

引用:林颖,薛子龙,冯书钊,等. 电化学剥离一步构建碘掺杂石墨烯用于超级电容器[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025, 38(6):900-908.

Citation:LIN Ying, XUE Zilong, FENG Shuzhao, LIU Yan, LI Qian, XU Caixia. One-step construction of iodine-doped graphene by electrochemical exfoliation for supercapacitors[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(6):900-908.

文章编号 1672-6634(2025)06-0900-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025070006

电化学剥离一步构建碘掺杂石墨烯用于超级电容器

林颖,薛子龙,冯书钊,刘燕,李倩,徐彩霞

(济南大学 化学化工学院 前沿交叉科学研究院,山东 济南 250022)

摘要 以高纯度石墨片作为工作电极,在稀硫酸与碘化铵混合电解液中,采用一步电化学剥离法同步实现石墨烯的剥离与碘掺杂。实验结果表明,碘掺杂抑制了石墨烯片层堆叠,并增加了边缘缺陷,从而提升材料的比电容以及循环稳定性。所制备的电极在 1 A/g 电流密度下可以达到 82.1 F/g 的比电容,在 5 A/g 电流密度下循环 10 000 圈后容量保持率为 90.7%。基于该材料构筑的对称超级电容器在 300 W/kg 功率密度下,能量密度可达 3.48 W·h/kg,5 000 圈循环后容量保持率为 91.3%。所提出的电化学原位掺杂策略,无需高温或后处理步骤,碘掺杂可有效增强石墨烯材料的结构稳定性和电化学性能,不仅解决了传统掺杂工艺的复杂性,也为超级电容器电极材料的选择提供了新的可能。

关键词 超级电容器;电化学剥离;石墨烯;碘

中图分类号 TM53

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



One-step construction of iodine-doped graphene by electrochemical exfoliation for supercapacitors

LIN Ying, XUE Zilong, FENG Shuzhao, LIU Yan, LI Qian, XU Caixia

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute for Advanced Interdisciplinary Research (iAIR),
University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract In this study, high-purity graphite flakes were utilized as the working electrode in a mixed electrolyte of dilute sulfuric acid and ammonium iodide. A one-step electrochemical exfoliation method was employed to simultaneously achieve graphene exfoliation and iodine doping. Experimental results show that iodine doping inhibits the stacking of graphene sheets and increases edge defects, thereby improving the specific capacitance and cycling stability of the material. The fabricated electrode delivers a specific capacitance of 82.1 F/g at 1 A/g and retains 90.7% of its initial capacitance after 10 000 cycles at 5 A/g. A symmetric supercapacitor constructed with this material exhibits an energy density of 3.48 W·h/kg at a

收稿日期:2025-07-18

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2023ME155, ZR2023ME085);山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202306226);济南市“高校 20 条”项目(202228046)资助

通信作者:李倩,女,汉族,博士,副教授,研究方向:电极材料,E-mail:chm_liqian@ujn.edu.cn;徐彩霞,女,汉族,博士,教授,博士生导师,泰山学者青年专家,山东省优秀青年基金获得者,研究方向:新能源新材料,E-mail:chm_xucx@ujn.edu.cn。

power density of 300 W/kg, along with 91.3% capacitance retention after 5 000 cycles. This in-situ electrochemical doping strategy simplifies conventional complex doping processes, eliminating the need for high-temperature processing or post-treatment steps. Besides, iodine doping effectively enhances the structural stability and electrochemical performance of graphene materials. This work provides a possibility for advancing electrode materials in supercapacitor applications.

Keywords supercapacitor; electrochemical exfoliation; graphene; iodine

0 引言

化石燃料的持续使用加剧了环境污染问题,凸显了广泛采用可再生清洁能源(如风能、太阳能)的迫切需求。然而,可再生能源的间歇性特性对其应用构成挑战,亟需高性能储能技术作为支撑^[1-2]。超级电容器凭借快速充放电能力与优异的循环稳定性成为能量存储与转化领域的研究热点。其中,电极材料作为核心组件,直接决定了储能器件的充放电速率、循环稳定性及能量和功率密度^[3-5]。

石墨烯兼具优异的光学、电学、力学特性,其高导电性和大比表面积使其成为较为理想的双电层电容材料^[6-7]。目前,石墨烯的制备方法主要包括机械剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法和电化学剥离法^[8-11]。其中,电化学剥离法因其工艺简易、环境友好(无需强氧化剂或高温)及产物缺陷可控的优势,成为制备高质量石墨烯的有效途径^[12-14]。Jiao 等通过简单的电化学剥离方法制备了用于锌离子混合超级电容器的多褶皱石墨烯,该材料在 3 A/g 时具有 126 F/g 的比电容^[15]。Singh 等人采用电化学剥离法将石墨剥离为石墨烯纳米片,将其制成柔性超级电容器电极,其面比电容可达 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^[16]。Sayahi 等人提出了一种室温下可持续的电化学剥离法,通过精确调控石墨烯缺陷结构,制备出高性能石墨烯材料,并基于此构建了超级电容器,在 50 mV/s 的扫速下比电容可达 210 F/g^[17]。上述研究表明,电化学剥离法不仅突破了传统石墨烯制备的工艺瓶颈,还能控制石墨烯的缺陷结构,从而提高材料的储能能力^[11, 18]。

然而,纯石墨烯纳米片存在层间易堆叠、表面惰性导致有效活性位点不足等问题,制约了其循环稳定性以及比电容及能量密度的进一步提升^[19-20]。针对上述问题,杂原子掺杂成为改善石墨烯本征电化学活性的一种有效策略^[21-23]。Liu 等人通过电化学剥离法制备氯掺杂石墨烯,并将其应用于构建柔性全固态微型超级电容器,该储能器件在 0.098 J/cm³ 体积储能密度条件下展现出 38.5 W/cm³ 的功率密度^[24]。Kakaei 等人报道氯官能化的还原氧化石墨烯(rGO)在 1 A/g 的电流密度下比电容达到 178 F/g^[25]。Li 等人提出一种通过电化学剥离法一步制备氮和氯共掺杂石墨烯的简便策略,构建的 N-Cl-G 在 0.2 A/g 时表现出 77 F/g 的比电容^[26]。Liu 等人通过一步电化学剥离法将氟和氯掺杂到石墨烯中,基于 MSC 在 3.5 V 下达到 113.9 mW · h/cm³ 的能量密度^[27]。Xue 等人利用电化学剥离法实现石墨烯的氯、溴双卤素掺杂,进而构建柔性超级电容器,在 0.8 V 下展现出 129 F/cm³ (50 mV/s) 的体积比电容^[28]。Kamila 等人探索了碘对石墨烯骨架的超级电容性质的影响,采用氢碘酸还原法制备出柔性还原氧化石墨烯薄膜与粉末,在 1 A/g 电流密度下比电容分别可达 42 F/g 和 88 F/g^[29]。相较于氟(72 pm)、氯(99 pm)和溴(114 pm),碘(133 pm)的原子半径更大,更利于扩大石墨烯层间距以提高其结构稳定性。基于此,本研究拟采用电化学剥离法,将碘掺入石墨烯并应用于超级电容器。

本文采用高纯度石墨片作为工作电极,在稀硫酸/碘化铵混合电解液中进行电化学剥离,从而一步制备碘掺杂石墨烯(I-G)。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱(Raman)及 N₂ 吸附/脱附实验,表征其形貌、物相结构、电子结构、比表面积及孔结构,阐明碘掺杂对石墨烯结构尤其是层间距的调控作用;将其进一步构建对称超级电容器,评估其工作电压范围、比电容及循环稳定性,探究碘掺杂对电极材料电容行为的影响机制。

1 实验

1.1 材料制备

首先选取高纯度石墨片(厚度 0.5 mm)裁剪为 1 cm×5 cm 规格,在 3 mol/L 盐酸中超声处理 5 min 去

除金属杂质,在无水乙醇中超声处理 5 min 去除有机污染物,使用去离子水冲洗后,最后在 60 °C 下真空干燥 12 h 备用。电化学剥离过程是在标准两电极体系中进行,以预处理石墨片为工作电极,铂片为对电极,采用 0.1 mol/L H_2SO_4 与 0.004 mol/L NH_4I 的混合溶液作为电解液,使用直流稳压电源施加 +10 V 恒定电压进行剥离,反应温度为 25 °C。剥离完成后,粗产物经混合纤维素酯膜(0.22 μm)真空抽滤,依次用去离子水和无水乙醇冲洗去除残留电解质,超声分散 50 min 后静置 24 h 进行梯度沉降,收集上层悬浮液获得碘掺杂石墨烯样品,标记为 I-G。制备流程如图 1 所示。采用 0.1 mol/L H_2SO_4 电解液剥离得到的未掺杂碘的样品作为对比样,标记为 G。

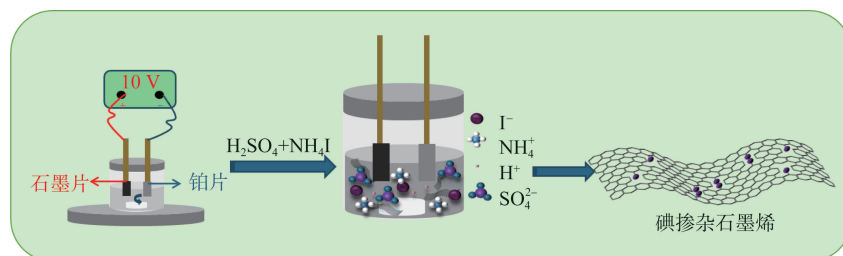


图 1 I-G 纳米片的制备流程图

Fig. 1 Preparation flowchart of I-G nanosheets

1.2 电极制备及电化学测试

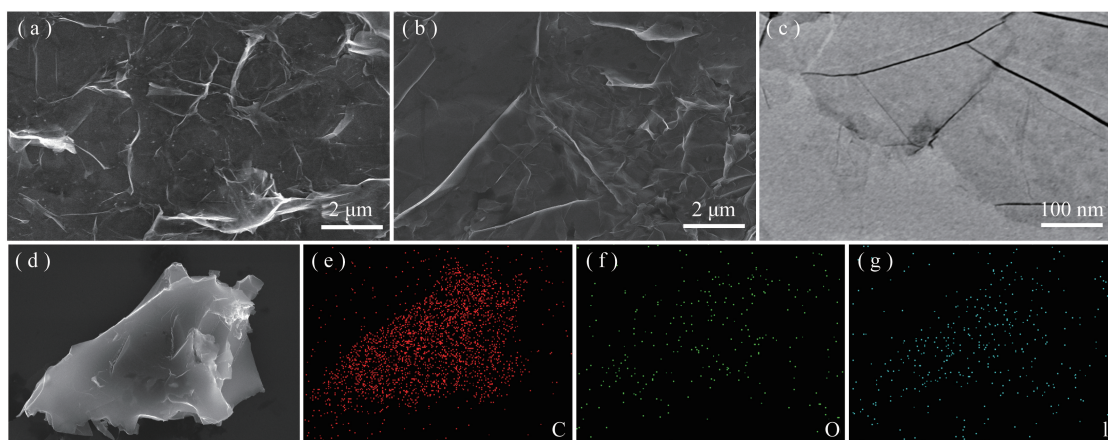
将泡沫镍裁剪成 1 cm×1.5 cm,将其放在 3 mol/L 盐酸溶液中超声 10 min,之后依次用去离子水和无水乙醇清洗,再置于电热鼓风干燥箱中 60 °C 烘干 12 h。依照质量比例 8:1:1 依次称取活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF),混合均匀后加入适量的 N-甲基吡咯烷酮研磨 30 min 制成浆料。把浆料涂覆在处理好的泡沫镍上,涂覆面积为 1 cm×1 cm,负载量约为 1 mg/cm²,随后在 60 °C 下干燥 12 h,然后在 10.0 MPa 下压制得到工作电极。电化学测试在上海辰华仪器有限公司的 CHI760E 电化学工作站上进行。三电极体系中,活性物质为石墨烯,对电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解质为 2 mol/L KOH 溶液,电压窗口为 -0.8~0 V。两电极体系的正负极均为涂有活性物质的泡沫镍,电解质为 2 mol/L KOH 溶液。

1.3 材料表征分析

使用扫描电子显微镜(SEM,Regulus 8100)、透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F)、粉末 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8)、拉曼光谱仪(Raman,LabRAM HR Evolution)、X 射线光电子能谱仪(XPS,Axis Supra)、高性能吸附分析仪(BET,Micromeritics 3 Flex)对 I-G 纳米片的形貌和结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构表征

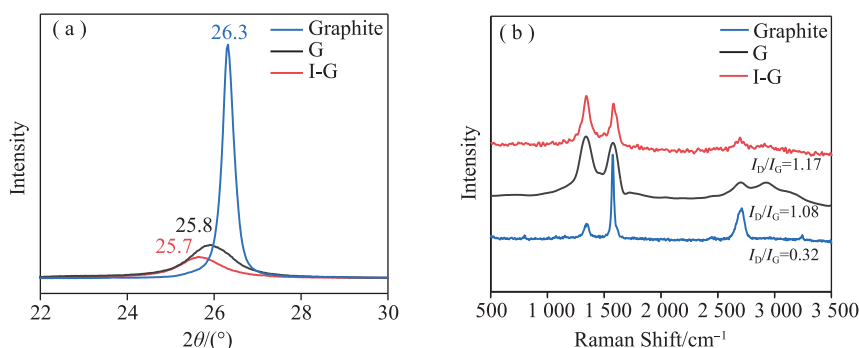


注:(a) G 的 SEM 图片;I-G 的(b) SEM 图片、(c) TEM 图片和(d~g) EDS 图(e、f、g 对应 C、O、I)。

图 2 样品的形貌和元素分布图像

Fig. 2 Morphologies and EDS results of samples

图 2(a)展示了 G 的 SEM 图像,可见未掺杂石墨烯呈现出典型的薄片、褶皱状形貌,片层相互交织、堆叠,这种褶皱和交织结构有助于增大比表面积,可提供丰富的活性位点。从图 2(b)可清晰看出 I-G 呈现二维纳米片形貌,纳米片横向尺寸超过 $5\ \mu\text{m}$,片层更趋完整,尺寸更大,破碎边缘减少,这可能是由于在碘掺杂体系中, I^- 参与电极反应,使剥离力更均匀,减少了片层撕裂^[30]。TEM 分析[图 2(c)]进一步证实了材料的超薄特性,电子束可穿透的透明区域表明样品为少层石墨烯结构。如图 2(d~g)所示,元素分布图像(EDS)揭示了所制备样品中存在 C、O 和 I 元素,且分布相对均匀,表明 I 已经成功引入到石墨烯纳米片中。

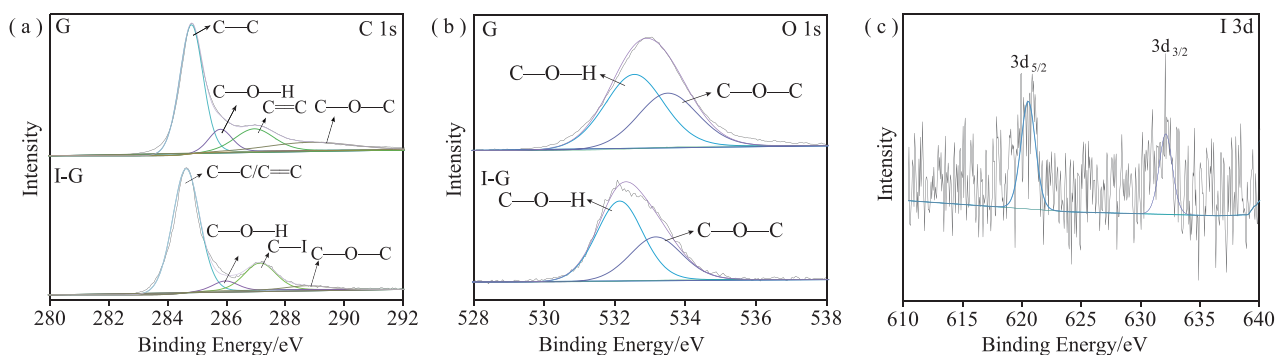


注:(a) XRD 图谱和(b) Raman 图谱。

图 3 石墨、G 和 I-G 的 XRD 和 Raman 图谱

Fig. 3 XRD patterns and Raman spectra of graphite, G, and I-G

从图 3(a)所示的 XRD 图谱可以看出,I-G 的晶面衍射峰位于 25.7° ,较石墨(26.3°)和未掺杂 G(25.8°)向低角度方向偏移,根据布拉格方程 $[d = \lambda / (2 \sin \theta)]$ 计算其层间距可以得出,I-G 的(002)面间距为 $0.347\ \text{nm}$,高于 G($0.345\ \text{nm}$),证实碘插入扩大了层间距离,从而可以有效抑制其片层堆叠。对石墨、G、I-G 进行了拉曼光谱测试,如图 3(b)所示,可以观察到三个清晰谱带,即 D 带($1350\ \text{cm}^{-1}$)、G 带($1580\ \text{cm}^{-1}$)和 2D 带($2700\ \text{cm}^{-1}$)。G 带代表 sp^2 杂化碳的特征,而 D 带与结构无序的碳和缺陷相关。I-G 的 G 带波数($1582\ \text{cm}^{-1}$)高于未掺杂 G($1580\ \text{cm}^{-1}$)和石墨($1579\ \text{cm}^{-1}$),表明形成了 sp^3 杂化碳原子。D 带与 G 带的强度比 $[I_D/I_G]$ 为 1.17,高于未掺杂 G(1.08)和石墨(0.32)。 I_D/I_G 的显著升高表明碘掺杂使得石墨烯纳米片边缘缺陷增多,而缺陷作为额外活性位点,可以促进电解液离子吸附,从而有助于提升其比电容性能。



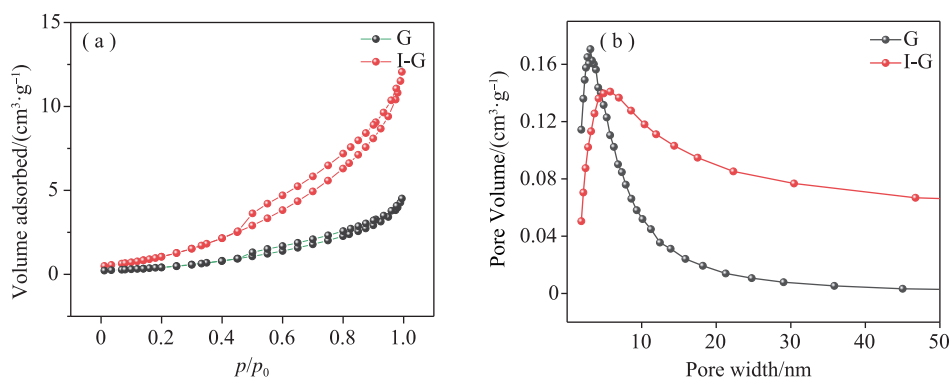
注:(a) C 1s;(b) O 1s;(c) I 3d。

图 4 G 和 I-G 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of G and I-G

采用 XPS 表征了 G 和 I-G 的表面元素的化学态。在 C 1s 谱图[图 4(a)]中,对于 G,位于 284.6 、 285.8 和 $289.1\ \text{eV}$ 处的特征峰分别归属为 sp^2 杂化碳($\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$)、 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键^[28];与 G 相比,I-G 的 C 1s 谱峰整体向高结合能方向移动。这归因于碘的有效掺杂:碘原子电负性(2.66)略高于碳原子(2.55),当形成 $\text{C}-\text{I}$ 键时,电子云偏向碘原子,导致与之相连的碳原子周围电子云密度降低,从而增强了原子核对内层电子的束缚力,使得 C 1s 峰向高结合能方向移动。I-G 的谱图中, $\text{C}-\text{I}$ 键特征峰的出现为碘原子与石墨烯碳骨架发生化学结合提供了直接证据,证明了碘的成功掺杂。观察 O 1s 谱图[图 4(b)]可知,对于 G, 532.5 和 $533.5\ \text{eV}$ 处的特征峰分别归属于羟基官能团($\text{C}-\text{O}-\text{H}$)及与碳单键结合的醚氧($\text{C}-\text{O}-$

C); I-G 纳米片的 O 1s 谱峰整体向低结合能方向移动,表明氧原子周围的电子云密度升高,碘电负性低于 O (3.44),与 C—O—H、C—O—C 中的 O 作用时,会通过配位键、静电吸引向 O 转移电子。结合 C 1s 和 O 1s 的变化趋势,可以推测碘掺杂过程不仅影响了碳骨架的电子结构,也改变了表面氧的化学环境。C 1s 中 C—O—H 组分的持续存在,以及 O 1s 结合能的降低,说明碘掺杂可能诱导了羟基(C—O—H)等含氧基团的选择性保留或生成。I 3d 谱图[图 4(c)]进一步证实了 I 的存在,620.5 和 631.1 eV 处出现的 3d 特征峰分别对应石墨烯中 C—I 键的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 能级^[31]。上述结果表明,在电化学剥离过程中,碘通过 C—I 键的形式成功嵌入到石墨烯层状网络中,碘的掺杂扩大了石墨烯纳米片的层间距离,导致 G 纳米片的结构膨胀、边缘氧化,从而有效抑制了片层堆叠。



注:(a) N_2 吸附/脱附等温线;(b) 孔径分布曲线。

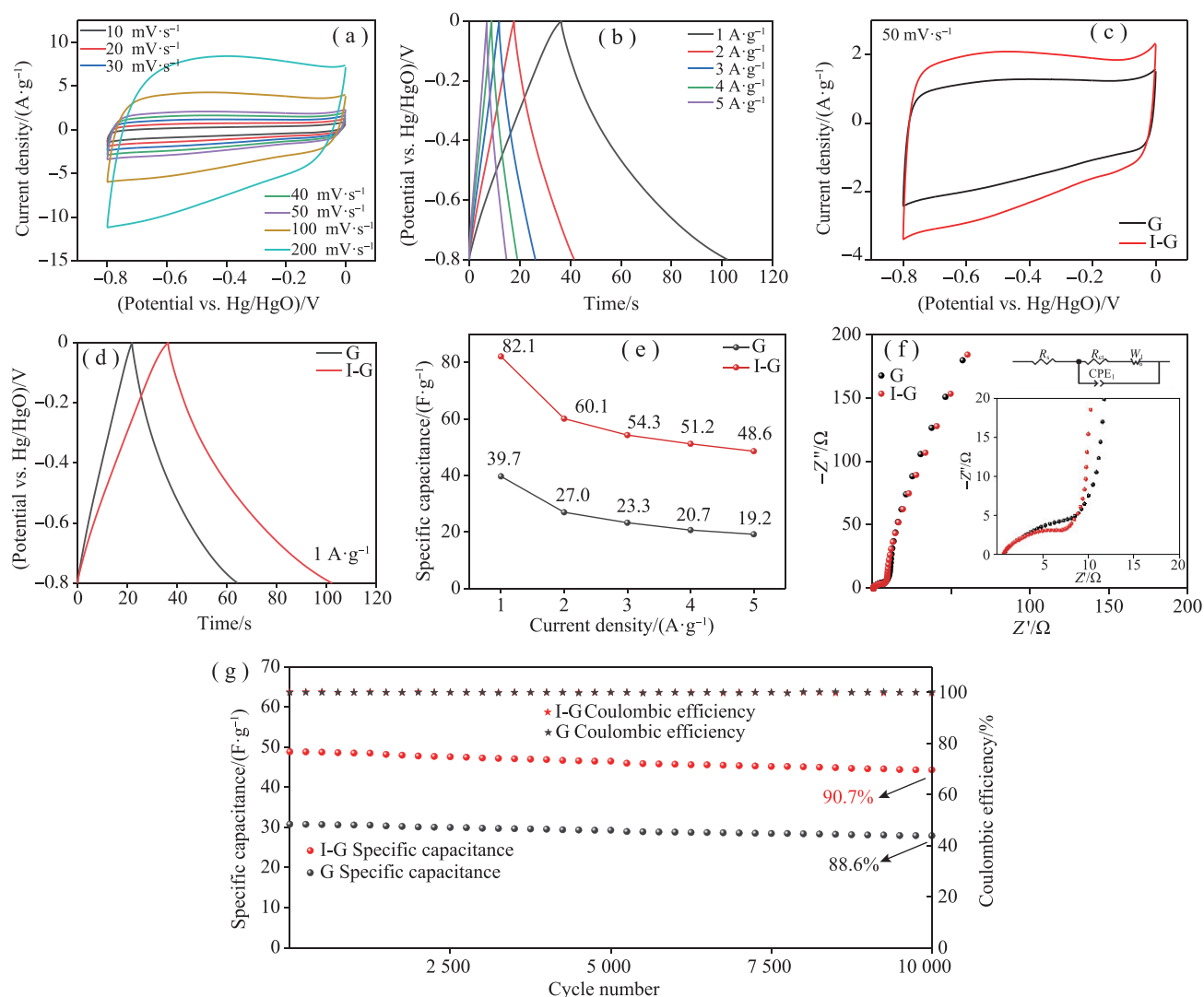
图 5 G 和 I-G 的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of G and I-G

通过 N_2 吸附/脱附等温线测试(图 5)进一步分析了样品的比表面积、孔体积和孔径分布特征。从图 5(a)可以看出样品均属于 IV 型等温线,表明 G 与 I-G 均为介孔(2~50 nm)为主的多孔材料。在 $p/p_0=0.4\sim0.9$ 区间内,I-G 的吸附体积增速显著高于 G,滞后环更加明显,说明碘掺杂后介孔数量或孔径分布改变,孔道连通性提升。I-G 的比表面积可达 $208.7\text{ m}^2/\text{g}$,显著高于未掺杂的 G 样品($163\text{ m}^2/\text{g}$)。孔径分布曲线[图 5(b)]显示,G 在 2~5 nm 区间出现显著峰值,最大孔体积对应的孔径约为 3 nm,说明其孔隙以 2~10 nm 的小介孔为主;当孔径大于 10 nm 时孔体积急剧降低。而 I-G 虽峰值孔径略增至 4 nm,但在 5~30 nm 区间的孔体积明显高于 G。孔结构定量分析表明 I-G 的总孔体积可达 $0.68\text{ cm}^3/\text{g}$,是 G($0.18\text{ cm}^3/\text{g}$)的 3.8 倍。这表明碘掺杂大幅增加了中孔数量,拓宽了孔径分布范围,提高了孔体积,从而可以提供更大的离子可及表面积和更短的离子扩散路径^[32]。

2.2 G 和 I-G 的三电极电化学性能

图 6(a)和图 6(b)分别展示了 I-G 的循环伏安(CV)曲线与恒流充放电(GCD)测试结果。其中,CV 曲线在不同扫描速率下均呈现规则的矩形轮廓,GCD 曲线则在多种电流密度条件下保持了较对称的等腰三角形形态,这表明该材料具备优异的双电层电容行为和良好的电化学可逆性。在 50 mV/s 的扫描速率和 1 A/g 的电流密度下,对 G 和 I-G 的 CV 曲线和 GCD 曲线进行了对比[图 6(c, d)],与 G 相比,I-G 具有更大的积分面积以及放电时间,表明其具有更加优异的电荷存储性能。经过计算,I-G 在 1、2、3、4 和 5 A/g 电流密度下对应的比电容分别为 82.1、60.1、54.3、51.2 和 48.6 F/g[图 6(e)],在测试的所有电流密度下均显著高于 G。将 I-G 与先前报道的其它类似的石墨烯电极材料进行了性能对比(表 1),可以看出通过一步电化学剥离法构建的 I-G 材料具有相对较高的比电容性能。随后对材料进行了电化学阻抗(EIS)测试[图 6(f)],图谱在高频区呈现半圆特征,在低频区则显示直线尾翼,图中插图分别为对应的等效电路图及高频区局部放大图。通过等效电路拟合得到的阻抗参数显示,该材料的等效串联电阻(R_s)为 $0.73\ \Omega$,低于未掺杂 G($0.98\ \Omega$),说明碘掺杂降低了界面电阻。在 5 A/g 的电流密度下,对 G 和 I-G 开展循环稳定性测试,结果如图 6(g)所示。可见,G 与 I-G 经 10 000 圈循环后,库仑效率均维持在约 100%。I-G 的循环稳定性可达 90.7%,高于 G 的 88.6%,展现出更为优异的循环性能与电容特性。



注: (a) 不同扫描速率下 I-G 的 CV 曲线; (b) 不同电流密度下 I-G 的 GCD 曲线; (c) G 和 I-G 样品在 50 mV/s 下的 CV 曲线; (d) G 和 I-G 样品在 1 A/g 电流密度下的 GCD 曲线; (e) G 和 I-G 的比电容与电流密度关系图; (f) G 和 I-G 的 Nyquist 阻抗图; (g) 5 A/g 电流密度下 G 与 I-G 的循环稳定性。

图 6 G 和 I-G 的三电极电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of G and I-G in a three-electrode system

表 1 I-G 与其它类似石墨烯电极材料的比电容的比较

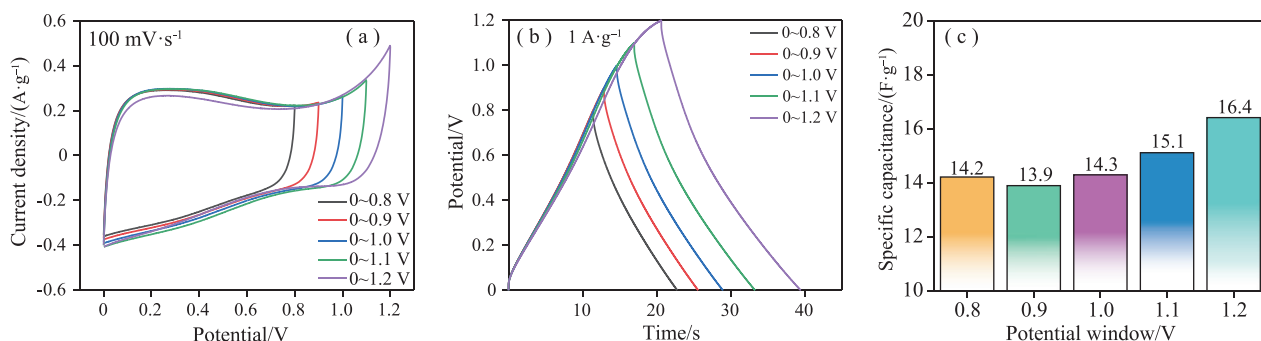
Tab. 1 Comparison of the specific capacitance of the I-G with those of other similar graphene electrode materials

Materials	Preparation method	Electrolyte	Specific capacitance	Ref.
GS/Ni foam	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 0.1 mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄	2 mol/L KOH	31.7 F/g (1 A/g)	[33]
EG	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 0.1 mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄	6 mol/L KOH	79.0 F/g (1 A/g)	[34]
EC-N-GNS	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 10 mL H ₂ SO ₄ mixed with 100 mL deionized water and 0.5 g CH ₄ N ₂ O	2 mol/L KOH	67.7 F/g (1 A/g)	[35]
N-Gh	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 3 mol/L NaOH and 3 mol/L NH ₄ Cl	2 mol/L KOH	143.6 F/g (1 A/g)	[36]
AC : EEG (70 : 30)	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 0.1 mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄	6 mol/L KOH	110 F/g (1 A/g)	[37]

N-Cl-G	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 0.1 mol/L H_2SO_4 and 0.1 mol/L NH_4Cl	2 mol/L KOH	63.9 F/g (1 A/g)	[26]
I-G	Electrochemical exfoliation in the electrolyte of 0.1 mol/L H_2SO_4 and 0.004 mol/L NH_4I	2 mol/L KOH	81.2 F/g (1 A/g)	本工作

2.3 I-G 对称超级电容器性能

为了更好地研究 I-G 的实际应用性能,采用两个相同的 I-G 电极作为正负极,2 mol/L KOH 为电解质溶液组装了对称超级电容器,记为 I-G//I-G。

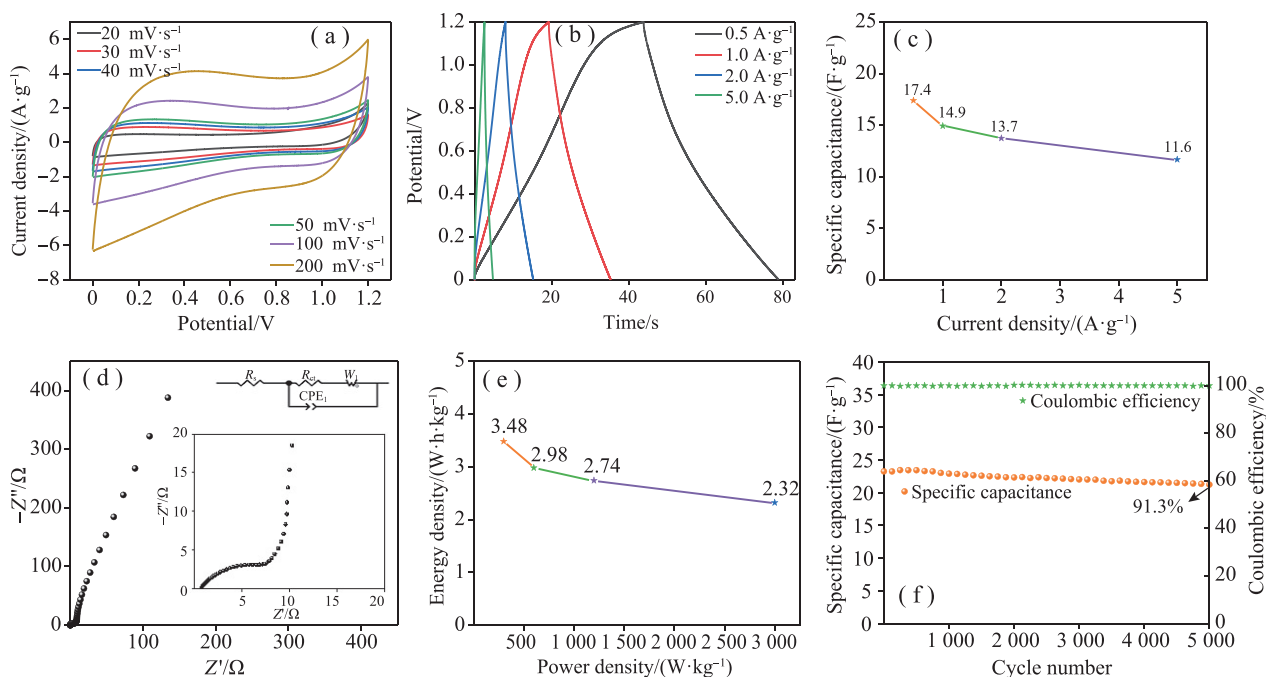


注:(a) CV 曲线;(b) GCD 曲线;(c) 比电容。

图 7 I-G//I-G 对称超级电容器在不同电压窗口下的性能

Fig. 7 Performances of the I-G//I-G symmetric supercapacitor at different voltage windows

图 7(a)与图 7(b)分别呈现了 I-G//I-G 对称超级电容器在 0.8~1.2 V 不同电压上限下的 CV 曲线以及 GCD 曲线。可以发现,当电压上限提升至 1.2 V 时, CV 曲线未出现明显的极化特征, GCD 曲线也保持对称的三角形态,说明器件在此电压下可以正常工作^[38]。从图 7(c)的数据来看,随着电压窗口的逐步扩大,器件的比电容大致呈现递增的趋势,考虑到高的电压上限在一定程度内有助于提升能量密度,因此最终确定该器件的工作电压窗口为 0~1.2 V。



注:(a) 不同扫描速率下的 CV 曲线;(b) 不同电流密度下的 GCD 曲线;(c) 比电容与电流密度的关系图;(d) Nyquist 阻抗曲线;(e) Ragon 曲线(能量密度与功率密度的关系图);(f) 5 A/g 电流密度下的循环稳定性。

图 8 I-G//I-G 在 0~1.2 V 电压窗口内的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performances of the I-G//I-G within a 0~1.2 V voltage window

通过构建基于 I-G 材料的对称型纽扣电容器评估了该储能器件的电化学性能。CV 测试结果[图 8(a)]

显示,该器件在 0~1.2 V 工作电压范围内,在 20~200 mV/s 扫速区间下均呈现规整的矩形响应曲线,体现了典型的双电层储能机制和高度可逆的电极反应。当扫描速率提升至 200 mV/s 时仍能维持稳定曲线形貌,揭示出该电极材料具有优异的电荷输运动力学特性^[39-41]。如图 8(b)所示,该对称式电容器器件在电流密度为 0.5~5 A/g 时,其 GCD 曲线呈现出对称性的三角形,这一典型特征既反映了双电层主导的储能机制,也说明离子吸附过程的快速动力学特征,表明法拉第副反应得到有效抑制,器件具有较高的库伦效率。根据活性物质总质量,再结合 GCD 曲线计算得到比电容数据,如图 8(c)所示,该储能设备在 0.5 A/g 电流密度下的质量比电容为 17.4 F/g,随着电流密度递增至 5 A/g 该值降低至 11.6 F/g,展现出与典型碳基器件相符的倍率特性。图 8(e)展示了器件功率密度与能量密度的关系,装置在 300 W/kg 能量密度时功率密度可达 3.48 W·h/kg,当功率密度提升至 3 000 W/kg 时仍能维持 2.32 W·h/kg 的有效储能。对材料进行 EIS 测试[图 8(d)],通过等效电路拟合得到的阻抗参数显示,器件的等效串联电阻(ESR)和电荷转移电阻(R_{ct})分别为 2.7 和 3.2 Ω 。长期循环稳定性测试结果[图 8(f)]表明,器件在 5 A/g 电流密度下经过 5 000 次充放电循环后,容量保持率可达 91.3%。

3 结论

本研究通过一步电化学剥离法同步实现了石墨烯的制备及碘的原位掺杂。碘元素的引入增大了石墨烯纳米片的层间距,有效抑制了石墨烯的层间堆叠,并诱导了丰富的边缘缺陷。该复合材料所构筑的纽扣式对称超级电容器呈现出了优良的比电容及循环稳定性。研究成果不仅为超级电容器电极材料的研究提供了参比方案,也为柔性、微型等特殊形态储能器件的设计提供了一定的借鉴。

参 考 文 献

- [1] 侯家刚,薛子龙,马文庆,等. 锌碘电池碘正极研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(6): 1-9.
- [2] 黄鹏,陈柳花,王欣媛,等. 纳微花球状 MoSe_2 @N-C 复合材料的制备及其储锂性能[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(10): 3276-3288.
- [3] SONG B, SIZEMORE C, LI L Y, et al. Triethanolamine functionalized graphene-based composites for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 21789-21796.
- [4] RAMESH P, SAMBATHKUMAR S, JAGATHEESAN R, et al. A facile synthesis of hydroxyl functionalized graphene oxide as an electrode material for energy storage devices[J]. Materials Letters, 2019, 256: 126639.
- [5] 黄鹏,王欣媛,郝芹,等. 多级纳米花球状聚多巴胺-钼氧化物复合材料用于宽电压窗口锌离子存储[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, 36(1): 85-92.
- [6] YADAV S K, KUMAR A, MEHTA N. Beyond graphene basics: a holistic review of electronic structure, synthesis strategies, properties, and graphene-based electrode materials for supercapacitor applications[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2025, 78: 100519.
- [7] KE Q Q, WANG J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes-a review[J]. Journal of Materiomics, 2016, 2(1): 37-54.
- [8] MADITO M J, MATSHOBA K S, OCHAI-EJEH F U, et al. Nickel-copper graphene foam prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition for supercapacitor applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 383: 125230.
- [9] LI Z H, XU J M, DING X Q, et al. Mechanically exfoliated multilayer graphene-supported Ni-MOF parallelogram nanosheets for enhanced supercapacitor performance[J]. Nanomaterials, 2025, 15(9): 643.
- [10] LEE S P, ALI G A M, HEGAZY H H, et al. Optimizing reduced graphene oxide aerogel for a supercapacitor[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(5): 4559-4569.
- [11] AL FARUQUE M A, SYDUZZAMAN M, SARKAR J, et al. A review on the production methods and applications of graphene-based materials[J]. Nanomaterials, 2021, 11(9): 2414.
- [12] PISHGAHINEJAD S, HASSANZADEH N. Preparation of porous graphene from electrochemically and sonoelectrochemically exfoliated graphene[J]. Bulletin of Materials Science, 2023, 46: 232.
- [13] YANG K, WU C, ZHANG G Q. A state of review for graphene-based materials in preparation methods, characterization, and properties[J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 310: 117698.
- [14] LI L, ZHANG D, DENG J P, et al. Review—progress of research on the preparation of graphene oxide via electrochemical approaches[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(15): 155519.
- [15] JIAO X Y, SUN Z C, LI Z J. Improved electrochemical exfoliation multi-folded graphene for boosting the performance of Zn-ion supercapacitor[J]. Materials Today Communications, 2024, 41: 110996.
- [16] SINGH R, CHARU TRIPATHI C. Electrochemical exfoliation of graphite into graphene for flexible supercapacitor application[J]. Ma-

- terials Today: Proceedings, 2018, 5(1): 1125-1130.
- [17] SAYAHI H, MEHRVAR Z, MOHSENZADEH F, et al. Room-temperature defect-controlled fabrication of graphene *via* sustainable electrochemical exfoliation: an ultra-performance supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 68: 107646.
- [18] SHARIF F, ZERAATI A S, GANJEH-ANZABI P, et al. Synthesis of a high-temperature stable electrochemically exfoliated graphene [J]. Carbon, 2020, 157: 681-692.
- [19] YANG H B, MIAO J W, HUNG S F, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst[J]. Science Advances, 2016, 2(4): e1501122.
- [20] 徐长安, 胡洋, 杨卓鸿. 氧化温度对氧化石墨烯结构的影响[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(4): 57-63.
- [21] SANTHOSH R, SITAA RAMAN S R, KRISHNA S M, et al. Heteroatom doped graphene based hybrid electrode materials for supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta, 2018, 276: 284-292.
- [22] FOLORUNSO O, SADIKU R, HAMAM Y, et al. Heteroatom-doped graphene: from fabrication to supercapacitor and batteries energy storage applications[J]. FlatChem, 2025, 49: 100807.
- [23] LI Z S, LIN J P, LI B L, et al. Construction of heteroatom-doped and three-dimensional graphene materials for the applications in supercapacitors: a review[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 44: 103437.
- [24] LIU B B, ZHANG Q H, ZHANG L N, et al. Electrochemically exfoliated chlorine-doped graphene for flexible all-solid-state micro-supercapacitors with high volumetric energy density[J]. Advanced Materials, 2022, 34(19): 2106309.
- [25] KAKAEI K, HAMIDI M, HUSSEINDOOST S. Chlorine-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient and stable electrode for supercapacitor in acidic medium[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 479: 121-126.
- [26] LI Q, ZHENG H, LIU B B, et al. One-step scalable fabrication of nitrogen and chlorine Co-doped graphene by electrochemical exfoliation for high-performance supercapacitors[J]. Transactions of Tianjin University, 2024, 30(5): 448-458.
- [27] LIU B B, HOU J G, WANG K, et al. Surface charge regulation of graphene by fluorine and chlorine co-doping for constructing ultra-stable and large energy density micro-supercapacitors[J]. Advanced Science, 2024, 11(42): 2402033.
- [28] XUE Z L, LI Q, WANG K, et al. Dual halogen doping of graphene with chlorine and bromine *via* electrochemical exfoliation for high-performance flexible supercapacitors[J]. cMat, 2025, 2(1): e70003.
- [29] KAMILA S, KANDASAMY M, CHAKRABORTY B, et al. The role of iodine in the enhancement of the supercapacitance properties of HI-treated flexible reduced graphene oxide film: an experimental study with insights from DFT simulations[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 44(4): 1418-1425.
- [30] SONG Q C, CHEN J W, CHEN J, et al. Completely decentralized energy management system for fuel cell-battery-ultracapacitor hybrid energy storage system[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2023, 71(1): 438-449.
- [31] LI Y Y, NI L F, LUO J Y, et al. Fenton reaction doubled biomass carbon activation efficiency for high-performance supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(39): 2403448.
- [32] SON I S, OH Y, YI S H, et al. Facile fabrication of mesoporous carbon from mixed polymer precursor of PVDF and PTFE for high-power supercapacitors[J]. Carbon, 2020, 159: 283-291.
- [33] EDISON T N J I, ATCHUDAN R, KARTHIK N, et al. Electrochemically exfoliated graphene sheets as electrode material for aqueous symmetric supercapacitors[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 416: 127150.
- [34] ABDILLAH O B, FLOWERI O, IRHAM M A, et al. Structural modulation of exfoliated graphene *via* a facile postultrasonication treatment toward enhanced electrochemical properties of supercapacitor electrode[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(23): 14453-14463.
- [35] THIRUMAL V, SREEKANTH T V M, YOO K, et al. Facile preparations of electrochemically exfoliated N-doped graphene nanosheets from spent Zn-carbon primary batteries recycled for supercapacitors using natural sea water electrolytes[J]. Energies, 2022, 15(22): 8650.
- [36] JING M J, WU T J, ZHOU Y Z, et al. Nitrogen-doped graphene *via in-situ* alternating voltage electrochemical exfoliation for supercapacitor application[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 428.
- [37] GÜRTEN İNAL İ I. Scalable activated carbon/graphene based supercapacitors with improved capacitance retention at high current densities[J]. Turkish journal of chemistry, 2021, 45(3): 927-941.
- [38] ZHOU J, LIU B B, ZHENG H, et al. One-step construction of strongly coupled $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MXene}$ heterostructure *via in-situ* Co-F bonds for high performance all-solid-state asymmetric supercapacitors[J]. Rare Metals, 2024, 43(2): 682-691.
- [39] 王玉莹, 马德阳, 杨艺冉, 等. 五种淀粉凝胶电解质的制备、表征及超级电容器研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(3): 411-420.
- [40] MINAKSHI M, SAMAYAMANTHRY A, WHALE J, et al. Phosphorous-containing activated carbon derived from natural honeydew peel powers aqueous supercapacitors[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2024, 19(19): e202400622.
- [41] ZHOU J, ZHANG L N, LIU B B, et al. Preparation of hollow core-shelled $\text{MnCoSe}_x/\text{MnO}$ @nitrogen-doped carbon composite by multiple interfaces coupling and its electrochemical properties[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(8): 2471-2482.