小的目的。与多步有机相溶液化学法相比,水相融合工艺简单、绿色温和,更适用于 GQDs 的大规模制备。Wang 等^[30]基于水相分子融合法制备高荧光水溶性 GQDs,先以廉价、低毒性的多环芳烃芘为前体,硝化后溶于碱性溶液,再水热处理得到 GQDs。通过选择不同的碱性溶液作溶剂可控制 GQDs 大小和边缘基团,从而改变光学性质。溶剂是 NaOH 溶液时可得到粒径 3.8 nm、绿色荧光的羟基化 GQDs,而溶剂为氨水和水合肼混合溶液时可得到粒径 2.9 nm、蓝绿色荧光的氨基功能化 GQDs。自下而上法最大的优点是可通过改变反应条件或合理设计,精准控制 GQDs 的大小、形貌边缘位点,这对尺寸依赖性 GQDs 的广泛应用至关重要。

3 GQDs 及其复合物应用于储能器件

超级电容器、锂离子电池、太阳能电池等新型储能器件因传统能源的耗竭而备受关注。迄今为止,在能源应用设计中已经使用了多种金属氧化物、硫化物、活性炭和碳纳米管等材料^[31~33]。但由于生产成本、环境污染、性能不理想等因素,导致这些材料的应用受限。研究人员正在尝试将具有高透明度、大比表面积、高导电性的 GQDs 用于储能器件以满足人们日益增长的储能需求^[12]。

3.1 超级电容器

与二次电池相比,超级电容器(Supercapacitors)由于循环寿命长、功率密度高、充电时间短、成本低且环境友好等诸多优点,得到人们的广泛关注^[34, 35]。科研人员一般通过调整电容器的结构或开发、设计性能优异的电极材料来提高电极容量。为了找到性能更加优异的电极材料,研究聚焦在碳纳米管、洋葱式碳等各种形式的碳材料上^[35, 36]。作为新型碳同素异形体,GQDs 具有边缘活性位点丰

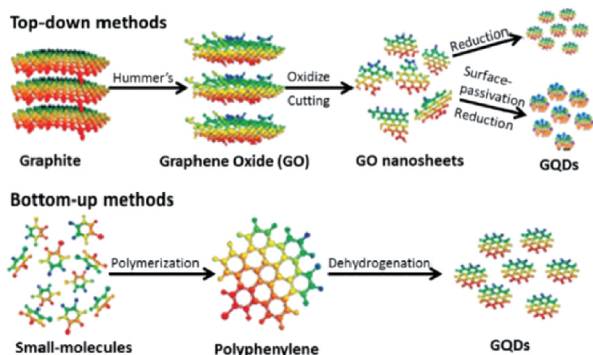


图1 自上而下法和自下而上法制备 GQDs 原理示意图^[11]

Fig. 1 Schematic demonstration of the top-down and bottom-up approaches for synthesis of GQDs^[11]

富和易于功能化的优点,是一种很有潜力的新型超级电容器电极材料。并且,通过可增加 GQDs 活性位点数量的 N、S 等杂原子的掺杂,或者 GQDs 与聚合物、金属氧化物等的复合,还可进一步提高超级电容器的性能^[37]。

3.1.1 GQDs 及其复合物作为电极材料

Liu 等^[38]以氧化石墨烯为原料,水热法制备 GQDs,再通过简单、可控的电化学沉积法得到对称和非对称的 GQDs//GQDs、GQDs//MnO₂ 微超级电容器。电流密度为 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,GQDs//MnO₂ 的比容量高达 1107.45 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,且能量密度是 GQDs//GQDs 的 2 倍。这是由于量子尺寸的 GQDs 增加了活性层的导电性,促进了电荷传输。此外,MnO₂ 可提供额外的赝电容,提高了比容量。虽然 GQDs 作为超级电容器电极材料有突出的优越性,但其冗长的分离路线导致产量较低,这严重阻碍了 GQDs 在先进储能器件中的应用。在此情况下,GQDs 复合材料较好地解决了这一问题。

过渡金属化合物用于超级电容器具有较高的能量密度,但其导电性和循环稳定性较差。经 GQDs 修饰后,可改变复合材料的形貌,增加电活性位点,提高超级电容器的电化学性能。Huang 等^[39]利用水热法制备 GQDs/Cu/Co 前体,硫化处理后得到 GQDs/CuCo₂S₄ 复合物并用于超级电容器(图 2a)。电流密度 0.5 A/g 时,复合物的比容量为 1725 F/g,是相同条件下 CuCo₂S₄ 的 2 倍;循环 10 000 次后,复合物的容量损失率仅为 10%。从 CuCo₂S₄(图 2b)和 GQDs/CuCo₂S₄ 复合物(图 2c)的扫描电镜图可以看出:引入 GQDs 后,CuCo₂S₄ 原本光滑的表面变得粗糙,这增加了复合材料的比表面积从而使其具有更丰富的电活性位点。同时,GQDs 与 CuCo₂S₄ 形成独特的三维纳米结构,有效缓解了循环过程中电极材料的体积膨胀。此外,GQDs 与 CuCo₂S₄ 之间紧密结合,抑制了 CuCo₂S₄ 的溶解和团聚,确保了电极材料的结构稳定性。

GQDs 与碳纳米管^[40]、石墨烯^[41]、埃洛石纳米管^[42]等复合用于电极材料也是近年的研究热点之一。Islam 等^[43]将富含羟基的 GQDs 通过形成酯键的方式接枝至含有羧基的碳纤维(CF)表面得到 GQDs-CF 复合超级电容器电极材料。虽然共价键合的接枝会降低电化学材料的比电容,但 GQDs 的引入增加了 CF 的表面缺陷和比表面积,使其能够积累更多的电荷,有效改善复合材料的电容性能。在 1 A/g 的电流密度下,该复合材料的比容量为

化学进展,2019,31(7):1020~1030

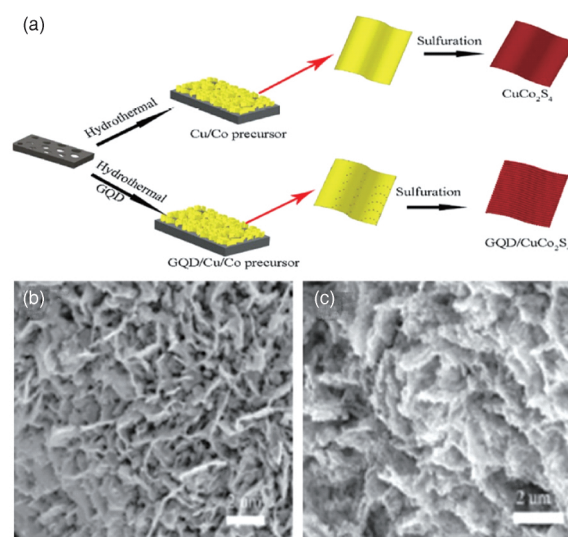


图 2 CuCo₂S₄ 和 GQDs/CuCo₂S₄ 的合成工艺示意图

(a) 扫描电镜图(b,c)^[39]

Fig.2 (a) Schematic diagrams of the synthesis processes of the CuCo₂S₄ nanosheets and the GQDs/CuCo₂S₄ nanocomposites grown on the Ni foam. (b) SEM image of the CuCo₂S₄ nanosheets. (c) SEM image of the GQD/CuCo₂S₄ nanocomposites^[39]

213 F/g,是单独 CF 电极材料的 5.5 倍。GQDs 与 CF 之间的范德华作用力确保复合材料结构的稳定性,显著提高循环性能和倍率性能 2 A/g 的电流密度下循环 5000 次后电容保持率为 97%,10 A/g 的大电流密度下比电容减少量仅为 1.25%。此外,GQDs 还可与柔性碳骨架材料复合,开发高性能柔性电极材料。其中,GQDs 作为活性材料,大比表面积的碳材料作为柔性基底,通过构造有利于电子传输的空间结构以达到提升电容器性能的目的。Lee 等^[41]将溶剂热法制备的 GQDs 在 DMF 溶液中与 Mg²⁺形成螯合物,然后电泳沉积至相互交错的单层石墨烯基底上,得到用于微超级电容器的石墨烯-GQDs 薄膜,其表现出良好的循环稳定性和极佳的柔韧性(图 3)。在 10 V/s 的扫描速率下循环 10 000 次电容保留率仍为 100%。GQDs 通过形成螯合物的方式固定在石墨烯上,即使在机械外力的作用下,复合物仍具有较好的电化学性能。45°弯曲度下循环 10 000 次后电容保持率为 87.9%,说明复合物的空间结构未被破坏且活性物质损失较少,构筑了高性能的柔性超级电容器。

3.1.2 掺杂型 GQDs 及其复合物作为电极材料

虽然 GQDs 及其复合物作为超级电容器电极材料有诸多优点,但有限的活性存储位点导致比容量

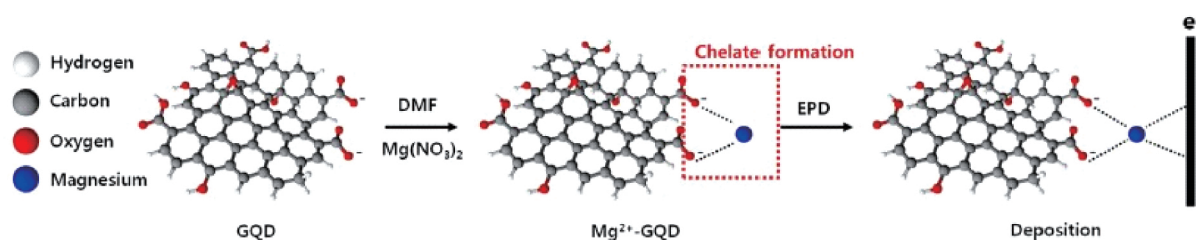


图3 制备石墨烯-GQDs 薄膜机理示意图^[41]

Fig.3 Schematic illustration of the mechanism of the G-GQDs EPD process^[41]

较低,限制了此类材料的应用^[44]。杂原子掺杂是增加活性位点、提升电化学性能的常用方法,引入的杂原子有 N、O、S、B 等^[45-46]。Li 等^[44]将 MOF 基材料 ZIF-8 原位生长至碳纳米管(CNTs)表面,而后于氮气氛围中碳化得到碳基纳米材料(cZIF-8/CNT),最后将自下而上法制备得到的 N-GQDs 电沉积至 cZIF-8/CNT 上,得到 N-GQDs@cZIF-8/CNT 复合材料并用于超级电容器。GQDs 中的 N 原子掺杂不仅可以通氧化还原反应提供额外的赝电容,还可以改变电子的电荷密度,促进离子吸附,增加双电层电容。电流密度 0.5 A/g 时,该复合材料的比电容为 540 F/g,同等条件下 cZIF-8/CNT 的比电容仅为 255 F/g。Ganganboina 等^[47]将 Fe₃O₄ 纳米粒子原位沉积于埃洛石纳米管(HNT)表面,再将 4~10 nm 的 N-GQDs 通过酰胺键固定在 HNT 表面得到 N-GQDs@Fe₃O₄-HTNs 复合材料(图4)。将该复合材料用于超级电容器,电流密度为 0.5 A/g 时比容量为 418 F/g,高于 Fe₃O₄-HTNs 和未掺杂的 GQDs@Fe₃O₄-

HTNs 复合物;在 10 A/g 的大电流密度下,其比电容仍保持在 130 F/g。N-GQDs 一方面为电子传输和电解质离子的快速扩散提供大量活性位点,同时也弥补了 Fe₃O₄-HTNs 电导率低的缺点,显著提升电容器的比容量。此外,多孔且具有大比表面积的 HTNs 确保了 GQDs@Fe₃O₄ 均匀分散在其表面,减少循环过程中 GQDs@Fe₃O₄ 的损失,使该复合材料有良好的倍率性能。

除了单原子掺杂,两种异原子掺杂可引入更多活性位点,大幅度提高 GQDs 电极材料的电化学性能。Li 等^[48]将碳纳米管气相沉积至碳纤维布(CC)上得到 CNT/CC,再将 N、O 共掺杂石墨烯量子点(N/O-GQDs)电沉积至 CNT/CC 表面制得 N-O-GQDs/CNTs/CC 柔性超级电容器。与面积电容分别为 167 mF/cm² 和 52 mF/cm² 的 CNT/CC 和 N-O-GQDs/CC 相比,N-O-GQDs/CNT/CC 的面积电容高达 592.8 mF/cm²。在弯曲度为 90°和 180°下进行 CV 扫描,结果证明高弯曲度对电容性能几乎没有不良影响。电化学性能的增强主要归于两点:(1) 高含量的 N(16.51 at%) 和 O(12.83 at%) 掺杂在石墨烯平面的边缘(图5)(O 以羟基形式存在,N 大部分以吡咯 N 形式存在),形成丰富的活性位点,增强了复合材料的表面极性和电导率,提供附加的赝电容,从而提高超级电容器的倍率性能和循环稳定性。(2) 高导电的 CNT/CC 作为支架支撑活性 N-O-GQDs 的同时,CNT 又充当黏合剂连接 N-O-GQDs 和 CC,这不仅增强了离子扩散速度而且使 N-O-GQDs 层电容损失降到最低。

传统碳材料用于超级电容器电极材料导电性好,循环寿命长,但能量密度低;过渡金属化合物能量密度虽高,但导电性较差。通过电沉积或形成化学键等方法,将 GQDs 与过渡金属化合物或碳材料进行复合,在保持单一材料特性的同时,复合材料间的协同作用可以弥补单一材料的多种缺陷和不足,显著改善电池性能。此外,N、O 等杂原子的掺杂可

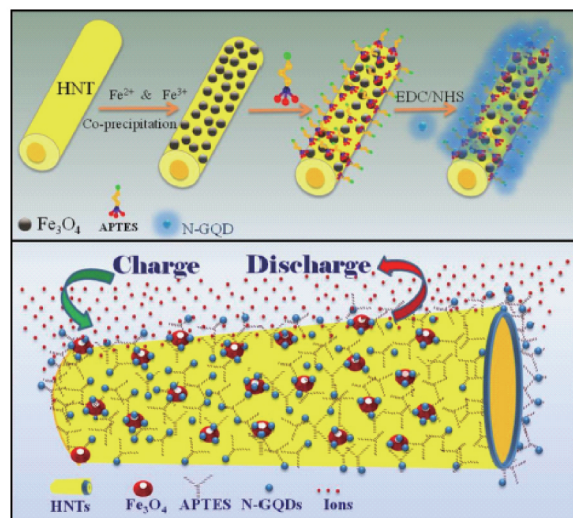


图4 N-GQDs@Fe₃O₄-HTNs 复合材料形成过程以及充放电过程示意图^[47]

Fig.4 Schematic illustration of fabrication of N-GQDs@Fe₃O₄-HTNs and their charge and discharge processes^[47]

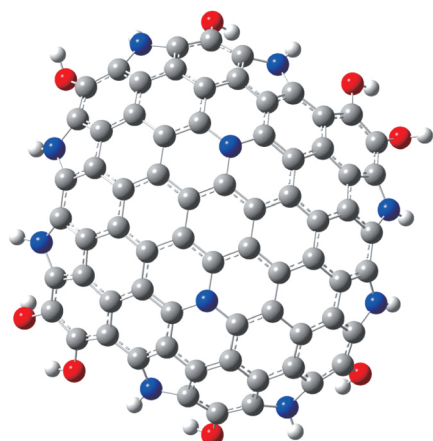


图5 N/O-GQDs 复合物结构示意图(蓝色: N, 红色: O, 灰色: C, 白色: H) [48]

Fig.5 Distribution of N/O co-doped GQDs(blue sphere N, red sphere O, grey sphere C, white sphere H) [48]

增加活性位点数量, 提高 GQDs 的赝电容活性, 进一步提升了电容性能。

3.2 锂离子电池

便携式电子器件的快速发展进一步提高了对高性能锂离子电池(Lithium Ions Batteries, LIBs)的要求。LIBs 性能的提高取决于多种因素, 其中之一就是电极材料[49]。GQDs 的出现为 LIBs 电极材料的发展提供了新思路, 将 GQDs 功能化或与其他材料复合得到的功能化/复合材料可以加快电子传导、放缓容量衰减速度、明显提高库仑效率和循环稳定性, 很大程度上提高了 LIBs 的性能[50]。

3.2.1 GQDs 及其复合物作为电极材料

Chao 等[51]先通过溶剂热处理得到石墨烯负载 VO_2 纳米矩阵(GV), 再将富含羧基的 GQDs 在电场作用下沉积至带正电的 VO_2 纳米带表面形成 GVG 新型 LIBs 电极复合材料(图 6a)。从 GVG 的透射电镜图(图 6c)和扫描电镜图(图 6b)可以看出: VO_2 和 GQDs 成功负载至石墨烯表面, 且负载 GQDs 后, 复合物除了表面褶皱增加外, 仍保留着纳米带阵列结构; 分层结构的 VO_2 @GQDs 生长在石墨烯骨架的内外侧, 形成双面阵列, 很大程度上提高骨架结构和活性位点的利用率。在 60 C 大倍率下, 电池循环 1500 次后比容量保持率为 94%, 而无 GQDs 的 GV 仅为 85%(图 6d)。良好的电化学性能是由于 GQDs 的敏化和保护作用: 敏化作用可以改善离子扩散和电荷转运动力学, 有利于实现 LIBs 的高倍率性能; 均匀分布的 GQDs 涂层有效阻止 VO_2 纳米带聚结和活性物质溶解, 这对循环性能的提高尤为重要。Ji

等[52]通过超声降解组装法得到 MnV_{12} /GQDs 复合物用于 LIBs。GQDs 中的羟基、羧基等功能化基团增强了 GQDs 与 MnV_{12} 的连接性, 避免电池工作过程中活性物质的解吸与损失, 使电化学性能大幅度增强。电流密度为 100 mA/g 时, MnV_{12} /GQDs 首次放电比容量为 1645 mAh/g, 明显高于单独的 GQDs (320 mAh/g)、 MnV_{12} (560 mAh/g) 以及两者的物理混合物 (660 mAh/g)。这说明除了材料本身的影响外, 电极材料的合成方法对电池性能的提高也有着至关重要的作用。

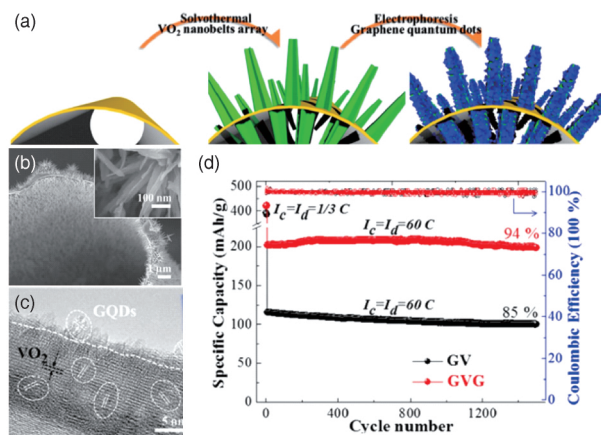


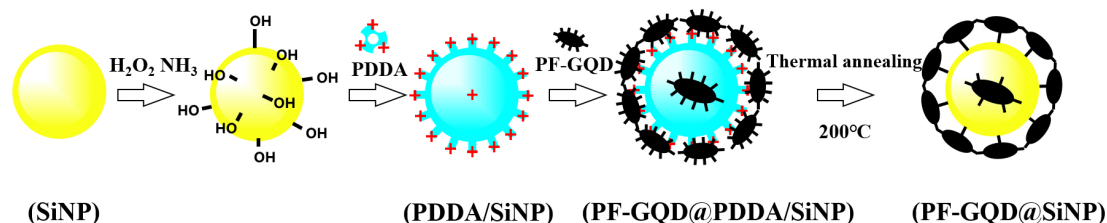
图6 (a) GVG 复合材料制备过程示意图 (b) GVG 扫描电镜和 (c) 透射电镜图 (d) GV 和 GVG 在 60 C 下的循环寿命曲线[51]

Fig.6 (a) Schematics of the fabrication process of GVG composite. The yellow basis represents the GF substrate. The green arrays represent VO_2 nanoarrays, and the blue covering represents the GQDs. (b) The SEM, and (c) TEM images of GVG composites. (d) Cycling performance of GV and GVG at 60 C for 1500 cycles[51]

不同尺寸的 GQDs 对 LIBs 电化学性能的影响也有差别。Kundu 等[53]以大尺寸碳纳米管为原料, 利用化学氧化法通过控制加热时间得到粒径分别为 4、12、26 nm 的 GQDs, 并分别用作 LIBs 负极材料。测试结果表明: 三种 GQDs 在 100 mA/g 电流密度下首次放电比容量分别为 900、1242、1146 mAh/g。Li⁺嵌入在 12 nm GQDs 的层间距中, 脱锂时更容易释放, 故可提供更大的储锂容量, 而 4 nm 或 26 nm 的 GQDs 层间距都过大或者过小, 不适合 Li⁺的脱嵌。

3.2.2 掺杂型 GQDs 及其复合物作为电极材料

GQDs 中引入 N、S 等杂原子可以显著增加电极材料活性位点数量, 减少活性物质损失, 提高储锂能力, 是改善 LIBs 容量衰减的有效方法[54]。Li 等[54]制备钛酸锂/N、S 共掺杂 GQDs (LTO/N, S-GQDs) 复

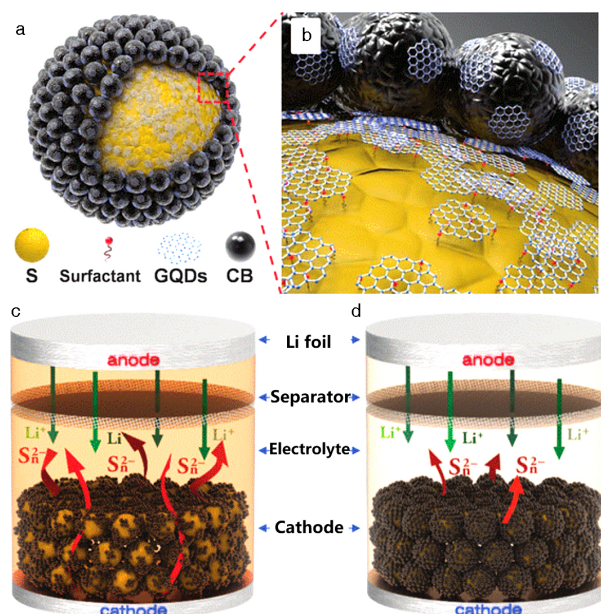
图7 PF-GQDs@SiNP 复合物制备过程示意图^[14]Fig.7 The procedure for synthesis of PF-GQDs@SiNP^[14]

合物并用于 LIBs 正极材料。在 2 C 的倍率下, LTO/N, S-GQDs 首次放电比容量是 186.2 mAh/g, 2000 次充放电循环后比容量仍保持在 180.5 mAh/g, 几乎没有衰减, 表现出良好的循环性能。该复合物的空间结构为电子空穴复合提供大量通道, 显著促进电子转移, 同时 N、S 的引入增强了 LTO 与 N, S-GQDs 间的电子耦合作用力, 进一步加快电子转移, 改善电池性能。

GQDs 也可用于 LIBs 负极材料。Zhu 等^[55] 利用超声辅助水热法制备 N 掺杂的热还原氧化石墨烯量子点 (N-rGO QDs), 通过静电纺丝技术与氧化亚锰复合得到 N-rGO QDs-MnO 并用于 LIBs 负极。电流密度 0.1 A/g 下, 该复合物首次放电比容量为 2000 mAh/g, 远高于单独的 MnO 电极 (786 mAh/g)。N 掺杂导致更多的流动电子进入 rGO QDs 的带结构, 增强了复合材料的导电性。此外, 堆叠的 rGO QDs 之间的纳米空间可作为离子传输路径, 有效改善离子扩散和电荷传输动力学, 并提供额外的 Li⁺ 存储。Kong 等^[14] 先将前处理后的硅纳米粒子在 H₂O₂ 中氧化得到亲水性硅粉末, 后用阳离子电解质改性使硅表面带正电荷, 再将由小分子聚合得到的苯丙氨酸功能化石墨烯量子点 (PF-GQDs) 通过静电作用吸附在硅纳米粒子表面, 最后热退火处理得 PF-GQDs@SiNP 复合材料 (图 7)。研究表明, PF-GQDs 与电解液之间形成均匀的 SEI 薄膜, 有效阻止电解质分子直接与硅表面接触, 减少活性物质损失, 显著提高库仑效率和循环稳定性; PF-GQDs 边缘苯环的存在提高了电导率和 Li⁺ 扩散速率, 进一步提升电化学性能。在电流密度 100 mA/g 下, 复合材料首次放电比容量为 3796 mAh/g, 循环 100 次后仍保持在 3068 mAh/g, 库仑效率高达 99.5%, 而 SiNP 库仑效率低于 76%。

以固态硫为正极材料的锂硫 (Lithium-sulfur, Li-S) 电池有望成为新一代电子存储设备^[56]。目前, 拥有高理论比容量 (1675 mAh/g) 和能量密度

(2600 Wh/kg) 的 Li-S 电池的主要缺点是电化学反应过程中多硫化物中间体的溶解以及 S₈ 转化为 Li₂S 时电极的体积膨胀, 导致活性物质减少, 循环稳定性差, 电池性能降低^[57]。对 GQDs 进行掺杂或复合后用于 Li-S 电池正极, 可显著改善电池的电化学性能。Park 等^[13] 将改良 Hummer's 法制备的 GQDs 与 S 复合, 得到的 GQDs-S 再与炭黑作用得到 S-GQDs/CB 复合物 (图 8) 将其用作 Li-S 电池正极材料, 表现出优异的循环稳定性和倍率性能。其在 0.5 C 倍率下首次放电比容量为 1250 mAh/g, 循环 100 次后放电容量保持在 1000 mAh/g; 在 10 C 大倍率下, 放电容量仍为 540.17 mAh/g, 而同倍率下 S/CB 的放电容量仅为 120.35 mAh/g。复合材料的优异性能与引入 GQDs 密切相关: GQDs 表面和边缘的含氧官能团能够紧密连接 S 和 CB, 确保复合材料的

图8 (a)、(b) S-GQDs/CB 结构示意图; (c) S/CB 和 (d) S-GQDs/CB 分别作为 Li-S 电池正极示意图^[13]Fig.8 (a) The structure and (b) the magnified structure of GQDs-S/CB. Schematic configuration of (c) S/CB, (d) GQDs-S/CB employed as a cathode in Li-S batteries^[13]

结构完整性。一方面既有益于电子快速转移,提高电传导率,又增加了反应活性位点的数量,提升电容性能;另一方面 S 与 GQDs 间通过形成 C—S 键减少循环过程中多硫化物的不可逆损失,提高硫化物利用率,显著改善循环性能,如图 8(c,d)。

GQDs 通过与金属氧化物、碳材料等构建的三维空间结构,可以加快电子转移,缩短离子传输距离。含有丰富表面活性位点的 GQDs 用于 LIBs 有效提高电极材料的储锂能力。此外,羟基、羧基等含氧官能团的存在,确保了复合材料的结构完整性,避免充放电过程中活性物质的损失,有效改善电池的循环性能。

3.3 太阳能电池

在全球能源严重匮乏的背景下,将太阳能转化为电能对缓解能源危机和经济可持续发展至关重要^[58]。商业 Si 用于太阳能电池具有转化率高、使用寿命长且无毒等优点。然而,高纯度 Si 晶片的制备成本较高是目前光伏行业面临的主要问题^[59]。GQDs 独特的电迁移特性和能带结构使其不仅可以作为太阳能电池的空穴传输层促进光电子空穴对的分离,还可以作为电子屏蔽层抑制负极上的载体重组,是高性能太阳能电池理想的电极材料^[60]。

至今已经报道了多种基于 GQDs 的太阳能电池。Yu 等^[61]在 CoS 电极材料中加入 GQDs 用于染料敏化太阳能电池。基于 GQDs 独特的光激发响应和 CoS-GQDs 对 I_3^- 还原的高催化活性,能量转换效率(PCE)为 7.30%,高于单独的 CoS 电极(5.55%)。在有机光伏太阳能电池(PSCs)中,活性层和两极间的界面对太阳能电池高性能的实现起着关键作用。Ding 等^[62]以平均直径为 4 nm 的少层 GQDs(F-GQDs)作为空穴传输材料用于高效聚合物太阳能电池。由于小尺寸 F-GQDs 较好的成膜能力、可见光范围内高透明性和富含—COOH 等优点,其 PCE 达到 7.91%,比氧化石墨烯提高了近 25%。Moon 等^[63]利用碳纤维制得的 N-GQDs 复合 PEDOT:PSS 作为空穴传输层,通过控制 N/O、O/C 原子比调整 GQDs 的带结构,提高了电池性能。最佳条件下,PCE 为 8.5%,与之前 PEDOT:PSS 作为空穴传输层相比提高了 14.5%。

GQDs 用于太阳能电池面临的主要问题是如何实现长周期空气稳定性和高能量转换率。2014 年,Gao 等^[64]首次将单晶硅复合 GQDs 用于异质结太阳能电池(图 9a),PCE 为 6.63%;2017 年,他们^[65]改用透明的石墨烯作为上电极(图 9b),组装得到高转

换率、高稳定性的 GQDs/Si 太阳能电池。GQDs 尺寸的不同导致能带结构存在差异,从而表现出不同的性能。3~6 nm 的 GQDs/Si 具有较好的光伏性能和高度稳定性,PCE 达到 12.35%,室外放置六个月后仅降低了 13%。这是由于 GQDs 独特的电迁移特性和能带结构,以及透明的石墨烯电极保证了光吸收和载体输送效率。Shen 等^[66]将水热法制备的 GQDs 引入介孔 TiO_2 薄膜表面(GQDs/mp- TiO_2)作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层,PCE 高达 20.45%。与单独 TiO_2 薄膜相比,小尺寸的 GQDs(5 nm)渗透到 mp- TiO_2 薄膜的孔和缝隙中,可使介孔薄膜变成更加光滑的中孔薄膜,提高了其与钙钛矿薄膜的接触性,降低了电池的电阻。此外,由于广泛分布的 π -轨道充当超快电子漏斗,GQDs 可以提供有效的电荷收集通道,促进钙钛矿层和 mp- TiO_2 层间的电子耦合,改善电荷从钙钛矿注入电子传输层的路径。

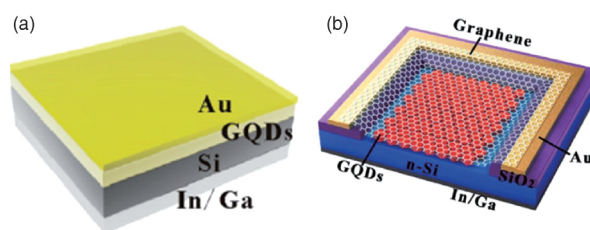


图 9 (a) Au、(b) 石墨烯作为上电极的 GQDs/Si 异质结太阳能电池示意图^[64,65]

Fig.9 Schematic illustration of the GQDs/Si heterojunction solar cell with (a) Au, (b) graphene film on top as the transparent electrode^[64,65]

3.4 燃料电池

燃料电池是氢、有机小分子等将化学能转化为电能的能量转换装置,其具有效率高、运行温度低、启动快等优点,是汽车和便携式器件的动力源^[67]。但因其氧气还原过程(ORR)慢于氢气氧化过程,若想提高电池性能则需要催化剂来改善 ORR 的反应活性。具有高反应活性和稳定性的 Pt 一直是电极催化剂的首选材料,但 Pt 价格昂贵且较为稀缺^[68]。因此,目前的研究都集中在改进正极催化剂上^[69,70]。

作为一种具有许多内在特性的纳米尺寸材料,GQDs 有望代替 Pt 成为新一代正极催化剂。Shinde 等^[71]以 N 掺杂多层碳纳米管为起始原料,利用电化学法制备 GQDs。通过控制界面电场得到尺寸各异而 N 含量相同的 N-GQDs,并将其作为活性催化剂用于 ORR。2.5 nm 的 N-GQDs 电极起始电势为

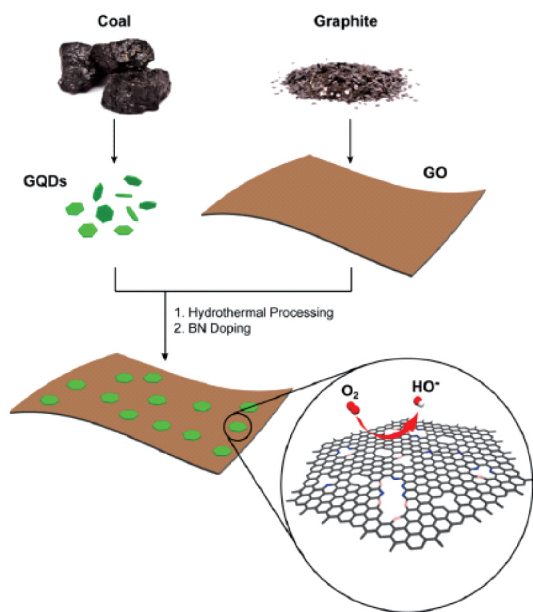


图 10 石墨烯负载 N/B-GQDs 合成示意图^[72]

Fig.10 Illustration of the preparation procedure for the BN-GQDs/G nanocomposite^[72]

0.75 eV, 比 7.2 nm 的高 70 mV。这是因为小尺寸 GQDs 的比表面积与体积之比大, 活性位点较多, 有利于氧的解离吸附。Fei 等^[72] 制备了一种具有优异的电催化 ORR 活性的石墨烯负载 B、N 共掺杂 GQDs 催化剂(图 10)。石墨烯载体与 BN-GQDs 间存在协同作用, 一方面 BN-GQDs 的修饰有利于提高石墨烯的分散性和亲水性, N、B 双原子掺杂显著增加电催化反应活性位点数量, 改善 ORR 的电催化活性; 另一方面, 具有高电导率和大比表面积的石墨烯薄片可以降低由于 BN-GQDs 导致的电导性差的不利影响, 保证了电子快速转移。

除了材料的自身特性会影响催化性能外, 制备过程中不同的处理方法对催化活性也有影响。Yao 等^[73] 以果糖为原料, 浓 H_2SO_4 为氧化剂, 水热法原位合成碳纳米粒子(CNPs)负载 S-GQDs, 后在氩气氛围下加热得到 S-GQDs/CNPs 复合物用于甲醇燃料电池电极催化剂。相比于简单的物理混合, 水热处理过程中 π - π 键的堆积作用使 S-GQDs 逐层负载至 CNPs 上, 这抑制了双电子通路的发生, 有利于电子转移, 并且表现出较好的抗甲醇性和稳定性。此外, 物理混合得到的 S-GQDs/CNPs 混合物中存在较多的含氧官能团, 导致电导率降低; 而在氩气中加热处理后可除去含氧基团并生成—C—S—C—键, 有效改善 S-GQDs 的电导率。

4 结论与展望

自上而下法制备 GQDs 步骤简单且产率高, 但功能化位点和形貌难以控制; 自下而上法可以实现对 GQDs 大小和形貌的控制, 但反应条件严苛。实际应用中, 通常可根据不同的需求选择不同的制备方法。具有大比表面积、高导电性和丰富活性位点的 GQDs 在提高超级电容器、锂离子电池的比容量和循环稳定性方面有着不可比拟的优势; 高光吸收率的 GQDs 作为空穴传输材料, 能够大幅度提升太阳能电池的能量转换率和长周期空气稳定性; GQDs 的高分散性和亲水性, 使其作为燃料电池正极催化剂表现出优异的电催化活性。此外, GQDs 复合物独特的空间结构能够缩短离子传输距离, 减少活性物质损失, 进而提高储能器件的电化学性能。

尽管有上述诸多优势, 但是 GQDs 在储能器件的应用上仍面临很多挑战: 首先, 制备 GQDs 的合成步骤均繁杂耗时、产率较低, 且大多数仍停留在实验室阶段, 无法实现批量生产, 这是影响 GQDs 大规模应用的一个重要原因。其次, 不同尺寸的 GQDs 对各类储能器件性能的影响也不相同, 根据现有文献仍无法获得共识性的规律。再次, 杂原子掺杂可以增加 GQDs 的活性位点数量, 有利于储能器件性能的提高, 但过多的掺杂会破坏 GQDs 的晶格结构, 导致电导率变差。最后, 目前常用的制备方法都会不可避免地在 GQDs 的表面或边缘引入羟基、羧基等含氧官能团, 一定量含氧官能团的存在可以增强 GQDs 与其他材料的连接性, 确保复合物的结构完整性, 可过多的含氧官能团会进一步导致材料导电性降低。

未来关于 GQDs 在储能领域的研究应主要集中在以下几个方面: (1) 实现 GQDs 实际应用的第一步是要对现有的制备技术进行改良或探索出可实现大规模制备形貌可控、分布均匀、结晶度好且产率高的新方法; (2) 掺杂型 GQDs 用于储能器件时, 须考虑控制杂原子的掺杂比例或通过还原、热退火处理等过程控制含氧官能团的数量; (3) GQDs 与金属化合物、碳材料等复合可以协同提升储能器件的电化学性能。今后研究的重点在于如何利用材料的特性, 构建具有独特空间结构的复合物以解决目前电极材料中存在的问题。例如在 Li-S 电池正极材料的设计中, 通过构建硫与 GQDs 材料的空间结构, 可有效缓解电池充放电过程中硫的体积膨胀和多硫化物溶解的问题。随着不断地探索, 相信 GQDs、掺杂型

GQDs 及其复合材料在新型储能器件领域有很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306 (5696): 666.
- [2] Wang H B, Maiyalagan T, Wang X. *ACS Catal.*, 2012, 2 (5): 781.
- [3] Allen M J, Tuang V C, Kaner R B. *Chem. Rev.*, 2010, 110 (1): 132.
- [4] Rossetti R, Nakahara S, Brus L E. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79 (2): 1086.
- [5] Halperin B I. *Sci. Am.*, 1986, 254(4): 52.
- [6] Bacon M, Bradley S J, Nann T. *Part. Part. Syst. Char.*, 2014, 31(4): 415.
- [7] Jin Z H, Owour P, Lei S D, Ge L H. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 2015, 20(5): 439.
- [8] Tian P, Tang L, Teng K S, Lau S P. *Materials Today Chemistry*, 2018, 10: 221.
- [9] Kuo W S, Chen H H, Chen S Y, Chang C Y, Chen P C, Hou Y I, Shao Y T, Kao H F, Hsu C L L, Chen S J, Wu S R, Wang J Y. *Biomaterials*, 2017, 120: 185.
- [10] Fang B Y, Li C, Song Y Y, Tan F, Cao Y C, Zhao Y D. *Biosens. Bioelectron.*, 2018, 100: 41.
- [11] Abbas A, Mariana L T, Phan A N. *Carbon*, 2018, 140: 77.
- [12] Bak S, Kim D, Lee H. *Current Applied Physics*, 2016, 16: 1192.
- [13] Park J J, Moon J, Kim C, Kang J H, Lim E, Park J, Lee K J, Yu S H, Seo J H, Lee J, Heo J, Tanaka N, Cho S P, Pyun J, Cabana J, Hong B H, Sung Y E. *NPG Asia Materials*, 2016, 8 (5): 272.
- [14] Kong L J, Yang Y Q, Li R Y, Li Z J. *Electrochim. Acta*, 2016, 198: 144.
- [15] Pan D Y, Zhang J C, Li Z, Wu M H. *Adv. Mater.*, 2010, 22 (6): 734.
- [16] Ahmed B, Kumar S, Ojha A K, Hirsch F, Riese S, Fischer I. *J. Photoch. Photobio. A*, 2018, 364: 671.
- [17] Ahirwar S, Mallick S, Bahadur D. *ACS Omega*, 2017, 2: 83843.
- [18] Huang H G, Yang S W, Li Q T, Yang Y C, Wang G, You X F, Mao B H, Wang H S, Ma Y, He P, Liu Z, Ding G Q, Xie X M. *Langmuir*, 2018, 34(1): 250.
- [19] Yu J J, Liu S Y, Chen S, Wang T H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56: 10028.
- [20] Shin Y H, Park J, Hyun D, Yang J, Lee J H, Kim J H, Lee H. *Nanoscale*, 2015, 7(13): 5633.
- [21] Liu B T, Peng L L, Chen W B, Wang J, Han T, Mo Q H. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, 2017, 9(3): 297.
- [22] Kumar S, Ojha A K, Ahmed B, Kumar A, Das J, Materny A. *Materials Today Communications*, 2017, 11: 76.
- [23] Dong Y Q, Shao J W, Chen C Q, Li H, Wang R X, Chi Y W, Lin X M, Chen G N. *Carbon*, 2012, 50(12): 4738.
- [24] Yan X, Cui X, Li L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (17): 5944.
- [25] Xu C, Yang S W, Tian L F, Guo T Q, Ding G Q, Zhao J W, Sun J, Lu J, Wang Z Y. *Appl. Phys. Express*, 2017, 10 (3): 032102.
- [26] Lu L Q, Zhu Y C, Shi C, Pei Y T. *Carbon*, 2016, 109: 373.
- [27] Li H T, He X D, Liu Y, Huang H, Lian S Y, Lee S T, Kang Z H. *Carbon*, 2011, 49(2): 605.
- [28] Umrao S, Jang M H, Oh J H, Kim G, Sahoo S, Cho Y H, Srivastava A, Oh I K. *Carbon*, 2015, 81: 514.
- [29] Tang L B, Ji R B, Cao X K, Lin J Y, Jiang H X, Li X M, Teng K S, Lu M C, Zeng S J, Hao J H, Lua S P. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5102.
- [30] Wang L, Wang Y L, Xu T, Liao H B, Yao C J, Liu Y, Li Z, Chen Z W, Pan D Y, Sun L T, Wu M H. *Nature Communications*, 2014, 5: 5357.
- [31] Xia X H, Tu J P, Zhang Y Q, Wang X L, Gu C D, Zhao X B, Fan H L. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5531.
- [32] Zhang L J, Xia G L, Guo Z P, Li X G, Sun D L, Yu X B. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, 41: 14252.
- [33] 李巧乐(Li Q L), 燕映霖(Yan Y L), 杨蓉(Yang R), 陈利萍(Chen L P), 任冰(Ren B), 许云华(Xu Y H). *化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress)*, 2017, 36 (9): 3353.
- [34] Raza W, Ali F, Raza N, Luo Y, Kim K H, Yang J H, Kumar S, Mehmood A, Kwon E. *Nano Energy*, 2018, 52: 441.
- [35] Wu Y G, Liu Z, Ran F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2019, 275: 14.
- [36] Aken M L V, Maleski K, Mathis T S, Breslin J P. *ECS J. Solid. State. Sc.*, 2017, 6(6): 3103.
- [37] Huang Y Y, Shi T L, Zhong Y, Cheng S Y, Jiang S L, Chen C, Liao G L, Tang Z R. *Electrochim Acta*, 2018, 269: 45.
- [38] Liu W W, Feng Y Q, Yan B X, Chen J T, Xue Q J. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23: 4111.
- [39] Huang Y Y, Lin L W, Shi T L, Cheng S Y, Zhong Y, Chen C, Tang Z R. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 498.
- [40] Hu Y, Zhao Y, Lu G W, Chen N, Zhang Z P, Li H. *Nanotechnology*, 2013, 24: 195401.
- [41] Lee K, Lee H, Shin Y, Yoon Y, Kim D, Lee H. *Nano Energy*, 2016, 26: 746.
- [42] Ganganboina A B, Chowdhury A D, Doong R A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5: 4930.
- [43] Islam M S, Deng Y, Tong L Y, Roy A K, Faisal S N, Hassan M, Minett A I, Gomes V G. *Materials Today Communications*, 2017, 10: 112.
- [44] Li Z, Liu X, Wang L, Bu F, Wei J J, Pan D Y, Wu M H. *Small*, 2018, 8: 21460.
- [45] Kuar M, Kuar M, Sharma V K. *Adv. Colloid. Interfac.*, 2018, 259: 44.
- [46] Li Z, Cao L, Qin P, Liu X, Chen Z W, Wang L, Pan D Y. *Carbon*, 2018, 139: 67.

- [47] Ganganboina A B , Chowdhury A D , Doong R A. *Electrochim. Acta* , 2017 , 245: 912.
- [48] Li Z , Li Y F , Wang L , Cao L , Liu X , Chen Z W , Pan D Y , Wu M H. *Electrochim. Acta* , 2017 , 235: 561.
- [49] Sun C W , Liu L , Gong Y D , Wilkinson D P , Zhang J J. *Nano Energy* , 2017 , 33: 363.
- [50] Zhu C R , Chao D L , Sun J , Bacho M , Fan Z X , Ng C F , Xia X H , Huang H , Zhang H , Shen Z X , Ding G Q , Fan H J. *Adv. Mater. Interfaces* , 2015 , 2(2) : 1400499.
- [51] Chao D L , Zhu C R , Xia X H , Liu J L , Zhang X , Wang J , Liang P. *Nano Lett.* , 2015 , 15: 565.
- [52] Ji Y C , Hu J , Biskupek J , Kaiser U , Song Y F , Streb C. *Chem. Eur. J.* , 2017 , 23: 16637.
- [53] Kundu S , Ragupathy P , Pillai V K. *J. Electrochem. Soc.* , 2016 , 163(6) : A1112.
- [54] Li R Y , Jiang Y Y , Zhou X Y , Li Z J , Gu Z G , Wang G L. *Electrochim. Acta* , 2015 , 178: 303.
- [55] Zhu X Q , Li J , Liu P , Feng C , Ali R N , Xiang B. *Appl. Phys. A-Mater.* , 2018 , 124: 722.
- [56] 邓南平(Deng N P) , 马晓敏(Ma X M) , 阮艳莉(Ruan Y L) , 王晓清(Wang X Q) , 康卫民(Kang W M) , 程博闻(Cheng B W) . *化学进展(Progress in Chemistry)* , 2016 , 28(9) : 1435.
- [57] Zhang L L , Wang Y J , Niu Z Q , Chen J. *Carbon* , 2019 , 414: 400.
- [58] Assadi M K , Bakhoda S , Saidur R , Hanaei H. *Renew. Sust. Energ. Rev.* , 2018 , 81: 2812.
- [59] Wang G Q , Dong W N , Ma P , Yan C , Zhang W , Liu L Q. *Electrochim. Acta* , 2018 , 290: 273.
- [60] Subramanian A , Pan Z H , Rong G L , Li H F , Qiu Y C , Xu Y J , Hou Y , Zheng Z Z , Zhang Y G. *J. Power Sources* , 2017 , 343: 39.
- [61] Yu C , Liu Z Q , Chen Y W , Meng X T , Li M Y , Qiu J S. *Sci. China Mater.* , 2016 , 59(2) : 104.
- [62] Ding Z C , Hao Z , Meng B , Xie Z Y , Liu J , Dai L M. *Nano Energy* , 2015 , 15: 186.
- [63] Moon B J , Jang D , Yi Y , Lee H , Kim S J , Oh Y L , Lee S H , Park M , Lee S , Bae S. *Nano Energy* , 2017 , 34: 36.
- [64] Gao P , Ding K , Wang Y , Ruan K Q , Diao S L , Zhang Q , Sun B Q. *J. Phys. Chem. C* , 2014 , 118: 5164.
- [65] Diao S L , Zhang X J , Shao Z B , Ding K , Jie J S , Zhang X H. *Nano Energy* , 2017 , 31: 359.
- [66] Shen D L , Zhang W F , Xie F Y , Li Y F , Abate A , Wei M D. *J. Power Sources* , 2018 , 402: 320.
- [67] 池滨(Chi B) , 侯三英(Hou S Y) , 刘广智(Liu G Z) , 廖世(Liao S) . *化学进展(Progress in Chemistry)* , 2018 , 30(2/ 3) : 243.
- [68] Zhang L L , Chang Q W , Chen H M , Shao M S. *Nano Energy* , 2016 , 29: 198.
- [69] Li G , Yi Q F , Yang X K , Chen Y , Zhou X L , Xie G. *Carbon* , 2018 , 140: 557.
- [70] Vecchio C L , Sebastian D , Alegre C , Arico A S , Baglio V. *J. Electroanal. Chem.* , 2017 , 808: 464.
- [71] Shinde D B , Dhavale V M , Kurungot S , Pillai V K. *Indian Academy of Sciences* , 2015 , 38(2) : 435.
- [72] Fei H L , Ye R Q , Ye G L , Gong Y L , Peng Z W , Fan X J , Samuel E L G , Aiayan P M , Tour J M. *ACS Nano* , 2014 , 8(10) : 10837.
- [73] Yao Y , Guo Y S , Du W , Tong X Y , Zhang X. *J. Mater. Sci-Mater. Electron.* , 2018 , 29(20) : 17695.