

# 富氧多孔石墨烯薄膜制备及其 超级电容器性能

钟厉<sup>1\*</sup>, 康俊<sup>1</sup>, 王振洋<sup>2</sup>, 李年<sup>2</sup>, 张继祥<sup>1</sup>, 韩西<sup>1</sup>

(1.重庆交通大学 a.机电与车辆工程学院 b.土木工程学院, 重庆 400074;  
2.中国科学院合肥物质科学研究院 固体物理研究所, 合肥 230031)

**摘要:** 目的 改善传统的激光诱导石墨烯薄膜电极本身储电能力差、应用范围有限的问题。方法 利用 CO<sub>2</sub> 激光扫描自制的高含氧酚醛树脂薄膜制备了一种富氧的多孔石墨烯薄膜电极, 并对其进行电化学活化处理, 用以增强内部含氧基团的活性和含量, 对石墨烯薄膜的形貌、组成以及电化学性能进行了表征。结果 在激光的高温高压下, 酚醛树脂分解释放的大量气体会使石墨烯薄膜内部形成丰富的纳米孔隙结构, 氮气吸附解吸曲线的结果显示其比表面积达到了 324 m<sup>2</sup>/g。此外, 在酸性电解质下采用电化学激活的方式, 能够使石墨烯薄膜内部碳原子上的含氧基团发生转化反应, 并且它们与碳原子的键合也为电极提供了更稳定的结构。在电化学性能测试中, 石墨烯薄膜上的氧官能团发生高效的可逆氧化还原反应, 在 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下具有高达 342.8 mF/cm<sup>2</sup> 的面积比容量, 组装成超级电容器后也保持了优异的储能特性和循环稳定性, 在 0.058 9 mW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下具有 5.93 μWh/cm<sup>2</sup> 的能量密度。结论 利用该方法制备的富氧多孔石墨烯电极材料兼具高稳定性和高比电容的优势, 有望在实际应用中为后续赝电容材料的可靠负载和异原子的高含量稳定掺杂提供一种更可靠的石墨烯骨架, 为构筑新型高性能储能器件提供了设计思路。

**关键词:** 激光诱导技术; 多孔石墨烯; 氧官能团; 超级电容器

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)06-0198-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.018

## Preparation of Oxygen-rich Porous Graphene Film and Performance of Supercapacitor

ZHONG Li<sup>1\*</sup>, KANG Jun<sup>1</sup>, WANG Zhenyang<sup>2</sup>, LI Nian<sup>2</sup>, ZHANG Jixiang<sup>1</sup>, HAN Xi<sup>1</sup>

(1. a. School of Mechatronics and Vehicle Engineering, b. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Institute of Solid-State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**ABSTRACT:** Graphene material is one of the most reliable electrodes for supercapacitors, which shows outstanding

收稿日期: 2023-03-10; 修订日期: 2023-04-04

Received: 2023-03-10; Revised: 2023-04-04

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2020jcyj-msxmX0749); 重庆市研究生导师团队建设项目 (JDDSTD2019007); 重庆市研究生联合培养基地项目 (JDLHPYJD2020031); 重庆交通大学研究生科研创新项目 (CYS22415)

Fund: General Project of Chongqing Natural Science Foundation (cstc2020jcyj-msxmX0749); Chongqing Postgraduate Tutor Team Building Project (JDDSTD2019007); Chongqing Postgraduate Joint Training Base Project (JDLHPYJD2020031); Graduate Research and Innovation Project of Chongqing Jiaotong University (CYS22415)

引文格式: 钟厉, 康俊, 王振洋, 等. 富氧多孔石墨烯薄膜制备及其超级电容器性能[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 198-205.

ZHONG Li, KANG Jun, WANG Zhenyang, et al. Preparation of Oxygen-rich Porous Graphene Film and Performance of Supercapacitor[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 198-205.

\*通信作者 (Corresponding author)

characteristics, such as high crystal quality, 3D net-work and large specific surface area. Among numerous methods of preparing graphene, laser-induced technology can select different carbon precursors to prepare graphene with different properties, which displays differences in electrochemical performance. Therefore, an oxygen-enriched porous graphene electrode was prepared through CO<sub>2</sub> laser scanning by the self-made phenolic resin film with high oxygen content, which effectively improved the limited energy storage capacity of traditional laser-induced pure graphene film electrode materials and its application prospect.

6 g of phenolic resin (PR) powder and 17.5 mL of anhydrous ethanol were evenly mixed to obtain 20 mL of PR solution. Part of the ethanol was evaporated at 85 °C until the solution was 15 mL and the PR solution changed to PR colloid, which presented excellent film forming ability and rich oxygen content. The prepared PR colloid was made into 100 μm film on PET substrate by wire applicator. Then, the oxygen-enriched carbon precursor was scanned into graphene material by HanS CO<sub>2</sub>-D200 laser device, and the corresponding laser parameters were below: (i) laser power of 5 W; (ii) laser scanning line spacing of 0.15 mm; (iii) laser scanning speed of 30 mm/s. In addition to its own advantages, the graphene prepared under this condition also had the characteristics of oxygen enrichment. Therefore, electrochemical activation at the voltage sweep rate of 10 mV/s was selected to treat the oxygen-rich porous graphene material film. Then, the microstructure of graphene film was characterized by Gemini SEM 500 scanning electron microscope and JEM-2100 F transmission electron microscope. Apart from the morphology, the phase of graphene film was analyzed by X-ray diffractometer (X-ray diffraction of Cu Kα radiation). Raman spectra was captured by DXR Raman microscope under 532 nm laser excitation. Fourier transform infrared spectrum was captured by FT-IR spectrometer (MagnaIR 750) to explore the changes of oxygen-containing groups in graphene film before and after activation. Contact angle meter (JC2000D1, CA-D type) was used to measure the wettability before and after activation. The specific surface area of graphene film was measured by TriStarII3020M. Finally, the electrochemical workstation of CHI760E was used to analyze the properties of graphene film and assembled device.

It is found that under high temperature and pressure of laser beam, a plenty of gas is released by the decomposition of phenolic resin, which will promote the formation of abundant nanopore structure inside the graphene film material. The results of nitrogen adsorption-desorption indicate that the specific surface area of the prepared graphene film reaches 324 m<sup>2</sup>/g. In addition, the transformation of the oxygen functional groups in graphene can be achieved by electrochemical activation under acidic electrolytes, and their bonding with carbon atoms also provides a more stable structure for the electrode. In the electrochemical performance test, the oxygen-containing groups provide an efficient reversible redox reaction, and deliver an area specific capacity of up to 342.8 mF/cm<sup>2</sup> at the current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, and still retain the high value of 192 mF/cm<sup>2</sup> at 3 mA/cm<sup>2</sup>. Compared with the graphene film not activated (12.6 mF/cm<sup>2</sup> at 3 mA/cm<sup>2</sup>), the capacitance increases by nearly 15 times. After being assembled into a supercapacitor, it also maintains excellent energy storage characteristics and cycle stability, which demonstrates an energy density of 5.93 μWh/cm<sup>2</sup> at a power density of 0.058 9 mW/cm<sup>2</sup>.

Oxygen-rich porous graphene thin film electrode material is prepared by simple and controllable laser induction technique and electrochemical activation treatment in this work, which demonstrates its advantages of high stability and excellent specific capacitance, providing a new design for the preparation of energy storage device.

**KEY WORDS:** laser-induced technology; porous graphene; oxygen functional group; supercapacitor

石墨烯是超级电容器可靠的电极材料之一, 具有导电性优异、晶体质量高、宏观厚度理想和三维多孔结构等特点<sup>[1-3]</sup>。传统的石墨烯超级电容器通常以物理形式的双电层 (Electrode Double Layer Capacitor, EDLC) 储能特性来实现快速充放电, 在长时间的运行后也能显示出优异的循环稳定性<sup>[4-5]</sup>。然而, 随着微型电子器件的迅速发展, 对储能器件提出了更高的需求, 设计一种高比容量的石墨烯薄膜电极是很有必要的<sup>[6-8]</sup>。

据国内外学者的报道, 在石墨烯层间掺杂非金属原子抑制片层之间的堆叠和团聚效应来提升材料的导电性, 在石墨烯片层上负载金属或金属氧化物/氢氧化物、导电聚合物等赝电容材料为石墨烯电极提供

可逆的氧化还原反应是增强石墨烯电化学性能的 2 种常用研究手段<sup>[9-14]</sup>。尽管它们在一定程度上改善了石墨烯薄膜电极的结构特性, 但有限的电容提升能力、循环过程中的容量显著流失以及制备工艺中所需的苛刻条件仍然是亟待解决的问题。近年来, 含氧基团 (Oxygen Containing Groups, OCG) 逐渐受到研究学者的关注, 其与碳原子之间的键位配合不仅保留了石墨烯材料本身的结构稳定性, 也赋予其可靠的法拉第赝电容 (Faradaic Pseudocapacitance, FP) 储能特性<sup>[15]</sup>。Fan 等<sup>[16]</sup>利用电化学改性技术制备了一种富氧的石墨烯电极板, 一方面内部的 OCG 通过可逆的氧化还原反应提供可靠的 FP, 另一方面能改善材料的

亲水性来促进电解质离子与活性位点的接触。因此,选择合适的方法制备 OCG 含量更高和活性更强的石墨烯材料是利用该原理提升其性能的关键。

在制备石墨烯的众多方法中,激光诱导技术因其操作简单、成本低和可批量制备等特点逐渐成为一种可靠的手段<sup>[17-18]</sup>。Lin 等<sup>[19]</sup>首次发现聚酰亚胺薄膜会在激光束的高温高压下发生石墨化过程,所释放的大量水蒸气或二氧化碳由内向外扩散时会形成天然的纳米孔隙结构,为电化学反应中的离子提供了可靠的传输通道和丰富的活性反应位点。因此,在激光诱导石墨烯(Laser Induced Graphene, LIG)的基础上继续探索结构特征更具优势的电极设计为高性能超级电容器提供了可能。例如, Song 等<sup>[20]</sup>用激光扫描商业 PPS 薄膜制备了更耐碱性的石墨烯薄膜; Singh 等<sup>[21]</sup>选择商业聚硫枫类(PSU)薄膜制备了原位 S 掺杂的石墨烯 S-LIG; Peng 等<sup>[22]</sup>通过激光扫描自制的 PAA 复合 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 薄膜成功制备出 B-LIG, 这些修饰后的 LIG 都显示出更高的导电特性和优异的储电能力,可见碳前驱体能直接影响 LIG 的结构和性能。

基于上述思路,本文利用去溶剂法合成了一种具有高含氧特性的酚醛树脂(PR)薄膜,并将其作为激光诱导多孔石墨烯(Laser-induced Porous Graphene, LPG)的前驱体。对 LPG 进行电化学激活处理后, PR 中的氧在 LPG 中以 OCG 的形式得到了保留,与 LPG 的碳原子接枝后不仅增强了材料的稳定性和储电能力,还改善了材料的亲水性,将其组装成对称型全固态超级电容器之后也具有一定的优势。本文所制备的富氧多孔石墨烯薄膜具有明显的结构和性能优势,为制备性能优越的储能器件提供了参考。

## 1 实验

### 1.1 高含氧酚醛树脂(PR)薄膜的制备

以 PR 粉末为原料,称取 6.0 g 与 17.5 mL 的无水乙醇在常温下利用漩涡振动仪进行均匀分散,混合后的 PR 溶液放入真空烘箱中并在 85 °C 下干燥 3 h 用以去除乙醇溶剂。处理后的 PR 溶液表现为胶体溶液状,显示出优异的成膜能力,将其冷却至室温后利用线棒涂布器在聚四氟乙烯(PET)薄膜基底上进行 PR 薄膜的制备,厚度控制在 100 μm。最后,放入真空烘箱中在 45 °C 下干燥 12 h,即可得到高含氧 PR 薄膜。

### 1.2 富氧 LPG 薄膜的制备

选择 10.6 μm 波长的 CO<sub>2</sub> 激光器(HanS Laser, CO<sub>2</sub>-D200 型)来扫描所制备的 PR 薄膜,在激光功率为 5 W、激光间距为 0.15 mm 和激光扫描速率为 30 mm/s 下可以直接制备出具有游离态氧的 LPG 薄膜。然后将获得的 LPG 薄膜在 1 mol/L 的硫酸水溶液电解质下进行电化学激活,促使内部的游离氧发生氧

官能团的转化反应,最终实现富氧石墨烯薄膜的制备。具体的电化学激活方式为:在三电极测试系统下,利用电化学工作站对 LPG 进行循环伏安特性曲线测试,测试参数为 10 mV/s 的电压扫速和 0~1 V 的电压窗口下测试 200 圈,重复 5 次,所有的过程均在室温和大气环境下进行。

### 1.3 结构表征

采用 Gemini SEM 500 型扫描电子显微镜对 LPG 的微观形貌和结构进行表征。利用 JEM-2100 F 型透射电子显微镜对 LPG 材料在纳米范围的形貌和结构进行分析。用 X 射线衍射仪(Cu Kα 辐射的 X 射线衍射)分析 LPG 的物相。利用 DXR 拉曼显微镜在 532 nm 激光激发下捕获 LPG 的拉曼光谱。傅里叶变换红外光谱由 FT-IR 光谱仪(MagnaIR 750)捕获,用来探究活化前后 LPG 内 OCG 的变化。采用接触角计(JC2000D1, CA-D 型)测量 LPG 活化前后的湿润性。通过 TriStarII3020M 测量 LPG 薄膜的比表面积。

### 1.4 电化学性能测试

利用 CHI760E 电化学工作站对活化前后的 LPG 电极和组装的 ASSC 分别进行了循环伏安特性(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试。在三电极体系中, LPG 薄膜电极作为工作电极(1 cm<sup>2</sup>),甘汞电极作为参比电极,铂片作为对电极,电解质为 1 mol/L 硫酸溶液。利用 GCD 曲线的放电时间并借助公式(1)计算了活化前后 LPG 电极和 ASSC 的面积比电容,借助公式(2)~(3)计算了 ASSC 的储电能力。

$$C_A = \frac{I \Delta t}{A \Delta U} \quad (1)$$

式中:  $C_A$  是面积比电容, mF/cm<sup>2</sup>;  $I$  表示电流, mA;  $\Delta t$  为该电流密度下的放电时间, s;  $\Delta U$  是电压窗口, V;  $A$  代表电极材料或超级电容器活性区域的面积, cm<sup>2</sup>。

$$E_A = \frac{1}{2} \times C_A \times \frac{(\Delta U)^2}{3600} \quad (2)$$

式中:  $E_A$  表示面积能量密度, μWh/cm<sup>2</sup>, 其他同公式(1)。

$$P_A = 3600 \times \frac{E_A}{\Delta t} \quad (3)$$

式中:  $P_A$  表示面积能量密度, mW/cm<sup>2</sup>, 其他同公式(1)~(2)。

## 2 表征结果

### 2.1 形貌与结构分析

对 LPG 薄膜的 SEM 表征结果如图 1a 所示,其显示出由石墨烯纳米片层堆叠出的互连孔隙结构,并

且未见明显的团聚和堆叠效应。此外, 从 SEM 图片筛选区域的放大图也可以看出, LPG 所具有类蜂窝状孔结构分布特点能为材料比表面积改善和电解质的离子传输提供先决条件, 有望成为一种可靠的电极材料。图 1b 是 LPG 薄膜在低倍率下的 TEM 图像, 其显示出半透明带褶皱的特点, 表明材料在纳米范围内呈现的少层结构。图 1c 在高倍率下的 HRTEM 图像显示, LPG 具有少层和丰富纳米孔隙结构, 由放大图计算的层间距为 0.34 nm, 对应于石墨烯材料的 (002) 晶面, 代表了典型的石墨烯特征结构。LPG 薄膜的 BET 等温曲线如图 1d 所示, 其具有 IV 型等温线和 H2 型滞后环, 是典型的介孔材料特征, 所得的比表面积为  $324 \text{ m}^2/\text{g}$ , 高于传统的激光诱导石墨烯的比表面积<sup>[19]</sup>。图 1e 是运用 DFT 模型对 LPG 材料的孔隙分布计算得到的结果, 可以看出其孔隙的分布范围主要介于 0~50 nm, 与等温线分析的介孔结构一致。从放大图来看, LPG 薄膜在 0~4 nm 的孔径范围内显示出明显的微孔结构, 且以小于 2 nm 的微孔为主, 这种理想的孔隙分布不仅为电化学反应提供了更多的活性位点, 也能使水系电解质产生去溶剂化效应, 达到增强离子电化学反应能力的效果<sup>[23-24]</sup>。图 1f 是对 LPG 的拉曼光谱和 XRD 图谱的分析结果, 拉曼光谱的结果显示其具有代表石墨烯缺陷程度的 D 峰、代表  $\text{sp}^2$  轨道杂化碳原子的 G 峰以及代表石墨烯层状结构的 2D 峰, 其中  $I_D/I_G$  值为 0.64,  $I_{2D}/I_G$  的值为 0.56, 分别代表 LPG 内部低的缺陷程度和少层的结构。XRD 的结果显示在  $2\theta=26^\circ$  处出现了代表石墨烯特征结构的 (002) 峰以及  $2\theta=43^\circ$  处代表平面反射的 (100) 晶面, 具有优异的晶体质量。基于上述实验测试的结果, 证明本研究制备了一种具有三维网络多

孔结构的层状石墨烯, 将其作为超级电容器电极材料时, 其内部石墨烯片层组成的孔隙能够为离子和电子传输提供天然的传输通道, 有望在电化学性能测试中取得优异的表现。

## 2.2 活化前后 LPG 的氧官能团分析

图 2a 是电化学激活处理前后 LPG 薄膜的 FTIR 对比分析结果, 未活化处理的 LPG 薄膜样品在  $3451$ 、 $1620.14$  和  $1097.74 \text{ cm}^{-1}$  处的峰值分别对应于 C—OH、C—C 和 C—O 键的拉伸振动, 这与文献报道的石墨烯一致<sup>[17]</sup>。值得注意的是, 活化后的 LPG 样品的官能团发生了改变, 位于  $1097.74 \text{ cm}^{-1}$  处的 C—O 键在活化后的 LPG 中转化为  $1211.3 \text{ cm}^{-1}$  处的 O—C—O 键, 这种含氧基团在酸性电解质和电荷的作用下能发生可逆的氧化还原反应, 从而显著改善 LPG 的电化学性能<sup>[25]</sup>。此外, 活化前后 LPG 薄膜的接触角分析如图 2b 所示, 活化前 LPG 的接触角为  $78.4^\circ$ , 表现为半疏水的结构, 而活化后样品的表现为几乎完全亲水的结构, 说明 O—C—O 基团的存在不仅可以改善性能, 还可以增强 LPG 的湿润性, 提升电化学反应中的离子迁入迁出能力。

## 2.3 富氧 LPG 薄膜的电化学性能

针对 LPG 中含氧基团的特性, 在图 3a 所示的三电极测试系统下研究了其电化学性能。图 3b 是 LPG 在电压扫描速率为 10、20、50、100 和  $200 \text{ mV/s}$  时, LPG 薄膜电极的循环伏安 (CV) 曲线。可以看出, 在不同的扫描速率下, CV 曲线均显示出一对可逆的氧化还原峰, 且在低电压扫描获得的曲线上更明显, 证明了 OCG 赝电容反应的发生。在图 3c 中, LPG 薄

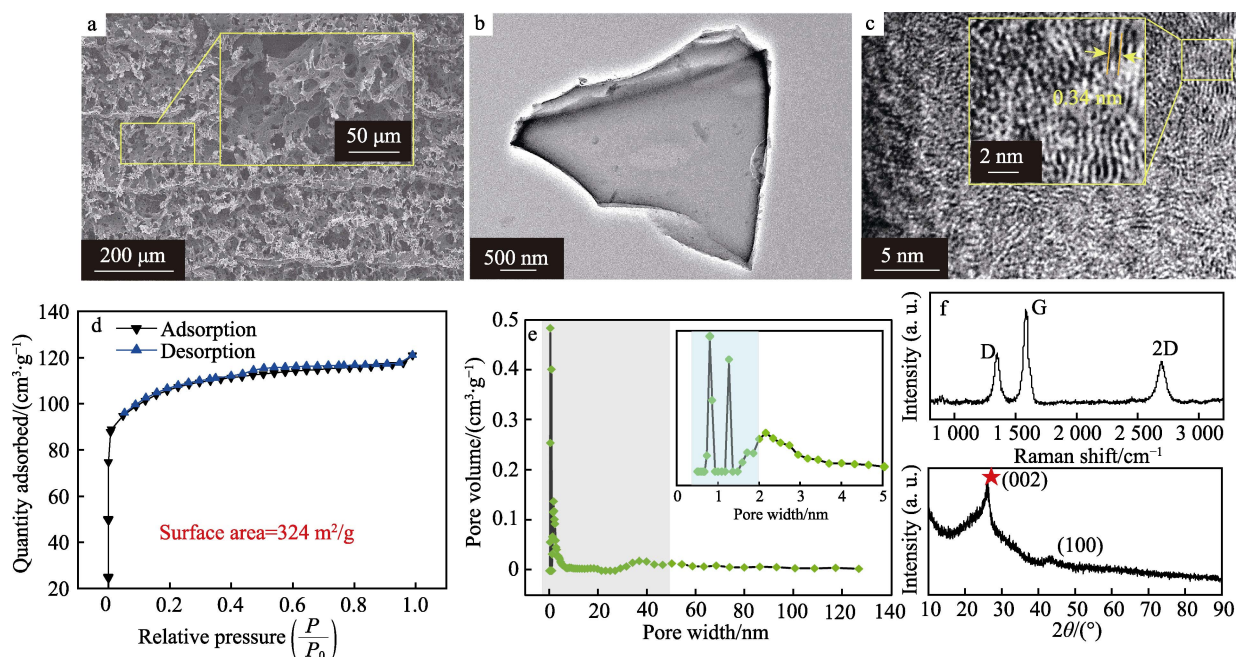


图 1 对 LPG 形貌与结构的表征分析结果  
Fig.1 Characterization of LPG morphology and structure

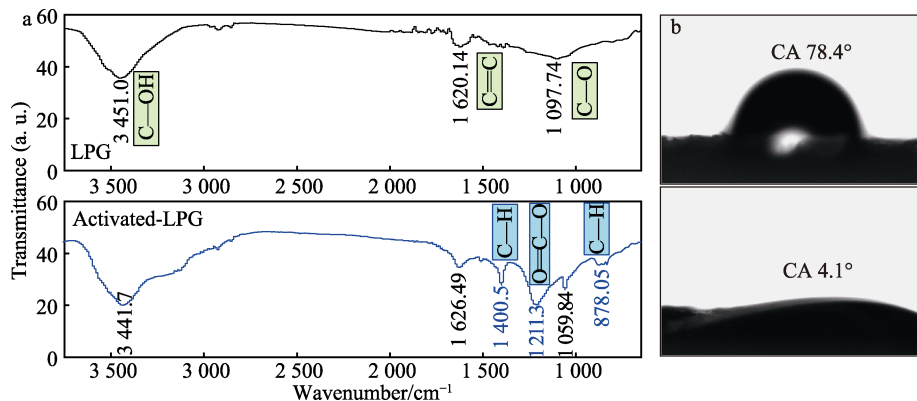


图2 活化前后 LPG 的含氧基团表征分析

Fig.2 Characterization of oxygen-containing groups of LPG before and after activation

膜电极在不同电流密度下的恒电流充放电 (GCD) 测试曲线图均为不标准的等腰三角形, 说明除 EDLC 储能行为之外还有赝电容附加反应的发生, 进一步证实了其优异的充放电能力<sup>[26]</sup>。为了对比活化前后 LPG 的电化学性能, 图 3d 是未经过电化学活化处理后 LPG 样品的 GCD 曲线, 同样证明了 FP 储能特性的存在。图 3e 是活化前后 LPG 薄膜电极根据不同电流密度下 GCD 曲线的放电时间计算得到的面积比电容 ( $C_A$ ), 在 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 未活化 LPG 电极的  $C_A$  分别为 67、44、30、22、12.6 mF/cm<sup>2</sup>, 而活化后的富氧 LPG 的  $C_A$  分别为 342.8、275、240、224、192 mF/cm<sup>2</sup>。结果显示, 在 3.0 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, LPG 的储电能力几乎提升了 15 倍, 证明 OCG 的存在可以显著改善 LPG 电极的电化学性能。此外, 2 个样品的 Nyquist 曲线的拟合结果如图 3f 所示, 活化前后 LPG 电极在高频区域

的半圆与横轴的截距几乎一致, 代表电极本身的低等效串联电阻<sup>[27]</sup>。低频区域更大的曲线斜率代表电极中优异的离子传输能力, 活化后的 LPG 电极具有明显的优势, 有利于电化学反应的进行。富氧 LPG 薄膜的电化学性能测试结果证明, 利用该方法制备的石墨烯电极可以获得高于传统 LIG 的储电能力, 并且不需苛刻的实验条件即可实现含氧基团与石墨烯中碳原子的稳固键合, 这种特殊的结合方式不仅能避免循环充放电过程中活性物质脱落造成的容量流失, 也能抑制附加反应的发生, 是一种理想的石墨烯基超级电容器电极材料。

## 2.4 超级电容器性能分析

利用激光的图案化过程将 LPG 制备成交错电极 (4.32 cm<sup>2</sup>), 然后分别对正负极进行电化学激活处理, 完全干燥后将聚乙烯醇 (PVA) 和 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

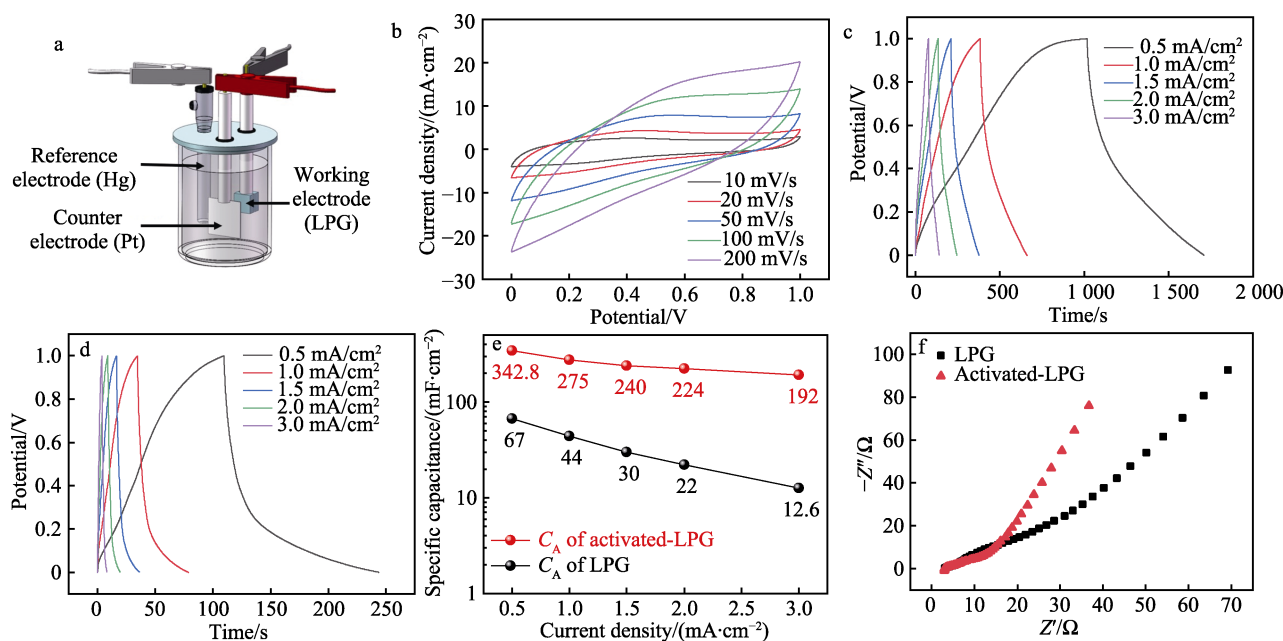


图3 对 LPG 薄膜电极材料的电化学性能表征

Fig.3 Electrochemical performance characterization of LPG film electrode material



合成的 PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 凝胶电解质涂敷在 LPG 的活性区域制备对称型全固态超级电容器 (ASSC), 具体细节如图 4 所示。

图 5a 是 ASSC 在不同电压扫速下的 CV 曲线, 在速率下出现了代表 OCG 可逆氧化还原反应的峰值, 这与 LPG 电极的测试结果一致。图 5b 是 ASSC 在不同电流密度下的 GCD 曲线, 证实其良好的充放电能力。图 5c 为由 GCD 曲线得到的  $C_A$  变化趋势, 当电流密度为 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 时, ASSC 的  $C_A$  值最大为 42.7 mF/cm<sup>2</sup>, 与传统的 LIG 超级电容器 (最大为 5.0 mF/cm<sup>2</sup>) 相比, 具有明显的优势。此外, ASSC 在 3 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下也能保留 12.5 mF/cm<sup>2</sup> 的电容量, 显示出良好的倍率性能。图 5d 是 ASSC 弯曲不同角度后在 2 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的 GCD 曲线, 结果显示曲线几乎无变化, 计算得到的  $C_A$  也无差异, 显示出优异的机械稳定性, 为制备柔性可穿戴器件提供了可能。用电子阻抗谱分析的 ASSC 的电阻行为如图 5e 所示, ASSC 的等效串联电阻仅为 21  $\Omega$ , 显示出优异的导电性<sup>[28]</sup>。图 5f 是 ASSC 的循环稳定性测试, 在电流密度为 3 mA/cm<sup>2</sup> 下, 经过 5 000 次充放

电循环后, ASSC 表现出理想的循环稳定性, 电容保持率接近 93%。ASSC 优异的电化学表现是由 LPG 薄膜电极的交联三维多孔网络结构和内部 OCG 的可逆赝电容反应得到的。

利用公式对 ASSC 的能量密度和功率密度进行了计算, 得到的罗根图如图 6a 所示。结果显示, ASSC 在 0.058 9 mW/cm<sup>2</sup> 的高功率密度下具有 5.93  $\mu$ Wh/cm<sup>2</sup> 的能量密度, 与部分国内外研究学者报道的 ASSC 器件对比也显示出明显的优势<sup>[29-34]</sup>。

此外, 将本研究所制备的 ASSC 在不同电压窗口下进行了 CV 曲线测试, 用于探索其作为微型电子器件电源的可能。如图 6b 所示, 在 50 mV/s 的电压扫速下, ASSC 器件的电压窗口从 1.0 V 逐渐扩展到 2.2 V。得益于凝胶电解质在一定程度上抑制了水解反应的发生, ASSC 在不同电压窗口下的性能表现主要由电极材料的来决定。结果显示, ASSC 器件在 2.0 V 的高电压窗口下仍然能保持优异的充放电稳定性, 有助于提升其工作时的能量密度。综上所述, 本文所制备的富氧石墨烯电极能赋予 ASSC 器件优异的电化学表现, 为其作为电源进行实践应用提供了可能。

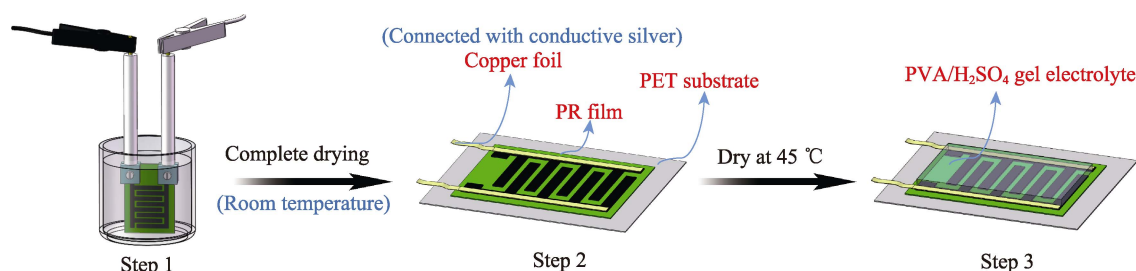


图 4 超级电容器 ASSC 的组装示意图

Fig.4 Assembly diagram of the supercapacitor ASSC

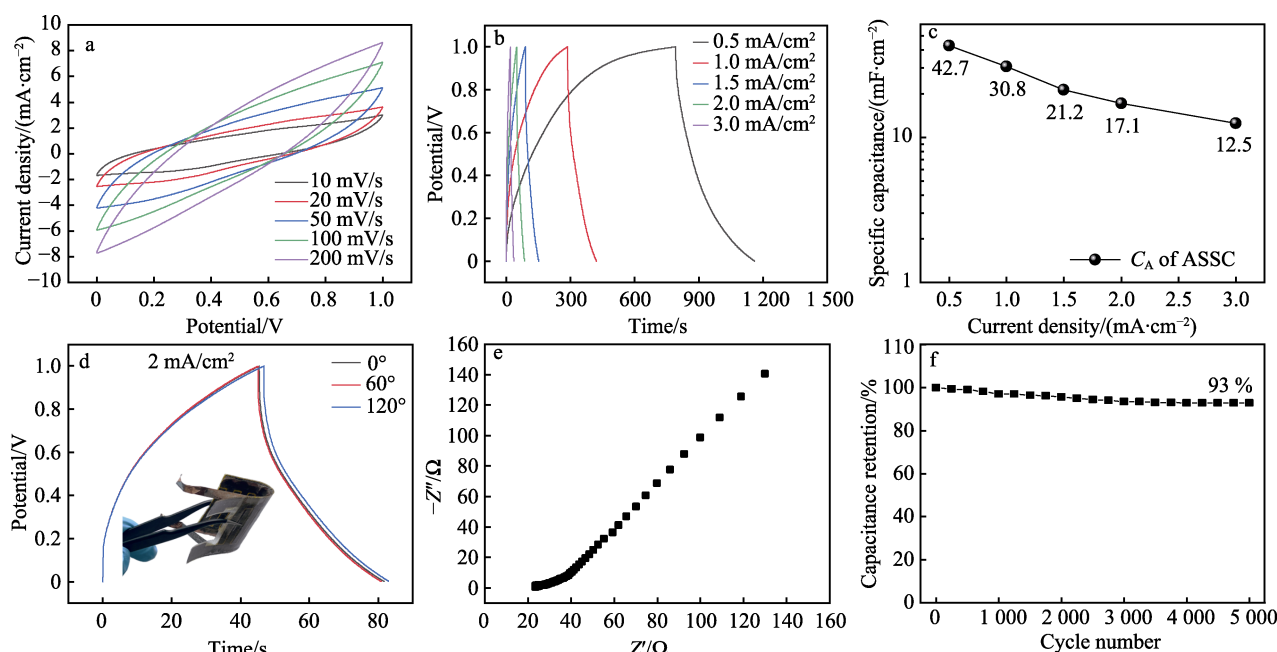


图 5 由 LPG 薄膜电极组装的超级电容器的电化学性能表征

Fig.5 Electrochemical performance characterization of supercapacitor assembled by LPG film electrodes

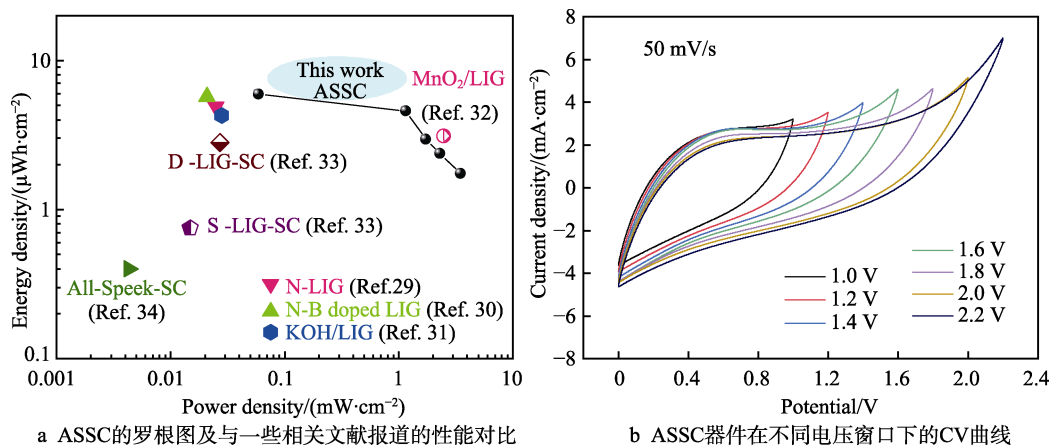


图6 所制备的 ASSC 器件的实践应用探索

Fig.6 Application exploration of ASSC device prepared: a) Logan diagram of ASSC and performance comparison with some related literature reports; b) CV curves of ASSC devices under different voltage windows

### 3 结论

1) 利用激光诱导技术和电化学激活策略制备了一种具有高含氧特性的 LPG 薄膜, 结果显示在电荷和酸性电解质的双重作用下可以促进石墨烯薄膜的含氧基团发生 C—O 到 O—C=O 的转变, 在作为电极时能提供可逆的氧化还原反应。

2) 得益于 LPG 薄膜电极中丰富的孔隙结构以及含氧基团与 C 原子之间的稳定结合, 本工作所制备的电极材料不仅具有含氧基团稳定可靠的高比容量特性, 也保留了石墨烯稳定的结构特征, 为制备高性能柔性可穿戴器件提供了可能。

3) 活化后的 LPG 薄膜电极在  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下具有高达  $342.8 \text{ mF/cm}^2$  的面积比容量, 并在高电流密度下也显示出良好的倍率性能, 与未活化的 LPG 薄膜电极相比, 表现出优异的电容改善能力, 将活化后的 LPG 组装成 ASSC 后也能保留明显的优势。

4) LPG 独特的性能和结构优势使其有望在制备复合石墨烯电极材料的实际应用中取代 LIG 材料。同时, 利用本研究构筑的石墨烯骨架进行高性能储能装置的设计, 将更加满足微型电子器件的储能需求。

#### 参考文献:

- [1] 石文明, 刘意华, 吕湘连, 等. 超级电容器材料及应用研究进展[J]. 微纳电子技术, 2022, 59(11): 1105-1118.  
SHI W M, LIU Y H, LYU X L, et al. Research Progress of Supercapacitor Materials and Applications[J]. Micronanoelectronic Technology, 2022, 59(11): 1105-1118.
- [2] WANG C X, MUNI M, STRAUSS V, et al. Graphene's Role in Emerging Trends of Capacitive Energy Storage[J]. Small, 2021, 17(48): e2006875.
- [3] 任蕊, 周晓慧, 曹晨茜, 等. 碳基超级电容器电极材料的技术研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(5):

130-134.

REN R, ZHOU X H, CAO C X, et al. Research Progress on Electrode Materials of Carbon Based Supercapacitor [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(5): 130-134.

- [4] OLABI A G, ALI ABDELKAREEM M, WILBERFORCE T, et al. Application of Graphene in Energy Storage Device a Review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 135: 110026.
- [5] ZHANG C, ZENG J J, XU C Y, et al. Electric Double Layer Capacitors Based on Porous Three-Dimensional Graphene Materials for Energy Storage[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, 50(6): 3043-3063.
- [6] 胡晨晨. 多孔电极材料的构筑及其在超级电容器中的研究与应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.  
HU C C. Fabrication of Porous Electrode Materials and Their Application in Supercapacitors[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [7] YIN J, ZHANG W L, ALHEBSHI N A, et al. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications[J]. Small Methods, 2020, 4(3): 1900853.
- [8] 钱宇宸, 杨晓晓, 张晶晶, 等. 超级电容器电极材料的研究进展[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2022, 48(6): 1-13.  
QIAN Y C, YANG X X, ZHANG J J, et al. Research Progress in Electrode Materials for Supercapacitor[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2022, 48(6): 1-13.
- [9] 钟奇能, 粟泽龙, 李新禄. 氮掺杂石墨烯柔性薄膜的制备及其超电容性能[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 51-55, 63.  
ZHONG Q N, SU Z L, LI X L. Preparation and Supercapacitor Performance of a Flexible Nitrogen-Doped Graphene Film[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 51-55, 63.
- [10] 米盼盼, 李媛, 郭明钢, 等. 石墨烯基氮掺杂多孔碳的制备及其储能性能[J]. 化工新型材料, 2023, 51(1): 123-129.  
MI P P, LI Y, GUO M G, et al. Preparation of Graphene-

- Based Nitrogen-Doped Porous Carbon and Its Property for Energy Storage[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(1): 123-129.
- [11] KONG W, ZHU J, ZHANG M et al. Three-dimensional N- and S-codoped graphene hydrogel with in-plane pores for high performance supercapacitor[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018: 268.
- [12] 肖倩, 朱燕艳, 曹海静, 等. 用于高性能超级电容器的三维石墨烯/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@碳纳米线复合材料[J]. *微纳电子技术*, 2022, 59(11): 1134-1139.
- XIAO Q, ZHU Y Y, CAO H J, et al. Three-Dimensional Graphene/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Carbon Nanowires Composites for High-Performance Supercapacitors[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2022, 59(11): 1134-1139.
- [13] SHI Z T, SUN G, YUAN R W, et al. Scalable Fabrication of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide Composites by Ultrasonic Spray as Binder-Free Electrodes for Supercapacitors with Ultralong Lifetime[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 99: 260-269.
- [14] 朱本铄, 李华, 刘河洲. 多孔石墨烯/聚苯胺材质的超级电容器用电极薄膜的制备及其电化学性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2022, 40(5): 729-736.
- ZHU B S, LI H, LIU H Z. Preparation and Electrochemical Performance of Holey Graphene/PANI Films for Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2022, 40(5): 729-736.
- [15] XU B, YUE S F, SUI Z Y, et al. What is the Choice for Supercapacitors: Graphene or Graphene Oxide?[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2826-2830.
- [16] FAN X Z, LU Y H, XU H B, et al. Reversible Redox Reaction on the Oxygen-Containing Functional Groups of an Electrochemically Modified Graphite Electrode for the Pseudo-Capacitance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(46): 18753-18760.
- [17] YU X L, LI N, ZHANG S D, et al. Ultra-Thick 3D Graphene Frameworks with Hierarchical Pores for High-Performance Flexible Micro-Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 478: 229075.
- [18] SCARDACI V. Laser Synthesized Graphene and Its Applications[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(14): 6304.
- [19] LIN J, PENG Z W, LIU Y Y, et al. Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5714.
- [20] SONG Y P, ZHANG J X, LI N, et al. Design of a High Performance Electrode Composed of Porous Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets Supported on Vertical Graphene Fibers for Flexible Supercapacitors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(16): 6623-6634.
- [21] SINGH S P, LI Y L, ZHANG J B, et al. Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 289-297.
- [22] PENG Z W, YE R Q, MANN J A, et al. Flexible Boron-Doped Laser-Induced Graphene Microsupercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 5868-5875.
- [23] MA X P, CHENG J Y, DONG L B, et al. Multivalent Ion Storage towards High-Performance Aqueous Zinc-Ion Hybrid Supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 335-342.
- [24] 赵骏, 乔志军, 张志佳, 等. 多孔钛/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合薄膜制备及其电化学性能[J]. *表面技术*, 2018, 47(12): 119-126.
- ZHAO J, QIAO Z J, ZHANG Z J, et al. Preparation and Electrochemical Performance of Porous Titanium/TiO<sub>2</sub> NTs Composite Membrane[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(12): 119-126.
- [25] WANG X T, YANG Y Y, ZHANG Q C, et al. Lamellar Oxygen-Enriched Graphene Hydrogel with Linking-up Network Porous Structure for High-Performance Supercapacitors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(12): 6526-6538.
- [26] 周游. 富氧石墨烯薄膜的制备及超级电容器储能性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
- ZHOU Y. The Preparation and the Energy Storage Performance of Oxygenrich Graphene Film for Supercapacitors[D]. Changsha: Hunan University, 2021.
- [27] WANG F C, MEI X S, WANG K D, et al. Rapid and Low-Cost Laser Synthesis of Hierarchically Porous Graphene Materials as High-Performance Electrodes for Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(7): 5658-5670.
- [28] HAN S, LI N, SONG Y P, et al. E-Beam Direct Synthesis of Macroscopic Thick 3D Porous Graphene Films[J]. *Carbon*, 2021, 182: 393-403.
- [29] HAN S, LIU C, LI N, et al. One-Step Fabrication of Nitrogen-Doped Laser-Induced Graphene Derived from Melamine/Polyimide for Enhanced Flexible Supercapacitors[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(10): 1866-1876.
- [30] KHANDELWAL M, VAN TRAN C, LEE J, et al. Nitrogen and Boron Co-Doped Densified Laser-Induced Graphene for Supercapacitor Applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131119.
- [31] LIU H L, XIE Y X, LIU J B, et al. Laser-Induced and KOH-Activated 3D Graphene: A Flexible Activated Electrode Fabricated via Direct Laser Writing for In-Plane Micro-Supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124672.
- [32] ZHU C G, DONG X, MEI X S, et al. Direct Laser Writing of MnO<sub>2</sub> Decorated Graphene as Flexible Supercapacitor Electrodes[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(36): 17108-17119.
- [33] KIM K Y, CHOI H, VAN TRAN C, et al. Simultaneous Densification and Nitrogen Doping of Laser-Induced Graphene by Duplicated Pyrolysis for Supercapacitor Applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: 227199.
- [34] LAMBERTI A, SERRAPEDE M, FERRARO G, et al. All-SPEEK Flexible Supercapacitor Exploiting Laser-Induced Graphenization[J]. *2D Materials*, 2017, 4(3): 035012.