

# 氮掺杂石墨烯柔性薄膜的制备及其超电容性能

钟奇能, 粟泽龙, 李新禄

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030)

**摘要:** 目的 改善超级电容器用石墨烯薄膜的超电容性能。方法 采用水热和高温热解法制备多孔氮掺杂的石墨烯柔性薄膜, 采用 SEM 形貌、XRD 图谱和等温曲线分析其结构, 采用三电极体系测试循环伏安曲线和恒流充放电曲线, 分析其超电容性能。结果 氮掺杂石墨烯柔性薄膜保持了氧化石墨烯的褶皱透明, 同时具有网络式的多孔洞结构。氮气吸脱附测试表明, 氮掺杂多孔石墨烯的比表面积为  $280.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 。氮掺杂石墨烯薄膜在  $1.0 \text{ mol/L}$  硫酸钠溶液中, 当电流密度为  $0.1 \text{ A/g}$  时, 其比容量达到  $169 \text{ F/g}$ 。结论 氮原子的掺杂以及氮掺杂石墨烯柔性薄膜的多孔结构可以有效提高石墨烯材料的超电容性能。

**关键词:** 氮掺杂石墨烯; 多孔结构; 超级电容器

中图分类号: TQ127.1; TM53

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0051-05

## Preparation and Supercapacitor Performance of a Flexible Nitrogen-doped Graphene Film

ZHONG Qi-neng, SU Ze-long, LI Xin-lu

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the electrochemical performance of graphene films for supercapacitors. **Methods** Flexible nitrogen-doped graphene (N-doped graphene) films with porous structure were synthesized by hydrothermal and pyrolysis methods. The structure of the N-doped graphene films were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and isotherms. The electrochemical capacitance of N-doped graphene films was examined by three-electrode system test cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. **Results** The experiments indicated that the flexible N-doped graphene films retained the folded and transparent characteristics of graphene oxide, and formed a three-dimensional porous structure as well. The surface area of N-doped graphene was measured to be  $280.78 \text{ m}^2/\text{g}$  by the nitrogen adsorption-desorption test. The specific discharge capacitance for the material was  $169 \text{ F/g}$  in  $1.0 \text{ mol/L NaSO}_4$  solution when the current density was  $0.1 \text{ A/g}$ . **Conclusion** The doping of nitrogen atoms and the porous structure of the flexible N-doped graphene films could effectively improve the supercapacitor performance of the graphene material.

**KEY WORDS:** N-doped graphene; porous structure; supercapacitor

超级电容器是一种性能介于化学电池及传统电容器之间的新能源器件, 根据储能机理的不同, 可以

收稿日期: 2014-12-22; 修订日期: 2015-01-02

Received: 2014-12-22; Revised: 2015-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(51172293); 中央高校基础研究基金(CDJZR13130027)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51172293) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (CDJZR13130027)

通讯作者: 李新禄(1975—), 男, 山东人, 副教授, 博士生导师, 主要从事碳纳米功能材料的研究。

Corresponding author: LI Xin-lu (1975—), Male, from Shandong, Associate professor, Doctoral supervisor, Research focus: carbon nanomaterials.

分为双电层电容器和赝电容器。双电层电容器以充放电速率快、能量密度高等优点吸引了研究者的广泛关注,而电极材料是制约双电层电容器的关键性材料。具有电导率高、比表面积大、化学稳定性好等优点的石墨烯被认为是未来电化学储能领域最有前途的材料之一<sup>[1-3]</sup>。石墨烯是碳原子间以共价键相结合而形成的具有单碳原子厚度的二维材料,呈六边形蜂窝晶格结构<sup>[4-5]</sup>。在循环充放电过程中,石墨烯容易产生层层堆叠,致使比表面积大大降低,导致其双电层容量降低。为了解决这一问题,Zhang 等<sup>[6]</sup>在还原阶段添加表面活性剂,该法所制得的石墨烯的形貌有较大改善,但仍难以大批量合成片状石墨烯,此外,较多表面活性剂的使用还会导致环境污染。He 等<sup>[7]</sup>制备出石墨烯和二氧化锰的复合材料,得到了三维网状结构,改善了石墨烯之间的堆叠,该复合材料作为超级电容器的电极材料时比容量达到 130 F/g。

最近,各国科研者在石墨烯带隙的诱导和原子掺杂等方面进行了很多研究<sup>[8-13]</sup>。在 C—C 六边形蜂窝晶格结构中掺入非碳原子,被认为是调谐和控制石墨烯的有效途径<sup>[10-11,14]</sup>。一方面,对石墨烯进行原子掺杂可以调整电子空穴,能够通过电子声子耦合从外部控制电子设备<sup>[15]</sup>;另一方面,n 型或 p 型掺杂的石墨烯具有应用于电化学生物传感器<sup>[16-17]</sup>、锂电池<sup>[18-19]</sup>和燃料电池<sup>[16,20]</sup>等器件的潜力。

文中采用水热法合成了氮掺杂石墨烯的前驱体凝胶,经高温烧结制得氮掺杂石墨烯,并系统研究了氮原子掺杂对石墨烯微观结构和超电容性能的影响效应。

## 1 实验

### 1.1 氮掺杂石墨烯的制备

以天然鳞片石墨为原料,采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨,具体如下:取 3 g 天然鳞片石墨置于圆底烧瓶内,加入 1.5 g 硝酸钠和 90 mL 浓硫酸,再在冰浴条件下加入 9 g 高锰酸钾,并持续搅拌 4 h。之后将烧瓶置于 75 ℃ 水浴中反应 1 h,再升温至 95 ℃ 反应 30 min,然后向所得黄褐色混合物中加入 15 mL  $H_2O_2$ ,经去离子水反复离心洗涤,直至滤液的 pH=7,得到氧化石墨。氧化石墨经恒温干燥、微波膨胀后,即得到氧化石墨烯(GO)。

以 GO 为起始反应物,在室温下将 10 mL  $CH_2N_2$  (质量分数 50%)加入 100 mL GO 溶液(1.2 mg/mL)中,持续搅拌 2 h。然后将混合液密封至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 180 ℃ 水热反应 12 h,冷却至室温,获得氮掺杂的石墨烯凝胶。最后在高纯氩气气氛中,将干燥后的石墨烯凝胶加热至 1050 ℃ 并保温 3 h,再随炉冷却,得到氮掺杂石墨烯。

### 1.2 结构表征和电化学性能测试

以高纯  $N_2$  为吸附质,在 77 K 下测试样品的等温曲线,并分析其比表面积和孔结构。采用 DMAX-2500PC X 射线衍射仪( $Cu K\alpha$  射线, $\lambda=0.154\ 06\ nm$ )测试分析其物相,测试条件: $2\theta$  范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ ,步长  $0.02^\circ$ ,加速电压 40 kV,工作电流 150 mA。采用 FEI Nova 400 场发射扫描电镜(FESEM)表征微观形貌和结构。采用 Nicolet 5DXC 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析材料的化学成分。

在电极制作中,将氮掺杂石墨烯、导电炭黑和聚偏氟乙烯按质量比 75 : 20 : 5 分散于 N-甲基吡咯烷酮(纯度>99.9%,Alfa Aesar)中,用玛瑙研钵充分研磨至呈浆液,然后将浆液均匀涂覆在泡沫镍上,并于 120 ℃ 真空干燥箱中干燥 12 h。采用铂片作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,以 1.0 mol/L 硫酸钠溶液作为电解液,组成三电极电化学测试体系。在室温条件下,采用电化学工作站(1287+1260 Solartron)在  $-0.2 \sim 0.8\ V$  电压范围内对纯石墨烯和氮掺杂石墨烯进行两种测试:1)以  $5 \sim 100\ mV/s$  扫描速率进行循环伏安(CV)测试;2)以不同的电流密度进行恒电流充放电测试。

## 2 结果与讨论

图 1 是石墨烯和氮掺杂石墨烯的 SEM 照片。从图 1a 可以看出,石墨烯具有典型的褶皱结构<sup>[4,21]</sup>;从图 1b 可以看出,氮掺杂石墨烯出现了明显的多孔蜂窝状结构。这表明掺杂  $CH_2N_2$  的 GO 水溶液可以构造出三维多孔的石墨烯框架,而未参加  $CH_2N_2$  的纯 GO 没有这一特征。原因是在水热反应过程,通过氢键或  $\pi-\pi$  相互作用,具有典型共轭结构的富电子氮原子极易掺杂在 GO 的表面及边缘<sup>[22]</sup>,有效防止 GO 的自堆叠现象,有利于 GO 形成多孔蜂窝状互连框架。

图 2 是石墨烯和氮掺杂石墨烯的 XRD 图谱。在

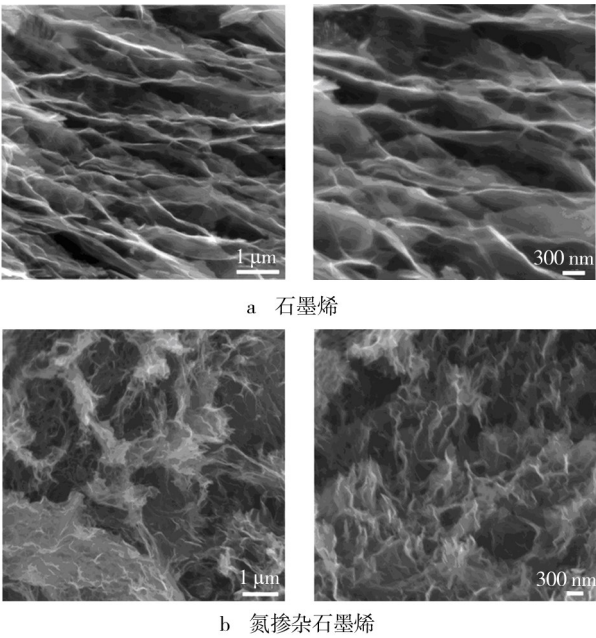


图 1 石墨烯和氮掺杂石墨烯的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of graphene (a) and N-doped graphene (b)

25°~43°间存在 2 个衍射峰,对应石墨烯的(002)和(100)晶面。Hummers 法合成的石墨烯通常在 2θ=25°处具有一个宽的衍射峰,这与层状石墨烯片的(002)晶面对应<sup>[4]</sup>。可以看出,氮掺杂石墨烯的(002)衍射峰强度比空白样更高。图 3 是石墨烯和氮掺杂石墨烯的红外光谱图。可以看出,在 1096,1488,1559,3500 cm<sup>-1</sup>存在 4 个特征峰,分别对应 C—C—O、苯环、醌型环和—OH<sup>[23-24]</sup>。此外,在 1200~1400 cm<sup>-1</sup>范围内存在一个芳香胺的 C—N 伸缩带,表明氮元素成功地掺入到了石墨烯的六边形晶格中。

图 4a,b 分别是石墨烯和氮掺杂石墨烯的氮气吸脱附等温曲线,根据国际 IUPAC 分类,所得的等温线均为典型的 IV 型。在相对压力  $P/P_0$  为 0.5~1.0 范围内存在磁滞回线,测试结果表明,氮掺杂石墨烯的比表面积为 280.78 m<sup>2</sup>/g,远远大于石墨烯的比表面积(83.70 m<sup>2</sup>/g)。众所周知,超级电容器的电化学性能依赖于电极材料的比表面积和孔结构,较大的比表面积能够提供丰富的电双层储能空间,利于吸附离子和加速电子转移。图 5 是石墨烯和氮掺杂石墨烯的孔径大小分布图,测试结果表明,石墨烯和氮掺杂石墨烯的孔径(分别为 16.81,17.81 nm)均小于电解液的离子半径,这有利于离子的穿梭。此外,氮掺杂石墨烯的孔容为 1.25 cm<sup>3</sup>/g,远远大于石墨烯的孔容(0.35 cm<sup>3</sup>/g)。大体积的孔容意味着能为溶剂化离子提供更多的储存位置,使得氮掺杂石墨烯的电双层

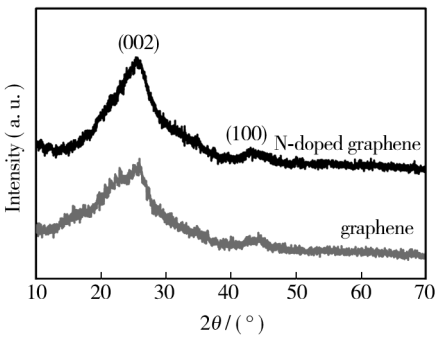


图 2 石墨烯和氮掺杂石墨烯的 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of graphene and N-doped graphene

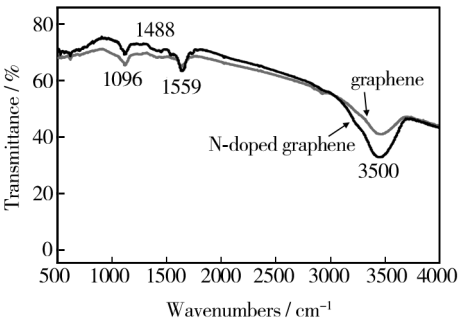


图 3 石墨烯和氮掺杂石墨烯的傅里叶红外光谱  
Fig. 3 FT-IR spectra of graphene and N-doped graphene

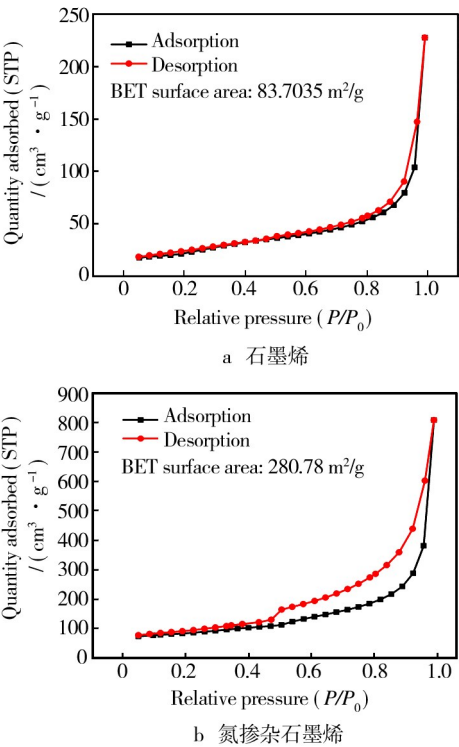


图 4 石墨烯和氮掺杂石墨烯的氮气吸脱附等温曲线  
Fig. 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of graphene (a) and N-doped graphene (b)



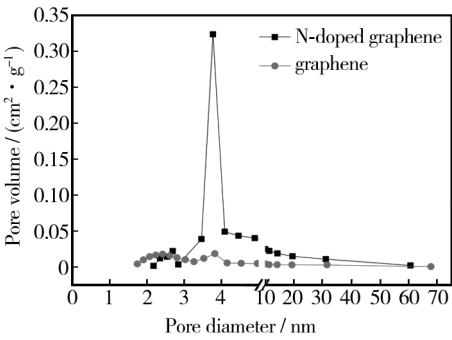
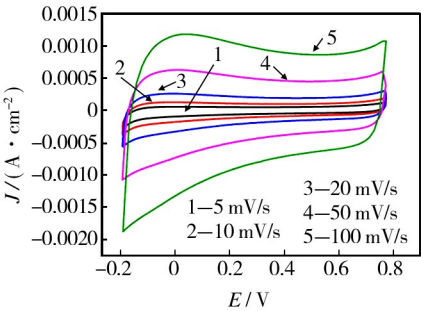
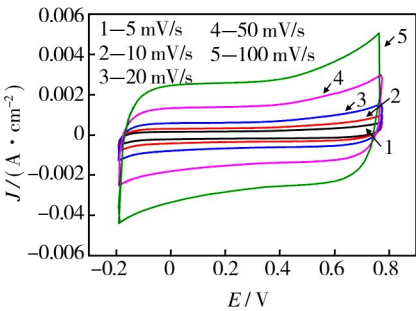


图 5 石墨烯和氮掺杂石墨烯的孔径大小分布

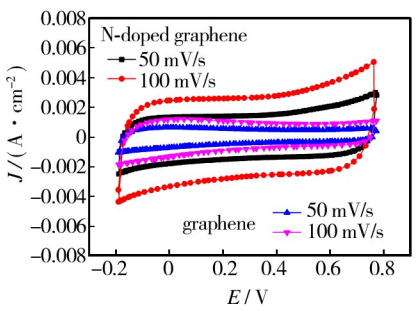
Fig.5 Pore size distribution of graphene and N-doped graphene



a 石墨烯在不同扫描速度下



b 氮掺杂石墨烯在不同扫描速度下

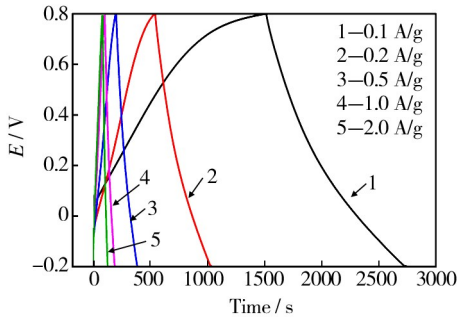


c 石墨烯和氮掺杂石墨烯在50,100 mV/s下

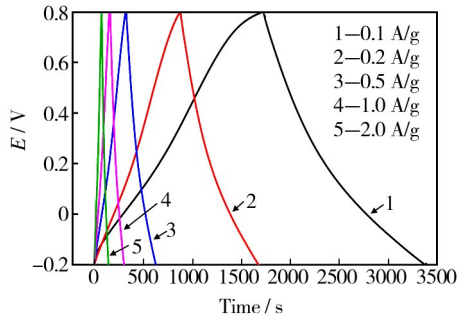
图 6 石墨烯和氮掺杂石墨烯的循环伏安曲线

Fig.6 CVs of graphene and N-doped graphene

图 7a,b 分别是石墨烯和氮掺杂石墨烯组成的三电极体系在不同扫描速度下的恒流充放电曲线。可



a 石墨烯



b 氮掺杂石墨烯

图 7 石墨烯和氮掺杂石墨烯的恒流充放电曲线

Fig.7 Galvanostatic charge/discharge curves of graphene (a) and N-doped graphene (b)

电容性能有较大提升。

图 6a,b 分别是石墨烯和氮掺杂石墨烯组成的三电极体系在 5,10,20,50,100 mV/s 扫描速度下测得的循环伏安曲线。可以看出,所有的循环伏安曲线均呈类矩形,表明电极材料具有典型的双电层电容特性。图 6c 是石墨烯和氮掺杂石墨烯分别在 50,100 mV/s 扫描速度下的循环伏安曲线对比。可以看出,与未掺杂样品相比,在相同的扫描速度下,氮掺杂石墨烯具有更宽的扫描区域,从而具有更优异的双电层电容性能。

以看出,在  $-0.2 \sim 0.8$  V 电压范围,氮掺杂石墨烯充放电曲线的对称性优于石墨烯,表明其具有更高的可逆电容量。图 8 是石墨烯和氮掺杂石墨烯在 0.1, 0.2,0.5,1.0,2.0 A/g 电流密度下的电容曲线。可以看出,与未掺杂样品相比,在相同电流密度下,氮掺杂石墨烯的比容量明显增大。在 0.1 A/g 电流密度下,石墨烯的比容量为 137 F/g,而氮掺杂石墨烯的比容量达到 169 F/g,且随着电流密度的增大具有较好的稳定性。这主要是因为氮掺杂石墨烯具有大量孔结构,这些孔结构能够提供足够的位置,利于吸附离子和加速电子转移。此外,氮分子基团以共价键结合且

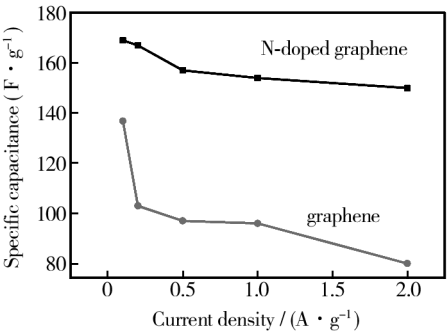


图 8 石墨烯和氮掺杂石墨烯的电容量变化曲线

Fig.8 The capacitance curves of graphene and N-doped graphene

均匀分散在石墨烯表面,并在循环过程中具有较高的可逆性和稳定性,这一特点使得掺杂氮后的石墨烯具有更优异的稳定性<sup>[24]</sup>。

### 3 结论

通过水热法合成前驱体凝胶,经过高温烧结,制得了多孔状氮掺杂石墨烯薄膜。所制得的氮掺杂石墨烯比表面积高达  $280.78 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为  $1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,且在  $0.1 \text{ A/g}$  电流密度下的比容量达到  $169 \text{ F/g}$ 。实验结果表明, $\text{CH}_2\text{N}_2$  能有效防止 GO 在水热反应过程中发生自堆叠现象,有利于 GO 形成多孔蜂窝状互连框架。经高温烧结后,氮掺杂石墨烯比未掺杂样品具有更有序的结构。此外,与未掺杂样品相比,由于掺杂了氮元素,且具有丰富的孔结构和较高的比表面积,氮掺杂石墨烯显著改善了超级电容器的电化学性能。

### 致谢

感谢重庆大学先进碳纳米功能材料实验室的技术支持!

### 参考文献

- [1] 彭旭,李典奇,彭晶,等. 二维石墨烯和准二维类石墨烯在全固态柔性超级电容器中的应用[J]. 科学通报, 2013,58(28/29):2886—2894.  
PENG X, LI D Q, PENG J, et al. Two-dimensional Graphene/Quasi-two-dimensional Graphene Analogues for Flexible Supercapacitor in All-solid-state [J]. Chin Sci Bull, 2013,58(28/29):2886—2894.
- [2] 滕牧. 石墨烯基材料在超级电容器中的应用[J]. 电子元件与材料, 2014,33(9):11—13.  
TENG Mu. Application of Graphene-based Material in Supercapacitors [J]. Electronic Components and Materials, 2014,33(9):11—13.
- [3] 陈英放,李媛媛,邓梅根. 超级电容器的原理及应用[J]. 电子元件与材料, 2008,27(4):6—9.  
CHEN Ying-fang, LI Yuan-yuan, DENG Mei-gen. Principles and Applications of Supercapacitors [J]. Electronic Components and Materials, 2008,27(4):6—9.
- [4] WANG Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2009,113:13103—13107.
- [5] 黄海平,朱俊杰. 新型碳材料-石墨烯的制备及其在电化学中的应用[J]. 分析化学, 2011,39(7):963—971.

- HUANG Hai-ping, ZHU Jun-jie. Preparation of Graphene and Its Applications in Electrochemistry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011,39(7):963—971.
- [6] ZHANG K, MAO L, ZHANG L L, et al. Surfactant-Intercalated, Chemically Reduced Graphene Oxide for High Performance Supercapacitor Electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011,21(20):7302—7307.
- [7] HE Y, CHEN W, LI X, et al. Freestanding Three-dimensional Graphene/ $\text{MnO}_2$  Composite Networks as Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes [J]. ACS nano, 2012,7(1):174—182.
- [8] XUE Y. Nitrogen-doped Graphene Foams as Metal-free Counter Electrodes in High-performance Dye-sensitized Solar Cells [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2012,51:12124—12127.
- [9] LI Y. Sulfur-Nitrogen Doped Multi Walled Carbon Nanotubes Composite as a Cathode Material for Lithium Sulfur Batteries [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014,39:16073—16080.
- [10] SHAO Y. Nitrogen-doped Graphene and Its Electrochemical Applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010,20(35):7491—7496.
- [11] LI Y. Nitrogen-doped Graphene Quantum Dots with Oxygen-rich Functional Groups [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012,134:15—18.
- [12] USACHOV D. Nitrogen-doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties [J]. Nano Letters, 2011,11:5401—5407.
- [13] WEHLING T. Molecular Doping of Graphene [J]. Nano Letters, 2008,8:173—177.
- [14] 苏鹏,郭慧林,彭三,等. 氮掺杂石墨烯的制备及其超级电容性能 [J]. 物理化学学报, 2012,28(11):2745—2753.  
SU Peng, GUO Hui-lin, PENG San, et al. Preparation of Nitrogen-doped Graphene and Its Supercapacitive Properties [J]. Acta Phys Chim Sin, 2012,28(11):2745—2753.
- [15] WILLIAMS J, DICARLO L, MARCUS C. Quantum Hall Effect in a Gate-controlled pn Junction of Graphene [J]. Science, 2007,317:638—641.
- [16] WANG Y, SHAO Y, MATSON D W, et al. Nitrogen-doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing [J]. ACS Nano, 2010,4:1790—1798.
- [17] SHAO Y. Nitrogen-doped Graphene and Its Electrochemical Applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010,20:7491—7496.
- [18] ZHAO L, HU Y S, LI H, et al. Porous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Coated with N-doped Carbon from Ionic Liquids for Li-ion Batteries [J]. Adv Mater, 2011,23:1385—1388.

- [9] SHAO Y Y, YIN G P, WANG J J, et al. Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153: A1093—A1096.
- [10] RYU J K, PARK C B. Synthesis of Diphenylalanine/Polyaniline Core/Shell Conducting Nanowires by Peptide Self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 4820—4823.
- [11] CHEN R J, ZHANG Y G, WANG D W, et al. A Self-healing Oxygen-evolving Catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123: 3838—3939.
- [12] KANGASNIEMI K H, CONDIT D A, JARVI T D, et al. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151: E125—E132.
- [13] SHAO M H, LIU P, ZHANG J L, et al. Origin of Enhanced Activity in Palladium Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111: 6772—6775.
- [14] XIN H L, ADAM H, SULJO L. Predictive Structure Reactivity Models for Rapid Screening of Pt-based Multimetallic Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 12—16.
- [15] STAMENKOVIC V, MUN B S, MAYRHOFER K J J, et al. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 2897—2901.
- [16] LI L, WEI Z D, ZHANG Y, et al. DFT Study of Difference Caused by Catalyst Supports in Pt and Pd Catalysis of Oxygen Reduction Reaction [J]. *Science in China Series B—Chemistry*, 2009, 52: 571—578.

(上接第 50 页)

- SUN Hai-feng, JIANG Wen-quan, YU Li-min, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Petal-shaped Nickel Hydroxide with Cobalt Doping [J]. *Materials Review*, 2011, 25(4): 49—52.
- [13] CHEN Yue-jiao, QU Bai-hua, HU Ling-ling, et al. High-performance Supercapacitor and Lithium-ion Battery Based on 3D Hierarchical  $\text{NH}_4\text{F}$ -induced Nickel Cobaltate Nanosheet-Nanowire Cluster Arrays as Selfsupported Electrodes [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20): 9812—9820.
- [14] LI Ling-jie, XU Jing, LEI Jing-lei, et al. A One-step, Cost-effective Green Method to in situ Fabricate  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Hexagonal Platelets on Ni Foam as Binder-free Supercapacitor Electrode Materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 3260—3268.
- [15] HU Guang-xia, LI Chun-xiang, GONG Hao. Capacitance Decay of Nanoporous Nickel Hydroxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6977—6981.
- [16] CAI Feng-shi, ZHANG Guo-ying, CHEN Jun.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Tubes with Mesoscale Dimensions as Positive-Electrode Materials of Alkaline Rechargeable Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(32): 4212—4216.
- [17] LU Xi-hong, HUANG Xi, XIE Shi-lei, et al. Controllable Synthesis of Porous Nickel-Cobalt Oxide Nanosheets for Supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(26): 13357—13364.

(上接第 55 页)

- [19] 李方芳, 赵灵智. 石墨烯的制备及其在锂电池负极材料中的应用 [J]. *电源技术*, 2013, 137(6): 1062—1064.
- LI Fang-fang, ZHAO Ling-zhi. Preparation of Graphene and Its Application in Anode Material of Lithium-ion Battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, 137(6): 1062—1064.
- [20] 钟铁良, 莫再勇, 杨莉君, 等. 改性石墨烯用作燃料电池阴极催化剂 [J]. *化学进展*, 2013, 25(5): 717—725.
- ZHONG Yi-liang, MO Zai-yong, YANG Li-jun, et al. Application of Modified Graphene for Cathode Catalysts in Fuel Cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(5): 717—725.
- [21] 寇宗魁, 何大平, 木士春. 氧化石墨烯还原方法研究进展 [J]. *炭素技术*, 2013, 32(5): 29—36.
- KOU Zong-kui, HE Da-ping, MU Shi-chun. New Advances on Reduction Solutions of Graphene Oxides [J]. *Carbon Techniques*, 2013, 32(5): 29—36.
- [22] ZHAO Y. A Versatile, Ultralight, Nitrogen-doped Graphene Framework [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124: 11533—11537.
- [23] WANG Y G, LI H Q, XIA Y Y. Ordered Whisker-like Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2619—2623.
- [24] WEN Z. Crumpled Nitrogen-doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-performance Supercapacitor [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 5610—5616.