

组氨酸功能化碳点/石墨烯气凝胶的制备及超级电容器性能

丁卓峰¹, 杨永强², 李在均¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省特种设备安全监督检验研究院 无锡分院, 无锡 214071)

摘要: 通过一步水热法制备组氨酸功能化碳点/石墨烯气凝胶(His-CDs/GA)。该材料具有独特的三维多孔结构、丰富的含氮和含氧官能团, 有利于电解液离子的快速扩散和提供更多的活性位点。当 GO 与 His-CDs 的质量比为 2:1 时, His-CDs/GA-2 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容达到 $304 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 比 GA($172 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) 提高了 76.7%; 当电流密度从 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 其比电容保持率为 71.4%; 在电流密度 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下, 循环充放电 30000 次后, 比电容仍保留 93.5%。由 His-CDs/GA 组装的对称超级电容器展现出高能量密度(在功率密度为 250 W/kg 时, 能量密度达到 10.14 Wh/kg) 和良好的循环性能(在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环充放电 20000 次后, 比电容保持率为 88.4%)。结果表明, His-CDs/GA 是一种应用前景广阔的超级电容器电极材料。

关键词: 石墨烯气凝胶; 组氨酸功能化碳点; 电容性能; 超级电容器

中图分类号: O646 文献标识码: A

Synthesis and Supercapacitor Performance of Histidine-functionalized Carbon Dots/Graphene Aerogel

DING Zhuofeng¹, YANG Yongqiang², LI Zaijun¹

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Province Special Equipment Safety Supervision and Inspection Institute Branch, Wuxi 214071, China)

Abstract: Histidine-functionalized carbon dot/graphene aerogel (His-CDs/GA) were synthesized *via* the one-step hydrothermal method. The as-prepared His-CDs/GA exhibits unique three-dimensional porous structure, rich nitrogen and oxygen-containing functional groups, which facilitate the rapid diffusion of electrolyte ions and provide more active sites. When the mass ratio of GO and His-CDs is 2:1, the specific capacitance of His-CDs/GA-2 reaches $304 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, which increases 76.7% compared with that of GA ($172 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). With the current density increasing from $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ to $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, the specific capacitance retention of His-CDs/GA-2 achieves 71.4%. The specific capacitance of His-CDs/GA-2 still remains 93.5% over 30000 cycles at $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. In addition, a symmetrical supercapacitor assembled by His-CDs/GA possesses a high energy density of 10.14 Wh/kg at a power density of 250 W/kg , and good cyclic performance with 88.4% capacitance retention at $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ over 20000 cycles. The results show that His-CDs/GA is a promising electrode material for supercapacitors.

Key words: graphene aerogel; histidine-functionalized carbon dot; capacitance performance; supercapacitor

收稿日期: 2019-12-11; 收到修改稿日期: 2020-02-15

基金项目: 国家科技重点研发计划(2018YFC1603001); 国家自然科学基金(21576115)

The National Key Research and Development Program of China (2018YFC1603001); National Natural Science Foundation of China (21576115)

作者简介: 丁卓峰(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1539342975@qq.com

DING Zhuofeng(1996-), male, Master candidate. E-mail: 1539342975@qq.com

通讯作者: 李在均, 教授. E-mail: zaijunli@jiangnan.edu.cn

LI Zaijun, professor. E-mail: zaijunli@jiangnan.edu.cn

超级电容器具有充放电迅速、功率密度高、循环寿命长等优点, 在储能领域中受到了广泛关注^[1-2]。然而, 超级电容器的能量密度远低于二次电池, 严重制约了其在电动汽车等需要较高能量密度领域的应用^[3]。电极材料是提高超级电容器性能的关键部分^[4], 一般包括碳材料^[5]、过渡金属氧化物^[6]和导电聚合物^[7]。其中碳材料因其高比表面积、出色的导电性和稳定性而得到了广泛应用^[8-10]。

在众多碳材料中, 石墨烯具有大的理论比表面积($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、优异的电导率以及低质量密度^[11], 然而, 石墨烯片层之间强烈的 π - π 相互作用使其易于团聚, 导致实际比电容远低于理论值($550 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)^[12]。许多研究致力于制备三维多孔石墨烯或将碳材料引入到石墨烯中来解决该问题。比如, Sun 等^[13]制备的氮掺杂石墨烯气凝胶, 在 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比电容达到 $204 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zhao 等^[14]将介孔碳球引入到石墨烯中, 有效抑制了石墨烯片的团聚, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 比电容达到 $242.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而, 石墨烯基电极材料的电容性能仍难以满足实际应用的需求, 需要进一步设计开发高性能的石墨烯基电极材料。

碳点(CDs)作为一类新型的零维碳材料(尺寸一般小于 10 nm), 不仅来源广泛、毒性低、环境友好和化学性质稳定, 而且具有独特的量子限域效应、边缘效应和荧光效应等特性, 被广泛应用在生物成像、传感器、光电催化等领域^[15-17]。小尺寸的 CDs 具有丰富的边缘位点和官能团, 且易功能化、引入特殊的活性基团, 能够作为纳米填充剂提升复合材料的电化学性能^[18-20]。比如, Wei 等^[19]采用浸渍-煅烧法合成氮氧磷共掺杂碳点/多孔碳复合材料。本课题组^[20]制备了色氨酸功能化石墨烯量子点/ NiCo_2S_4 , 色氨酸功能化石墨烯量子点的引入显著改善了复合材料的电子/离子传导率。

本研究以柠檬酸和组氨酸为原料, 采用热裂解法制备出组氨酸功能化碳点(His-CDs), 再通过一步水热法制备出组氨酸功能化碳点/石墨烯气凝胶(His-CDs/GA), 并系统研究 His-CDs 添加量对复合材料电容性能的影响, 以期得到高比容量、倍率性能和循环性能的电极材料。

1 实验方法

1.1 His-CDs 的制备

将 2.10 g 柠檬酸和 1.55 g 组氨酸通过超声溶解在 20 mL 的去离子水中, 于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸干水分。将得到的粘稠浆液转移到烘箱, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h 。将获得的粉末分散在去离子水中, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

溶液调节 pH 至 7, 透析 24 h 除去未反应完全的原料。最后冷冻干燥 48 h 得到 His-CDs 固体粉末。

1.2 His-CDs/GA 的制备

采用改良的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)^[2]。称取 40 mg GO 分散在 40 mL 去离子水中, 超声 3 h 。将一定质量的 His-CDs 分散在 GO 分散液中, 快速搅拌 10 min , 然后超声 30 min 。将获得的 His-CDs/GA 分散液转移到高压反应釜中, 于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 。冷却至室温后洗涤。最后通过冷冻干燥获得 His-CDs/GA。为研究 His-CDs 添加量对复合材料电化学性能的影响, 分别制备了 GO:His-CDs 质量比为 $4:1$ 、 $2:1$ 和 $1:1$ 的样品, 依次记为 His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3。并在相同的条件下不添加 His-CDs, 制备 GA 作为对比。

1.3 样品表征与性能测试

采用 S4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社)观察形貌, 测试电压为 3 kV ; 采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察微观结构, 测试电压为 200 kV ; 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker AXS 公司)分析结构, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $2 \text{ (}^\circ\text{)/min}$; N_2 吸附/脱附测试采用 Tristar II 3020 型比表面仪(美国 Micromeritics 公司); XPS 测试采用 Axis supra 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司); 拉曼光谱测试采用 InVia 型显微共焦激光拉曼光谱仪(法国 Jobin-Yvon 公司); 红外光谱测试采用 Nicolet FT-IR 6700 型红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); 循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗(EIS)测试采用 CHI 660D 型电化学工作站(上海辰华有限公司)(具体测试方法详见补充材料 S1)。

2 结果与讨论

2.1 His-CDs/GA 的制备过程

His-CDs/GA 的制备示意图如图 1 所示, 分别以柠檬酸和组氨酸为原料, 采用热裂解法制备出 His-CDs, 尺寸为 $3 \sim 8 \text{ nm}$, 其边缘具有丰富的含氧官能团, 如羧基($-\text{COOH}$), 以及含氮官能团, 如氨基($-\text{NH}_2$)和咪唑基。His-CDs 边缘的氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)能够与 GO 边缘的羧基($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)产生氢键作用($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$), 并在水热过程中发生脱水缩合反应, 从而负载在石墨烯片上形成 His-CDs/GA 复合材料^[12]。此外, 水热反应能够去除 GO 和 His-CDs 大部分的含氧基团, 提高材料的导电性, 而 GO 和 His-CDs 剩余的含氧基团有助于提高比电容^[21]。

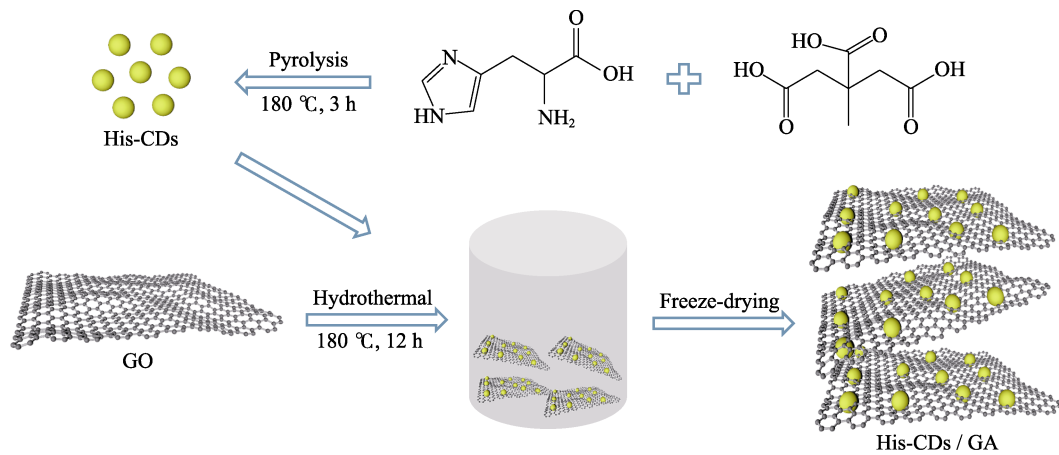


图 1 His-CDs/GA 的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of His-CDs/GA preparation

2.2 结构与形貌表征

图 2 为 His-CDs 的 TEM 照片, His-CDs 颗粒分布均匀, 无明显团聚。从图 2 的插图中观察到单个 His-CDs 的晶格条纹间距为 0.21 nm, 对应于石墨的 (100) 晶面。图 S1 为 His-CDs 的尺寸分布图, 其尺寸在 3~8 nm 之间。图 S2(a) 为 His-CDs 的 XRD 图谱, 在 $2\theta=25.1^\circ$ 处的衍射宽峰归因于高度缺陷或无序的碳^[15]。图 S2(b) 为 His-CDs 的红外光谱图, 3149 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 NH_2 的伸缩振动; 1696 cm^{-1} 处的强峰属于 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 1590 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动, 表明 His-CDs/GA 含有咪唑基; 1386 cm^{-1} 处的峰属于 $\text{C}-\text{H}$ 键或 $\text{C}-\text{N}$; 1160 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动。以上表征证实成功制备出 His-CDs。

图 3(a~d) 分别为 GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的 SEM 照片。它们均由褶皱弯曲的石墨烯纳米片通过 $\pi-\pi$ 堆叠和氢键作用形成了相互交联的三维网络结构^[2]。相比较于 GA, His-CDs/GA 片层的团聚明显减少, 说明将 His-CDs 负载在 GA 上能够有效抑制石墨烯片的团聚。GA 的 TEM 照片(图 3(e))进一步显示其纳米片相互堆积在

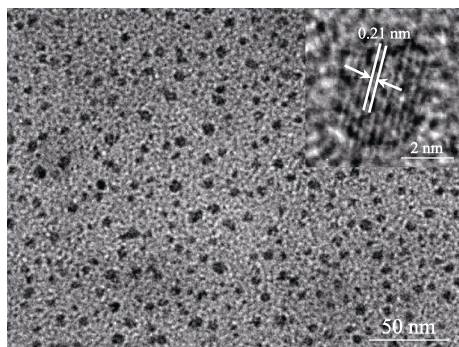


图 2 His-CDs 的 TEM 照片(插图: HRTEM 照片)

Fig. 2 TEM image of His-CDs (Inset: HRTEM image)

一起。图 3(f) 为 His-CDs/GA-2 的 TEM 照片。His-CDs 均匀锚定在超薄的石墨烯纳米片上, 说明石墨烯纳米片同样能够阻碍 His-CDs 的团聚。

图 4 为样品的 XRD 图谱。图中 GA 位于 $2\theta=25.3^\circ$ 处、His-CDs/GA-1 位于 $2\theta=24.7^\circ$ 处、His-CDs/GA-2 位于 $2\theta=24.6^\circ$ 处和 His-CDs/GA-3 位于 $2\theta=24.9^\circ$ 处出现的衍射峰均对应于石墨烯的 (002) 晶面, 由布拉格方程计算出其对应的层间距分别为 0.352、0.360、0.362 和 0.357 nm。相对于 GA, His-CDs/GA-1、

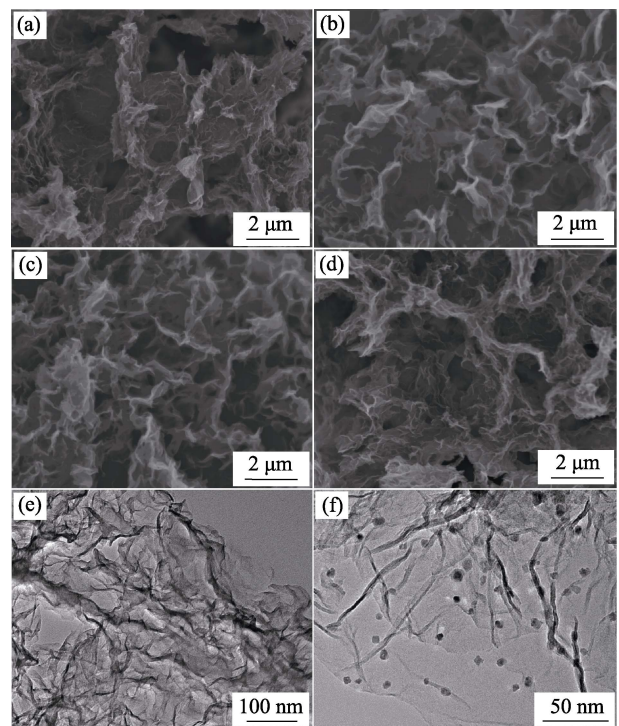


图 3 GA(a)、His-CDs/GA-1(b)、His-CDs/GA-2(c)和 His-CDs/GA-3(d)的 SEM 照片; GA(e)和 His-CDs/GA-2(f)的 TEM 照片
Fig. 3 SEM images of GA(a), His-CDs/GA-1(b), His-CDs/GA-2(c), and His-CDs/GA-3(d), and TEM images of GA(e) and His-CDs/GA-2(f)

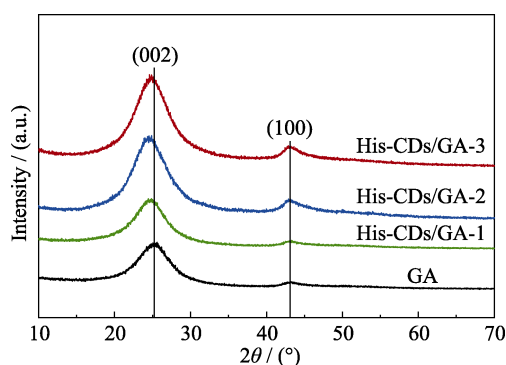


图 4 GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of GA, His-CDs/GA-1, His-CDs/GA-2 and His-CDs/GA-3

His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的层间距都有不同程度的提高, 说明 His-CD 的引入能够增加石墨烯片的层间距, 这有利于电解液离子的快速传输^[11]。另外, 四个样品在 $2\theta=43.2^\circ$ 处的弱衍射峰, 对应于石墨烯的(100)晶面。样品的拉曼光谱图如图 S3 所示, 1350 cm^{-1} 处的 D 带来自于样品中无序和缺陷的 sp^3 杂化的碳, 1600 cm^{-1} 处的 G 带来自于样品中 sp^2 杂化的石墨化碳^[10]。His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的 D 带与 G 带的强度比(I_D/I_G)分别为 1.02、1.04 和 1.03, 均略高于 GA(0.99), 表明引入 His-CDs 能够增加复合材料的缺陷并加剧无序化程度, 从而提供更多的电化学活性和缺陷位点^[22]。

GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的氮气吸附/脱附等温线如图 S4(a)所示。4 种样品在相对压力(p/p_0)为 0.4~1.0 之间均出现明显的滞后环, 具有典型的 IV 型特征, 说明样品均存在介孔结构^[8]。GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的比表面积分别为 142.4、247.5、295.2 和 $199.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积分别为 0.16、0.23、0.25 和 $0.21\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。相比较于 GA, 复合材料的比表面积明显提高, 这是由于负载在石墨烯片上的 His-CDs 有效抑制了石墨烯片的团聚。图 S4(b)为四种样品的孔径分布曲线。4 种样品的介孔尺寸都主要分布在 15~20 和 30~40 nm 之间, 且 His-CDs/GA 的孔体积高于 GA。这主要归因于以下两点: (1) His-CDs 被固定在石墨烯片的表面及边缘, 显著增加了石墨烯片之间相互作用的位点, 促进凝胶形成过程中产生更多的介孔, 因此介孔的孔体积明显增大; (2) 石墨烯气凝胶孔径分布规律主要取决于石墨烯片的大小、功能基团和凝胶化工艺, 碳点的作用十分有限。

图 5(a)为 GA 和 His-CDs/GA-2 的 XPS 全谱。GA 在 284 和 531 eV 处出现两个不同的峰, 分别归属于 C1s 和 O1s。His-CDs/GA-2 于 284、399 和 531 eV

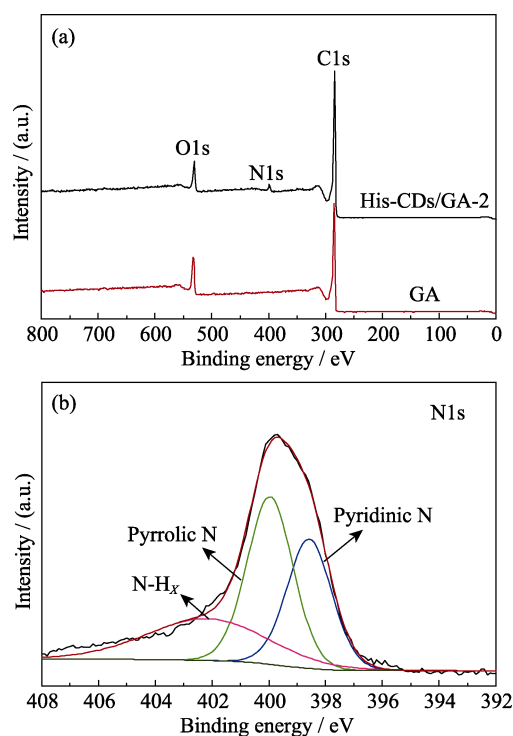


图 5 GA 和 His-CDs/GA-2 的 XPS 总谱(a)和 His-CDs/GA-2 的 N 1s 图谱(b)

Fig. 5 Total survey XPS spectra (a) of GA and His-CDs/GA-2 and N 1s spectrum (b) of His-CDs/GA-2

处的峰分别归属于 C1s、N1s 和 O1s, 其中氮元素的含量为 3.58at%。相比较于 GA, His-CDs/GA-2 出现了 N1s 峰, 说明 His-CDs 和 GA 成功结合。图 5(b)为 His-CDs/GA-2 的 N1s 谱图。在 N 1s 光谱中存在 3 个峰, 398.6、400.0 和 402.2 eV 处的峰分别对应于吡啶氮、吡咯氮和 N-H_x ^[11]。吡啶氮和吡咯氮表示 N 原子取代了五元环中的 C 原子, 能够给碳骨架造成大量的缺陷。这有利于增强赝电容性能, 从而提高电极的整体比电容^[5]。此外, 吡啶氮具有更大的偶极矩, 能够降低活性材料和电解质界面处的电荷转移电阻^[23]。His-CDs/GA-2 的 C1s 和 O1s 谱图如图 S5(a~b)所示。C1s 光谱中, 284.8、285.4、286.5 和 287.8 eV 处的峰分别对应于 C 不同的化学键 C=C/C-C、C-N、C-O 和 C=O^[5]。在 O1s 光谱中, 在 530.6、531.4 和 533.4 eV 处的峰分别归属于 O-H、C=O 和 C-O-C/C-OH^[10], 证实水热反应后样品还保留了部分含氧基团。

2.3 三电极电化学性能分析

图 6(a)比较了 GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 在扫速 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压窗口为 $-1\sim 0\text{ V}$ 下的 CV 曲线。由图可见, 所有电极的 CV 曲线呈现类矩形形状。值得注意的是, 相对于 GA, His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的 CV 曲线在 $-0.6\sim -0.7\text{ V}$ 处出现了较弱的氧化还原峰,

这主要由于 His-CDs 中丰富的含氮和含氧基团在碱性电解质中发生了氧化还原反应^[5,23]。此外, His-CDs/GA-2 的 CV 曲线积分面积明显大于其它电极, 表明其具有更高的比电容。图 6(b)为所有电极在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的充放电曲线, 曲线呈现出轻微变形的三角形形状, 表明电极的比电容以双电层电容为主, 同时还存在赝电容, 这与 CV 结果相一致。通过公式 (S1) 计算 GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的比电容分别为 172 、 254 、 304 、 $215 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相比较于 GA, His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的比电容分别提高了 47.7% 、 76.7% 、 25.0% 。这主要归功于以下三点: (1) His-CDs 的引入提高了复合材料的有效比表面积, 增加了电活性位点; (2) His-CDs 边缘含有大量的咪唑基等含氮基团, 它们作为给电子基团, 能够在石墨烯表面形成富电子区域, 有利于吸附更多的电解液阳离子, 从而改善比电容^[19]; (3) His-CDs/GA 中的含氮和含氧基团为复合材料提供了额外的赝电容。此外, 随着 His-CDs 添加量的增加, His-CDs/GA 的比电容先升高后降低。结合图 S4 样品的 BET 分析, 原因主要是过量的 His-CDs 发生团聚, 导致 His-CDs/GA 的比表面积降低, 进而使得电解液离子吸/脱附位点减少。

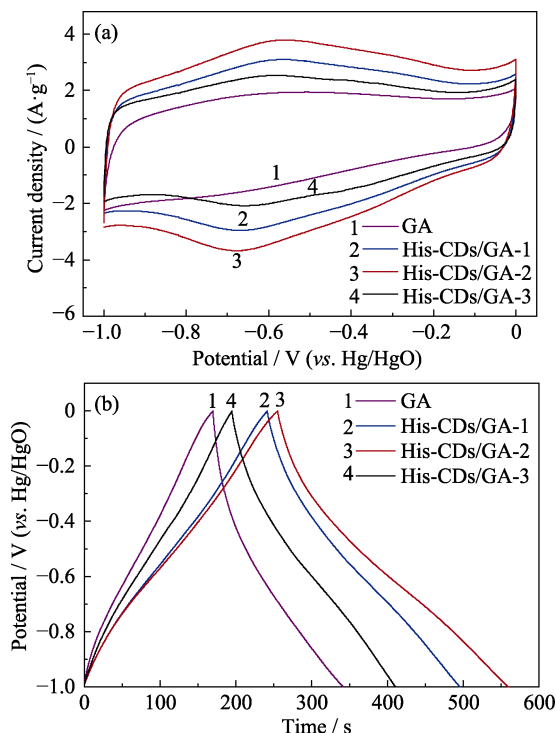


图 6 GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线(a)和 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒流充放电曲线(b)

Fig. 6 CV curves (a) at $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and GCD curves (b) at $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ of GA, His-CDs/GA-1, His-CDs/GA-2, and His-CDs/GA-3

His-CDs/GA-2 在不同扫描速率下的 CV 曲线列于图 7(a), 当扫描速率从 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, CV 曲线形状并未发生明显变化, 表明 His-CDs/GA-2 具有较低的电阻和良好的倍率性能。图 7(b) 为 His-CDs/GA-2 在不同电流密度下的 GCD 曲线。所有的 GCD 曲线均未出现明显的电压降, 进一步说明 His-CDs/GA-2 具有出色的电荷传输能力。由公式 (S1) 计算出 His-CDs/GA-2 在电流密度 1 、 2 、 3 、 5 、 10 、 20 、 30 和 $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的比电容分别为 304 、 282 、 272 、 258 、 243 、 231 、 224 和 $217 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。三电极体系下, 与先前所报道的石墨烯基电极材料的比电容相比较(如表 S1 所示), His-CDs/GA-2 展现出更高的比电容, 表明其具备在高性能超级电容器应用的潜能。图 7(c)为所有电极的倍率性能图。当电流密度从 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的比电容保持率分别为 65.4% 、 71.4% 和 62.3% , 均高于 GA(57.6%)。His-CDs/GA 倍率性能的提高, 主要归功于 His-CDs 增加了石墨烯片的层间距以及其边缘的含氮和含氧基团增强了活性材料的润湿性, 从而加快了电解液离子的扩散^[8,11]。图 7(d)为 GA 和 His-CDs/GA-2 的循环性能图。GA 和 His-CDs/GA-2 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下, 循环充放电 30000 次后, 比电容保持率分别为 90.8% 和 93.5% 。结果表明 His-CDs 负载在石墨烯片上, 提高了电极的循环稳定性。值得注意的是, His-CDs/GA-2 在前 6000 次循环, 其比电容损失率为 4.9% , 后 24000 次仅损失了 1.6% 。这主要是由于在前 6000 次循环中, His-CDs/GA-2 表面不稳定活性基团的脱落导致了赝电容的损失。

4 种电极的交流阻抗图谱如图 S6 所示。His-CDs/GA 的 R_s 和 R_{ct} 均小于 GA, 说明添加 His-CDs 能够降低复合材料的等效串联电阻和电荷转移阻抗。采用四探针法测得 His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的电导率分别为 64.3 、 82.6 和 $49.6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 均高于 GA($35.8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)。提高电导率有助于充放电过程中电荷的快速传输, 改善电极的倍率性能, 这与上述 CV 和 GCD 测试的结果相一致。

2.4 两电极电化学性能分析

为进一步研究 His-CDs/GA-2 复合电极材料的实际应用, 将 His-CDs/GA-2 组装成对称超级电容器 (His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2), 在两电极体系下测试。图 S7(a)为该对称电容器在电压窗口为 $0\sim 1 \text{ V}$, 扫描速率 $5\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线。由图可见, 在高扫描速率 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下, CV 曲线的形状仅出现轻微的偏斜, 表明其具有良好的电荷传输能力。图 S7(b)

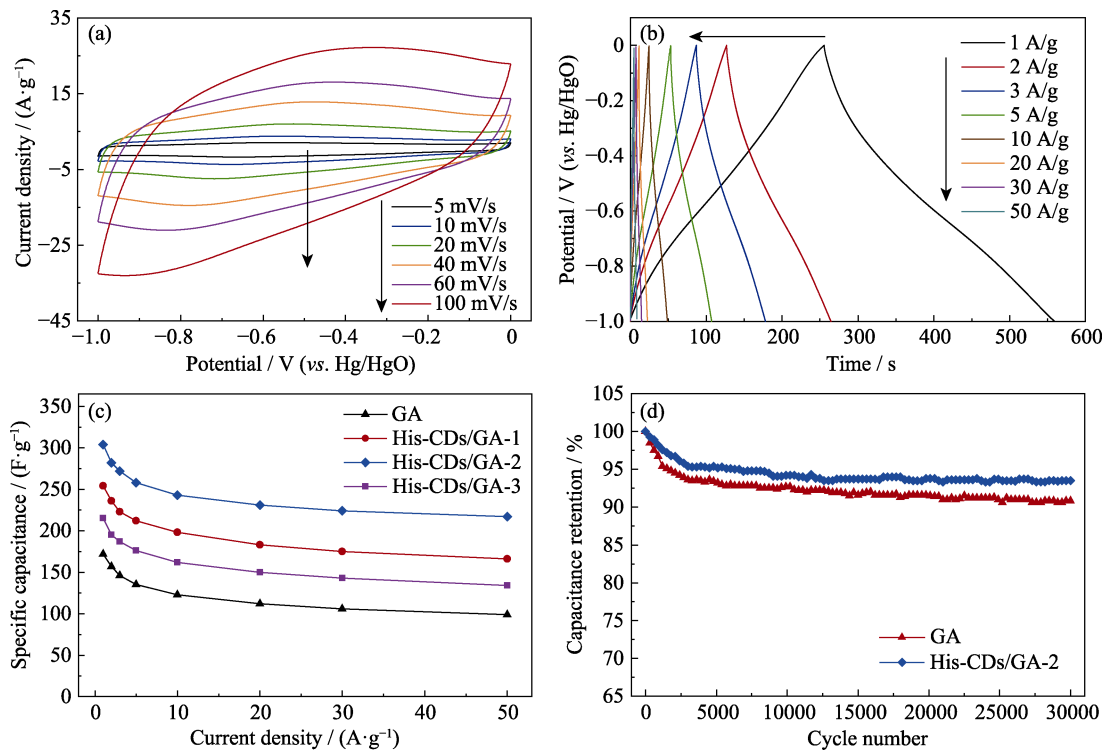


图 7 His-CDs/GA-2 在不同扫描速率下的循环伏安曲线(a)和在不同电流密度下的充放电曲线(b); GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的倍率性能图(c); GA 和 His-CDs/GA-2 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能图(d)

Fig. 7 CV curves at different scan rates (a) and GCD curves at different current densities (b) of His-CDs/GA-2; Rate capabilities of GA, His-CDs/GA-1, His-CDs/GA-2 and His-CDs/GA-3 (c); Cycling performances of GA and His-CDs/GA-2 at $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (d)

为 His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 在不同电流密度下的 GCD 曲线。由图可见, 所有 GCD 曲线均呈现良好的对称性, 且未出现明显的电压降。图 S8 为 His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 的循环性能图。该对称电容器在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下, 循环充放电 20000 次, 比电容保持率为 88.4%。His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 良好的循环保持率主要得益于其独特的三维多孔结构有效缓解了充放电过程中体积的膨胀和收缩。基于 GCD 曲线, 由公式(S2~S4)计算对称电容器的能量密度和功率密度, 结果如图 8 所示。该装置在功率密度为 250 W/kg 时, 能量密度达到 10.14 Wh/kg ,

且在功率密度增加到 10 kW/kg 时, 能量密度仍能保持 6.43 Wh/kg 。此外, His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 最大能量密度高于先前文献所报道的石墨基对称电容器^[2,5,13-14,24-25]。

3 结论

通过一步水热法制备出组氨酸功能化碳点/石墨烯气凝胶。His-CDs 均匀负载在石墨烯片上, 有效抑制了石墨烯片的团聚, 从而增大复合材料的比表面积。此外, His-CDs/GA-2 表面丰富的含氧和含氮基团, 能够加快电解液离子的渗透和扩散并提供额外的赝电容。当 GO 与 His-CDs 质量比为 2:1 时, His-CDs/GA-2 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下比电容达到 $304 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; 当电流密度从 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 倍率性能达到 71.4%; 在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下, 循环充放电 30000 次后, 其比电容保持率为 93.5%。此外, 基于 His-CDs/GA 的对称超级电容器展现出高能量密度, 在功率密度为 250 W/kg 时, 能量密度达到 10.14 Wh/kg , 并具有良好的循环稳定性, 在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 20000 次后, 比电容仍保持 88.4%。本工作为基于碳点和石墨烯的电极材料在高性能超级电容器等其它储能器件中的应用提供了方法和指导。

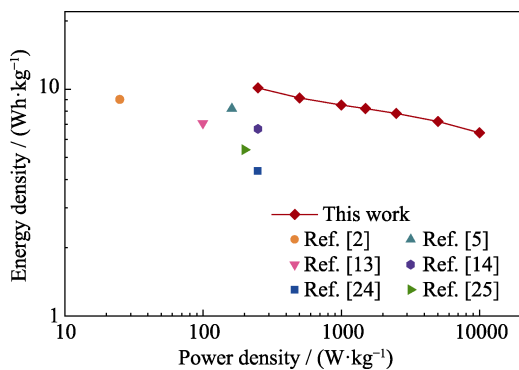


图 8 His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 的拉盖图
Fig. 8 Ragone plots of His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20190630> 查看。

参考文献:

- [1] LI Z, WEI J J, REN J, *et al.* Hierarchical construction of high-performance all-carbon flexible fiber supercapacitors with graphene hydrogel and nitrogen-doped graphene quantum dots. *Carbon*, 2019, **154**: 410–419.
- [2] LIU D P, LI Q W, LI S, *et al.* A confinement strategy to prepare N-doped reduced graphene oxide foams with desired monolithic structures for supercapacitors. *Nanoscale*, 2019, **11(10)**: 4362–4368.
- [3] HUO J H, XUE Y J, ZHANG X J, *et al.* Hierarchical porous reduced graphene oxide decorated with molybdenum disulfide for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2018, **292**: 639–645.
- [4] LI B, HU N T, SU Y T, *et al.* Direct inkjet printing of aqueous inks to flexible all-solid-state graphene hybrid micro-supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(49)**: 46044–46053.
- [5] XIA K S, HUANG Z Y, ZHENG L, *et al.* Facile and controllable synthesis of N/P co-doped graphene for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2017, **365**: 380–388.
- [6] YU D Y, ZHANG Z Q, MENG Y N, *et al.* The synthesis of hierarchical ZnCo₂O₄@MnO₂ core-shell nanosheet arrays on Ni foam for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, **5(3)**: 597–604.
- [7] LI F, LIU J, MA Y, *et al.* A monolithic integrated ultra-flexible all-solid-state supercapacitor based on a polyaniline conducting polymer. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(25)**: 15378–15386.
- [8] HOANG V C, NGUYEN L H, GOMES V G. High efficiency supercapacitor derived from biomass based carbon dots and reduced graphene oxide composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, **832**: 87–96.
- [9] WU Z Y, FAN L, TAO Y R, *et al.* Pomelo peel derived hierarchical porous carbon as electrode materials for high-performance supercapacitor. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, **34(7)**: 1249–1260.
- [10] CHENG H H, YI F Y, CAO A M, *et al.* Supramolecule self-assembly promoted porous N, P co-doped reduced graphene oxide for high energy density supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2(6)**: 4084–4091.
- [11] HUANG Y L, GAO A M, SONG X N, *et al.* Supramolecule-inspired fabrication of carbon nanoparticles *in situ* anchored graphene nanosheets material for high-performance supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(40)**: 26775–26782.
- [12] LI Q, CHENG H Y, WU X J, *et al.* Enriched carbon dots/graphene microfibrils towards high-performance micro-supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(29)**: 14112–14119.
- [13] SUN X X, CHENG P, WANG H J, *et al.* Activation of graphene aerogel with phosphoric acid for enhanced electrocapacitive performance. *Carbon*, 2015, **92**: 1–10.
- [14] ZHAO M Y, CUI X X, XU Y S, *et al.* An ordered mesoporous carbon nanosphere-encapsulated graphene network with optimized nitrogen doping for enhanced supercapacitor performance. *Nanoscale*, 2018, **10(32)**: 15379–15386.
- [15] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, *et al.* Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, **52(14)**: 3953–3957.
- [16] TANG Y, RAO L S, LI Z T, *et al.* Rapid synthesis of highly photoluminescent nitrogen-doped carbon quantum dots *via* a microreactor with foamy copper for the detection of Hg²⁺ ions. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, **258**: 637–647.
- [17] QU D, LIU J A, MIAO X *et al.* Peering into water splitting mechanism of g-C₃N₄-carbon dots metal-free photocatalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **227**: 418–424.
- [18] ALAS M O, GUNGOR A, GENC R, *et al.* Feeling the power: robust supercapacitors from nanostructured conductive polymers fostered with Mn²⁺ and carbon dots. *Nanoscale*, 2019, **11(27)**: 12804–12816.
- [19] WEI J S, DING C, ZHANG P, *et al.* Robust negative electrode materials derived from carbon dots and porous hydrogels for high-performance hybrid supercapacitors. *Advanced Materials*, 2019, **31(5)**: 1806197.
- [20] WANG H Y, YANG Y Q, ZHOU X Y, *et al.* NiCo₂S₄/tryptophan-functionalized graphene quantum dot nanohybrids for high-performance supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 2017, **41(3)**: 1110–1118.
- [21] ZHAO Y F, RAN W, HE J, *et al.* Oxygen-rich hierarchical porous carbon derived from artemia cyst shells with superior electrochemical performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(2)**: 1132–1139.
- [22] XU Y J, LI X Y, HU G H, *et al.* Graphene oxide quantum dot-derived nitrogen-enriched hybrid graphene nanosheets by simple photochemical doping for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2017, **422**: 847–855.
- [23] ZHAO X, DONG H W, XIAO Y, *et al.* Three-dimensional nitrogen-doped graphene as binder-free electrode materials for supercapacitors with high volumetric capacitance and the synergistic effect between nitrogen configuration and supercapacitive performance. *Electrochimica Acta*, 2016, **218**: 32–40.
- [24] WANG M, YANG J, JIA K L, *et al.* Boosting supercapacitor performance of graphene by coupling with nitrogen-doped hollow carbon frameworks. *Chemistry-A European Journal*, 2020, **26(13)**: 2897–2903.
- [25] HU Z X, LI S S, CHENG P P, *et al.* N, P-co-doped carbon nanowires prepared from bacterial cellulose for supercapacitor. *Journal of Materials Science*, 2016, **51(5)**: 2627–2633.

补充材料:

组氨酸功能化碳点/石墨烯气凝胶的制备及超级电容器性能

丁卓峰¹, 杨永强², 李在均¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省特种设备安全监督检验研究院无锡分院, 无锡 214071)

S1 电极的制备及电化学性能测试

将制备好的 GA 和 His-CDs/GA 在红外压片机上用 5 MPa 的压力压成薄片, 并裁剪为 1 cm×1 cm 的正方形。然后与清洗后的泡沫镍贴合, 在 10 MPa 压力下压实。每个电极的活性物质负载量为 2~2.5 mg·cm⁻²。三电极体系中, 以该电极片作为工作电极, 铂片(1 cm×1 cm)作为对电极, Hg/HgO 电极作为参比电极, 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液作为电解液, 在电化学工作站(上海辰华, CHI 660D 型)上进行循环伏安(CV)和恒电流充放电(GCD)测试, 电压窗口为 -1~0 V。质量比电容 $C_s(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 由以下公式计算:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (\text{S1})$$

其中, $I(\text{A})$ 为放电电流, $\Delta t(\text{s})$ 为放电时间, $m(\text{g})$ 为活性材料质量, $\Delta V(\text{V})$ 为减去电压降后的电压窗口值

两电极体系中, 将两片质量相同的 His-CDs/GA-2 电极作为一组工作电极, 6 mol·L⁻¹ KOH 溶液作为电解液, 纤维素膜(NKK, MPF30AC)作为隔膜, 依次装入到纽扣式电池壳(CR 2032 型)中, 组装成纽扣式对称电容器。在电化学工作站上进行 CV 和 GCD 测试, 电压窗口为 0~1 V。在武汉蓝电电池测试系统(LAND CT2001A)上进行循环性能测试。对称电容器的总质量比电容 $C(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 由以下公式计算:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (\text{S2})$$

能量密度 $E(\text{Wh/kg})$ 和功率密度 $P(\text{W/kg})$ 由以下

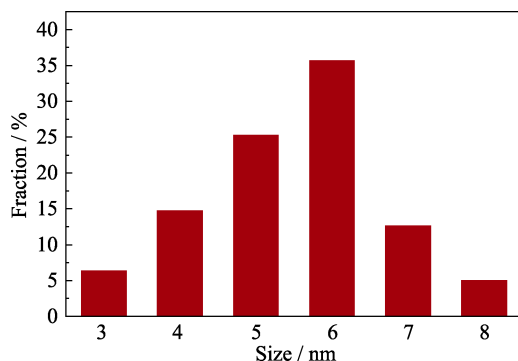


图 S1 His-CDs 的尺寸分布图

Fig. S1 Size distribution of His-CDs

公式计算:

$$E = \frac{0.5C(\Delta V)^2}{3.6} \quad (\text{S3})$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (\text{S4})$$

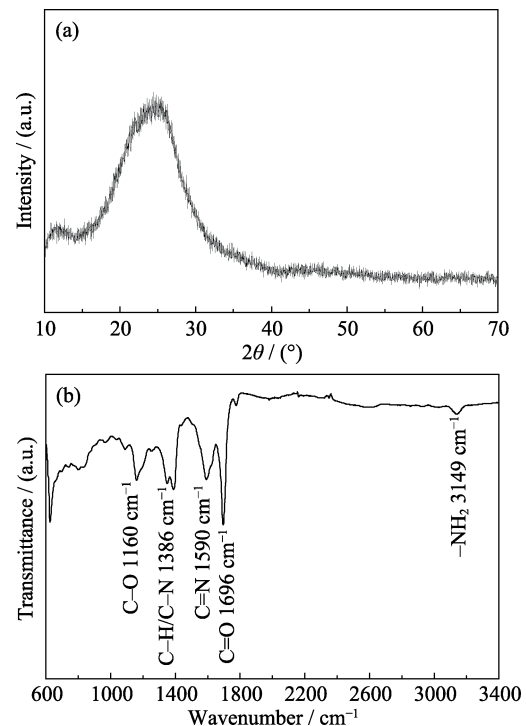
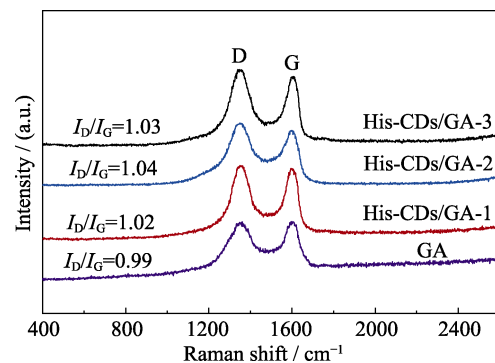


图 S2 His-CDs 的 XRD 图谱(a)和红外光谱图(b)

Fig. S2 XRD pattern (a) and IR spectrum (b) of His-CDs



GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的拉曼谱图

Fig. S3 Raman spectra of GA, His-CDs/GA-1, His-CDs/GA-2 and His-CDs/GA-3

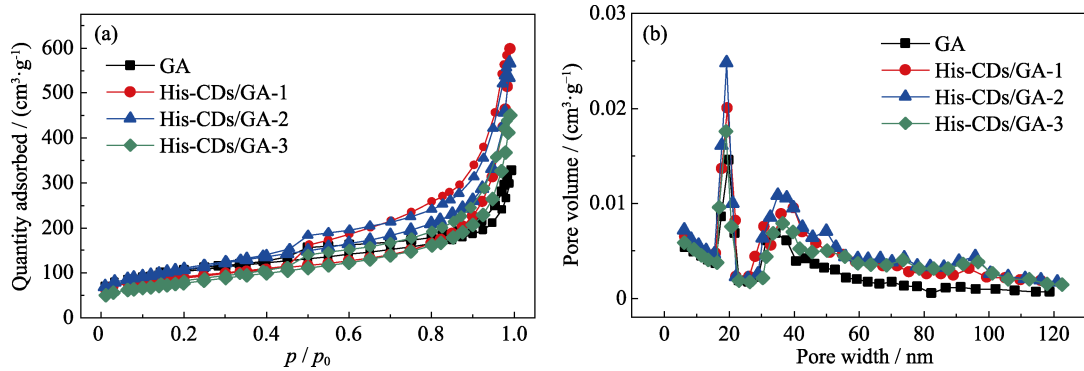


图 S4 GA、His-CDs/GA-1、His-CDs/GA-2 和 His-CDs/GA-3 的氮气吸附/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)
Fig. S4 N_2 absorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of GA, His-CDs/GA-1, His-CDs/GA-2 and His-CDs/GA-3

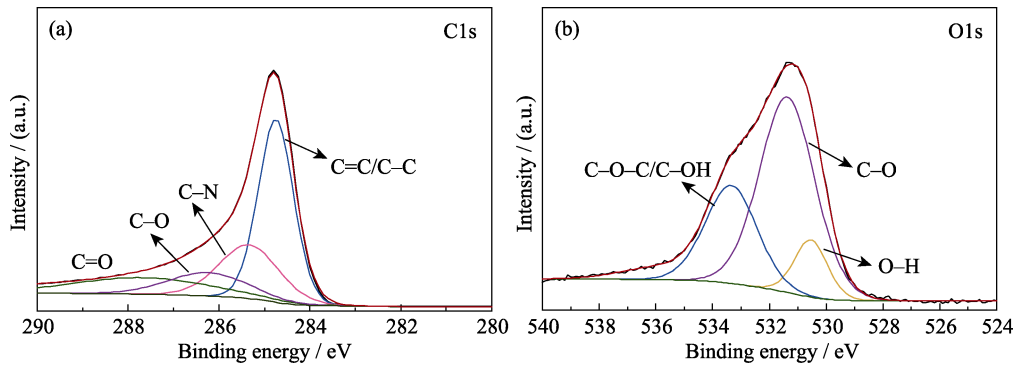


图 S5 His-CDs/GA-2 的 C1s(a)和 O1s(b) XPS 图谱
Fig. S5 C1s (a) and O1s (b) XPS spectra of His-CDs/GA-2

表 S1 His-CDs/GA-2 与其它石墨基电极比电容的比较
Table S1 Comparison of the specific capacitance of His-CDs/GA-2 and other graphene-based electrodes

Electrode	Specific capacitance/ ($F \cdot g^{-1}$)	Current density/ ($A \cdot g^{-1}$)	Ref.
RGO/CD	278	0.2	[1]
N-OMCN@GN	242.3	1	[2]
N/S-rGAs	180.5	1	[3]
GQDs-3DG	268	1.25	[4]
GQD/3DG	242	1.17	[5]
3D graphene layers	231.2	1	[6]
3D bubble-like graphene frameworks	277	1	[7]
His-CDs/GA-2	304	1	This work

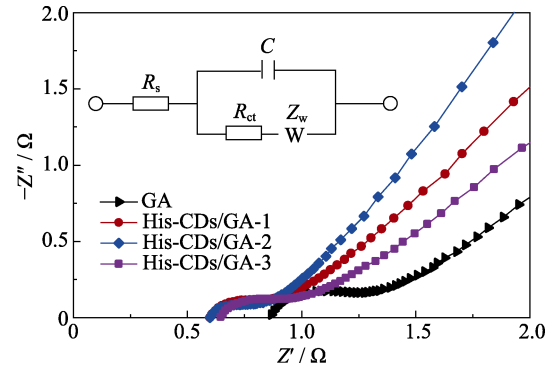


图 S6 4 种电极的交流阻抗图谱, 插图为 EIS 测量的等效电路
Fig. S6 AC impedance plots of 4 electrodes with inset showing the equivalent circuit from the EIS measurements

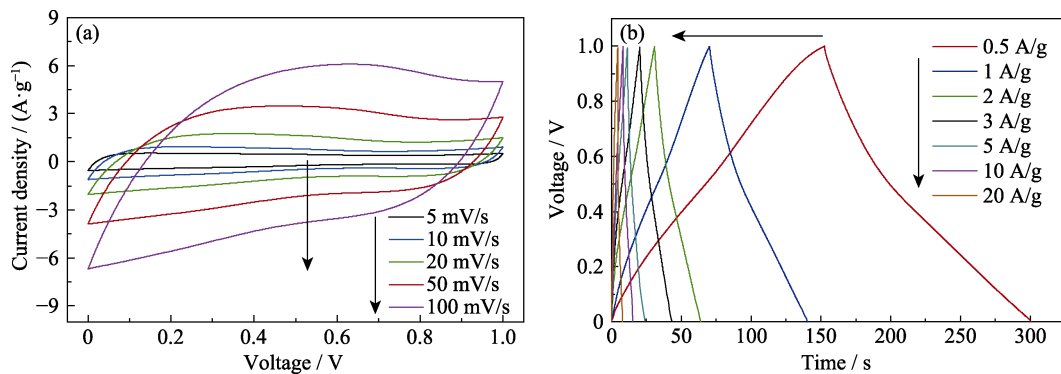


图 S7 His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 对称电容器在不同扫描速率下的循环伏安曲线(a)和在不同电流密度下的充放电曲线(b)
Fig. S7 CV curves (a) at different scan rates and GCD curves (b) at different current densities of His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 symmetrical supercapacitor

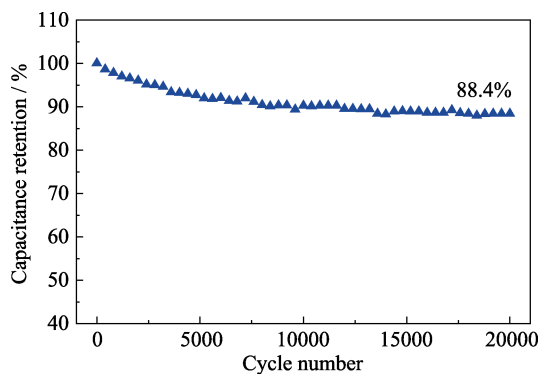


图 S8 His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 对称电容器在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 20000 次的循环性能图

Fig. S8 Cycling performance at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ over 20000 cycles of His-CDs/GA-2//His-CDs/GA-2 symmetrical supercapacitor

参考文献:

- [1] HOANG V C, NGUYEN L H, GOMES V G. High efficiency supercapacitor derived from biomass based carbon dots and reduced graphene oxide composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, **832**: 87–96.
- [2] CHENG H H, YI F Y, CAO A M, *et al.* Supermolecule self-assembly promoted porous N, P co-doped reduced graphene oxide for high energy density supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2(6)**: 4084–4091.
- [3] CHEN Y J, SUN L, LIU I E, *et al.* Synthesis of nitrogen/sulfur co-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **238**: 121932.
- [4] CHEN Q, HU Y, HU C G, *et al.* Graphene quantum dots-three-dimensional graphene composites for high-performance supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **6(36)**: 19307–19313.
- [5] LUO P H, GUAN X F, YU Y L, *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene quantum dots supported on three-dimensional graphene for supercapacitors. *Nanomaterials*, 2019, **9(2)**: 1–10.
- [6] HAO J N, LIAO Y Q, ZHONG Y Y, *et al.* Three-dimensional graphene layers prepared by a gas-foaming method for supercapacitor applications. *Carbon*, 2015, **94**: 879–887.
- [7] DUAN H Y, YAN T T, LI Z Y, *et al.* Rapid synthesis of self-supported three dimensional bubble-like graphene frameworks as high-performance electrodes for supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, **1(7)**: 1557–1567.